

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DE INIBIDORES DE CORROSÃO À BASE DE AMINA FÍLMICA DE ALTA RESISTÊNCIA PARA TRATAMENTO PREVENTIVO DO POÇO BA-134 DA ESTAÇÃO BURACICA/PETROBRAS NO ESTADO DA BAHIA

AUTORES:

Rosanne Grazielle Vieira de Melo Santos, Lílian Vasconcellos Brandão Maronezi, Adelson Belizário Leal, Alexandre Lima Barroso

INSTITUIÇÃO:

Empresa Great Solutions

ESTUDO DE INIBIDORES DE CORROSÃO À BASE DE AMINA FÍLMICA DE ALTA RESISTÊNCIA PARA TRATAMENTO PREVENTIVO DO POÇO BA-134 DA ESTAÇÃO BURACICA/PETROBRAS NO ESTADO DA BAHIA

Abstract

In the Oil & Gas industry, corrosion inhibitors are primarily used to combat corrosive processes related to the actuation of acid gases such as H_2S , CO_2 and acids used in reservoir stimulation and/or pipe scale removal operations. The corrosion susceptibility of carbon steel, material used in these pipelines, has been a necessity to identify active corrosion inhibitors for treatment in production fields in terrestrial. According this scenario, the objective of this work was to evaluate the performance of high strength filmic amine corrosion inhibitors in a water sample from the BA well 134-Petrobras, located in Buracica on state of Bahia. Six different types of corrosion inhibitors were evaluated, each being tested at five different dosages (ranging from 100 to 300 ppm) for 3 days at 80°C. The main parameters used to determine product performance were the average corrosion rate (CR) and mass loss according to NACE RP0775-2013 methodology. Besides that, the total iron content in the well water sample was analyzed before and after the inhibitor treatment in order to correlate with the measured CR. It's noteworthy that the average temperature and depth of the Buracica wells are around 60°C and 700 meters, respectively, and the tests were performed in critical conditions - temperature of 80°C and with the well own water - to approximate the actual conditions faced in the well. Among the products tested, two had the potential to meet well corrosion prevention requirements and one of them will be selected for field test application, the results showed that the best performing inhibitor had rated average corrosion rate (CR) as moderate.

Introdução

A produção segura de óleo e gás está intrinsecamente ligada ao controle dos processos corrosivos dos materiais constituintes das instalações produtivas (GARCIA; SANTOS, 2013). O estudo desses processos tem crescido bastante, pois cerca de metade das falhas dos materiais tem sido atribuída a esse fenômeno. O conhecimento tanto dos princípios da corrosão quanto da proteção anticorrosiva se apresenta como um desafio no campo da engenharia de equipamentos (PANNONI; GASPAR; VICENTIN, 2007).

Processos corrosivos têm sido responsáveis por elevados gastos para repor os equipamentos degradados pela ação do meio (GARCIA; SANTOS, 2013) através de perda de massa do material dos equipamentos, explosões, incêndios, desastres ambientais por vazamento de óleo e gás, e demais danos as tubulações e reservatórios (ARORA; PANDEY, 2012). E tais problemas relacionados à corrosão surgem nessas linhas devido à agressão por parte dos líquidos que por eles passam, e tais líquidos, geralmente são: petróleo contendo água e gás sulfúrico, água de formação com alta salinidade (cloreto e ânions sulfonatos) ou água do mar (NETO et al, 2005; YANNICK et al., 2002).

O adequado controle da corrosão é garantido pela soma dos benefícios obtidos por diversos fatores dentre os quais se destaca a injeção de inibidores de corrosão. E segundo Gentil (2007), para que um inibidor de corrosão tenha êxito faz necessário levar em consideração quatro aspectos: a causa da

corrosão no sistema, a viabilidade econômica do uso do inibidor, as propriedades e os mecanismos de ação do inibidor a ser usado e as condições de aplicação e controle do inibidor.

Pensando nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi estudar a performance de inibidores de corrosão à base de amina fílmica de alta resistência. O estudo foi realizado em colaboração com a Petrobras que disponibilizou amostra de água do poço BA-134 e o atual cenário de caracterização que o presente poço apresenta (Tabela 1), localizado na estação de Buracica na Bahia possibilitando obtenção de resultados mais representativos possíveis da eficiência na inibição em condições reais de poço permitindo a customização de soluções com melhor custo e benefício.

Tabela 1. Cenário da caracterização do poço BA-134.

Dados do poço	Característica
Produção bruta	194,9 m ³ /dia
BSW	96,1 %
Profundidade do poço	Canhoneado 644 m
MTTF	4 meses
Temperatura – fundo/cabeça	56,8°C / 37,5°C
Posicionamento da coluna de produção	Bomba 580 m

Metodologia

Água do poço

Foi coletada 20 L de água do poço BA-134 no período de 18/04/2019 a 22/05/2019 para os seguintes testes laboratoriais: microbiológicos (presença ou não de bactérias), físico-químicos (alcalinidade, cálcio, dióxido de carbono, ferro total, magnésio, oxigênio, pH, salinidade, sulfato, sulfeto e teor de sólidos suspensos); e de inibidor de corrosão.

Análise microbiológica e físico-química

Os testes microbiológicos e físico-químicos tiveram como objetivo averiguar indícios de corrosividade na água do poço BA-134.

O teste microbiológico teve como objetivo verificar a presença de bactérias através do método API RP 38. Para determinar as propriedades físico-químicas, os testes foram: alcalinidade (CO₂ e HCO₃), teor de cálcio, teor de dióxido de carbono (CO₂), teor de ferro total, teor de magnésio, teor de oxigênio, pH, salinidade, teor de sulfeto e teor de sólidos suspensos; e os métodos utilizados foram UOP 22-60 (baseado pelo método ASTM D 3230-99), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater adaptação da tradução parcial do Standard Method 4500-S2 – 18º Ed. 1992, ASTM D 6560, ASTM D 97-09 e API RP 45, adaptação Method 4500 CP-B.

Teste de inibidor de corrosão

O teste de inibidor de corrosão foi baseado pela norma NACE RP0775-2013 e consiste em:

Limpeza do material e dos cupons antes do teste

Os conjuntos célula roller oven e os suportes dos corpos de prova, mostrados na Figura 1, foram lavados com água corrente e detergente alcalino. O material foi deixado imerso em álcool isopropílico e, posteriormente, rinsado com álcool etílico e acetona.



Figura 1. Célula do roller oven e suporte do corpo de prova.

A limpeza dos cupons de aço carbono VIDYA (CCI-004-01-01-03-02) foram imersos em acetona P.A. por dez minutos em cada lado do cupom até a remoção total da película protetora. Em seguida, foi realizada uma limpeza com água deionizada e detergente neutro com a parte lisa da esponja, parte amarela. Os cupons foram secados cuidadosamente com papel toalha e imediatamente colocado no suporte otimizando o processo. As medidas dos corpos de prova foram tiradas com auxílio de paquímetro, com precisão de 0,01 mm e pesados em balança analítica de 4 casas decimais.

Teste na estufa Roller Oven

Cada corpo de prova foi colocado em um suporte e esse suporte, por sua vez, colocado dentro da célula roller oven, evitando o contato do corpo de prova com as paredes da célula e com a tampa.

Duas amostras de inibidores de corrosão, GREAT A e GREAT B, foram avaliadas em cinco dosagens (100; 150; 200; 250; 300) em ppm com auxílio de micropipetas, e em seguida foram transferidas para célula que foram levadas ao forno rotativo. Tais dosagens foram baseadas na prática de operação de campo.

O ensaio foi realizado em estufa rotativa Roller Oven da Ofite por 3 dias à 80 °C sem pressão de confinamento nas células. Ao final do ensaio, após as amostras atingirem a temperatura ambiente, foi medido o valor de pH final e de teor de Ferro Total (mg/L).

Limpeza dos cupons de prova após os testes

Os cupons de prova, na temperatura ambiente, foram imersos em solvente orgânico não clorado, hexano, até completa remoção de resíduo de óleos e graxas. Em seguida, os cupons foram levados à capela para evaporação do solvente e enxaguados com água corrente. Posteriormente, foram imersos em solução ácida inibida por 01 hora. Essa solução foi preparada utilizando água deionizada, 135,13 mL de HCl 37,5%, e 1 mL de inibidor de corrosão disponibilizado internamente, perfazendo um volume final de 1 litro de solução. Após 1 hora, nos casos em que a limpeza do cupom não foi eficiente, o referido cupom continuou imerso na solução ácida por mais 30 minutos. Na sequência, os cupons foram lavados com água corrente até a retirada de todo excesso de ácido; mergulhados em uma solução saturada de bicarbonato de sódio por 1 minuto para neutralizar o ácido; lavados com detergente, utilizando uma esponja dupla face com a parte amarela e, por último, foi realizado enxague com água destilada. Logo após esse processo de decapagem química, os corpos de prova foram imersos em acetona e colocados sobre papel absorvente. Ao final, os corpos de prova tiveram suas medidas aferidas novamente com um paquímetro, pesados em balança analítica e fotografados para visualização do aspecto dos corpos de prova ao final do ensaio.

Cálculo das taxas médias de corrosão e classificação da taxa de corrosão

A taxa de corrosão média foi determinada pela Equação 1 (NACE RP0775-2013), através da perda de massa do cupom de corrosão, a densidade do metal, a área de exposição total e o tempo de exposição.

$$CR, \text{ mm/a} = \frac{3,65 \times 10^5 \times W}{A \times T \times D} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: CR = Taxa média de corrosão em milímetros por ano (mm/a); W = Perda de massa, gramas (g); A = Superfície de exposição inicial do cupom, milímetros quadrados (mm²); T = Tempo de exposição, dias (d); D = Densidade do metal do cupom, gramas por centímetro cúbico (g/cm³).

A classificação da Taxa Média de Corrosão (CR) é qualitativa e avaliada em leve, moderada, alta e severa segundo a Tabela 2 abaixo.

Tabela 2. Classificação qualitativa da taxa média de corrosão segundo NACE RP0775-2013.

Taxa média de corrosão	
Classificação qualitativa	Resultado (mm/a)
Baixa	< 0,025
Moderada	0,025 – 0,12
Alta	0,13 – 0,25
Severa	> 0,25

Resultados e Discussão

Na Figura 2 mostra o teste de incubação da amostra de água do poço BA-134 para verificação da presença de bactérias. O teste microbiológico consistiu numa incubação de 28 dias e não identificou a presença de bactérias BRS (bactérias redutoras de sulfato), ou seja, zero UFC/mL. Dessa forma, pode-se inferir que a ausência de BRS fornece indicativos de que o poço BA-134, no momento da coleta, não é afetado pela corrosão decorrente de gases ácidos como H₂S.



Figura 2. Teste de incubação microbiológica da água do poço BA-134.

As análises físico-químicas da água estão apresentadas na Figura 3.

Alcalinidade (mg/L)		Cálcio (mg/L)	CO ₂ (mg/L)	Ferro Total (mg/l)	Magnésio (mg/L)	Oxigênio (mg/L)	pH	Salinidade (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Sulfeto (mg/L)	TSS (mg/L)
CO ₂	HCO ₃										
0,00	170,8	3.087,7	11,88	3,26	510,3	0,00	6,40	69.225,59	12,00	9,60	76,36

Figura 3. Parâmetros físico-químicos da água do poço BA-134.

De acordo com os parâmetros analisados, o teor de sulfeto e TSS (teor de sólidos suspensos) merece destaque, pois valores elevados indicam possíveis cenários de corrosão por abrasão. Para aprofundamento no tema é necessário a caracterização dos sólidos de modo a identificar as causas raiz.

A Tabela 3 apresenta os valores médios das massas dos cupons antes e após os 3 dias dos inibidores de corrosão GREAT A e GREAT B. Tais valores médios foram obtidos em ensaios em duplicata. As massas dos cupons após o ensaio foram tomadas depois do tratamento químico de remoção da corrosão formada na superfície do cupom.

Tabela 3. Valores das massas médias dos cupons antes e após o ensaio de 3 dias com água do poço, sem e com inibidores de corrosão GREAT A e GREAT B, à 80°C.

GREAT A			
Cupom (serial #)	Dosagem (ppm)	Massa antes (g)	Massa depois (g)
AA 916	Branco	8,9176	8,8095
AA 914	100	8,8676	8,7800
AA 937	150	8,8505	8,7743
AA 919	200	8,6348	8,5836
AA 917	250	8,8966	8,8588
AA 918	300	8,8181	8,7745
GREAT B			
AA 923	Branco	8,8671	8,7673
AA 924	100	8,8412	8,7910
AA 927	150	8,4490	8,4106
AA 928	200	8,7389	8,7085
AA 929	250	8,8081	8,7771
AA 931	300	8,8133	8,7950

Visto que houve perda de massa no experimento para cada inibidor de corrosão avaliado, foi possível realizar os cálculos de taxa de corrosão e eficiência dos inibidores. A Tabela 4 mostra o resultado das taxas médias de corrosão em milímetro por ano.

Tabela 4. Resultados da taxa média de corrosão dos cupons com água do Poço BA-134 com os inibidores de corrosão GREAT A e GREAT B à 80 °C por 3 dias de ensaio.

GREAT A							
Cupom (serial #)	Dosagem (ppm)	W (g)	A (mm ²)	T (d)	D (g/cm ³)	CR ¹ (mm/a)	Classificação ¹ (NACE)
AA 916	Branco	0,1081	2420,19	3	7,872	0,69	Severa
AA 914	100	0,0896	2387,98	3	7,872	0,58	Severa
AA 937	150	0,0762	2384,50	3	7,872	0,49	Severa
AA 919	200	0,0512	2349,08	3	7,872	0,34	Severa
AA 917	250	0,0378	2392,37	3	7,872	0,24	Alta
AA 918	300	0,0436	2373,29	3	7,872	0,28	Severa
GREAT B							
AA 923	Branco	0,0998	2398,06	3	7,872	0,64	Severa
AA 924	100	0,0502	2384,54	3	7,872	0,33	Severa
AA 927	150	0,0384	2295,72	3	7,872	0,26	Severa
AA 928	200	0,0304	2387,46	3	7,872	0,19	Alta
AA 929	250	0,0310	2365,50	3	7,872	0,20	Alta
AA 931	300	0,0183	2369,51	3	7,872	0,12	Moderada

¹Classificação conforme a Tabela 2.

Foi observado que os produtos apresentaram potencial de inibição, alcançando redução na taxa de corrosão comparativamente às taxas de corrosão observadas no branco, para essas condições ensaiadas. O inibidor de corrosão GREAT B obteve melhor resultado de inibição quanto comprado com o GREAT A conforme a Figura 4.

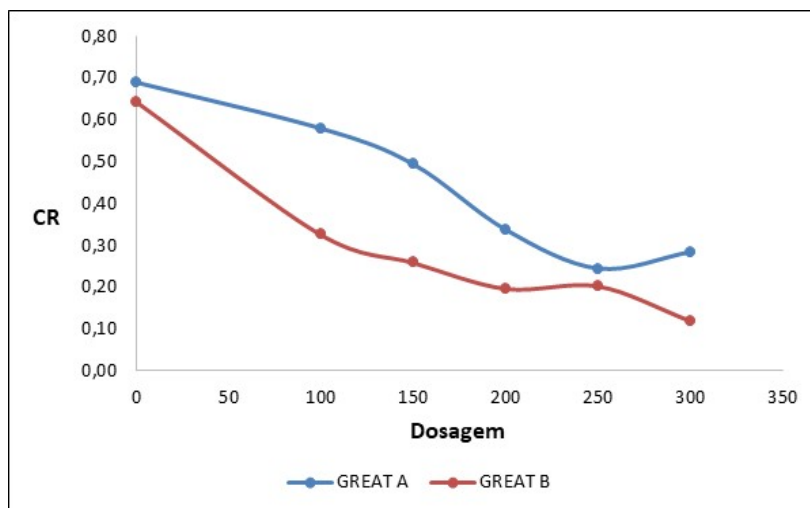


Figura 4. Comparativo da Taxa média de corrosão (mm/a).

Para o inibidor GREAT A, as menores taxas de corrosão (CR) foram de 0,24 mm/a e 0,28 mm/a, nas dosagens 250 e 300 ppm, respectivamente, e classificadas como alta-severa. Enquanto no produto GREAT B, as menores taxas de corrosão (CR) foram de 0,12 mm/a, 0,19 mm/a e 0,20 mm/a, das dosagens 300, 200 e 250 ppm respectivamente com classificação de moderada-alta para taxa de corrosão segundo NACE RP0775.

Na Figura 5 é possível observar o estado das amostras de provas após o experimento através de uma análise a olho nu. É visível que o ataque sofrido pelo metal na condição de solução branco foi maior do que nos demais corpos de prova.



Figura 5. Aparência dos cupons - Branco (AA 916) e Dosagem 250 ppm (AA 917) para GREAT A e Branco (AA 923) e Dosagem 300 ppm (AA 931) para GREAT B.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, o produto GREAT B apresentou melhor taxa média de corrosão que o GREAT A nos ensaios com água do Poço BA-134 em 3 dias de tratamento à temperatura de 80°C. Vale ressaltar que o tratamento para prevenção de corrosão em poços se dá em duas etapas:

dosagem de choque, em torno de 300 ppm, e dosagem de batelada, em torno de 150 ppm. Os testes de laboratório são essenciais, pois fornecem um direcionamento para o time operacional com relação a dosagem inicial do tratamento. A prática indica que a performance dos inibidores de corrosão durante a aplicação no campo tende a ser melhor que àquela obtida durante os testes de laboratório, pois a formação da película é reforçada periodicamente. Assim, o GREAT A que apresentou taxas de corrosão alta a 250 ppm tende a ter sua classificação otimizada para moderada e o GREAT B que apresentou taxas de corrosão moderada a 300 ppm tende a ter sua classificação otimizada para leve.

Outro aspecto importante a ser observado é que a temperatura média e profundidade dos poços de Buracica está em torno, respectivamente, de 60°C e 700 metros. Os testes do presente estudo foram realizados em temperatura de 80°C simulando condição mais crítica do que a real. Sendo assim, pode-se considerar que os produtos GREAT A e GREAT B tem potencial para atender aos requisitos de prevenção da corrosão em poços e a seleção de um desses produtos será pautada nos testes de laboratório com indicação de performance e dosagens, customizando soluções para otimizar o custo-benefício.

Agradecimentos

A Great Solutions agradece à Petrobras UO-BA/ATP-N/OP-BA (Engenheiro Eduardo Credidio Costa) e UO-BA/ATP-S/STCP (Engenheiro João Archanjo) pelo apoio visando mais opções de mercado para estas tecnologias.

Referências Bibliográficas

ARORA, A.; PANDEY, S. K. Review on materials for corrosion prevention in oil industry. SPE International Conference & Workshop on Oilfield Corrosion Upper. Aberdeen, Reino Unido, 2012.

GARCIA, L. P.; SANTOS, A. R. Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de Petróleo e Gás. Unisanta Science and Technology, vol. 2, n. 1, 2013.

GENTIL, V. Corrosão. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora: Rio de Janeiro, 2007.

NACE RP0775. Standard Practice: Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. NACE STANDARDS, 2013.

NETO, A. O. W.; VALE, T. Y. F.; DANTAS, T. N. C.; MOURA, E. F.; NETO, A. A. D. Novo inibidor de corrosão para aplicação em oleodutos. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.

PANNONI, F. D.; GASPAR, C.; VICENTIN, A. Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio (Coletânea do Uso do Aço). 4a. ed. Perfis GERDAU, Açominas, 2007.

YANNICK, G.; DEREK P.; BILL H. Journal of Electroanalytical Chemistry 000, 1-13, 2002.