

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).

## **Analises de Parâmetros de Ensaio de Laboratório para Avaliação da Corrosividade de Fluidos de Estimulação Ácida a 110°C**

Javier A C Velasco<sup>a</sup>, Hugo L. de Aquino Keide<sup>b</sup>, Luiz M. F. N. Rodrigues<sup>c</sup>, Rafael F. Barrozo<sup>d</sup>, Flávia M. F. Guedes<sup>e</sup>, Ilson Palmieri Baptista<sup>f</sup>.

### **Abstract**

The SUPERDUPLEX, 17%Cr and Super Martensitic (13Cr5Ni2Mo) Stainless Steels were tested in an inorganic acid formulation containing 15 % Hydrochloric Acid (HCl) and various additives, including corrosion inhibitor and inhibitor intensifier, at 110 °C, during 6 hours and low pH (pH≈0). It was observed that the test methodology should be different from the traditional practice used to evaluate corrosion inhibition since small variations in the test parameters such as volume / exposed area ratio, positioning of the specimens in the autoclave, vapor phase / liquid phase ratios, among others, have a strong influence on the results obtained. Therefore, this work propose a methodology for evaluating the corrosiveness of acidizing fluid at higher temperature showing details to consider during the execution stage.

**Keywords:** corrosion inhibitor, stimulation fluids, High Pressure, High Temperature.

### **Resumo**

Três aços inoxidáveis SUPERDUPLEX, 17% Cr e super martensítico (13Cr 5Ni2Mo) foram testados em uma formulação ácida inorgânica contendo 15% de Ácido Clorídrico (HCl) e diversos aditivos, entre eles inibidor de corrosão e intensificador de inibidor, na temperatura de 110°C, tempo de exposição de 6 horas e pH próximo de zero. Durante o desenvolvimento do trabalho foi observado que a metodologia de teste a ser adotada deve ser diferente das normas tradicionais de avaliação da corrosão. Além disso, pequenas variações nos parâmetros de ensaio como relação entre volume e área exposta, posicionamento dos corpos de prova na autoclave, razão fase vapor / fase líquida, entre outros, têm forte influência nos resultados obtidos. Portanto, este trabalho propõe uma metodologia de avaliação da corrosividade de fluidos de acidificação para mais altas temperaturas mostrando detalhes a se considerar durante a etapa de execução.

**Palavras-chave:** inibidor de corrosão, fluidos de estimulação, alta pressão, alta temperatura.

<sup>a</sup> D.Sc., Engenheiro Metalúrgico – Instituto Nacional de Tecnologia.

<sup>b</sup> Tecnólogo, Tecnólogo Óleo e Gás - Instituto Nacional de Tecnologia.

<sup>c</sup> Engenheiro de Produção - Instituto Nacional de Tecnologia.

<sup>d</sup> Técnico, Estudante de Engenharia - Instituto Nacional de Tecnologia.

<sup>e</sup> D.Sc., Engenheira de Processamento – PETROBRAS / CENPES / TMEC.

<sup>f</sup> M.Sc., Engenheira de Processamento – PETROBRAS / CENPES / TMEC

---

## Introdução

---

As operações de estimulação ácida são utilizadas nos poços de produção de óleo e gás para aumento da sua produtividade. Elas consistem na injeção de um fluido contendo ácidos e aditivos químicos, os quais reagem com a rocha para criar novos canais de escoamento de óleo e gás <sup>(1)</sup>. Estas operações serão necessárias para o aumento da produção nos poços do cenário dos campos do Pré-Sal Brasileiro, aonde a temperatura ao longo da profundidade do poço pode ser bem elevada, alcançando valores acima dos 100°C. Entretanto, durante este processo os ácidos utilizados também entram em contato com os materiais metálicos que compõem os equipamentos, sendo um fator preponderante na perda da sua integridade.

Quando a formação é composta na sua maioria por rochas carbonáticas, o emprego do ácido clorídrico é uma das soluções mais adequadas para aumentar a produção. No entanto, a sua utilização é limitada por causa da perda de eficiência dos inibidores existentes para altas temperaturas. Já que o desempenho de inibição da corrosão dependerá, além da temperatura, de pequenas variações na composição dos aditivos das formulações, pressão, temperatura, relação de volume de solução / área exposta e pequenos tempos de exposição. Isto dificulta a seleção adequada dos inibidores e torna fundamental a utilização de testes em laboratório para selecionar o inibidor adequado em uma ampla faixa de condições. Portanto, este trabalho apresenta como resultado uma metodologia de avaliação da corrosividade de fluídos de acidificação mostrando detalhes a se considerar durante a sua execução.

---

## Metodologia

---

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios de imersão foram de aços inoxidáveis de alta resistência mecânica utilizados nos poços de petróleo: SUPERDUPLEX (SDSS-125ksi), 17CR-110ksi e SUPER13CR (SMSS-110 ksi), com dimensões de 40 mm (C) x 30 mm (L) x 3 mm (espessura), com furo de diâmetro 3mm.

A composição do fluido de teste consistia de: ácido clorídrico 15% m/m, inibidor de corrosão, intensificador de inibidor de corrosão, preventor de emulsão, sequestrante de ferro e solvente mútuo. Formulação recomendada para os testes. Na tabela 1, a composição das formulações é apresentada.

Os ensaios de tipo gravimétrico foram realizados numa autoclave de HASTELLOY C-276, marca CORTEST e com capacidade de 2.200 ml. Ela foi adaptada para a realização deste tipo de ensaios, colocando um vaso de teflon para minimizar o ataque direto do ácido ao metal. Todos os ensaios foram realizados na temperatura de 100 °C, relação de volume de solução / área metálica exposta de 10 ml/cm<sup>2</sup> e tempo de exposição de 6 horas, excluindo os tempos de aquecimento e de resfriamento. As demais condições foram variadas, conforme apresentado na Tabela 2.

A metodologia de ensaio foi realizada de acordo com as seguintes etapas: (1) preparação dos corpos de prova com papel de SiC de granulometria No. 600 mesh, mantendo rugosidade, Ra, menor que 0,8 µm; (2) pesagem e obtenção das dimensões dos corpos de prova; (3) preparação da solução de teste e transferido a um reservatório conectado à autoclave por uma linha de transferência; (4) montagem de autoclave com os corpos de prova e testes de segurança; (5) Pré-aquecimento da autoclave e da solução no reservatório até 40°C; (6)

Transferência da solução à autoclave; (8) Pressurização da autoclave a 100bar de N<sub>2</sub>; (9) Aquecimento do sistema até a condição de ensaio em cerca de 40 minutos; (9) Alcançada a temperatura de teste, pressurização da autoclave com Nitrogênio até a pressão de ensaio, e início do teste; (10) Após seis horas de exposição, desligamento do aquecimento e resfriamento rápido por um sistema de serpentinas e água, processo demora em torno de 30 minutos; (11) Desmontagem do sistema e limpeza química dos corpos de prova segundo a norma ASTM G 1-90 (2003) <sup>(2)</sup>; (12) Obtenção das taxas de corrosão uniforme e avaliação da superfície dos corpos-de-prova após os ensaios.

Como critério de aprovação foi definido que o material seria aprovado para serviço se a taxa de corrosão uniforme fosse menor que 18 mm/ano e não apresentasse pite com profundidade maior a 25 µm.

**Tabela 1 – Composição dos Fluidos de estimulação ácida inorgânica – HCl 15%.**

Formulação	Composto Comercial	Porcentagem
A	Ácido Clorídrico – HCl @ 32%	15,0%
	Água Industrial – H <sub>2</sub> O	QSP
	<b>Inibidor de Corrosão – IC-A</b>	<b>1,7%</b>
	<b>Intensificador de Inibidor de Corrosão – IIC-A</b>	<b>2,0%</b>
	Solvente Mútuo – SM	10,0%
	Preventor de Emulsão – PE-A	0,4%
	Preventor de Emulsão – PE-B	0,4%
	Sequestrante de Ferro – SF-A	1,0%
B	Ácido Clorídrico – HCl @ 32%	15,0%
	Água Industrial – H <sub>2</sub> O	QSP
	<b>Inibidor de Corrosão – IC-B</b>	<b>3,0%</b>
	<b>Intensificador de Inibidor de Corrosão – IIC-B</b>	<b>2,5%</b>
	<b>Intensificador de Inibidor de Corrosão – IIC-C</b>	<b>1,2%</b>
	Preventor de Emulsão – PE-C	0,4%
	Preventor de Emulsão – PE-D	0,5%
	Sequestrante de Ferro – SF-B	1,0%
C	Ácido Clorídrico – HCl @ 32%	15,0%
	Água Industrial – H <sub>2</sub> O	QSP
	<b>Inibidor de Corrosão – IC-C</b>	<b>4,0%</b>
	<b>Intensificador de Inibidor de Corrosão – IIC-B</b>	<b>2,0%</b>
	<b>Intensificador de Inibidor de Corrosão – IIC-C</b>	<b>1,0%</b>
	Preventor de Emulsão – PE-E	0,4%
	Preventor de Emulsão – PE-F	0,5%
	Sequestrante de Ferro – SF-B	1,0%

**Tabela 2 – Condições de Teste para os aços SUPERDUPLEX, 17Cr e SUPER13Cr, na temperatura de 110°C, fluido de estimulação HCl 15%, tempo de exposição de 6 horas e relação volume de solução / área exposta 10 ml/cm<sup>2</sup>.**

Condição	Fluido	Fase Líquida (%)	Fase Vapor (%)	Pressão (bar)
1	A	88,9	11,1	1
2	A	88,9	11,1	10
3	A	88,9	11,1	50
4	A	56,0	46,0	1
5	B	88,9	11,1	170
6	B	88,9	11,1	170

Todos os ensaios foram feitos na condição de fluido estagnado e aerado, isto é, contendo 1 bar de ar. Como observação, os nomes dos inibidores e dos aditivos, assim como seus princípios ativos, foram omitidos neste trabalho por causa de acordos de confidencialidade.

Durante a fase de testes, foi possível observar que os ensaios com ácidos são extremamente perigosos, pois envolve a interação do ácido com outros materiais da autoclave a alta temperatura. Procedimentos de segurança são extremamente necessários e a manutenção do equipamento é fundamental. Disco de ruptura deve ser acoplado a um vaso reservatório, pronto para neutralizar o ácido que pode vazar a alta pressão e temperatura.

## Resultados e discussão

Durante a execução deste trabalho, observaram-se duas situações importantes a serem mencionadas, pois influenciam diretamente nos resultados de taxa de corrosão: O tempo de aquecimento e resfriamento da solução de teste e a posição dos corpos de prova na autoclave. No primeiro caso, encontrou-se que o período de aquecimento, para trabalhar em condições de segurança, deve ser no máximo de 40 minutos; e um tempo de resfriamento de 20 minutos. No segundo caso, observou-se que ao colocar os corpos de prova no mesmo nível produz uma menor dispersão de resultados.

**Tabela 3 – Taxas de Corrosão Uniforme e profundidade máxima de pite dos materiais ensaiados na temperatura de 110°C, fluido de estimulação HCl 15%, tempo de exposição de 6 horas e relação volume de solução / área exposta 9,5 ml/cm<sup>2</sup>.**

Condição	Fluido	Pressão (bar)	Material	Taxa Corrosão Uniforme (mm/ano)	Corrosão Localizada (µm)	Corrosão Seletiva
1	A	1	SMSS – 110ksi	142	< 25	Não
			17CR – 110ksi	974	-	Sim
			SDSS – 125ksi	706	-	Sim
2	A	50	SMSS – 110ksi	171	< 25	Não
			17CR – 110ksi	669	-	Sim
			SDSS – 125ksi	501	-	Sim
3	A	100	SMSS – 110ksi	4,2	< 25	Não
			17CR – 110ksi	6,1	-	Sim
			SDSS – 125ksi	24	-	Sim
4	A	1	SMSS – 110ksi	50	< 25	Não
			17CR – 110ksi	760	-	Sim
			SDSS – 125ksi	381	-	Sim
5	B	170	SMSS – 110ksi	6,1	-	Não
			17CR – 110ksi	5,1	99	Sim
			SDSS – 125ksi	5,2	-	Sim
6	C	170	SMSS – 110ksi	2,3	23	Não
			17CR – 110ksi	17,2	-	Sim
			SDSS – 125ksi	4,5	-	Sim

A Tabela 3 mostra as taxas de corrosão uniforme obtidas para os três materiais testados a 110°C, 6 horas de exposição e uma relação de volume de solução / área exposta de 9,5 ml/cm<sup>2</sup>. Na Figura 1, um diagrama de barras é apresentado para visualizar melhor os resultados. Nela, observa-se que à medida que aumenta a pressão as taxas de corrosão diminuem e, conseqüentemente, a eficiência do inibidor aumenta. Além disso, durante o projeto, por efeito de comparação com outros laboratórios, observou-se que existe uma forte dispersão de resultados quando a relação de fase vapor / fase líquida são bem maiores.

A Figura 3 mostra o estado dos corpos de prova do aço 17CR após o período de exposição em função da pressão. Pode-se observar que não houve uma total proteção do inibidor de corrosão nas pressões de 1 e 10 bar, o que mostra que evaporou o fluido de acidificação; mesmo com 50 bar de pressão, Figura 1 (b). Nesta foto, observa-se a corrosão preferencial da parte que ficou exposta ao líquido e a parte que ficou exposta ao vapor.

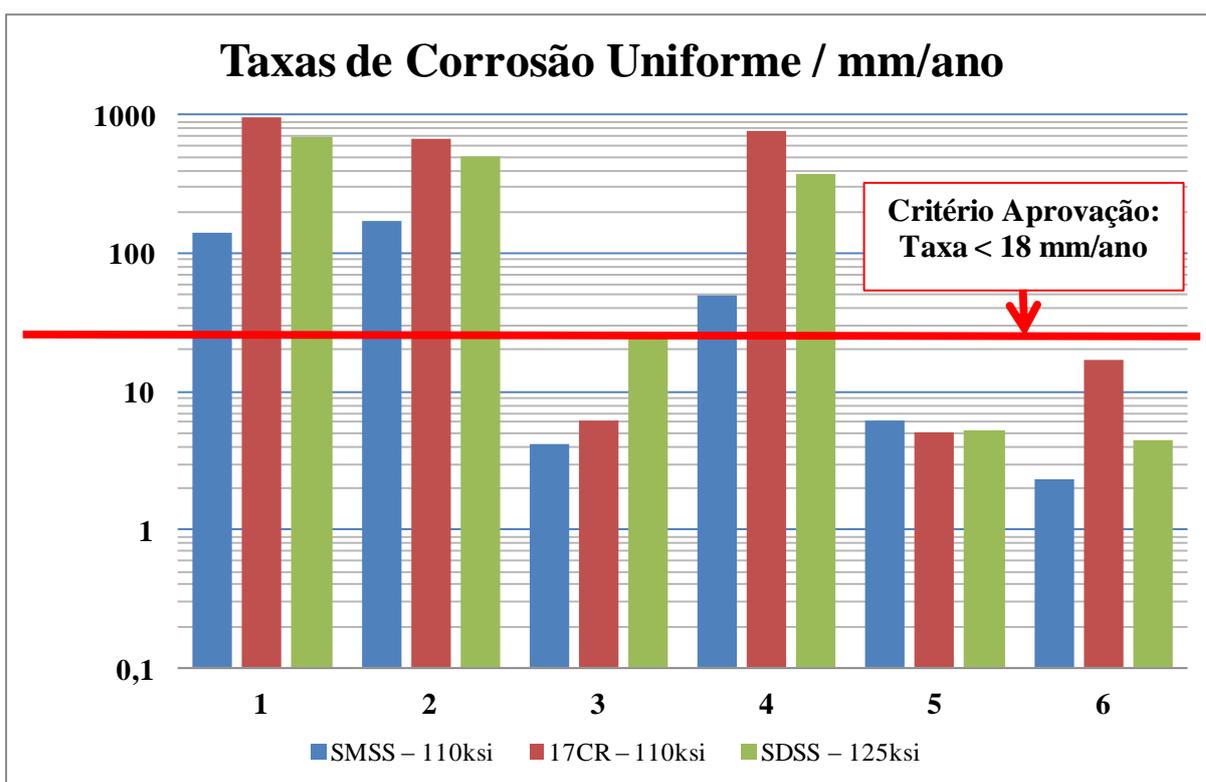
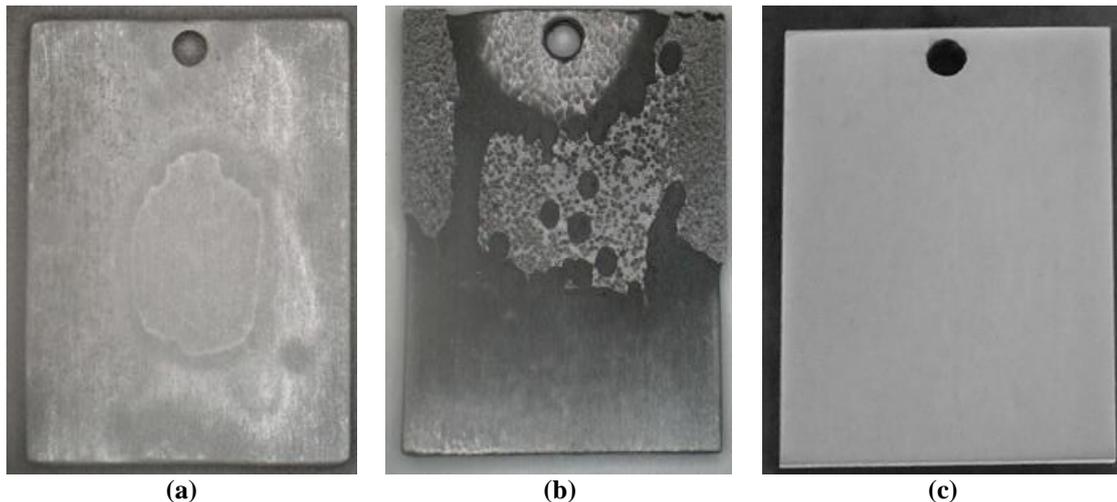
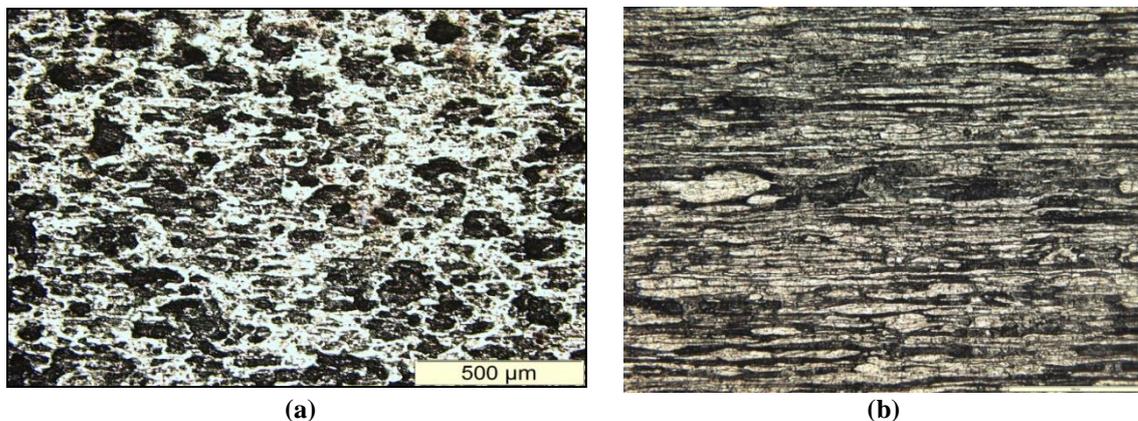


Figura 2 – Diagrama de barras das taxas de corrosão uniforme em diferentes condições: (1) Fluido A, 11,1% Fase Vapor e 1 bar; (2) Fluido A, 11,1% Fase Vapor e 10 bar; (3) Fluido A, 11,1% Fase Vapor e 50 bar; (4) Fluido A, 46% Fase Vapor e 1 bar; (5) Fluido B, 11,1% Fase Vapor e 170 bar; (6) Fluido B, 11,1% Fase Vapor e 170 bar.



**Figura 3 – Aço inoxidável 17CR – 110 ksi após a exposição ao fluido ácido (HCl 15% + IC-A 1,7% + IIC-A 2% + aditivos) a 110°C durante 6 horas de exposição. Pressão de teste: (a) 1 bar; (b) 10 bar; (c) 50 bar.**

Além disso, também foi observada corrosão seletiva dos aços 17CR e SDSS em todos os testes realizados. A Figura 4 mostra a superfície desses materiais expostos à condição 5. Nela, é possível observar a corrosão preferencial da fase ferrítica. No entanto, não existe ainda um critério de aceitação para este tipo de corrosão na avaliação de inibidores de corrosão de fluidos de acidificação ácida.



**Figura 4 – Aço inoxidável (a) 17CR – 110 ksi e (b) aço Super Duplex (SDSS-125ksi) após a exposição ao fluido ácido (HCl 15% + IC-B 3,0% + IIC-B 2,5% + IIC-C 1,2% + aditivos) a 110°C durante 6 horas de exposição. Pressão de teste: 170 bar N<sub>2</sub>. (200 X)**

Cabe mencionar que antes de testar essas condições de fluido estagnado, a composição das formulações era otimizações de formulações obtidas do teste “*Wheel Tests*”, realizadas pelo fornecedor. No entanto, esse “*screening*” não só deve ser importante para selecionar os parâmetros de teste corretos, também deve ajustar o teste para replicar o tratamento da aplicação o mais próximo possível<sup>(3,4)</sup>.

Os resultados mostraram que na condição de fluido estagnado o desempenho da formulação ácida em função da inibição da corrosão só melhorou com o aumento da pressão. Este fato foi comprovado com ensaios realizados em outro laboratório, aonde ensaios com baixa pressão apresentaram grande dispersão.

---

## Conclusões

---

- O parâmetro crítico para avaliar o desempenho de inibidores de corrosão a alta temperatura é a pressão de ensaio. No caso estudado aqui, os inibidores avaliados só melhoraram o seu desempenho com pressões maiores que 100 bar. Nas operações de acidificação em poços produtores, as pressões são em geral superiores a 100 bar.
- Nos ensaios realizados a pressões menores que 50 bar, as taxas de corrosão uniforme obtidas foram muito maiores que as taxas de corrosão obtidas a 100 bar.
- Com a metodologia desenvolvida foram obtidos dois inibidores de corrosão em formulações de HCl 15% contendo aditivos, capazes de proteger os três aços de alta resistência mecânica a 110°C durante processos de estimulação ácida. Este fato é de grande relevância, já que a experiência com testes de laboratório até o momento não havia mostrado haver uma formulação com inibidor de corrosão que protegesse com eficiência essas três metalurgias.
- Este trabalho mostrou que todos os parâmetros de teste devem ser bem alinhados e devem ser realizados em alta pressão, pois o aumento da pressão diminui a dispersão de resultados e representa as condições encontradas no campo.

---

## Referências bibliográficas

---

- (1) J. E. THOMAS, *et. Al.*, **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. p. 167-168
- (2) ASTM G 1, “Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”. 2003.
- (3) M.L. WALKER, J.M. CASSIDY, K.R. LANCASTER, T.H. Mc COY, “Acid Inhibition of CRA’s: a review. In: NACE Conference 2012, Paper No 19. Houston, TX: NACE 2012.
- (4) J.M CASSIDY, “Design of a North Sea Acid Corrosion Inhibition System,” In: NACE Conference 2006, paper No 6482, Houston, TX: NACE 2006.
- (5) ASTM G 46, “Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion”. 2005.
- (6) NACE TM0169, “Laboratory Corrosion Testing of Metals”. 2005
- (7) ASTM G 31, “Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”. 2004.