

Avaliação do Impacto da Dosagem de THPS na Corrosividade da Água do Mar Dessulfatada

Flavia Maciel Fernandes Guedes^a, Eva Maria de Oliveira Paiva^b, Eduardo Gullo Muller^c

Resumo

Nos reservatórios de petróleo onde se injeta água do mar dessulfatada (AMD) para a recuperação de óleo, a seleção de produtos químicos torna-se ainda mais crítica ao se comparar com sistemas de injeção de água do mar sem unidades de remoção de sulfato (URS), em função da perda das características tamponantes da água. Deste modo, a adição de produtos químicos (para controle da corrosão e incrustação) com baixos valores de pH, pode impactar mais severamente o pH da AMD e, portanto, sua corrosividade. Neste trabalho, foi avaliado o impacto de diferentes dosagens de biocida a base de THPS (Sulfato de Tetrakis Hidroximetil fosfonato) na corrosividade ao aço baixa liga contendo 1%Cr, simulando as condições de fluxo representativas de poços injetores de um determinado campo. Com este objetivo foram realizados ensaios com eletrodos rotatórios para este material exposto à AMD nas dosagens de 150 e 300ppm de biocida, incluindo efeitos de fluxo, assim como, das contaminações eventuais com oxigênio na água injetada. Observou-se que o aumento da velocidade de fluxo (tensão cisalhante) aumenta a corrosividade da AMD na presença de oxigênio e/ou de biocida; e o aumento da dosagem de biocida aumenta a corrosividade da AMD. Adicionalmente, foi verificado um efeito sinérgico do biocida com contaminações de oxigênio, intensificando ainda mais o processo corrosivo.

Palavras-chave: biocidas, sistemas de injeção de água, corrosão, água do mar, tensão de cisalhamento.

Introdução

A maior parte dos reservatórios de óleo e gás situados em águas profundas depende fortemente da injeção de água para seu desenvolvimento, e nos casos nos quais é identificado potencial de incrustação pela mistura da água do mar injetada com a água existente na rocha reservatório, é necessária a instalação de Unidades de Remoção de Sulfato (URS), de forma a evitar perda de injetividade no reservatório, e consequentemente da produção. Contudo, com o uso destas membranas de nanofiltração ocorre a redução do teor de íons alcalinizantes, sobretudo de bicarbonatos, fazendo com que a água do mar tenha sua capacidade tamponante reduzida, o que torna a seleção de produtos químicos ainda mais crítica ao se comparar com sistemas de injeção de água do mar sem URS, já que a adição de produtos químicos para o controle da corrosão e da incrustação com baixos valores de pH pode impactar mais severamente o pH da água do mar dessulfatada (AMD), e consequentemente, sua corrosividade. Sendo que para o controle da corrosão nestes sistemas usualmente se aplica sequestrantes de oxigênio e biocidas de choque.

^a D.Sc.-Engenheira - PETROBRAS/CENPES

^b Técnica Química de Petróleo - PETROBRAS/CENPES

^c Técnico Químico de Petróleo - PETROBRAS/CENPES

Neste trabalho foi avaliado o impacto de diferentes dosagens de biocida a base de THPS na corrosividade ao aço baixa liga contendo 1% de cromo, simulando as condições de fluxo encontradas em colunas de poços injetores, condições estas, mais críticas que as observadas nas instalações de superfície. Adicionalmente, foi avaliado o efeito de contaminações eventuais com oxigênio na água injetada na presença e na ausência de biocida.

Metodologia

Para avaliar o impacto da velocidade de fluxo na corrosividade da água injetada foram realizados ensaios com agitação magnética a 320 RPM e ensaios com eletrodos rotatórios, de modo a simular as condições de fluxo e de tensão de cisalhamento características dos poços injetores de AMD. Com relação à contaminação com oxigênio na água do mar escolheu-se um valor de aproximadamente 300 ppb, de forma a simular uma condição de indisponibilidade de sequestrante de oxigênio e/ou ineficiência da unidade de desaeração.

A composição química destes materiais foi caracterizada utilizando-se um analisador de ligas por fluorescência de Raios-X, modelo S1 TITAN da marca BRUKER. Os resultados estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Composição química por elementos em fração mássica.

Material	Composição Química (% m/m)										
	Fe	Mn	Cr	Si	Ni	Mo	Ti	Cu	P	S	Al
L-80 1%Cr	97,44	0,64	1,05	0,31	0,07	0,15	0,33	-	-	-	0,01

Para os ensaios de corrosão com eletrodo rotatório, foram utilizados corpos de prova cilíndricos com área de exposição de 4,62 cm². Para as condições de fluxo representativas destes poços injetores, velocidade de fluxo de 3,83m/s e 23Pa de tensão de cisalhamento, utilizou-se os dados de densidade e viscosidade da água do mar à temperatura ambiente, assim como os dimensionais dos corpos de prova cilíndricos, calculando-se a velocidade rotacional do eletrodo rotatório (ER) necessária para os ensaios, que foi de 2600 rpm.

Os ensaios foram realizados em Glove Box (câmara com atmosfera de nitrogênio), conforme detalhado em seguida. A tabela 2 apresenta a matriz de ensaios de corrosão com eletrodos rotatórios para avaliação do efeito da dosagem biocida (THPS a 75% m/m), de 150 e 300ppm, com e sem contaminação de oxigênio, na corrosividade do meio ao aço baixa liga 1%Cr. Em cada montagem foram utilizados dois corpos de prova.

Tabela 2 – Matriz de ensaios de corrosão com eletrodos rotatórios (velocidade rotacional de 2600 rpm / 23Pa de tensão de cisalhamento) para avaliação do efeito da dosagem biocida e presença de oxigênio.

Ensaio	Meios de teste
1	AMD desaerada ($O_2 < 10$ ppb), isento de biocida, $T_{ambiente}$
2	AMD desaerada ($O_2 < 10$ ppb), 150 ppm de biocida, $T_{ambiente}$
3	AMD desaerada ($O_2 < 10$ ppb), 300 ppm de biocida, $T_{ambiente}$
4	AMD aerada (300ppb O_2), isento de biocida, $T_{ambiente}$
5	AMD aerada (300 ppb O_2), 150 ppm de biocida, $T_{ambiente}$
6	AMD aerada (300 ppb O_2), 300 ppm de biocida, $T_{ambiente}$

O procedimento experimental para os ensaios consistiu em:

- Borbulhar por 24h nitrogênio (N_2) puro ou mistura gasosa contendo 0,8% de oxigênio (bal. N_2), em 5,5 litros da AMD na célula de condicionamento, dependendo da condição de ensaio desejada (desaerada ou contendo 300ppb de O_2);
- Durante o borbulhamento para todas as condições de ensaio foram adicionados 20 ppm de sequestrante de oxigênio a base de bissulfito de sódio a 35% em massa, de modo a representar a condição de campo desejada;
- Em paralelo a célula de teste é mantida desaerada com nitrogênio, já contendo o eletrodo de pH e os eletrodos rotatórios com os corpos de prova instalados;
- Após a transferência da água da célula de condicionamento para a célula de teste, o borbulhamento, seja com nitrogênio, seja com a mistura gasosa foi iniciado;
- Após 10 minutos foi adicionado biocida na dosagem desejada, para os ensaios realizados em sua presença.

Os ensaios com adição de biocida foram realizados com controle de pH no valor obtido para cada dosagem, ou seja, pH de 5,4 para a dosagem de 150 ppm de biocida, e de 4,7 para a dosagem de 300 ppm de biocida. A manutenção do valor de pH foi feita por um sistema de controle automatizado, através da adição de uma solução diluída de ácido clorídrico. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente com duração de 72 horas. Ao final de cada ensaio, os corpos de prova foram decapados e tiveram a taxa de corrosão uniforme calculada por perda de massa com base na norma ASTM G1 [1]. O pH da AMD desaerada e isenta de biocida foi igual a 8,0.

Para os ensaios de corrosão com agitação magnética de 320rpm, foram utilizados corpos de prova cilíndricos com área de exposição de $4,3 \text{ cm}^2$. O procedimento experimental destes ensaios foi similar ao aplicado para os ensaios com eletrodo rotatório, com exceção da duração dos ensaios que foi de 60 horas, ao invés de 72h. A matriz destes ensaios encontra-se apresentada na tabela 3.

Tabela 3 – Matriz de ensaios de corrosão com agitação magnética para avaliação dos efeitos da dosagem biocida na taxa de corrosão do aço baixa liga 1%Cr, na presença ou não de contaminação com oxigênio.

Ensaio	Meios de teste
7	AMD desaerada ($O_2 < 10$ ppb), 150 ppm de biocida, Ambiente
8	AMD aerada (300 ppb de O_2), 150 ppm de biocida, Ambiente
9	AMD desaerada ($O_2 < 10$ ppb), 300 ppm de biocida, Ambiente
10	AMD aerada (300 ppb de O_2), 300 ppm de biocida, Ambiente

Resultados e discussão

A tabela 4 apresenta os resultados dos ensaios com eletrodo rotatório simulando as condições de fluxo (tensão de cisalhamento) características dos poços injetores alvos deste estudo.

Tabela 4 – Taxas de corrosão (TC) uniforme médias para o aço baixa liga 1%Cr nos ensaios com eletrodo rotatório (23Pa) e diferentes condições de aeração e de dosagem biocida.

	TC média, mm/ano		
	Branco	150ppm THPS	300ppm THPS
Aço baixa liga 1%Cr - Meio desaerado	0,022	0,725	2,020
Aço baixa liga 1%Cr - 300ppb O_2	0,513	0,804	2,446

A taxa de corrosão média obtida para água do mar desaerada isenta de biocida foi igual a 0,022 mm/ano para o aço baixa liga 1%Cr, portanto dentro da faixa esperada, inferior a 0,025mm/ano (considerada faixa de baixa corrosividade). Já na presença de 300 ppb de oxigênio, a taxa de corrosão foi cerca de vinte três vezes maior que a obtida no ensaio desaerado, 0,513 mm/ano.

Estes resultados estão coerentes com os dados encontrados na literatura técnica para corrosão em sistemas de injeção de água do mar tratada. Murali e outros [2], desenvolveram uma equação semi-empírica para predição das taxas de corrosão pelo oxigênio nestes sistemas, conforme abaixo:

$$TC = 20 + 0,65 * V^{(0,55 + \frac{Co}{600})}$$

Onde, TC é a taxa de corrosão em $\mu\text{m}/\text{ano}$

Co é o teor de oxigênio na água (válido na faixa de 20 a 200 ppb)

V é a velocidade de fluxo em m/s (válido na faixa de 2 a 15 m/s)

Respeitando-se os limites de aplicação deste modelo (200ppb de oxigênio), para a velocidade de 3,83 m/s, a taxa de corrosão obtida foi de 0,44 mm/ano. Ou seja, coerente com os

resultados obtidos nos ensaios com eletrodo rotatório para AMD com 300ppb de oxigênio, sendo taxa de corrosão de 0,513 mm/ano para o aço baixa liga 1%Cr.

Com relação ao efeito da adição de biocida nas condições ensaiadas, observou-se uma forte tendência de aumento da taxa de corrosão na presença de biocida, mesmo na ausência de oxigênio, em função dos baixos valores de pH alcançados, conforme apresentado na figura 1.

Na ausência de oxigênio, as taxas de corrosão obtidas foram, respectivamente, iguais a 0,725 e 2,020mm/ano para as dosagens de 150 e de 300ppm de biocida. Já nas condições de ensaio com 300ppb de oxigênio dissolvido, as taxas de corrosão aumentaram para 0,804 e 2,446mm/ano, respectivamente para as dosagens de 150 e de 300ppm de biocida indicando um efeito sinérgico da redução de pH e presença de oxigênio. Provavelmente, em função do aumento da velocidade de fluxo levar a um aumento do transporte de massa das espécies envolvidas no processo corrosivo (oxigênio, H^+) na interface metal/solução.

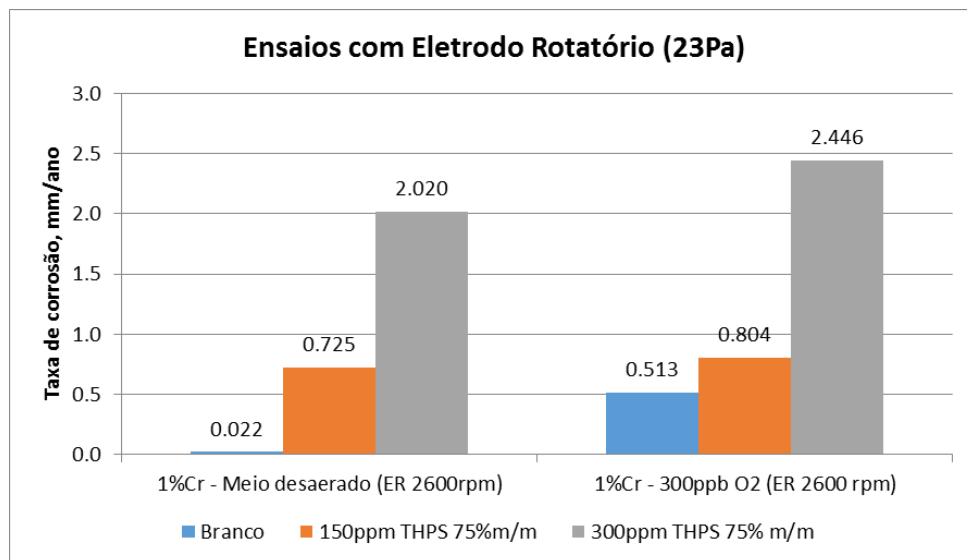


Figura 1 – Comparação das taxas de corrosão médias obtidas para o aço baixa liga 1%Cr em AMD com diferentes dosagens de biocida (THPS), na presença e na ausência de oxigênio (23 Pa de tensão de cisalhamento).

A tabela 5 apresenta os resultados das taxas de corrosão obtidas para o material estudado nas condições de ensaio com agitação magnética e diferentes condições de aeração e de dosagem biocida. Na figura 2 é apresentado o comparativo entre as taxas de corrosão médias obtidas para os ensaios com agitação magnética (320rpm) e com eletrodo rotatório (condições de fluxo dos poços injetores avaliados), realizados nas mesmas condições.

Tabela 5 – Taxas de corrosão uniforme médias obtidas para o aço baixa liga 1%Cr nas condições de ensaio com agitação magnética e diferentes condições de aeração e de dosagem biocida.

	TC média, mm/ano	
	150ppm THPS	300ppm THPS
Aço baixa liga 1%Cr - Meio desaerado	0,2082	0,6619
Aço baixa liga 1%Cr - 300ppb O ₂	0,2806	0,5084

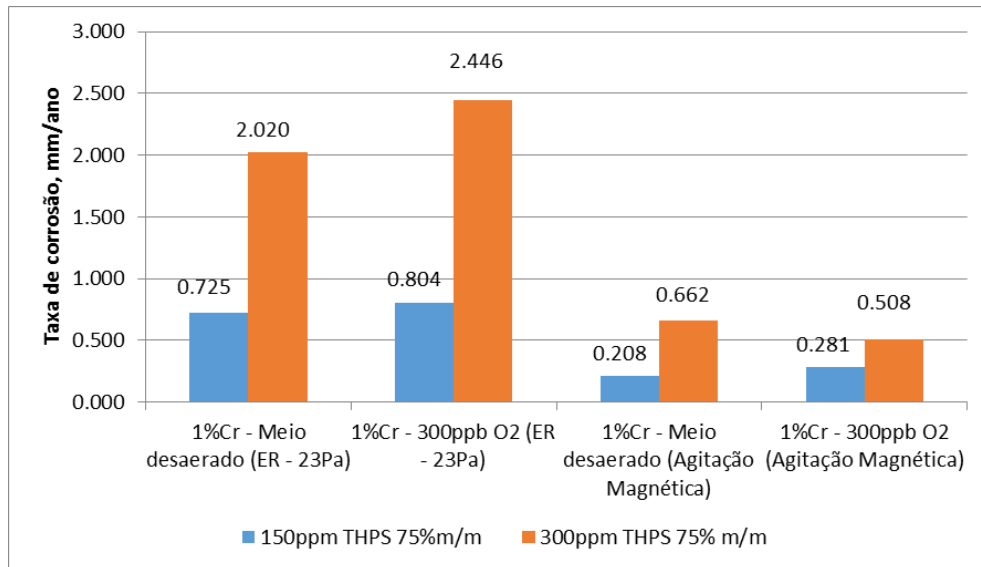


Figura 2 - Comparação das taxas de corrosão médias obtidas para o aço baixa liga 1%Cr em AMD com diferentes dosagens de biocida, na presença e na ausência de oxigênio, tanto a partir dos ensaios com agitação magnética quanto a partir dos ensaios com eletrodos rotatórios (23 Pa de tensão de cisalhamento).

Observando-se os resultados obtidos com agitação magnética (tabela 5 e figura 2), não foi possível observar tão claramente o efeito sinérgico da presença de biocida e oxigênio na taxa de corrosão, quanto se observou para os ensaios com ER, sobretudo para a maior dosagem de biocida (pH mais ácido). No entanto, também fica clara a tendência de aumento da corrosividade com o aumento da dosagem de biocida.

Para AMD desaerada na presença de produto biocida, independentemente da dosagem, se observou um aumento significativo das taxas de corrosão ao se comparar os ensaios realizados com agitação magnética (baixa tensão cisalhamento) e os realizados com eletrodo rotatório (23 Pa), como pode ser observado na figura 2, seja em meios desaerados ou aerados.

Nos ensaios desaerados na presença de biocida, observou-se um aumento da taxa de corrosão de 0,208 mm/ano para 0,725 mm/ano devido ao efeito do fluxo na presença de 150 ppm de biocida; e um aumento de 0,662 mm/ano para 2,020 mm/ano na presença de 300 ppm de biocida.

Já na presença de oxigênio e de biocida, observou-se um aumento da taxa de corrosão de 0,281 mm/ano para 0,804 mm/ano devido ao efeito do fluxo na presença de 150ppm de biocida; e um aumento de 0,508 mm/ano para 2,446 mm/ano na presença de 300ppm de biocida.

Apesar das elevadas taxas de corrosão observadas para os ensaios na presença de biocida, é importante mencionar que a taxa de corrosão durante a injeção de água será uma média ponderada considerando a fração de tempo a que os materiais ficam expostos em cada condição de corrosividade, tais como: durante as bateladas com biocida, durante condições de injeção com tratamento bem controlado (oxigênio abaixo de 10 ppb), e durante condições de descontrole da planta pela contaminação com oxigênio. Ressalta-se, ainda, que os valores das taxas de corrosão na presença de oxigênio irão depender do teor de oxigênio à que os materiais estarão expostos, além de outros parâmetros como temperatura, velocidade de fluxo e pH.

A equação abaixo representa simplificada a taxa de corrosão média ($TC_{m\acute{e}dia}$) nos sistemas de injeção de água:

$$TC_{m\acute{e}dia}, \frac{mm}{ano} = [TC_{AMD\ desaerada} * \%_{tempo\ desaerado} + TC_{AMD\ aerada} * \%_{tempo\ aerado} + TC_{AMD\ biocida} * \%_{AMD\ biocida}]$$

Considerando-se o caso de um tratamento da água de injeção por batelada com 300ppm de THPS a 75% m/m num total de duas horas semanais, a parcela da taxa de corrosão referente ao período de injeção de biocida, nesta dosagem e frequência, seria igual a 0,0290 mm/ano ao se aplicar a taxa de corrosão de 2,446 mm/ano obtida para AMD contendo 300ppm de biocida na presença de 300ppb de oxigênio e um percentual do tempo de 1,187%.

Para uma análise comparativa, caso se aplicasse 150ppm de biocida (THPS 75% m/m) dobrando-se o número de horas por batelada, a parcela da taxa de corrosão referente ao período de injeção de biocida na dosagem de 150 ppm (4 horas por semana) seria igual a 0,0187 mm/ano.

Com isso, embora as taxas de corrosão durante a batelada com dosagem de 300ppm de produto biocida a base de THPS (2,446 mm/ano) sejam significativamente mais altas que as taxas obtidas para a condição de 150 ppm de produto biocida (0,804 mm/ano), levando-se em consideração os tempos de exposição do aço baixa liga 1%Cr às bateladas, o impacto é relativamente baixo na taxa de corrosão média – igual a 0,0290 mm/ano – ficando próximo ao patamar inferior da taxa de corrosão moderada (faixa de 0,025 a 0,125 mm/ano).

Esta análise comparativa indica ser de grande importância um rigoroso controle da dosagem e do tempo de injeção do produto biocida, assim como, a manutenção dos teores de oxigênio dentro do especificado (abaixo de 10 ppb) ao longo da operação da planta de injeção de água.

Conclusões

Neste trabalho é apresentado o estudo do impacto de duas diferentes dosagens de produto biocida a base de THPS a 75% m/m, de pH ácido, na corrosividade da água do mar dessulfatada (AMD) injetada em poços completados em aço baixa liga 1%Cr. Adicionalmente, foi avaliado o efeito de contaminações eventuais com oxigênio na água injetada na presença e na ausência de biocida.

Seguem as principais conclusões obtidas a partir deste estudo:

- O valor de pH da AMD desaerada (com ou sem contaminação com oxigênio), foi igual a 5,4 e 4,7, respectivamente para as dosagens de 150 e 300ppm de THPS a 75% m/m;
- A taxa de corrosão para AMD isenta de biocida foi aumentada em aproximadamente 23 vezes na presença de 300 ppb de oxigênio no ensaio simulando as condições de fluxo de um poço injetor;
- Em AMD desaerada observou-se um forte aumento das taxas de corrosão pela adição de produto biocida, tanto para os ensaios realizados com agitação magnética quanto para os realizados com eletrodo rotatório simulando as condições de fluxo de um poço injetor. Observando-se uma tendência de aumento da taxa de corrosão com o aumento da dosagem de biocida;
- As condições de fluxo (tensão cisalhante) impactam fortemente a corrosividade da AMD na presença de oxigênio e/ou de biocida;
- O efeito sinérgico do biocida com oxigênio intensifica ainda mais o processo corrosivo, sobretudo em condições mais críticas de fluxo.

Referências bibliográficas

- [1] ASTM G1: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, (2003).
- [2] Murali, J., Salama, M. M., Fischer, K. P., “Optimal Selection of Materials for Seawater Injection Systems Testing in Deoxygenated Seawater”, artigo NACE 593, 1996.