

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Avaliação de campo de revestimentos anti-corrosivos e anti-incrustantes para a indústria do petróleo

Mônica de Oliveira Penna^a, Felipe Batista Alvim^b, Mohammad Mohsen Vazirian^c

Abstract

Mineral scale deposition on surfaces of oil production equipment has been recognised as a major flow assurance problem. Most of the mineral scale deposition work published has solely focused on laboratory experiments and very little data are available that demonstrate such results are relevant and can be scaled-up to fields environments. The current study focuses on mineral scale formation on surfaces and compares laboratory results with field data. A field test has been running for half a year on commercially coated pipe spools along with uncoated ones. The different pipe sections were positioned along a water line injection system in an oilfield. In the laboratory, a standard bulk jar test was used and the ability of a range of chemically and morphologically modified coatings to prevent/reduce mineral scale surface fouling were assessed under turbulent flow). The current study shows that if properly selected, surface treatments is a promising approach to prevent mineral scale deposition in water re-injection lines.

Keywords: scale, coating, epoxy, fluoropolymers.

Resumo

A redução do fluxo devido à deposição de incrustação no fundo, válvulas e colunas de poços de petróleo é reconhecidamente um dos principais problemas que afetam a garantia de escoamento e produção no setor de petróleo e gás. A maioria da literatura que investiga o mecanismo de incrustação mineral foca principalmente em ensaios de laboratório sobre condições bem controladas ou em condições de campo sem investigações sistemáticas. O atual estudo apresenta uma avaliação em escala de laboratório e de campo. O trabalho experimental abrange uma investigação sobre a massa de depósitos de incrustações em superfícies modificados em um ambiente de matriz complexa, onde as composições de salmoura são derivadas das condições de campo. Os dados apresentados incluem a eficiência de inibição de deposição de incrustações nas superfícies modificadas dentro do tubo a partir da água de formação. A comparação destes dois conjuntos de resultados facilita uma melhor compreensão dos parâmetros que controlam a formação de incrustação, tanto em condições de laboratório como de campo.

^aMsc-Química de Petróleo - PETROBRAS/CENPES, PETROBRAS/CENPES.

^bEngenheiro Químico-Técnico Químico de Petróleo - PETROBRAS/CENPES.

^cDsc - Engenheiro Mecânico - UNIVERSIDADE DE LEEDS.

Palavras-chave: incrustação, revestimentos, epóxi, fluorpolímeros.

Introdução

A formação de incrustação é reconhecida como um dos maiores problemas da área de garantia de escoamento que afetam a produção de óleo e gás. Na indústria de óleo de gás, muitos poços de petróleo sofrem com a redução de fluxo devido à deposição de incrustação dentro dos equipamentos de fundo de poço, como, por exemplo, válvulas de fundo. Os problemas de garantia de escoamento ocorrem onde os precipitados do fluido se aglomeram e se depositam nas superfícies internas de válvulas e tubulações. Os principais processos que regem a formação de incrustação são: precipitação no fluido e a deposição em superfície. Ambos os processos estão interligados. Muitas pesquisas foram conduzidas para entender o processo de formação, principalmente sobre desempenho de inibidores de incrustação, enquanto que o processo de deposição sobre superfícies tem recebido muito menos atenção devido a sua complexidade. Uma das maiores dificuldades em antecipar a ocorrência do processo de deposição é que existem muitos fatores que influenciam a formação de depósitos de incrustação no fluido e sobre a superfície. Um gerenciamento efetivo da incrustação na indústria de petróleo deve focar a prevenção. A análise da superfície é o primeiro passo que deve ser pesquisado para se ter um melhor entendimento a cerca da deposição de incrustação. Nos estudos de avaliação e seleção de superfícies anti-incrustantes os parâmetros do processo de incrustação mais importantes são: a rugosidade de superfície[1, 2], e a molhabilidade da superfície[3-5], os parâmetros da solução e cinética de cristalização[6-9], e o tempo de indução, [10-12] com diferentes razões de saturação,[13] e em diferentes regimes de fluxo [14, 15]. Pesquisas extensivas de laboratório [16-21] e relatórios de campo [22-25] tem observado a tendência a incrustação de superfícies modificadas em condições dinâmicas de fluxo. Contudo, existe um intervalo de tempo entre o momento do alcance do conhecimento das pesquisas de laboratório e as conclusões dos estudos de campo em tempo real. A maioria dos trabalhos desenvolvidos em laboratório se baseia somente em relações teóricas e não foram coladas em prática em condições reais, por outro lado informações obtidas em campo apresentam fatos que necessitam ser estudados em laboratório e ser expressos por relações teóricas. Neste trabalho, dados de campo, são apresentados. Algumas superfícies modificadas e outras não modificadas foram testadas em um campo de petróleo que apresenta alto potencial incrustante. Os resultados de campo foram comparados com alguns dos resultados obtidos em laboratório.

Metodologia

Ensaio de laboratório

Os ensaios de tendência à incrustação foram realizados para 11 superfícies modificadas, usando a metodologia do disco rotatório onde a precipitação ocorreu em 56°C e na pressão atmosférica por duas horas [26]. Os revestimentos foram avaliados para uma composição de água produzida sintética rica em sulfato (ver Tabela 1). As rotações empregadas simularam tanto um fluxo laminar como um turbulento. Após cada ensaio, a amostra foi “rinsada” com água destilada e seca por ar e colocada em estufa. Medidas repetidas foram realizadas. Os

cupons foram então mantidos em estufa com temperatura controlada de 21°C e umidade de 42%. O ganho de massa (massa aderida após ensaio) determina a quantidade de depósito sobre as superfícies e necessita de um equipamento de alta precisão. Portanto, foi empregada para as pesagens uma micro-balança de seis dígitos (isto é, 0,001mg). Normalmente, dois cupons foram testados para cada tipo de superfície. Os ensaios de laboratório foram realizados na velocidade de rotação de 2000 rpm ($Re \sim 17.800$) que representa um regime de fluxo turbulento completo para 90 minutos de ensaio.

A água produzida sintética supersaturada empregada nos ensaios de laboratório (Tabela 1) foi preparada a partir da mistura de duas águas salinas (água salina sintética A e água salina sintética B) que foram preparadas separadamente pela pesagem apropriada de sais e misturada com água destilada, e então misturadas na razão de 1:1, como mostra a Tabela 2.

Tabela 1 - Composição da água produzida sintética empregada nos ensaios de laboratório.

Composição	mg/L
Na ⁺	71,131
K ⁺	2,469
Mg ⁺²	1,678
Ca ⁺²	11,541
Ba ⁺²	157
Sr ⁺²	2,686
Cl ⁻	138,400
Br ⁻	1,024
CH ₃ COO ⁻	14
SO ₄ ⁻²	562
HCO ₃ ⁻	58
Salinidade	228,370

Tabela 2 – Composições das duas águas salinas sintéticas utilizadas no prepare a água produzida sintética.

Água salina-A (g/l)		Água salina-B (g/l)	
CaCl ₂ .2H ₂ O	84,6521	Na ₂ SO ₄	1,6604
BaCl ₂ .2H ₂ O	0,5598	NaBr	2,6372
MgCl ₂ .6H ₂ O	28,0756	NaHCO ₃	0,1598
SrCl ₂ .6H ₂ O	16,3241	NaCH ₃ COO	0,0741
KCl	9,4228	NaCl	228,0267
NaCl	180,825		

Ambas as soluções Salinas foram filtradas em membranas com diâmetro de poro de 0,45µm; e antes de mistura as duas soluções, elas foram aquecidas a 56°C e a solução salina B foi tamponada com CO₂. O tamponamento da solução com CO₂ ajuda a manter o nível de pH durante o experimento e também reduz a quantidade de oxigênio na solução, simulando as condições no fundo do poço e nas linhas de produção.

O índice de saturação inicial, calculado pelo software Multiscale® está apresentado na Tabela 3. Com resultado, baseado nos cálculos teóricos termodinâmicos existe a possibilidade da formação de incrustação de carbonato de cálcio, sulfato de bário e sulfato de estrôncio sobre a superfície das amostras nos ensaios com a água produzida rica em sulfato.

Tabela 3- Razão de saturação inicial da água produzida.

Espécies	Razão de saturação
CaCO ₃	10,79
BaSO ₄	121,50
SrCO ₃	4,09
SrSO ₄	11,70

As amostras de materiais avaliados nos ensaios de laboratório foram preparadas a partir do aço inox padrão austenítico (UNS S31603) (material de referência). As amostras de aço inox foram revestidas com 9 diferentes tipos comerciais de revestimentos, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 – Substratos modificados com revestimentos comerciais.

Código do revestimento	Tipo de revestimento
P-1	Epóxi
P-2	Epóxi
P-3	Epóxi
F-1	Fluoropolímero
F-2	Fluoropolímero
G-1	Cerâmica vitrificada (Sol-gel)
C-1	Cerâmica (TiN)
C-2	Cerâmica (CrN)
D-1	DLC (a-C-H)

Os revestimentos epóxis selecionados neste estudo são os mesmos que foram utilizados nos ensaios de campo para comparar os seus desempenhos em inibir a incrustação tanto em condições de laboratório quanto em condições de campo.

Estudo de campo

O estudo de campo foi realizado na Estação de Entre Rios, no Município de Carmópolis, no Estado de Sergipe, Brasil. A linha onde foram instaladas as amostras está situada na saída da linha das facilidades de separação de água/óleo. Como resultado, a água produzida sai dos tanques de separação com menos do que 0,1% de óleo. Durante os ensaios de campo o sistema operou por cerca de 5 (cinco) meses e a temperatura no interior da linha variou entre 55-60°C. Cada *spool* tinha um metro de comprimento e 88,9 mm (3,5 polegadas) de diâmetro interno (Figura 1). A configuração esquemática do sistema montado em campo está apresentada na Figura 2. O primeiro (1) e o último (8) *spools* não foram revestidos e os *spools*

de 2 a 7 estavam revestidos internamente com revestimentos comerciais (isto é, revestimentos epóxis e fluorpolímeros). Tal configuração foi concebida de modo que a taxa de tendência à incrustação da superfície ao longo da tubulação (linha) pode ser caracterizada por comparação com a tendência à incrustação da superfície dos “spools” de não revestidos na entrada e na saída do sistema de fluxo. As massas dos “spools” foram medidas antes da instalação no sistema e após o teste de campo, por conseguinte, a diferença no peso, mostra a quantidade de depósitos que foram depositados nas superfícies internas dos tubos.



Figura 1 - Fotografia de um dos “spools” instalado no sistema.

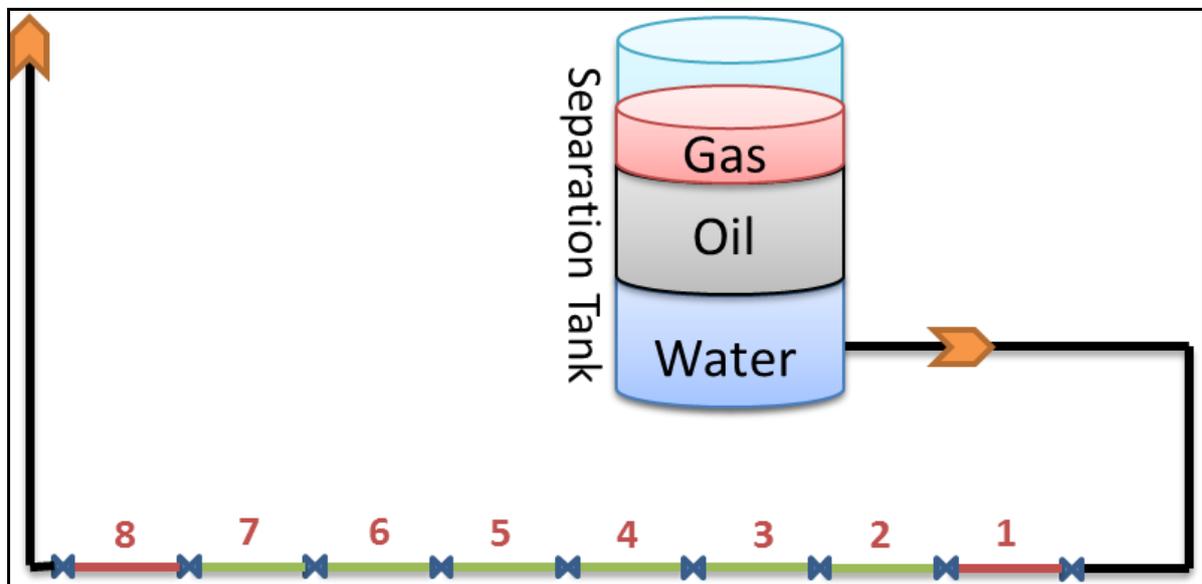


Figure 2- Esquema do sistema de campo: linhas verdes são os “spools” revestidos, linhas vermelhas são os “spools” não revestidos.

A composição da água do campo de produção foi caracterizada e em seguida foi realizada a modelagem para a avaliação da razão de saturação em uma ampla faixa de gradiente de temperatura e os cálculos da razão de saturação (RS) entre a temperatura de 59°C e 62°C estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Razões de saturação (RS) da composição da água produzida da Estação de Entre Rios (valores menores do que 0,2 não estão incluídos).

Temperatura	FeCO ₃	CaCO ₃	BaSO ₄	SrCO ₃	SrSO ₄
59°C	3,5102	13,268	5,5078	0,56544	0,21062
62°C	3,7633	14,096	5,1609	0,58078	0,21483

Assim, observa-se que termodinamicamente existe uma probabilidade da formação de incrustação tanto de carbonatos como de sulfatos.

Resultados e discussão

Estudos de laboratório

Os resultados dos ensaios de laboratório foram expressos como Média de Massa Aderida (mg). Os resultados obtidos (Figura 3) demonstraram que os depósitos formados sobre as superfícies eram totalmente densos.

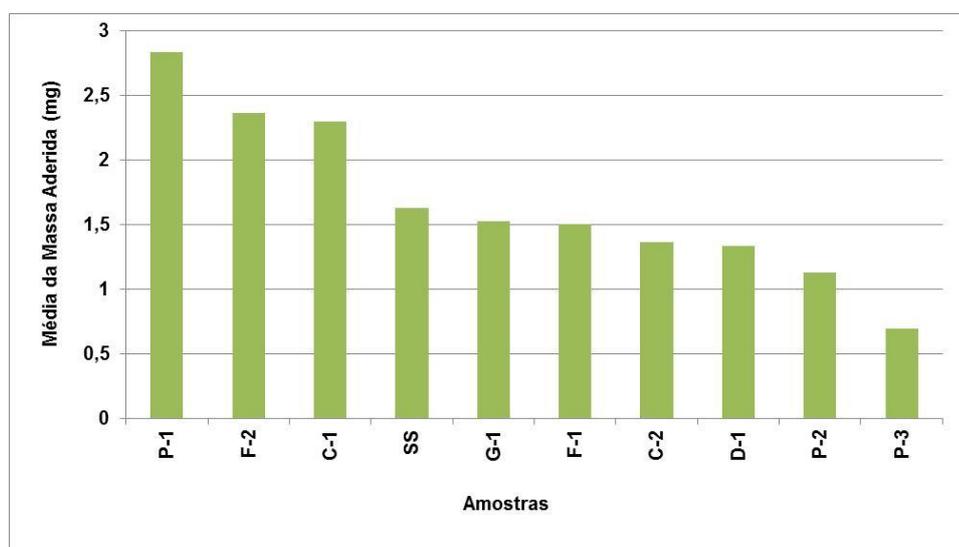


Figura 3 – Médias das massas aderidas às amostras ensaios de laboratório.

Observou-se que dois dos revestimentos a base de epóxi (P-2 e P-3) apresentaram o melhor desempenho anti-incrustante de todas as amostras avaliadas, o revestimento de DLC (Diamond Like Carbon) (D-1) foi o terceiro melhor revestimento e o pior revestimento entre as dez amostras foi o revestimento P-1, à base de epóxi. Na Tabela 6 pode-se observar o *ranking* do desempenho das amostras avaliadas.

Tabela 6 - *Ranking* do desempenho das amostras avaliadas.

<i>Ranking</i>	Código do revestimento	Composição
1°	P-3	Epóxi
2°	P-2	Epóxi
3°	D-1	DLC (a-C-H)
4°	C-2	Cerâmica (CrN)
5°	F-1	Fluoropolímero
6°	G-1	Cerâmica vitrificada (Sol-gel)
7°	SS	Aço inox 316

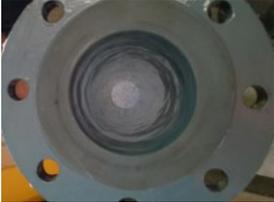
8°	C-1	Cerâmica (TiN)
9°	F-2	Fluoropolímero
10°	P-1	Epóxi

Estudos de Campo

As amostras de *spools* foram retiradas do sistema após cerca de cinco (5) meses de circulação e foram levadas ao laboratório. As fotografias das amostras antes da instalação, imediatamente após a retirada do sistema e cerca de um mês da retirada estão apresentadas na Tabela 7. Os depósitos foram raspados ainda húmidos. Tolueno foi empregado para dissolver o óleo residual sobre os depósitos de incrustação. A seguir os depósitos foram secos em estufa para a retirada de toda a humidade e solvente presente. Os depósitos de cada “spool” teve sua massa medida e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 8 e Figura 4. Ressalta-se que os *spools* não revestidos eram de aço carbono e, portanto, uma maior densidade de depósitos de resíduos de corrosão.

Com o objetivo de avaliar mais precisamente o quanto dos depósitos aderidos era realmente originário do processo de deposição de incrustação, foi realizada a caracterização química dos mesmos por Difração de Raios X (DRX) e Inductively Coupled Plasma (ICP). Os resultados obtidos apontaram para a presença de incrustações de sulfato de bário e estrôncio em todas as amostras e de produtos de corrosão (Akaganeita e Goetita) apenas nas amostras dos controles 1 e 2 (aço carbono). Os resultados das análises de DRX dos depósitos aderidos sobre as amostras controles e nos tubos revestidos estão apresentados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

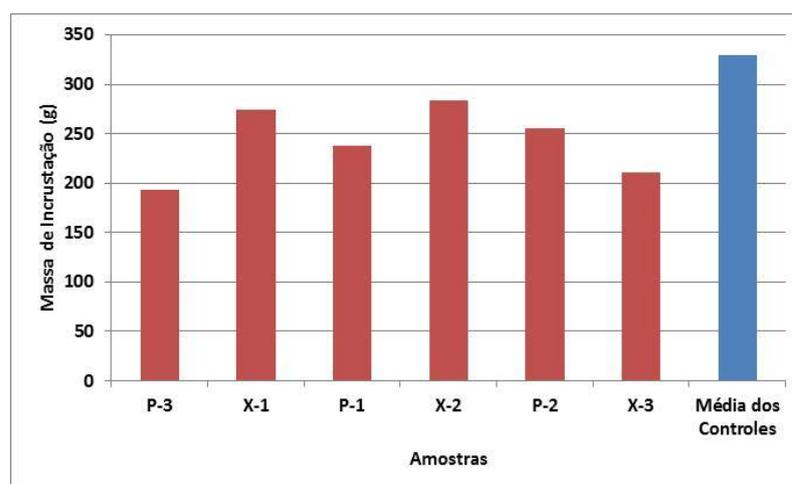
Tabela 7 - Fotografias das amostras antes da instalação, imediatamente após a retirada do sistema e cerca de um mês da retirada.

Número (Identif.)	Antes da Instalação	Imediatamente após a retirada do sistema	Cerca de um mês da retirada
1 (Controle 1)	Foto não disponível.		Foto não disponível.
2 (P-3)			
3 (X-1)			
4 (P-1)			
5 (X-2)			
6 (P-2)			

7 (X-3)			
8 (Controle 2)	Foto não disponível.		

Tabela 8 - Massa de depósito retirado de cada *spool* (tubo).

Número	Identificação	Característica	Massa de depósito (g)
1	Controle 1	Aço carbono	830,13
2	P-3	Epóxi	202,1
3	X-1	Epóxi	279,14
4	P-1	Epóxi	243,18
5	X-2	Epóxi	288,88
6	P-2	Epóxi	260,61
7	X-3	Fluorpolímero	216,85
8	Controle 2	Aço carbono	287,09

Figura 4 – Massa de depósito retirado de cada *spool* (tubo).

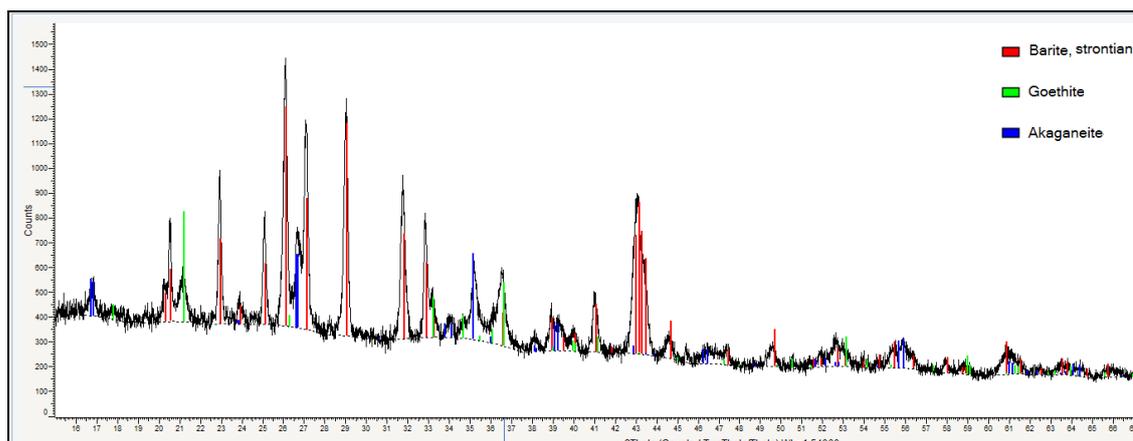


Figura 5 – Resultados da análise de DRX do depósito extraído de uma das amostras controle (aço carbono).

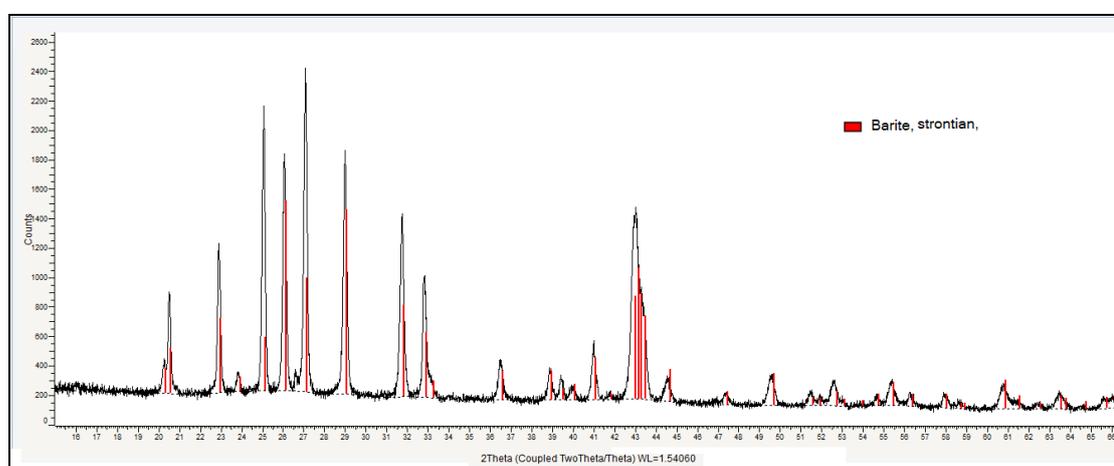


Figura 6 – Resultados da análise de DRX de uma amostra revestida.

Com os resultados das espécies presentes obtidos por DRX e com os resultados das análises elementares para Fe (%), por ICP, foi possível calcular a massa real de incrustação aderida sobre cada amostra de tubo (*spool*) (Tabela 9).

Tabela 10 - Massa de depósito retirado de cada “spool” (tubo).

Número	Identificação	Fe (%) por ICP	Massa de Incrustação (g)
1	Controle 1	32,2	405,1
2	P-3	2,2	193,1
3	X-1	0,8	274,7
4	P-1	1,2	237,3
5	X-2	0,9	283,9

6	P-2	1,1	255,1
7	X-3	1,4	210,9
8	Controle 2	7,5	252,9

O percentual de eficiência (desempenho) de redução da deposição de incrustação dos tubos revestidos foi calculado pela comparação da média da massa de depósito aderida aos controles sem revestimento, conforme a fórmula a seguir:

$$\text{Eficiência (\%)} = (M-m)/M*100$$

Onde:

M= 329,0 g (massa média dos depósitos aderidos sobre os tubos não revestidos)

m= Massa de depósito dos tubos revestidos.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11 e na Figura 7.

Tabela 11 – Eficiência (%) de inibição de incrustação.

Número	Identificação	Eficiência (%)
1	Controle 1	-
2	P-3	41,31
3	X-1	16,50
4	P-1	27,87
5	X-2	13,71
6	P-2	22,46
7	X-3	35,90
8	Controle 2	-

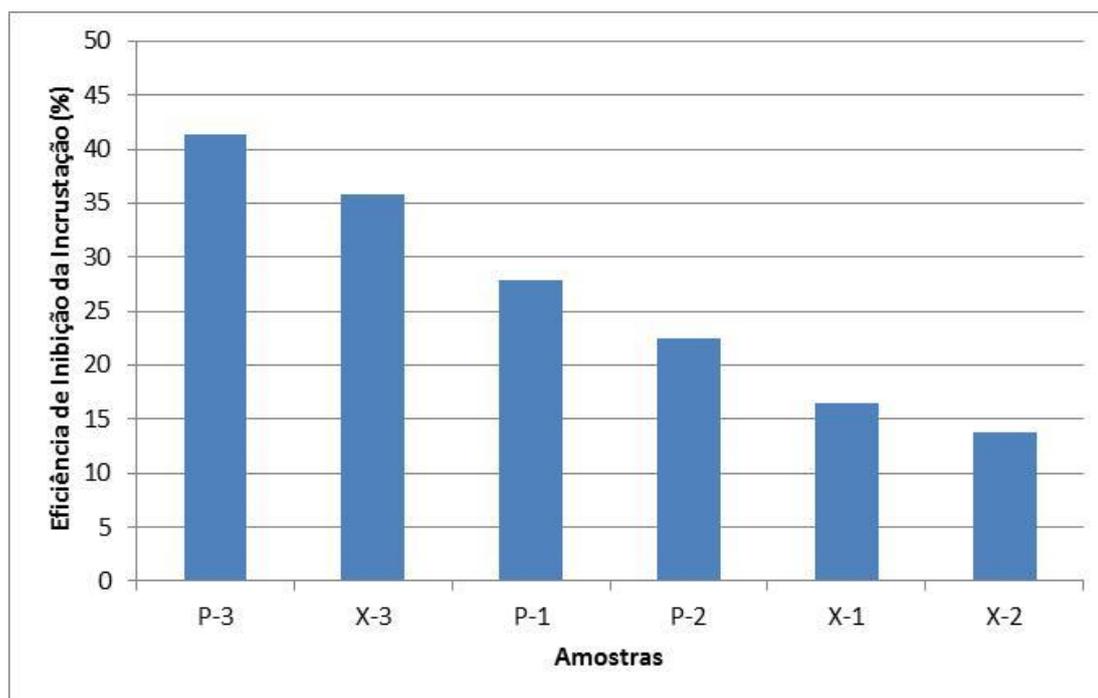


Figura 7 – Ranking decrescente da eficiência (%) de inibição de incrustação das amostras.

Os revestimentos identificados como “P-1, P-2 and P-3” são os que também foram submetidos aos ensaios de laboratório. Em geral, todas as superfícies modificadas apresentaram propriedades anti-incrustantes e reduziram a quantidade de massa depositada sobre as superfícies em alguma extensão. Adicionalmente, considera-se que como a passagem do fluxo através das linhas do sistema pode levar a variação do grau de deposição e de corrosão decrescente ao longo do sistema (isto é, do primeiro tubo ao último tubo poderíamos observar um decréscimo de massa aderida). Este fenômeno é bem notado quando se observa os desempenhos dos dois tubos não revestidos. Importante verificar que o revestimento “P-3” obteve a maior eficiência de inibição da incrustação, embora estive colocado próximo ao primeiro tubo controle (Controle 1), o qual apresentou o maior grau de deposição.

Conclusões

Neste estudo, foi demonstrado que:

- Os revestimentos podem reduzir problemas de garantia de escoamento na indústria de petróleo e gás especialmente de incrustação e corrosão.
- Os resultados dos testes de campo e de experimentos de laboratório mostraram que a metodologia aplicada no laboratório tem potencial de predição do desempenho de diferentes superfícies modificadas, o que foi comprovado pela comparação dos resultados obtidos em cada uma delas.
- Em estudos futuros de campo deverá ser prevista a colocação de amostras de aço inox como controles de modo a se evitar os problemas de corrosão nas amostras.
- Com o melhoramento das metodologias aqui empregadas será possível no futuro selecionar superfícies anti-incrustantes de elevado desempenho, não apenas para mitigar os problemas de garantia de escoamento, mas também deverá aumentar a vida útil de uma linha de produção em campos de petróleo.

Referências bibliográficas

1. Keysar, S., et al., *Effect of surface roughness on the morphology of calcite crystallizing on mild steel*. Journal of colloid and interface science, 1994. **162**(2): p. 311-319.
2. Liu, Y., et al., *Investigation of adhesion of CaCO₃ crystalline fouling on stainless steel surfaces with different roughness*. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2011. **38**(6): p. 730-733.
3. Zhao, Q., et al., *Effect of surface free energy on the adhesion of biofouling and crystalline fouling*. Chemical Engineering Science, 2005. **60**(17): p. 4858-4865.
4. Bargir, S., et al., *The use of contact angle measurements to estimate the adhesion propensity of calcium carbonate to solid substrates in water*. Applied Surface Science, 2009. **255**(9): p. 4873-4879.
5. Herz, A., M. Malayeri, and H. Müller-Steinhagen, *Fouling of roughened stainless steel surfaces during convective heat transfer to aqueous solutions*. Energy conversion and management, 2008. **49**(11): p. 3381-3386.
6. 8. Crabtree, M., et al., *Fighting scale—removal and prevention*. Oilfield Review, 1999. **11**(3): p. 30-45.
7. Kitamura, M., *Controlling factor of polymorphism in crystallization process*. Journal of Crystal Growth, 2002. **237**: p. 2205-2214.
8. Dyer, S. and G. Graham, *The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2002. **35**(1): p. 95-107.
9. Peyvandi, K., A. Haghtalab, and M.R. Omidkhah, *Using an electrochemical technique to study the effective variables on morphology and deposition of CaCO₃ and BaSO₄ at the metal surface*. Journal of Crystal Growth, 2012. **354**(1): p. 109-118.
10. Geddert, T., W. Augustin, and S. Scholl, *Induction time in crystallization fouling on heat transfer surfaces*. Chemical Engineering & Technology, 2011. **34**(8): p. 1303-1310.
11. Jaouhari, R., et al., *Influence of water composition and substrate on electrochemical scaling*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(6): p. 2151-2161.
12. Gabrielli, C., et al., *Study of the Electrochemical Deposition of CaCO₃ by In Situ Raman Spectroscopy I. Influence of the Substrate*. Journal of the Electrochemical Society, 2003. **150**(7): p. C478-C484.
13. Merdhah, A.B.B. and A.A.M. Yassin, *Laboratory Study on Precipitation of Barium Sulphate in Malaysia Sandstone Cores*. Open Petroleum Engineering Journal, 2009. **2**: p. 1-11.
14. Han, Y.S., et al., *Factors affecting the phase and morphology of CaCO₃ prepared by a bubbling method*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(4): p. 843-847.
15. Alahmad, M., *Factors Affecting Scale Formation in Sea Water Environments—An Experimental Approach*. Chemical engineering & technology, 2008. **31**(1): p. 149-156.
16. Wang, Z., A. Neville, and A. Meredith. *How and Why does Scale Stick-Can the Surface be Engineered to Decrease Scale Formation and Adhesion?* in *SPE International Symposium on Oilfield Scale*. 2005. Society of Petroleum Engineers.
17. Cheong, W.C., et al. *Using nature to provide solutions to calcareous scale deposition*. in *SPE International Oilfield Scale Conference, Aberdeen, UK*. 2008.

18. Morizot, A., A. Neville, and T. Hodgkiess, *Studies of the deposition of CaCO₃ on a stainless steel surface by a novel electrochemical technique*. Journal of Crystal Growth, 1999. **198–199, Part 1(0)**: p. 738-743.
19. Neville, A. and A. Morizot, *A combined bulk chemistry/electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of CaCO₃*. Chemical engineering science, 2000. **55(20)**: p. 4737-4743.
20. Vazirian, M. and A. Neville, *An investigation into the effect of hydrodynamic conditions and surface characteristics on adhesion/deposition processes of carbonate/sulphate scales in the oil and gas industry*. Proceedings of Oilfield Chemistry Symposium, Geilo, Norway., 2015.
21. Vazirian, M.M., et al., *Surface inorganic scale formation in oil and gas industry: As adhesion and deposition processes*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016. **137**: p. 22-32.
22. Moghadasi, J., et al. *Scale formation in oil reservoir and production equipment during water injection (Kinetics of CaSO₄ and CaCO₃ crystal growth and effect on formation damage)*. in *SPE European Formation Damage Conference*. 2003. Society of Petroleum Engineers.
23. Moghadasi, J., et al. *Scale formation in Iranian oil reservoir and production equipment during water injection*. in *International Symposium on Oilfield Scale*. 2003. Society of Petroleum Engineers.
24. Jordan, M., et al. *Life Cycle Management of Scale Control within Subsea Fields and its Impact on Flow Assurance Gulf of Mexico and the North Sea Basin*. in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. 2001. Society of Petroleum Engineers.
25. Liu, X., et al., *The analysis and prediction of scale accumulation for water-injection pipelines in the Daqing Oilfield*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2009. **66(3–4)**: p. 161-164.
26. Penna, M. O., Alvim, F. B., Gonçalves, A. C. H., Kasama, A. H., Lazaro, A. F. - *Seleção de Revestimentos Orgânicos Anti-incrustantes para Poços de Petróleo*. Intercorr 2014_008. Fortaleza/CE. 2014.