



**ORIENTAÇÕES PARA PREVISÃO DE
CORROSÃO POR CO₂ EM SISTEMAS DE
PRODUÇÃO DE OLÉO E GÁS EM ÁGUAS
PROFUNDAS:
CORROSÃO NO PRÉ-SAL**

Carolina de Sá Monteiro de Barros

Projeto de Final de Curso

Orientadores:

Prof. Alexandre de Castro Leiras Gomes, D.Sc.

Prof. Ilson Paranhos Pasqualino, D.Sc.

Dezembro de 2010

**ORIENTAÇÕES PARA PREVISÃO DE CORROSÃO POR CO₂ EM SISTEMAS DE
PRODUÇÃO DE OLÉO E GÁS EM ÁGUAS PROFUNDAS:
CORROSÃO NO PRÉ-SAL**

Carolina de Sá Monteiro de Barros

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

João Fabrício Machado de Castilho, Eng.

Murilo Augusto Vaz, D.Sc.

Paulo Couto, D.Sc.

Orientador por:

Alexandre de Castro Leiras Gomes, D.Sc.

Ilson Paranhos Pasqualino, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Dezembro de 2010

Barros, Carolina de Sá Monteiro de.

Orientações para a previsão de corrosão por CO₂ em sistemas de produção de óleo e gás em águas profundas: corrosão no pré-sal/ Carolina de Sá Monteiro de Barros. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010.

xii, 65 p.; il.

(Projeto de Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010. Orientadores: Alexandre de Castro Leiras Gomes e Ilson Paranhos Pasqualino.

1. Corrosão. 2. CO₂. 3. Pré-sal. 4. Projeto de Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Alexandre de Castro Leiras Gomes, D.Sc. 6. Ilson Paranhos Pasqualino, D.Sc.

Dedicado a Denise Quelha de Sá.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não foi um resultado apenas do meu esforço, muitas pessoas me ajudaram de diversas formas e merecem ser lembradas com carinho.

Meus mais sinceros agradecimentos:

- Ao meu filho, amado, Felipe de Sá Monteiro de Barros Magrassi, mesmo sabendo que agora você não entende, tudo foi feito por você e para você, meu amor;
- Ao meu namorado, precioso, Vicente de Miranda Neiva Moreira, pela paciência infinita nos momentos de crise durante a realização deste trabalho, pelas palavras de conforto e toda ajuda despendida;
- A minha mãe, querida, Denise Maria Quelha de Sá, por toda inspiração, motivação e gosto pelo estudo;
- Ao meu Padrastro, Frank Wilson Roberto, pela inspiração zen diária;
- Aos meus irmãos, Beatriz de Sá Monteiro de Barros e Leonardo de Sá Monteiro de Barros, pelas as brigas e alegrias;
- Ao Professor Doutor Ilson Paranhos Pasqualino, pela orientação fornecida durante o desenvolvimento deste trabalho e por todos os momentos em que eu, desesperada, procurava por ajuda e sempre era atendida.

“A verdadeira medida de um homem não é como ele se comporta em momentos de conforto e conveniência, mas como ele se mantém em tempos de controvérsia e desafio”.

(Martin Luther King)

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

**ORIENTAÇÕES PARA PREVISÃO DE CORROSÃO POR CO₂ EM SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE OLÉO E GÁS EM ÁGUAS PROFUNDAS:
CORROSÃO NO PRÉ-SAL**

Carolina de Sá Monteiro de Barros
Dezembro, 2010

Orientadores: Alexandre de Castro Leiras Gomes, D.Sc.
Ilson Paranhos Pasqualino, D.Sc.

O presente trabalho objetiva analisar os mecanismos dos principais processos corrosivos por CO₂ com vistas a contribuir para as pesquisas empregadas na extração do petróleo da camada do pré-sal do litoral brasileiro. São analisados os principais modelos de previsão existentes para estes tipos de corrosão, bem como os principais softwares existentes criados com base nestes modelos.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....7

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II-I: História geológica do pré-sal – Pangeia e a distribuição atual

4

Figura II-II: Área do pré-sal no Brasil.....	6
Figura II-III: Pólo Pré-sal da bacia de Santos.....	7
Figura II-IV: Blocos exploratórios no pólo da bacia de Santos.....	7
Figura II-V: Profundidade dos campos do pré-sal.....	9
Figura II-VI Tensionamento pelo sal.....	9
Figura II-VII Microbiolitos no pré-sal.....	10
Figura II-VIII Rochas carbonáticas microbianas.....	10
Figura II-IX: Esquema das formas de corrosão pela aparência das superfícies mais comuns.....	14
Figura II-X: Corrosão uniforme em placa – antes e depois.....	15
Figura II-XI: Corrosão em placas em chapa de aço carbono de costado de tanque.....	15
Figura II-XII: Corrosão alveolar em tubo de aço carbono.....	16
Figura II-XIII: Corrosão alveolar generalizada em tubo de aço carbono.....	16
Figura II-XIV: Corrosão por pite em tubo de aço inoxidável AISI 304 14.....	16
Figura II-XV: Corrosão intergranular ou intercristalina.....	17
Figura II-XVI: Corrosão intragranular ou transcristalina em aço inoxidável submetido à ação de cloreto e temperatura.....	17
Figura II-XVII: Corrosão sob tensão pelo H₂S em aço carbono.....	18
Figura II-XVIII: Corrosão filiforme.....	18
Figura II-XVIV: Corrosão filiforme.....	19
Figura II-XX: Liga de alumínio com esfoliação em área de fretas sujeita a estagnação de solução aquosa de cloreto de sódio.....	19
Figura II-XXI: Tubo de aço carbono com empolamento pelo hidrogênio, causado pelo H₂S e água.....	20
Figura II-XVII: Chapa com defeito na dupla laminação devido a presença do empolamento de hidrogênio.....	20

Figura III-I: Típico exemplo de um ataque tipo mesa evidenciado na superfície interna da tubulação transportadora de fluido com a presença de CO ₂	28
Figura III-II: Solubilidade do carbonato de ferro liberado durante o processo de corrosão em 2 bar de pressão parcial de CO ₂ e 40 °C.....	29
Figura III-III: Regime de corrosão CO ₂ /H ₂ S definido por Pots et al.....	33
Figura III-IV: Camada pura de carbeto de ferro formado a 60°C e supersaturação de 1 a 3 vezes.....	39
Figura III-V: Camada pura de cementita selada pela siderita, formando um filme protetor.....	42
Figura III-VI: Camada de carbeto de ferro formada sobre a superfície seguida de um selamento parcial pela siderita, levando a um filme não protetor.....	42
Figura III-VII: Uma rede de cementita formado em tubos recuperados em campo.....	43
Figura III-VIII: Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetoras e não protetoras.....	43

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II-I: Análise dos tipos de falha relatados na indústria do petróleo. 21
Tabela II-II: Principais tipos de corrosão relatados na indústria do	

petróleo.....	23
Tabela III- I: Resumo dos principais filmes formados e suas características adaptada	45

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico V-I: Taxa de corrosão versus temperatura e pH (pressão a 1.000 psi).....	55
Gráfico V-II: Taxa de corrosão versus temperatura e pH (pressão a 2.300	

psi).....55

Gráfico V-III: Taxa de corrosão versus pH e temperatura (pressão 2.300 psi)..... 57

Gráfico V-VI: Taxa de corrosão versus temperatura e pH (pressão de 10.000 psi).....58

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 Motivação

A corrosão se apresenta como um dos maiores problemas enfrentados pela indústria petrolífera, em todas as suas cadeias de atividades, principalmente na produção. O desgaste das máquinas e equipamentos, decorrentes do processo corrosivo, acarreta um grande impacto seja em termos econômicos, operacionais ou de segurança.

A exploração offshore no Brasil é centrada em três grandes bacias: Santos, Campos e Espírito Santo. Há uma espessa camada de sal presente nessas bacias e esta espessura pode variar de 200 m a 2.000 m. As reservas no Brasil são comumente caracterizadas por sua localização em relação aos depósitos de sal: reservas que existem acima do sal são denominadas de pós-sal e aquelas existentes abaixo do sal são chamadas de pré-sal. Na região pré-sal, as condições de exploração são mais extremas, com o aumento da profundidade tem-se o aumento da pressão e temperatura, afetando conseqüentemente as características do petróleo. Há também o aumento das concentrações de H_2S e CO_2 , que são liberados junto com a extração e que podem ocasionar o agravamento no processo corrosivo.

O estudo da corrosão para essa profundidade ainda é um assunto muito recente, tendo em vista que a própria exploração desta área ainda é nova. O entendimento da corrosão, principalmente quando associamos concentrações de H_2S e CO_2 conjuntamente, ainda é limitado e sem modelos mecanicistas publicados na literatura aberta.

O impacto da corrosão na indústria de petróleo e gás pode ser visto em termos do seu efeito sobre o capital próprio e o operacional (CAPEX e OPEX) e através da saúde, segurança e meio ambiente (HSE). Segundo KERNANI (1996) a maioria das falhas de corrosão são as por CO_2 , cerca de 25% dos acidentes relatados. Em termos de gastos, a prevenção e o conserto de possíveis danos causados correspondem a 2,8% do faturamento e 2,2% dos ativos tangíveis. Isto acarreta em um aumento que de 8,5% no CAPEX e numa elevação de 11,5% nos

custos de extração.

Tendo em conta as condições associadas à produção, exploração e transporte, a corrosão e seus processos devem ser vistos sempre como um risco potencial e uma área a ser profundamente estudada.

I.2 Objetivo

O presente trabalho tem o objetivo de reunir informações sobre os mecanismos dos principais processos corrosivos por CO₂ e na presença de traços de H₂S. Destacando os principais parâmetros que influenciam a sua ocorrência, mecanismos, natureza e características do filme.

Também serão analisados os principais modelos de previsão existentes para estes tipos de corrosão, assim como os principais softwares existentes criados com base nestes modelos.

Será uma simulação em um destes softwares com dados baseados nas condições específicas do pré-sal.

I.3 Metodologia

O cálculo das taxas de corrosão até hoje ainda se caracteriza como um processo complicado de ser realizado. Assim, optou-se por aprofundar em todas as variantes do processo corrosivo por CO₂ puramente e com interação do H₂S, sempre levando em consideração a indústria petroquímica e as altas temperaturas e pressões derivadas do aumento da profundidade de exploração.

Será feita uma análise dos softwares de uso livre, descrevendo os principais parâmetros pelos quais se baseiam.

A fim de verificar as variantes teóricas encontradas na literatura será feita uma simulação em um destes programas, que estão disponíveis gratuitamente, com os

dados disponíveis da camada do pré-sal.

I.4 Organização do Projeto

Primeiramente, serão descritos as características do pré-sal, sua formação e principais desafios na exploração. A seguir, será apresentada uma introdução sobre corrosão e as principais formas ocorrentes na indústria de petróleo e gás (Capítulo II), que servirão para o embasamento teórico do projeto.

No Capítulo III, será abordada de forma ampla a corrosão por CO₂, especificando quais são os principais parâmetros que a influenciam, a sua natureza, as condições de formação dos filmes, as principais formas de sua ocorrência e os principais modelos que são utilizados atualmente. Posteriormente, no capítulo IV, serão descritos os principais softwares de modelos de previsão existentes no mercado, sua forma de funcionamento e diferenças.

No capítulo V, serão discutidos e apresentados os resultados da simulação feita no software escolhido. No capítulo VI, serão apresentadas as conclusões e posteriormente todas as referências bibliográficas utilizadas na elaboração deste trabalho.

CAPÍTULO II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

II.1 A camada pré-sal

Entre 300 e 200 milhões de anos atrás havia um único continente, a Pangeia, que se subdividiu em Laurásia e Gondwana. O Supercontinente Gondwana começou um processo de separação entre duas placas tectônicas há aproximadamente 160 milhões de anos formando os continentes conhecidos atualmente como Sul-Americano e o Africano. No lugar da separação, formou-se o oceano Atlântico Sul.

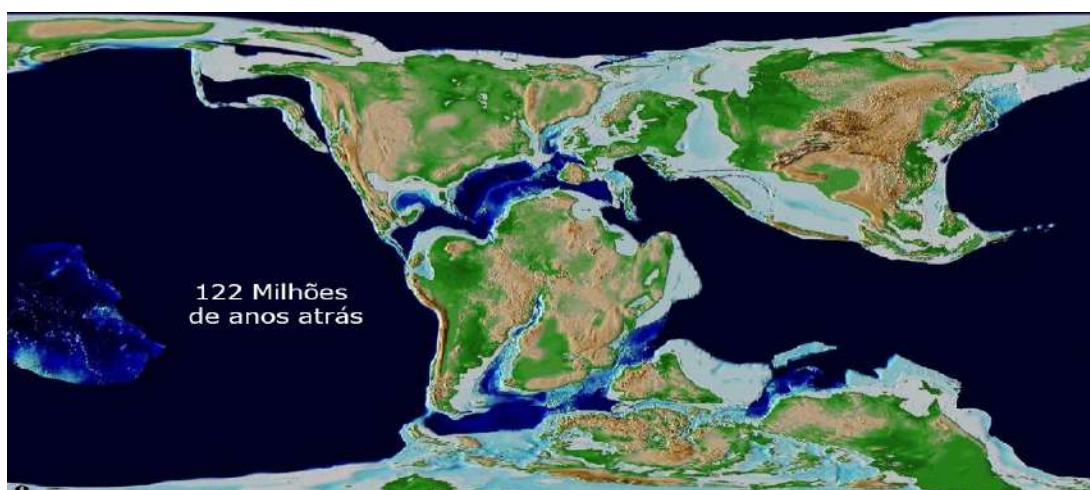
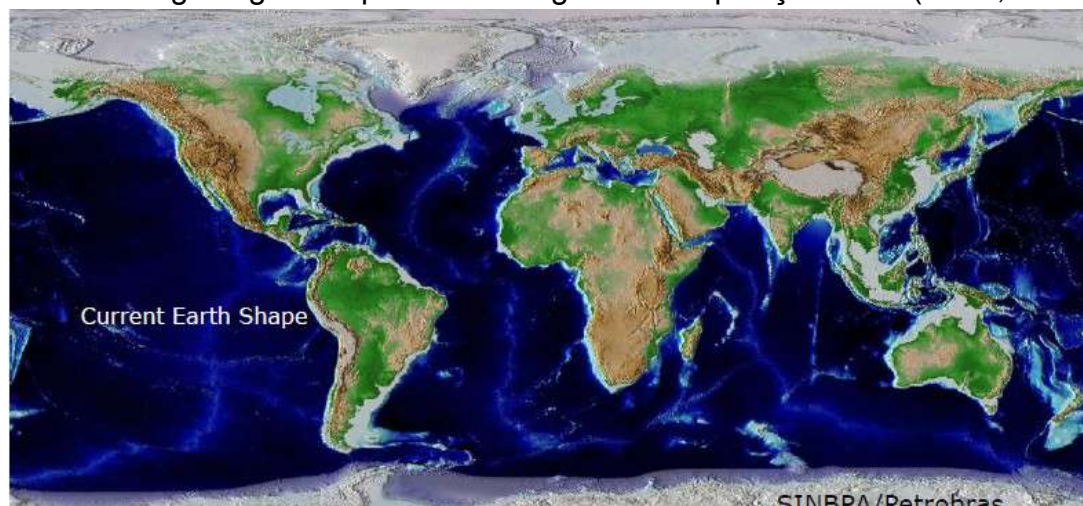


Figura I-I História geológica do pré-sal – Pangeia e a disposição atual (LIMA, 2009 e



HENRIQUES, 2009a).

Inicialmente, formaram-se vários mares rasos e áreas semi-pantanosas onde proliferaram algas e microorganismos chamados de fitoplâncton e zooplâncton. Estes microorganismos se depositavam continuamente no leito marinho na forma de sedimentos, misturando-se a outros sedimentos, como areia e sal, formando rochas impregnadas de matéria orgânica, que são chamadas de rochas geradoras.

A interação dos fatores – matéria orgânica, sedimento e condições termoquímicas apropriadas (como pressão e oxigenação reduzida) – foi fundamental para o início de processos que leva à formação do petróleo.

Após a formação do petróleo nas rochas geradoras, ocorre o que chama-se de migração do petróleo. Segundo ALMEIDA (2010) as formas de migração têm tido várias explicações, e na PETROBRAS modelos bem fundamentados têm sido propostos para explicar as acumulações existentes no país. O petróleo se dirige para outra rocha que é chamada de rocha reservatório, que pode ter qualquer origem ou natureza, mas necessariamente precisa apresentar porosidade e ter permeabilidade.

Ao longo das sucessivas eras glaciais o nível dos oceanos sofreu grandes oscilações, e com isso houve uma deposição de grande quantidade de sal em determinadas regiões que geraram camadas de sedimento salino. Estas camadas, por sua vez, voltaram a serem soterradas pelos oceanos formando novas camadas de sedimentos quando o gelo das calotas polares voltou a derreter nos períodos inter-glaciais. Em decorrência deste fato, formaram-se grandes reservatórios de sal abaixo dos oceanos.

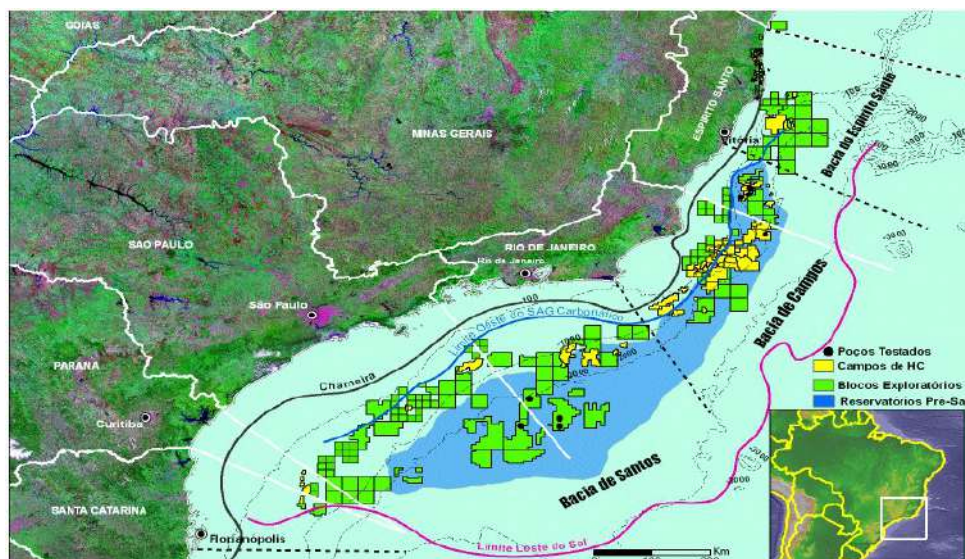


Figura II-II Área do pré-sal no Brasil (HENRIQUES, 2009a).

No Brasil, ao grande reservatório da camada pré-sal e ao conjunto dessas descobertas, situado no estados do Rio de Janeiro e São Paulo, são dados os nomes de Bem-te-vi, Carioca, Guará, Parati, Tupi, Iara, Caramba e Azulão ou Ogun e ficaram conhecidos como “cluster” pré-sal.

Em 2002, a PETROBRAS obteve a concessão para explorar vários blocos da bacia de Santos. A primeira localidade, conhecida como Parati, foi aprovada em março de 2004.

Naquela época, apenas dois poços foram perfurados na porção proximal da bacia. Foram especuladas a existência, por meio de correlações geoquímicas, de rochas com características semelhantes às encontradas na bacia de Campos. Porém havia uma incerteza significativa em relação à maturação, migração e volumes que poderiam ter sido gerados e presos naquela região. Apesar disso, BELTRÃO et al (2009) afirmou que os maiores riscos associados aos locais estavam associados à existência e a qualidade dos reservatórios.

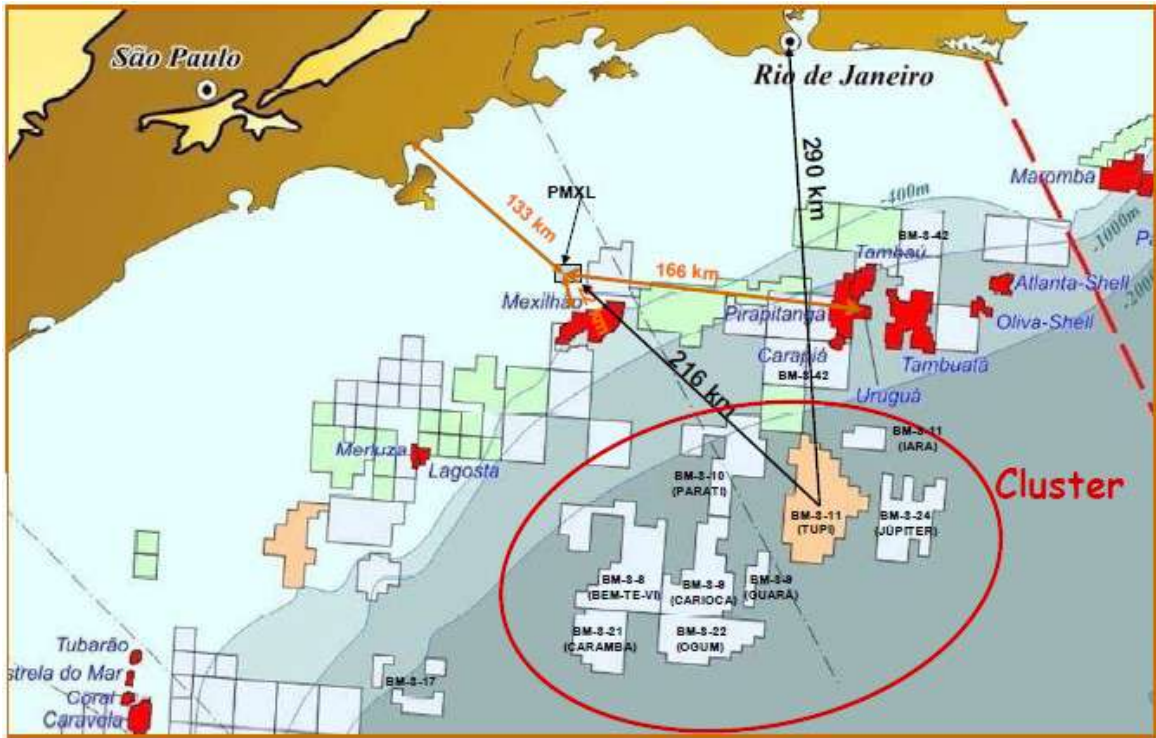


Figura II-III Pólo pré-sal da bacia de Santos (HENRIQUES, 2009a).

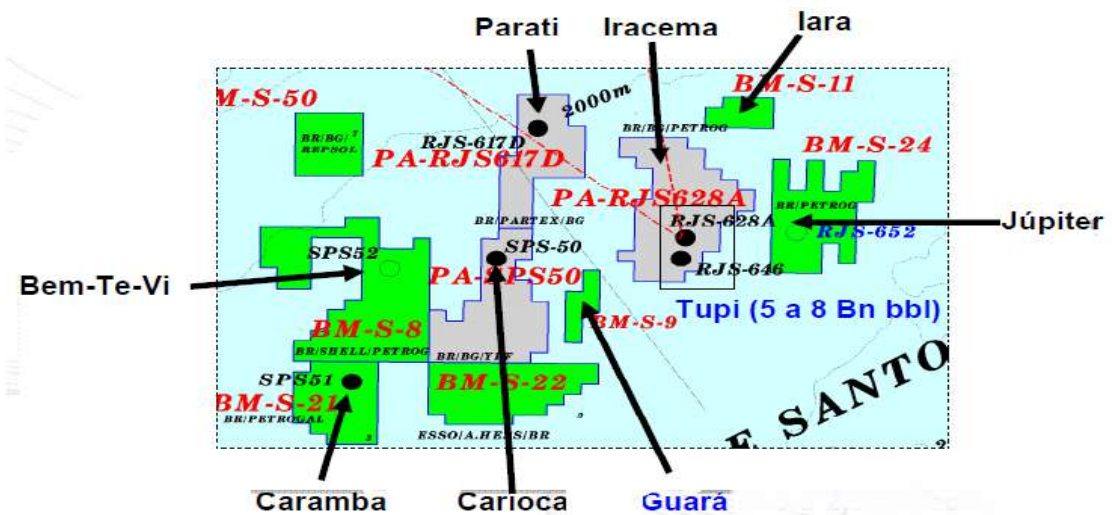


Figura II-IV Blocos exploratórios no pólo da bacia de Santos (HENRIQUES, 2009a).

Parati, indicado na figura II-IV, foi o lugar escolhido para testar múltiplos objetivos das armadilhas estratigráficas na camada pos-sal e adicionalmente alguns interesses que de acordo com ALMEIDA (2010) seriam úteis para iniciar a exploração na camada pré-sal. Nos reservatórios arenosos acima do sal foram encontrados água, porém a decisão foi de ir adiante no poço e após a perfuração de 500 m de basalto, com vários problemas operacionais, a perfuração parou a 7.600 m TVDSS (profundidade vertical total). O gás condensado foi encontrado nos reservatórios do pré-sal, confirmando a presença de petróleo e estimulando assim a perfuração que posteriormente originou a descoberta da área hoje chamada de Tupi.

Além do campo de Tupi, outros dois campos do pré-sal já têm estimativas de volume de óleo recuperável. ALMEIDA (2009) estimou que em Iara, existem de 3 bilhões a 4 bilhões de volumes recuperáveis, e em Guará de 1,1 bilhões a 2 bilhões de barris recuperáveis.

ALMEIDA (2009) afirma que o óleo da bacia de Santos tem um grau API alto (28° - 30°) e uma alta taxa de gás dissolvido (200-300 m³/m³). Como em outros reservatórios carbonáticos, a solução gasosa apresenta CO₂ em sua composição. A quantidade desse contaminante é variável ao longo dos blocos do “cluster”. Tomando como área principal a região de Tupi, por exemplo, a quantidade de CO₂ no gás varia de 8 a 12%.

BELTRÃO et al (2009) relata que a área do “cluster” do pré-sal ocupa 15.000 km², e esta localizada abaixo de uma camada de sal de até 2.000 m de espessura, em uma profundidade total que pode chegar a 7.000 m.



Figura II-V Profundidade dos campos do pré-sal (APOLO11, 2008).

A profundidade do reservatório já implica em custo elevado de perfuração. Além disso, o sal tem uma natureza plástica, ou seja, conforme ele é perfurado, as tensões do sal podem fazer com que o poço feche, prendendo a coluna de perfuração, ou colapse o aço.

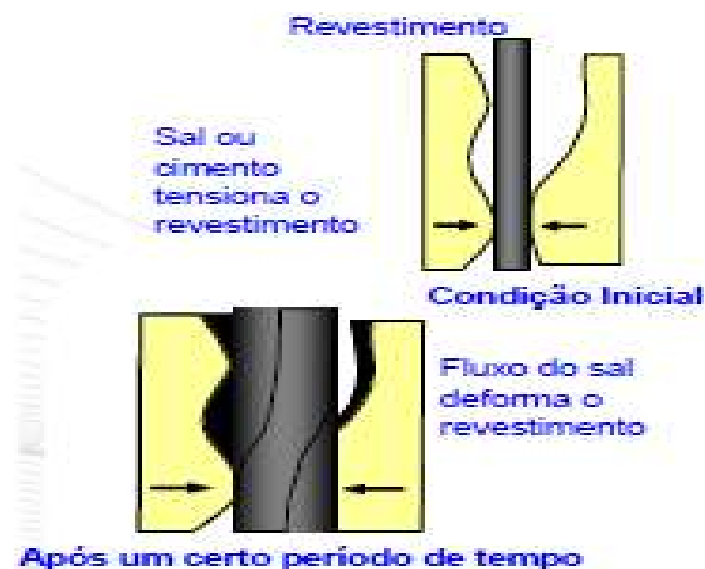


Figura II-VI Tensionamento pelo sal (HENRIQUES, 2009a).

BELTRÃO et al (2009) afirma que a constituição da camada de sal não é uniforme, a rocha é constituída de diferentes tipos de sal, com diferentes taxas de fluência. Halite (NaCl) e anhydrate (CaSO_4) são predominantes, porém camadas de carnallite ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e tachydrate ($\text{CaMgCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) também estão presentes e têm taxas de fluência muito maior do que os anteriores.

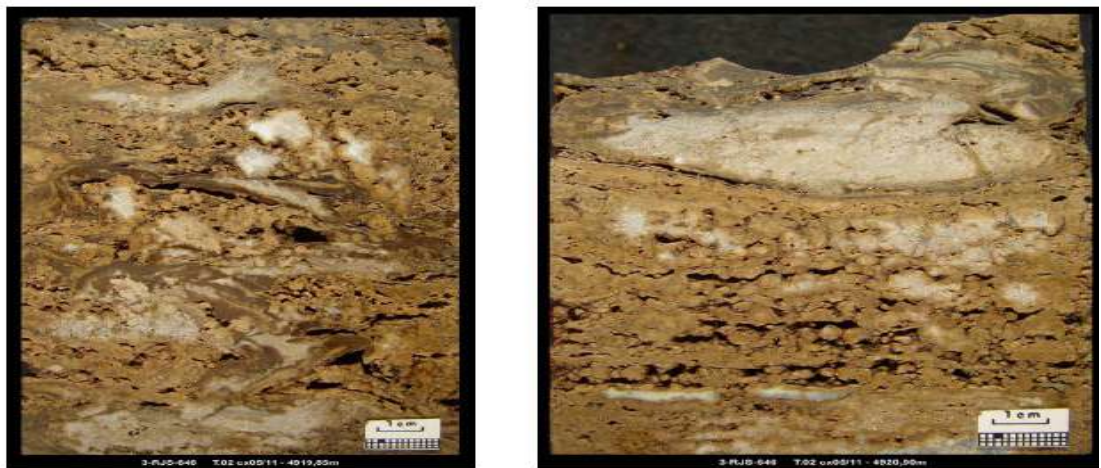


Figura II-VII Microbiolitos no pré-sal (ANP, 2010).



Figura II-VIII Rochas carbonáticas microbianas (CHRISTANTE, 2009).

Felizmente, os dados publicados por ALMEIDA (2009) asseguram que a temperatura da camada do sal, que é um dos parâmetros mais importantes em termos de fluência, não é superior a 65 °C, em Tupi e em áreas vizinhas, o que significa que as taxas de fluência são substancialmente menores do que em outros lugares onde a temperatura é mais elevada.

O tempo de concessão de produção de um poço, também é um fator relevante e pode durar 27 anos, podendo ser prorrogável. Portanto, os materiais utilizados no poço têm de ser suficientemente resistentes para permitir sua completa integridade ao longo da sua vida produtiva.

Outro desafio a ser superado é a quantidade de contaminantes que têm no óleo, diferente dos óleos encontrados na bacia de Campos. O alto teor de CO₂ e H₂S faz com que a pesquisa por materiais resistentes aos processos corrosivos gerados por esses compostos químicos aumente gradativamente, e para que isto ocorra é necessário que se conheça, cada vez mais, os mecanismos destes processos, suas características e principais parâmetros de influência.

A presença destes contaminantes no fluido produzido, especialmente CO₂, em contato com água, faz com que haja a redução do pH do meio e este fator é uma das causas para a ocorrência de corrosão uniforme e localizada em aço carbono. A redução do pH da água, na presença de H₂S, faz com que a situação se torne ainda mais crítica, pois o H₂S não só provoca a ocorrência de corrosão localizada, mas também pode causar a falha do material devido a corrosão sob tensão fraturante por sulfeto (SSC). Além disso nestas condições também pode ocorrer a corrosão sob tensão por cloretos (CSC) causada pelo cloretos presentes na água de formação.

II.2 Corrosão

De acordo GENTIL (2003, p.1) “define-se corrosão, de forma geral, como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente podendo ser aliada ou não a esforços mecânicos.”

Os processos corrosivos são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que, geralmente, se passam na superfície de contato entre o metal e o meio corrosivo.

De acordo com o meio corrosivo e o material, podem ser apresentados diferentes mecanismos para os processos corrosivos (SANTOS, 2008):

a) **Mecanismo eletroquímico**: onde ocorrem reações químicas que envolvem transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito;

b) **Mecanismo químico**: onde ocorrem reações químicas diretas entre o material metálico, ou não-metálico, com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica.

Considerando como oxi-redução todas as reações que cedem ou recebem elétrons, pode-se considerar todos os processos de corrosão como reações de oxidação dos metais, ou seja, o metal age como redutor cedendo elétrons para uma substância.

Os metais, geralmente, são encontrados na natureza sob a forma de compostos, comumente como óxidos e sulfetos metálicos. Os compostos que possuem valor energético inferior ao dos metais são relativamente estáveis, e dessa forma os metais tendem a reagir espontaneamente com estes elementos que são não metálicos presentes no meio, como O_2 , S, H_2S , CO_2 , entre outros, produzindo compostos semelhantes ao encontrados na natureza, dos quais foram extraídos.

O processo corrosivo espontâneo constantemente transforma os materiais metálicos fazendo com que a sua durabilidade e desempenho deixem de satisfazer os fins a que se destinam causando muitas perdas econômicas em diversas atividades e setores.

As perdas econômicas que atingem essas atividades podem ser classificadas em diretas e indiretas (GENTIL, 2003):

- **Perdas diretas**: custos de manutenção de processos de proteção contra

corrosão, substituição de peças ou equipamentos que sofreram corrosão, incluindo mão de obra e energia;

- **Perdas indiretas:** paralisações acidentais, perda de produtos e eficiência, incrustações nas superfícies.

Além das perdas econômicas, outro aspecto a ser considerado é o fator segurança que, como por exemplo, a corrosão localizada pode resultar em fraturas repentinas de partes críticas de inúmeros equipamentos que podem envolver perdas de vidas humanas.

SANTOS (2008, p.2) “constatou que 20% do aço produzido no mundo destina-se à reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas”. E segundo o congresso americano que empreendeu uma pesquisa entre os anos de 1999 e 2001 nos Estados Unidos, algo em torno de US\$ 276 bilhões são gastos anualmente com corrosão, o que correspondia na época a 3,1% do PIB do país. Sabe-se que ao adotar práticas já conhecidas e adequadas a corrosão cerca de 25 a 30% dos custos totais podem ser economizados. Conclui-se que em países industrializados são gastos cerca de 3 % do PIB com a corrosão.

Sendo assim no Brasil, considerando o PIB brasileiro em torno de US\$ 1300 bilhões, pode-se estimar com base nos estudos americanos, que o custo anual total com corrosão são cerca de US\$ 39 bilhões e que o custo direto anual dos meios de combate a corrosão são cerca de US\$ 17,94 bilhões. Adotando práticas para o controle e combate à corrosão seria economizado anualmente cerca de US\$ 13 bilhões.

II.2.1 Principais formas de corrosão

Conforme a classificação de GUIMARÃES (2005), as manifestações de corrosão podem ser classificadas de diversas formas, podendo ser conforme a morfologia, as causas e mecanismos, os fatores mecânicos, o meio corrosivo e a localização do ataque. Porém as manifestações são definidas principalmente pela aparência da superfície corroída. Abaixo estão representados em um esquema as

principais formas de corrosão conhecidas e sua aparência.

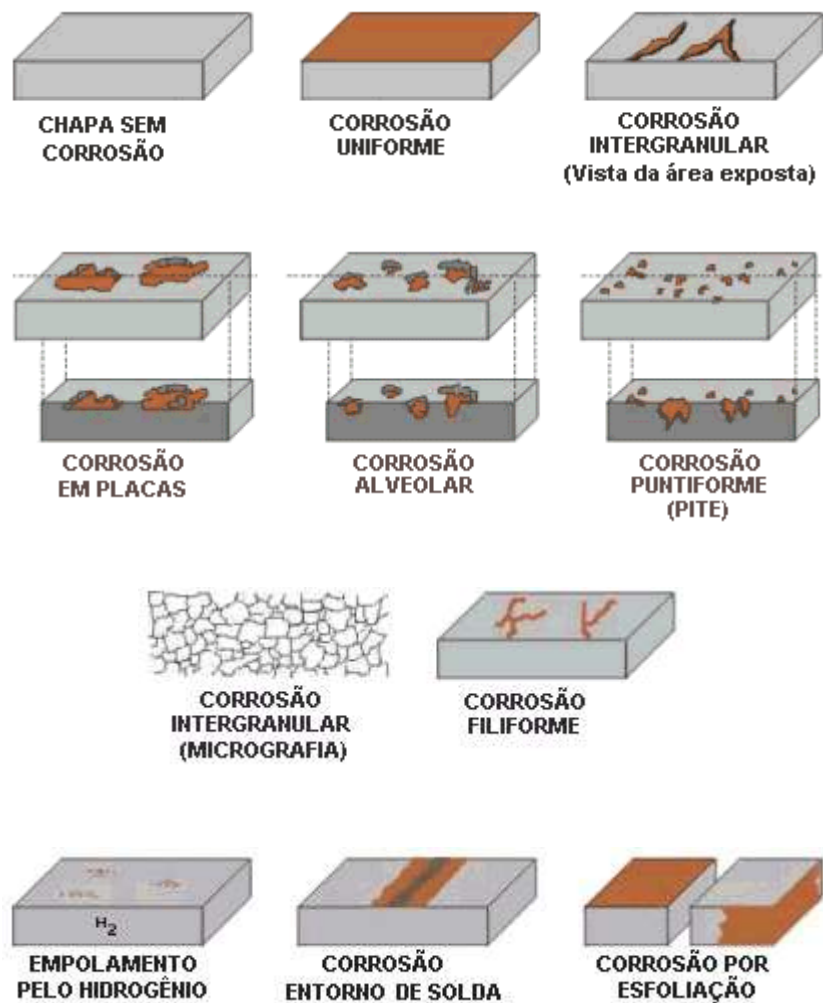


Figura II-IX Esquema das formas de corrosão pela aparência das superfícies mais comuns (GUIMARAES, 2005).

A caracterização da forma de corrosão auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção.

GENTIL (2003) classifica os tipos de corrosão por:

a) **Uniforme:**

A corrosão ocorre em toda a extensão da superfície, ocorrendo a perda uniforme de espessura;



Figura II-X Corrosão uniforme em placa – antes e depois (MAINER, 2010).

b) **Por placas:**

A corrosão localiza-se em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações;



Figura II-XI Corrosão em placas em chapa de aço carbono de costado de tanque (FERREIRA et al, 2002).

c) **Alveolar:**

A corrosão ocorre na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro;

Figura II-XII Corrosão alveolar em tubo de aço carbono (FERREIRA et al,



2002).



Figura II-XIII Corrosão alveolar generalizada em tubo de aço carbono (FERREIRA et al, 2002).

d) **Puntiforme:**

A corrosão ocorre em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro;

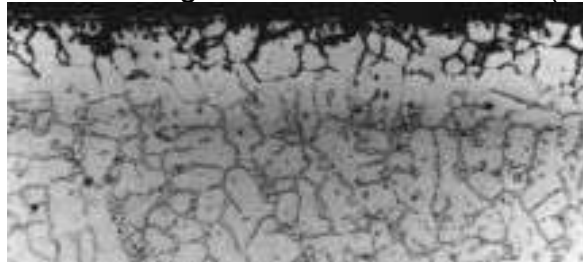


Figura II-XIV Corrosão por pite em tubo de aço inoxidável AISI 304 (FERREIRA et al, 2002).

e) ***Intergranular:***

A corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde as suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, tendo-se então a corrosão sob tensão fraturante;

Figura II-XV Corrosão intergranular ou intercristalina (FERREIRA et al, 2002).



f) ***Intragranular:***

A corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual, perdendo suas propriedades mecânicas, poderá fraturar à menor sollicitação mecânica, tendo-se também a corrosão sob tensão fraturante;



Figura II-XVI Corrosão intragranular ou transcristalina em aço inoxidável submetido à ação de cloreto e temperatura (FERREIRA et al, 2002).

Figura II-XVII Corrosão sob tensão pelo H₂S em aço carbono



(FERREIRA et al, 2002).

g) **Filiforme:**

A corrosão se processa sob a forma de finos filamentos, que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com tintas ou com metais, ocasionando o deslocamento do revestimento;



Figura II-XVIII Corrosão filiforme (MAINER, 2010).

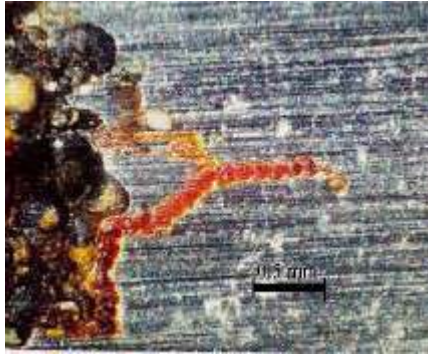


Figura II-XVIX Corrosão filiforme (MAINER, 2010).

h) ***Esfoliação:***

A corrosão se processa em diferentes camadas e o produto de corrosão, formado entre a estrutura de grãos alongados, separa as camadas ocasionando o inchamento do material metálico;

Figura II-XX Liga de alumínio com esfoliação em área de frestas sujeita a



estagnação de solução aquosa de cloreto de sódio (FERREIRA et al, 2002).

i) ***Acelerada por fluxo:***

É definida como o aumento da corrosão devido ao aumento da intensidade da turbulência e da transferência de massa como resultado do fluxo de um fluido sobre a superfície;

j) ***Empolamento pelo hidrogênio:***

O hidrogênio atômico penetra no material metálico e difunde-se rapidamente em regiões com descontinuidades, como vazios e inclusões. Ele se transforma em

hidrogênio molecular, H_2 , e exerce pressão dando origem à formação de bolhas e desta forma origina o nome empolamento.



Figura II-XXI Tubo de aço carbono com empolamento pelo hidrogênio, causado pelo H_2S e água (FERREIRA et al, 2002).



Figura II-XXII Chapa com defeito na dupla laminação devido a presença do empolamento de hidrogênio (FERREIRA et al, 2002).

II.2.2 Corrosão na indústria petrolífera

Na indústria petrolífera o ataque de agentes corrosivos causa prejuízos em toda a cadeia produtiva, desde a extração do petróleo até o refino, passando pelo escoamento dos dutos.

MAINER (2010) apresentou uma análise dos segmentos mais afetados, dentre eles os que mais se destacaram foram: perfuração e produção, acidificação, recuperação secundária, tanques, gasodutos e oleodutos, refino e utilidades: geração de vapor e sistema de refrigeração.

Segundo KERNANI (1996) em um estudo realizado na década de 80, a maioria das falhas relatadas na indústria do petróleo, 33%, eram causadas pela corrosão, incluindo todos os tipos. Ele apresenta a seguinte tabela:

Tipos de Falhas	Frequência (%)
Corrosão (todos os tipos)	33
Fadiga	18
Danos mecânicos/sobrecarga	14
Fraturas frágeis	9
Defeitos de fabricação	9
Defeitos de soldagem	7
Outros	10

Tabela II-I Análise dos tipos de falha relatados na indústria do petróleo (KERNANI, 1996).

Conforme estudos desenvolvidos por SANTOS (2008) e para o caso específico dos poços de petróleo, os equipamentos instalados em seu interior estão submetidos a condições diversas de temperatura e pressão, estando inseridos em um ambiente corrosivo e/ou abrasivo. O fluido produzido constitui-se de uma mistura de compostos de petróleo, água salgada, gás natural, gases com H₂S e CO₂, e sólidos em suspensão, como areia.

Com o aumento destes gases há um aumento na acidez da água e com isso consequentemente há um aumento na taxa de corrosão do ambiente.

Dentre os fatores que intensificam a corrosão por gás ácido, principais casos para a indústria do petróleo, estão (SANTOS, 2008):

- A composição das fases (água, óleo e gás) presentes no sistema;
- A composição química da água produzida;

- A temperatura e a pressão;
- A vazão.

Os maiores desafios sobre corrosão, atualmente, na área de exploração e produção de petróleo, segundo HENRIQUES (2009b) estão classificados da seguinte forma:

Processos corrosivos básicos:

- Corrosão por Cloretos e Oxigênio;
- Corrosão pelo H₂S;
- Corrosão pelo CO₂;
- Corrosão bacteriológica.

Processos Sinérgicos:

- Interação corrosão-fadiga;
- Corrosão-Erosão;
- Corrosão sob tensão;
- Fragilização (empolamento) pelo Hidrogênio.

KERNANI (1996) relatou a frequência dos principais tipos de corrosão na indústria do petróleo. As corrosões relacionadas ao CO₂ obtiveram uma frequência de 28% nos casos estudados, ficando em primeiro lugar na listagem de tipos de corrosão mais prejudiciais. Sendo assim será dedicado um capítulo especialmente para este tema onde será tratada de forma aprofundada.

A frequência dos principais tipos de corrosão na indústria petrolífera são dipostas na tabela abaixo idealizada por KERNANI (1996).

Tipos de Corrosão	Frequência (%)
Relacionadas ao CO ₂	28
Relacionados ao H ₂ S	18
Solda	12
Pitting	12
Corrosão Erosão	9
Galvânica	6
Fendas	3
Choque	3
Corrosão sob tensão	3

Tabela II-II Principais tipos de corrosão relatados na indústria do petróleo (KERNANI, 1996).

CAPÍTULO III – CORROSÃO POR CO₂

III.1 Introdução

KERNANI (1997, p.1) afirma que “a corrosão por CO₂ ou “sweet corrosion” tem sido um problema reconhecido na produção de petróleo e gás mesmo em águas não tão profundas.”

Apesar de tentativas sistemáticas para analisá-las e desenvolver modelos de previsão, KERNANI (1997) conclui que este não é um fenômeno totalmente compreendido e que continua a haver ambiguidade e argumentação sobre as implicações dos parâmetros da engenharia.

Neste tipo de corrosão, GENTIL (2003) alerta que ocorre principalmente as corrosões generalizadas e também as três variantes de corrosões localizadas (“pitting”, ataque tipo mesa e corrosão induzida por fluxo localizado).

Os métodos de prevenção mais convencionais incluem a reposição das tubulações de aço carbono por ligas resistentes à corrosão e o uso de inibidores e revestimentos não metálicos. Porém no caso do pré-sal, também estão sendo realizados estudos para a utilização de novos materiais como a fibra de carbono, por exemplo, pois oferecem maior leveza e resistência à corrosão. No entanto, de acordo com o CENPES, esta substituição ocorrerá dentro de 5 a 10 anos.

O CO₂ quando se dissolve na água forma o ácido carbônico (H₂CO₃), que é considerado um ácido fraco em relação a outros ácidos minerais, porém bastante agressivo ao aço carbono devido a reação eletroquímica promovida entre o ácido e o contato com o metal.

Postulando-se mecanismos para o processo de corrosão envolvendo o ácido carbônico ou o íon bicarbonato, gerado da dissolução do ácido, sabe-se que as taxas de corrosão são maiores do que se comparadas com ácidos mais fortes em mesmo pH.

KUN-LIN (2004) relata que a formação do produto da corrosão sofre a influência da composição do aço, do fluxo e das condições ambientais, tais como pH, temperatura, pressão, composição do eletrólito, existência de inibidores, dentre outros.

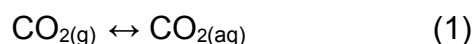
Sabe-se que a camada de produto de corrosão tem papel fundamental no mecanismo, na cinética e no tipo de corrosão por CO₂. Quando existe uma camada protetora, a transferência de massa para a superfície metálica se torna o fator de controle da taxa de corrosão, antes da evolução catódica do hidrogênio. Esta afirmação foi confirmada em estudo realizado por GOMES (2005) onde se chegou a conclusão que as camadas de corrosão protetoras são capazes de diminuir a taxa de corrosão inicial em até 3 vezes, levando a taxa nula de corrosão com o passar do tempo.

Devido a essa grande influência, para o caso do aço carbono, pode-se dividir os ataques de corrosão por CO₂ de duas formas: ataque com a presença de filmes de produto e ataque sem a presença de filmes.

III.2 Mecanismos

Durante a corrosão por CO₂ no aço carbono uma série de processos eletroquímicos, químicos e de transporte acontece simultaneamente.

As maiorias das reações químicas incluem a dissolução do CO₂ (Eq. 1) e a hidratação da forma de ácido carbônico (Eq. 2).



A dissociação em bicarbonato e íon carbonato segue em duas etapas (Eq. 3 e Eq. 4):



Na prática muitas outras espécies estão presentes na química da água. Portanto um grande número de reações químicas adicionais pode ocorrer. Estas reações químicas podem ser muito rápidas ou avançar lentamente, mas de qualquer forma a sua ocorrência pode alterar significativamente a taxa dos processos com eletroquímicos na superfície e conseqüentemente a própria taxa de corrosão.

Este fato é particularmente verdadeiro quando devido às concentrações das espécies locais o limite de solubilidade é ultrapassado fazendo com que ocorra a precipitação dos chamados filmes de superfície de corrosão.

Estes filmes sob certas condições podem se tornar muito protetores reduzindo as taxas de corrosão através da formação de uma barreira de transporte das espécies envolvidas na reação e/ou por um bloqueio das partes do metal tornando-o “indisponível” para a corrosão.

Voltando a (4), prosseguindo com a reação com o aço tem-se:



Quando as concentrações dos íons Fe^{2+} e CO_3^{2-} , em solução aquosa, ultrapassam os limites de solubilidade eles se combinam e formam o precipitado abaixo:



III.3 Principais formas de corrosão por CO_2

A maioria das corrosões causadas por CO_2 são encontradas sob a forma generalizada e nas três variantes localizadas: “pitting”, ataque tipo mesa e corrosão induzida por fluxo localizado.

A corrosão por “pitting” ocorre em baixas velocidades de fluxo e em torno da temperatura do ponto de orvalho do gás de produção nos poços. Na medida em que se aumenta a temperatura e a pressão parcial de CO_2 há um agravamento no processo corrosivo. Em vários trabalhos sobre corrosão, diversos autores atribuem o início do “pitting” e sua propagação a vários fatores, não existindo uma regra geral aplicável a sua previsão.

KERNANI (2003) relata que o ataque tipo mesa é um tipo de corrosão localizada que ocorre em baixas condições de fluxo, onde há a formação da película protetora do filme de carbonato de ferro, mas é instável para suportar o funcionamento do regime. Este tipo de corrosão se mostrou pouco sensível a velocidade da água na tubulação, porém extremamente sensível a sua composição.

(KERNANI, 2003 p.661)

[...] Ikeda et al atribuiu o início deste tipo de corrosão às reações de competição durante a formação dos filmes de carbonato ferroso (FeCO_3) e magnetita (Fe_3O_4), apesar de não serem encontradas, durante análises feitas em campo, a presença de magnetita.[...]

Ainda segundo o autor foi concluído que o mecanismo ocorrido para iniciar a corrosão estava intimamente relacionado a má formação da camada de proteção do filme de FeCO_3 ou a destruição localizada de uma película protetora.

(KERNANI, 2003 p.662)

[...] Videm e co-autores propuseram que há indução do ataque tipo mesa quando se tem um fluxo turbulento em água saturada com FeCO_3 e Dugstad e co-autores, demonstraram que o início do ataque começa na má formação do filme de FeCO_3 [...]

Assim, conclui-se a instabilidade da formação do filme tem se pronunciado como o parâmetro de maior influência para a ocorrência deste tipo de corrosão.

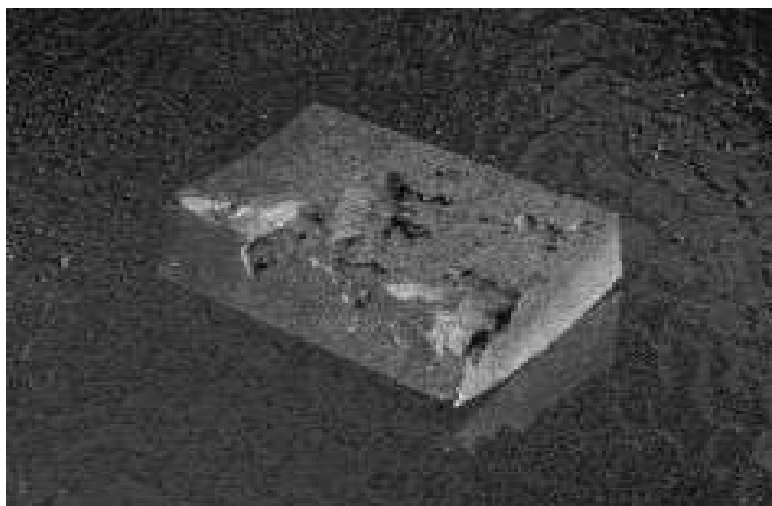


Figura III-I Típico exemplo de um ataque tipo mesa evidenciado na superfície interna da tubulação transportadora de fluido com a presença de CO₂ (KERNANI, 2003).

A corrosão localizada por fluxo induzido começa pela corrosão por “pits” ou pelo ataque tipo mesa onde a intensidade do escoamento estão acima do nível crítico. Este tipo de corrosão é principalmente observado em testes laboratoriais na ausência completa de controle químico dos fluidos.

III. 4 Principais fatores de influência na corrosão por CO₂

A corrosão por CO₂ é influenciada por uma série de parâmetros, podendo ser ambientais, físicos ou de variáveis metalúrgicas. Todos os parâmetros são interdependentes e podem interagir e influenciar de diversas maneiras. A maioria destes parâmetros foram cobertos de forma extensiva por diversos autores e serão apresentados os principais resultados.

Parâmetros ambientais

a) pH do meio:

KERNANI (1997, p.14) afirma que “...o valor do pH é um fator importante na

corrosão do aço carbono e baixas ligas...”. GOMES (2005) relata que o pH da solução influencia tanto as reações eletroquímicas que levam à dissolução do ferro, como a precipitação das camadas protetoras que governam os fenômenos de transporte associados a estas reações.

GENTIL (2003), afirma que sob certas condições os constituintes da solução na fase aquosa tamponam o pH, o que pode levar à precipitação da camada de corrosão e a uma possível diminuição nas taxas de corrosão.

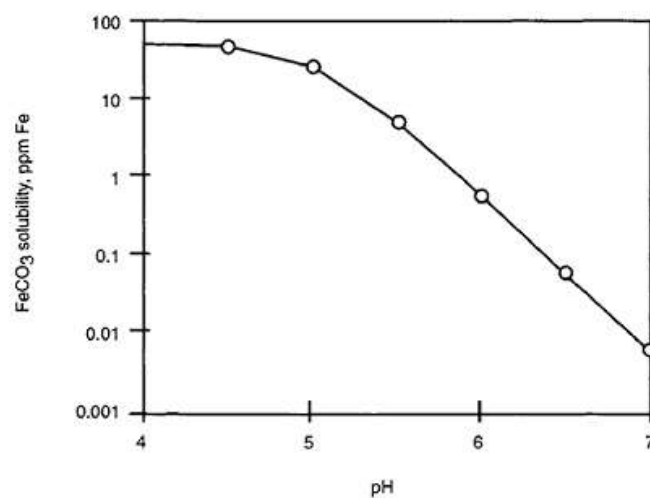


Figura III-II Solubilidade do carbonato de ferro liberado durante o processo de corrosão a 2 bar de pressão parcial de CO₂ e 40 °C (GOMES, 2005).

Conforme a Figura III-II, pelo incremento do pH de 4 para 5, a solubilidade do Fe²⁺ é reduzida 5 vezes. Já para um acréscimo do pH de 5 para 6, a redução da solubilidade do Fe²⁺ é de cerca de 100 vezes.

Uma baixa solubilidade acarretará uma maior supersaturação, a qual acelera o processo de precipitação do filme de FeCO₃ e reduz a taxa de corrosão, ou seja para maiores valores de pH haverá uma maior formação de precipitado.

KUN-LIN (2004) conclui que para menores valores de pH a formação da camada protetora é porosa e leva a uma proteção não tão eficaz. Com o acréscimo do pH, nota-se que as camadas que surgem são mais densas e protetoras.

b) Pressão parcial do CO₂:

De acordo com GOMES (2005), os resultados da corrosão por CO₂ provem de uma reação entre a superfície do aço com o ácido carbônico proveniente de uma solução aquosa de CO₂, ou seja, não se trata de uma reação direta do aço e o gás carbônico.

Resultados de pesquisa indicaram que o aumento da pressão parcial de CO₂ aumentam a taxa de corrosão, pois causam redução do pH e aumentam a taxa de reação de redução do ácido carbônico.

c) Temperatura de operação:

Segundo KERNANI (2003), a temperatura de operação afeta fortemente a característica, natureza, e morfologia da superfície da película, que por sua vez influencia no processo de corrosão por CO₂. As taxas de corrosão tendem a aumentar com o aumento da temperatura, uma vez que as reações são aceleradas. Porém, existem algumas exceções, como em condições onde se tem bicarbonatos em meio aquoso o aumento da temperatura favorecerá a formação de incrustações podendo causar redução nos processos de corrosão.

GENTIL (2003) afirma que alguns estudos mostram que em baixas temperaturas (menores que 70 °C), a taxa de corrosão aumenta progressivamente até temperaturas intermediárias, entre 70 e 90 °C. O aumento na taxa de corrosão em baixas temperaturas é devido a um aumento na taxa de transferência de massa como um resultado do efeito de fluxo e da baixa taxa de formação de FeCO₃. Conseqüentemente, depois da formação de uma camada protetora, o processo de difusão se torna o processo limitante na corrosão.

Relacionando ainda a temperatura, GOMES (2005) afirma que abaixo de 40°C, os filmes apresentam estrutura com poros abertos e são formados principalmente de carbeto de ferro, Fe₃C, com pouco FeCO₃ e elementos de liga

contidos no aço. O carbeto de ferro é a primeira parte do aço original, no estado não oxidado, que se acumula na superfície como produto de corrosão do ferro. A taxa de corrosão tende a diminuir nos primeiros dias de exposição, porém aumenta novamente para tempos mais prolongados, devido ao aumento da reação catódica induzido pela presença de carbeto de ferro.

A 49°C, os filmes de corrosão formados não são efetivos na redução da taxa de corrosão, mesmo em valores de pH acima de 6,0.

Em 60 °C, o filme apresenta poros contendo principalmente Fe_3C na parte interna e mais FeCO_3 acumulado na parte externa.

Em temperaturas acima de 80 °C, a solubilidade do FeCO_3 na solução é diminuída e a alta supersaturação leva a precipitação deste composto, formando um filme aderente e compacto.

Para temperaturas acima de 100 °C, a fração de carbonato de ferro no filme de corrosão é reduzida, enquanto que há o aumento do crescimento da magnetita (Fe_3O_4). Acima de 150 °C, a siderita se decompõe e com a hidrólise na superfície forma Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , diminuindo a taxa de corrosão em aproximadamente 1 mm/ano. Em altíssimas temperaturas (maiores que 250 °C), a magnetita (Fe_3O_4) é o filme mais estável.

d) **Fluxo:**

Sobre o fluxo, GOMES (2005) afirma que o efeito mais relevante do fluxo ocorre em temperaturas baixas, onde existe uma dificuldade na formação de FeCO_3 e a possibilidade de se chegar a uma alta supersaturação de Fe^{+2} .

e) **Efeito associado à presença do H_2S :**

GENTIL (2003) alerta que ignorando os problemas de corrosão associados à

presença de enxofre, baixos níveis de H₂S podem afetar a corrosão por CO₂ agindo como promotor da dissolução anódica através da adsorção de sulfeto e afetando o pH. Porém pode também diminuir a corrosão pela formação de um filme protetor, para razões de H₂S/CO₂ superiores a 1/5000.

E afirma que as instalações de petróleo e gás podem sofrer menores taxas de corrosão na presença de enxofre se comparadas com sistemas completamente isentos deste composto. Isto é atribuído ao fato de que o ácido criado pela dissolução do H₂S é cerca de três vezes mais fraco do que o ácido carbônico, porém o H₂S é três vezes mais solúvel do que o CO₂. BELTRÃO et al (2009) afirma que a tendência que o gás H₂S tem de diminuir o pH da solução é aproximadamente a mesma que o gás CO₂. Com este resultado, nota-se que o efeito destes dois gases em baixos valores de pH, e potencialmente em taxas de corrosão crescentes, são fundamentalmente os mesmos.

Videm e Mishra (BELTRÃO et al, 2009) apresentaram dois resultados opostos em relação ao H₂S. Enquanto o primeiro diz que quantidades muito pequenas de H₂S em águas que contenham CO₂ aumentam a taxa de corrosão, o outro argumenta que pequenas quantidades de H₂S inibem o efeito da corrosão de CO₂ em aços. Este fato é atribuído à formação de um filme de sulfeto de ferro que aparentemente é mais protetor que o FeCO₃.

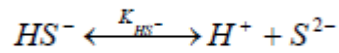
GENTIL (2003) esclareceu que apesar da maioria das literaturas indica que a taxa de corrosão por CO₂ é reduzida na presença de H₂S em temperatura ambiente o H₂S pode formar uma camada não protetora e catalisar a dissolução anódica do aço sem proteção, ou seja, os aços podem sofrer algum tipo de corrosão localizada na presença de H₂S.

Na presença de H₂S, as reações químicas que ocorrem na maior parte da solução são as seguintes:

Dissociação do H₂S dissolvido:



Dissociação do íon HS⁻:



(8)

O H₂S dissolvido, ao contrário do CO₂ dissolvido, não precisa se submeter a etapa de hidratação lenta para se tornar um ácido. Geralmente, há três regimes de sistema CO₂/H₂S e eles podem ser classificados com base na concentração de H₂S. De acordo com BELTRÃO et al (2009) agrupados por:

- Sistema dominado por H₂S (“sour regime”);
- Sistema misto CO₂/H₂S;
- Sistema dominado por CO₂ (“sweet regime”).

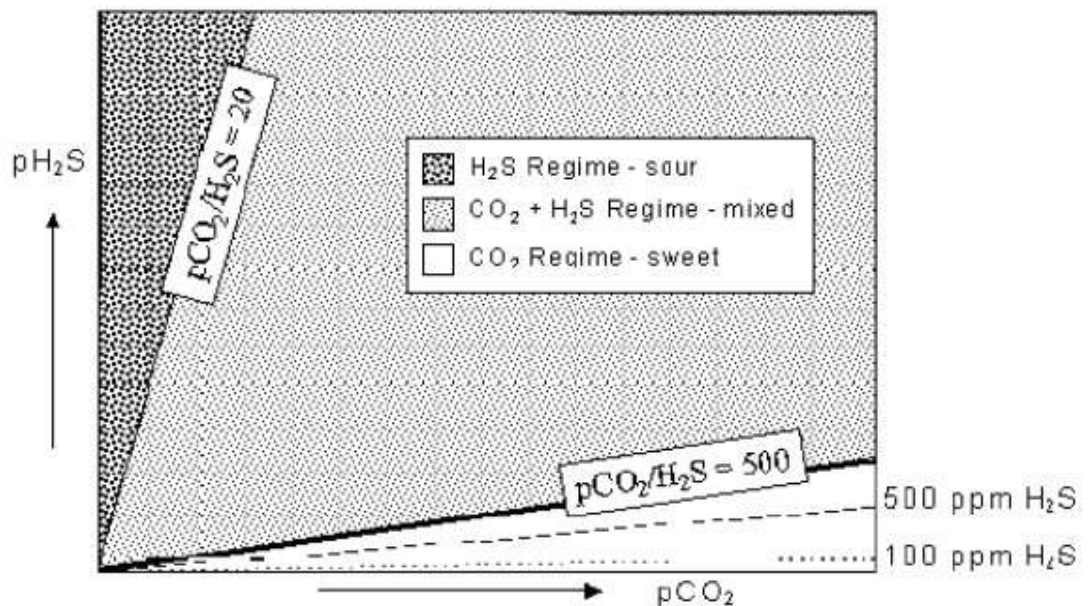


Figura III-III Regime de corrosão CO₂/H₂S definido por Potts et al (KUN-LIN, 2004).

Na Figura III-III tem-se a divisão dos tipos de condições que podem ser encontrados em cada um desses tipos de regime.

Retomando a BELTRÃO et al (2009) percebemos que no regime dominado por H₂S, “sour regime”, o H₂S dissolvido é um ácido fraco como o ácido carbônico. Como resultado disto, não só o H₂S diminui o pH da solução como também aumenta a taxa de corrosão de forma semelhante a do gás carbônico, fornecendo uma reação catódica extra (Eq.9):



Esta redução direta somente é viável se a concentração de H₂S for suficientemente alta, o que é sua característica, uma vez que é um regime dominado por H₂S. Porém este fato também pode ocorrer no regime misto de CO₂/H₂S.

Um item particularmente interessante deste regime é a presença de enxofre elementar que é frequentemente associado a altas concentrações de H₂S. Porém, pouco se sabe sobre as complexas interações na sua presença.

Ainda afirma que no regime dominado por CO₂, a maioria da literatura aberta relata que a presença de traços de H₂S não reduzem a taxa de corrosão em temperatura ambiente. Por outro lado, a presença de H₂S pode levar a formação de filmes de sulfeto de ferro que podem ser protetores ou resultar em um ataque de corrosão.

Compreender os mecanismos de formação das várias formas de filme de sulfeto de ferro é um dos principais desafios na modelagem da corrosão por CO₂/H₂S.

f) Efeito do Ácido acético:

KERNANI (2003) afirma que os ácidos orgânicos presentes em fluidos de produção tem sido considerados como uma influência complementar à corrosão por

CO₂. Este fato tem sido demonstrada por ocorrências sistemáticas nos campos onde a corrosão por CO₂ foi observada. A adição de ácido acético (HAc) em testes laboratoriais reduzem o protencionismo dos filmes e aumenta a sensibilidade ao ataque tipo mesa quando a concentração de HAc dissociado na solução foi aumentada de 0,005 mmol para 0,2 mmol. Porém, os resultados são muito poucos para dar um limite mais preciso em relação a valores seguros para operação.

Parâmetros Físicos

Definidos por KERNANI (2003) são classificados abaixo como:

a) Efeito do óleo cru:

As maiorias das pesquisas realizadas tratam de testes em aço carbono na presença de salmoura, mas na ausência de petróleo. O comportamento da corrosão do conjunto óleo bruto/salmoura ainda não é suficiente para que se chegue a uma conclusão genuína.

Embora não tenha havido qualquer investigação sobre o efeito do tipo de petróleo bruto em relação à proteção da camada filme de FeCO₃, foi determinado que os óleos brutos podem modificar a morfologia e a composição da corrosão para diferentes graus de óleos.

Os hidrocarbonetos desestabilizam a formação do filme passivo de FeCO₃, acelerando a corrosão localizada, porém também há relatos de casos onde o óleo bruto liberou inibidores naturais de corrosão e houve uma redução da taxa de corrosão.

b) Efeito da presença de cera:

A presença de cera em oleodutos pode influenciar a corrosão por CO₂ de duas maneiras: agravando o dano ou retardando o processo. Este fato está diretamente relacionado à natureza da camada de cera, à dinâmica do fluxo no período, temperatura e outros parâmetros físicos.

c) Água:

A corrosão por CO₂ ocorre quando há água presente no sistema e esta entra em contato com a superfície do aço. A intensidade das emissões de CO₂ aumenta o ataque corrosivo com o aumento do tempo da exposição. Portanto, o teor de água (água de corte) e a noção de molhabilidade são variáveis importantes a serem estudadas.

d) Características do filme de corrosão:

As características dos produtos de corrosão podem afetar significativamente a corrosão por CO₂. A formação da película na superfície pode fornecer proteção posterior ou reforçar a corrosão dependendo de sua morfologia, natureza, crescimento e composição.

Parâmetros Metalúrgicos

Segundo KERNANI (2003), a composição química, o tratamento térmico e as características microestruturais desempenham um papel importante na corrosão em aço carbono em ambientes com CO₂.

A adição de elementos químicos como Nb, V, Ti, Mo, Cu e Cr tem sido usado em pesquisas e contribuído para a criação de aços de baixa liga que podem reduzir os danos causados pela corrosão.

Porém, em paralelo a estes estudos, estão sendo avaliados diversos tipos de materiais para a área do pré-sal, tais como o uso do aço inoxidáveis, aços duplex e polímeros, que estão sendo introduzidos e adaptados para esta nova realidade no processamento de óleos com um maior teor de contaminantes.

III.5 Formação e características dos filmes de corrosão por CO₂ em aço carbono

GOMES (2005) afirma que, a corrosão por CO₂ em aços carbono e de baixa liga é fortemente dependente da formação de filmes na superfície durante os processos de corrosão. De acordo com KUN-LIN (2004), a proteção, a taxa de formação/precipitação e a estabilidade do filme controlam a taxa de corrosão e a sua natureza (corrosão generalizada ou localizada especialmente tipo mesa). A cinética de precipitação do filme de FeCO₃ é afetada pelas concentrações do ferro e de carbonato. Sua subsequente formação e crescimento são extremamente sensíveis à temperatura.

Porém GOMES (2005) resalta que uma mesma camada de corrosão contendo os mesmos componentes sólidos pode ser tanto protetora ou corrosiva. Em geral, as características de proteção do filme de corrosão dependem tanto das características do aço carbono (microestrutura, tratamento térmico, elementos de liga) quanto das variáveis ambientais (pH da solução, temperatura, composição da solução, fluxo, etc.).

KERNANI (2003), afirma que baseado em extensivas observações feitas por muitos pesquisadores, os filmes de corrosão formados entre 5 e 150 °C em água com CO₂ podem ser divididos genericamente em quatro classes principais:

- Filmes transparentes;
- Filmes de carbeto de ferro (Fe₃C);

- Filmes de carbonato de ferro (FeCO_3);
- Filmes de carbonato de ferro com carbeto de ferro ($\text{FeCO}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$).

a) Filmes transparentes:

De acordo com a afirmação de KERNANI (2003), estes filmes possuem menos que $1 \mu\text{m}$ de espessura e somente são observados à temperatura ambiente, porém a sua formação é mais rápida em temperaturas inferiores. Esta classe de filme não é termodinamicamente o produto sólido mais estável e pode ser formada em águas com CO_2 com uma concentração de ferro muito baixa. E GOMES (2005), afirma que o aumento da concentração de ferro deixa o filme mais protetor, fornecendo uma taxa de corrosão mais lenta em cerca de 1 ordem de magnitude – e possivelmente mais após longo período de exposição. Os aços carbono protegidos por este filme transparente podem estar susceptíveis a trincas e pites por cloreto de forma similar aos aços inoxidáveis passivados. Este filme não contém carbonato, porém possui uma razão de íons de ferro e oxigênio de 1: 2.

b) Carbeto de ferro – Cementita (Fe_3C):

A dissolução anódica do aço carbono leva à formação de íons de ferro dissolvidos. Este processo deixa para trás um filme de Fe_3C não corroído (cementita) que se acumula na superfície (Figura III-IV). Este filme pode ser frágil, poroso e susceptível às condições de fluxo, ou pode ser uma rede resistente. Fluxos elevados em meios aquosos com CO_2 não tamponados levam à formação de um filme de corrosão constituído principalmente por Fe_3C e mais constituintes de alguns elementos de liga provenientes do substrato. A redução do fluxo pode aumentar a quantidade de Fe_3C , mas isto também leva à presença de FeCO_3 no filme.

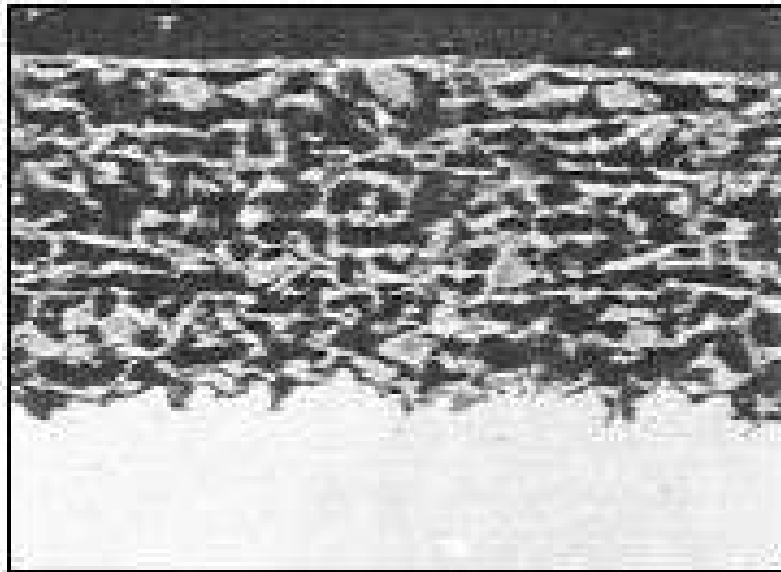


Figura III-IV Camada pura de carbeto de ferro formado a 60°C e supersaturação de 1 a 3 vezes (KERNANI, 2003).

GOMES (2005) afirma que o filme de Fe_3C afeta o processo de corrosão e aumenta a taxa de corrosão em 3 a 10 vezes pela quantidade de vazios existentes na camada.

E segundo KUN-LIN (2004), sua atuação ocorre da seguinte forma:

- **Par galvânico:** o Fe_3C tem um sobrepotencial menor para as reações catódicas do que o ferro, o contato galvânico entre os dois pode acelerar a dissolução do ferro pela aceleração da reação catódica na presença de $\ll 1$ ppm de Fe^{2+} na água;
- **Acidificação local:** as reações catódicas podem acontecer preferencialmente nos pontos de Fe_3C , separando fisicamente as reações de corrosão anódica e catódica. Isto leva a mudanças na composição da fase aquosa das regiões catódicas tornando-as mais alcalinas e as regiões anódicas mais ácidas. Isto

pode causar acidificação interna localizada e promover corrosão na superfície do metal;

- **Enriquecimento de Fe⁺²:** os íons de ferro dissolvidos levam a um grande enriquecimento de Fe⁺² na superfície do metal. Isto aumenta a supersaturação local dos íons de ferro e facilita a formação de FeCO₃;
- **Ancoramento do filme:** em certas condições o filme de corrosão é formado pela combinação de Fe₃C e FeCO₃. Nestes filmes, o Fe₃C age como uma estrutura, ancorando o FeCO₃ que precipita na superfície do filme. Com isto há uma melhora na resistência mecânica em altas taxas de escoamento. Nestas situações, a corrosão localizada é diminuída.

c) Carbonato de Ferro – Siderita (FeCO₃):

KERNANI (2003) afirma que, o FeCO₃, ou siderita, é o mais importante filme que pode crescer no aço carbono em meios sem H₂S. A formação do filme é fortemente dependente da termodinâmica e da cinética de precipitação do FeCO₃. GOMES (2005) aponta que a supersaturação é o principal fator para o crescimento deste filme e para a determinação de sua morfologia. Uma alta supersaturação de FeCO₃ é necessária para formar um filme protetor, particularmente em baixas temperaturas. A princípio, o processo de precipitação possui duas etapas: a nucleação e o crescimento. A morfologia do filme dependerá da etapa que for determinante. Uma vez formado o filme, ele irá permanecer protetor mesmo em supersaturações menores. A formação do filme protetor é acelerada por medidas que restringem o transporte dos produtos de reação da superfície.

O FeCO₃ reduz a taxa de corrosão pela redução e selamento da porosidade do filme, dessa forma há a restrição dos fluxos de difusão das espécies envolvidas nas reações eletroquímicas. O aumento da temperatura pode melhorar a proteção

da camada de FeCO_3 , assim como a sua adesão e dureza – quanto maior a temperatura, maior é a proteção. A máxima taxa de corrosão observada para o aço carbono em ambientes sem enxofre foi entre 60 e 70 °C. A partir daí ela começa a diminuir devido ao crescimento de filmes de FeCO_3 protetores. A menor temperatura necessária para se obter os filmes de FeCO_3 , reduzindo a taxa de corrosão significativamente, é 50 °C. A proteção também pode ser aumentada pelo aumento do pH.

E GOMES (2005) afirma que os filmes protetores formados em altas temperaturas e pressões fornecem melhor proteção do que os formados em condições contrárias. O nível de proteção aumenta com o tempo de exposição o qual depende do processo.

d) Carbonato de Ferro (FeCO_3) + Carbeto de Ferro (Fe_3C):

KUN-LIN (2004) destaca que este tipo de filme é o mais encontrado em superfícies de aços carbono e de baixa liga em meios com CO_2 . GOMES (2005) esclarece que durante a corrosão por CO_2 em aço carbono, a fase Fe_3C é catódica (resistente à corrosão), podendo ser entrelaçada com o filme de FeCO_3 . E conclui que a estrutura do filme depende de onde e quando a precipitação de FeCO_3 ocorre. De um lado, se isto ocorre diretamente e o carbonato integra-se com a fase carbeto, então é formado um filme estável e protetor, que suporta altos fluxos (Figura III-V). Por outro lado, a formação inicial de uma camada de cementita na superfície seguida de um selamento parcial do FeCO_3 perto do limite externo da cementita, pode acarretar um filme não protetor (Figura III-VI). KUN-LIN (2004) acrescenta a informação afirmando que se a fase cementita efetivamente selar a camada de siderita formada em contato com a superfície metálica, um selamento incompleto ou uma redissolução parcial de FeCO_3 não é prejudicial e o filme de corrosão permanece protetor.



Figura III-V Camada pura de cementita selada pela siderita, formando um filme protetor (GOMES, 2005).

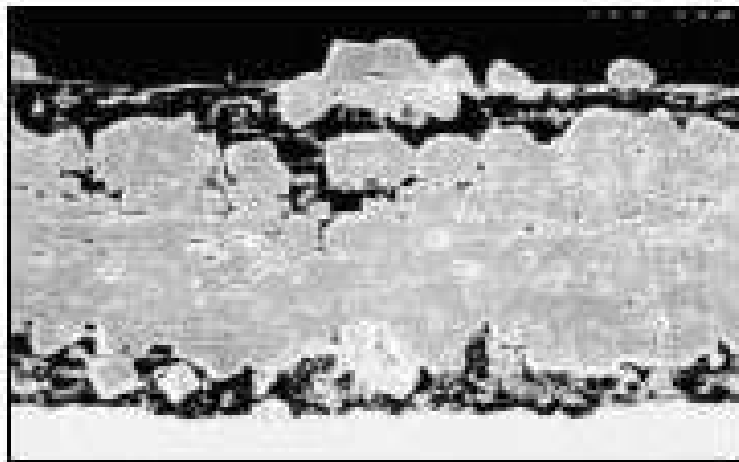


Figura III-VI Camada de carbeto de ferro formada sobre a superfície seguida de um selamento parcial pela siderita, levando a um filme não protetor (GOMES, 2005).

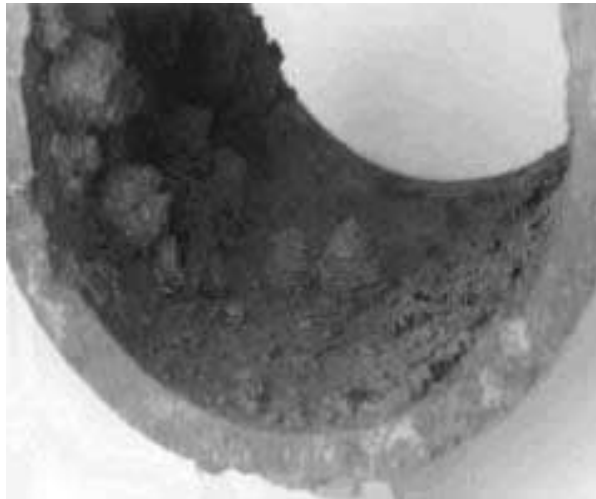


Figura III-VII Uma rede de cementita formado em tubos recuperados em campo (GOMES, 2005).

GOMES (2005) demonstra que Crolet et al categorizou as morfologias de formação de filme de corrosão como influenciadoras da sua ação protetora, como demonstrado na Figura III-VIII. O diagrama, desta figura, é baseado na análise da dissolução/precipitação e no deslocamento do pH e é suportado pelas observações das morfologias reais de camadas de corrosão protetoras e não protetoras.

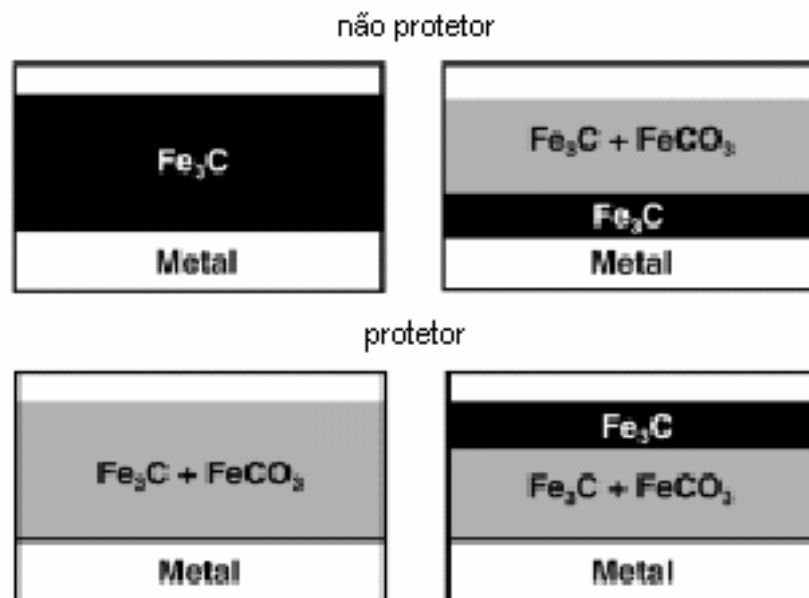


Figura III-VIII Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetoras e não protetoras (GOMES, 2005).

Segundo KERNANI (1997), a estrutura do filme misto é um importante fator para a formação e quebra dos filmes protetores de carbonato. Ela é influenciada pela quantidade de carbono e o tamanho e distribuição dos carbeto, que é dependente da microestrutura do aço. Os aços ferríticos/perlíticos têm uma estrutura de carbeto, a qual fornece um bom suporte para a construção de filmes protetores de carbonatos.

Relata ainda que experimentos com aço carbono padrão, após diferentes tratamentos térmicos, mostraram que tanto a taxa de corrosão quanto a habilidade de formação de filmes protetores decrescem com o aumento da temperatura aplicada, indicando que a estrutura do carbeto do aço é importante na formação de filmes protetores.

Na tabela III-I, a seguir, há um resumo das principais características dos filmes de corrosão:

Classe do filme de corrosão	Faixa da temperatura de formação	Características/ Natureza	Forma de crescimento e composição
Transparente	<i>Se forma em temperaturas ambientes ou mais baixas</i>	<i>< 1 µm de espessura, transparente – uma vez formado é muito protetor</i>	<i>Formação rápida com a temperatura, constituído principalmente por Fe e O</i>
Carbeto de ferro	<i>Sem faixa</i>	<i>< 100 µm de espessura, metálico, condutor e não aderente</i>	<i>Esponjosa e frágil, constituída por Fe e C</i>
Carbonato de ferro	<i>Condições mínimas de formação em laboratório de 50°C a 70°C</i>	<i>Aderente, protetora e não condutora</i>	<i>Morfologia cúbica, constituída por Fe, C e O</i>
Carbeto de ferro + Carbonato de ferro	<i>Máximo de 150°C (Maiores temperaturas não foram estudadas)</i>	<i>Tudo dependerá da quantidade de FeCO₃ e de Fe₃C</i>	<i>Constituída por carbeto de ferro e carbonato de ferro</i>

Tabela III-I Resumo dos principais filmes formados e suas características adaptada (GOMES, 2005).

III.6 Principais modelos de corrosão por CO₂

Vários modelos importantes que tiveram uma contribuição significativa para o desenvolvimento da modelagem da corrosão por CO₂ serão analisados nesta seção.

III.6.1 Modelo de Waard e Millians

O modelo proposto por de Waard e Millians, de acordo com KUN-LIN (2004), é o mais amplamente aceito modelo de corrosão de CO₂ na indústria de petróleo e gás nas duas últimas décadas. Inicialmente o modelo mecanicista foi baseado na premissa de redução direta de H₂CO₃, publicado em 1975, que apenas incluía o efeito da pressão parcial de CO₂ e temperatura, conforme mostrado abaixo:

$$\log V_{cor} = 7.96 - \frac{2320}{T + 273} - 5.55 \times 10^{-3} T + 0.67 \log p_{CO_2}$$

Onde, V_{cor} = taxa de corrosão (mm/ano)

T = Temperatura (°C)

P_{CO_2} = pressão parcial do CO₂ (bar)

Na equação acima, a equação em função da temperatura foi determinada considerando uma dependência com a equação de Arrhenius para uma taxa de transferência de processo controlada. Por outro lado, a função da pressão parcial de CO₂ foi obtida assumindo que todos os íons de H⁺ em solução se originaram da dissociação do ácido carbônico, que é válido apenas para uma solução saturada de CO₂, na ausência de salmoura. Além disso, o modelo assumi que a dissolução anódica do ferro é fortemente influenciada pela concentração de OH⁻ (válido apenas em solução de ácido forte pH<4).

Ao longo dos anos, foram implementados diversos fatores de correção para a equação original levando-se em conta valores de pH mais elevados, filmes de produto de corrosão, pressão total, corrosão no topo de linha, inibidores, glicol, velocidade, etc. No entanto, a adição de fatores de correção violou as hipóteses em que a equação original foi formulada e assim o modelo deixou de ser mecanicista e se tornou semi-empírico.

KUN-LIN (2004) afirma que este modelo semi-empírico foi calibrado com sucesso, se tornando confiável e podendo assim ser utilizado nos banco de dados experimentais. No entanto deve-se ter cuidado quando se extrapola fora do intervalo experimental, pois pode levar à dados pouco confiáveis e fisicamente irreais.

As previsões feitas por esse modelo são consideradas o pior cenário, especialmente sob condições de formação de filme, ou seja, alta temperatura ou pH alto.

III.6.2 Modelo de Gray et al

KUN-LIN (2004, p. 223) afirma que "...o mais completo modelo mecanicista eletroquímico foi proposto por Gray et al...". As constantes do modelo tem um significado físico e são facilmente determinadas na literatura ou em laboratórios a partir da realização de experimentos. O tratamento das reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do metal são legítimas, uma vez que foram adotadas a partir da literatura e sua aplicação no modelo global foi um enorme passo no domínio das emissões de CO₂.

A única desvantagem deste modelo foi a sua tentativa de cobrir uma gama muito ampla de parâmetros (faixa de pH 2-11, T= 25-125 °C), com apenas um conjunto de mecanismos. Infelizmente esta abordagem teórica não foi bem estabelecida e apreciada pela maioria dos pesquisadores da época, que se mostraram relutantes em aceitá-la e/ou renunciar ao padrão informal de abordagem previstos pelos modelos semi-empíricos e empíricos.

III.6.3 Modelo de Netic et al

KUN-LIN (2004) afirma que inspirado pela abordagem de Gray et al, o modelo de Netic et al também apresentou um modelo eletroquímico de corrosão por CO₂. No entanto, a gama de parâmetros abrangidos foi reduzido tornando o modelo mais realista para as condições de corrosão por CO₂ (faixa de pH 3-6, T= 20-80 °C).

Aparenta que as constantes físicas que aparecem no modelo foram determinados a partir da literatura, e as que não estavam relatadas foram obtidas a partir de inúmeros experimentos com células de vidro cilíndricas rotativas.

As previsões feitas com o modelo foram um sucesso. Este modelo mecanicista provou sua capacidade de extrapolar com sucesso fora da faixa experimental. Em ambos os modelos mecanicistas eletroquímicos mencionados, a taxa de corrosão pode ser obtida através da determinação da taxa de reações eletroquímicas subjacentes, tais como: oxidação do Fe, redução do H⁺, redução do H₂CO₃, redução da H₂O.

Porém, embora este tipo de modelo mecanicista eletroquímico abrangente descreva os processos eletroquímicos que ocorrem na superfície do metal, não são aplicáveis à corrosão na presença de películas protetoras. Isto porque a parte eletroquímica dos processos não foram acoplados corretamente com os processos de transporte e os processos químicos na camada limite.

Portanto, um engate de um modelo mais sofisticado de transporte com um modelo eletroquímico foi posteriormente proposto por Netic et al (GOMES, 2005), resolvendo o problema do transporte de todas as espécies do sistema com fluxos devido a reações eletroquímicas. A solução do processo de transporte determinou a concentração destas espécies na região perto da parede o que permitiu uma previsão mais exata para a determinação da morfologia do filme e seu efeito sobre a corrosão do aço carbono.

Técnicas numéricas foram utilizadas a fim de obter a solução das equações complicadas levando a previsões mais precisas. Com o avanço das técnicas, foi possível criar programas de computadores que calculam com uma certa precisão a

taxa de corrosão de acordo com determinados regimes e condições, os modelos mais importantes são descritos no capítulo a seguir.

CAPÍTULO IV – PROGRAMAS COMPUTACIONAIS PARA CÁLCULO DE TAXA DE CORROSÃO

IV.1 O uso e seus benefícios

Ao longo dos anos muitos esforços tem sido dispendidos em estudo de fatores que definem o desempenho dos materiais em ambientes de produção, com o intuito de definir os limites seguros de operação.

Os programas computacionais ajudam o engenheiro a tomar as melhores decisões para projetos em diversas áreas. Eles são desenvolvidos baseados em modelos criados por estudiosos, descritos no item III.6 deste projeto, para prever a ordem de grandeza da taxa de corrosão por CO₂.

Os modelos de corrosão podem ser classificados como mecanicistas ou empíricos. Segundo o IFE (Institute for Energy Technology), um modelo mecanicista leva em consideração toda a química eletroquímica e processos de transporte, enquanto modelos empíricos se baseiam em sua totalidade de correlações empíricas mais simples. Porém, ambos utilizam dados laboratoriais e de campo

para suas calibrações.

Os resultados das taxas de corrosão calculados em ambos os modelos não dependem significativamente de sua origem (mecanicista ou empírico). As principais diferenças entre eles se baseiam no comportamento da camada de filme formada. Os modelos possuem abordagens diferentes para os mesmos mecanismos e parâmetros considerados. Todos os modelos tem limitações de uso em relação às condições ambientais e sistemas a serem aplicados, porém tanto os modelos empíricos quanto os mecanicistas podem ser usados com confiança dentro do intervalo de dados que foram desenvolvidos.

IV.2 Os principais modelos de previsão de corrosão

Os principais modelos de previsão existentes estão listados abaixo.

- NORSOK (Statoil, Saga,Hydro)
- de Waard (Shell)
- Cassandra (BP)
- HYDROCOR (Shell)
- CORPLUS (Total)
- CORMED (Elf)
- LIPUCOR (Total)
- KSC (IFE)
- MULTICORP (Ohio University)
- ECE (Intetech)
- PREDICT (InterCorr)
- Corpos (CorrOcean)
- SweetCor (Shell)
- Tulsa (University of Tulsa)
- OLI (OLI Systems)
- USL (University of Louisiana at Lafayette)

O IFE, em 2009, realizou uma grande pesquisa sobre os programas computacionais existentes no mercado para cálculo de taxas de corrosão por CO₂. Eles foram testados em relação a sua performance e as taxas geradas foram comparados a valores reais de taxas de corrosão para identificar o grau de confiabilidade de cada um deles. A partir dessa análise foi feita uma síntese dos pontos fortes e fracos apresentados pela pesquisa.

O **NORSOK** é um modelo empírico desenvolvido pelas empresas norueguesas Statoil, Norsk Hydro e a Saga Petróleo. O modelo é equipado com uma grande quantidade de dados experimentais e tende a ser mais rígido quanto aos efeitos de proteção dos filmes da corrosão em altas temperaturas e maiores valores de pH do que os outros modelos. É um dos modelos onde a faixa de temperatura tem o limite mais alto (até 150°C).

O modelo **de Waard** durante muitos anos foi o mais amplamente usado como padrão de modelo de corrosão de CO₂. Ele é baseado no ajuste empírico de experimentos em laboratório, e já foi revisado diversas vezes quanto aos fatores de correção. Estes fatores foram adicionados à equação original para contabilizar os efeitos do pH e produtos de corrosão, porém em relação aos filmes de proteção à corrosão o modelo não possui um bom ajuste.

Cassandra é uma ferramenta que representa a aplicação empírica da BP (British Petroleum) do modelo de Waard. Os efeitos de molhamento do petróleo não são considerados, assim como os efeitos das películas protetoras em alta temperatura, o que o torna mais fraco que o modelo de Waard.

O **HIDROCOR** é um modelo mecanicista, desenvolvido pela Shell que combina o fluxo de corrosão e o fluido modelado. Neste momento, o HIDROCOR é a ferramenta preferida da Shell para a predição da corrosão. É assumido uma fraca proteção dos filmes de produto da corrosão e os cálculos, em sua maioria, são feitos baseando-se em água condensada. Os efeitos de molhamento do petróleo estão incluídos para o petróleo bruto, mas não para os sistemas com gás condensado.

Corplus é uma ferramenta empírica desenvolvida pela Total e é resultado de uma fusão da Cormed, uma ferramenta desenvolvida pela Elf, e o modelo Lipucor desenvolvido pela Total. Corplus baseia-se na análise detalhada das espécies presentes na água de formação e em suas respectivas concentrações. Possui uma grande quantidade de dados de campo, em especial os de poços.

O modelo **KSC** é um modelo mecanístico que inclui a proteção dos filmes de corrosão e foi desenvolvido pelo próprio IFE. O modelo simula as reações eletroquímicas e químicas e a difusão de espécies corrosivas. As propriedades de

proteção dos filmes de corrosão são correlacionados com um grande número de experimentos realizados em laboratórios.

O modelo **Multicorp** é um modelo mecanicista, desenvolvido pela Universidade de Ohio e baseia-se no modelo KSC. Este foi desenvolvido pela inclusão da modelagem de fluxo multifásico, da precipitação dos filmes de produto da corrosão e dos efeitos de molhamento do petróleo. Este modelo é um dos mais completos.

O modelo **ECE**, Electronic Corrosion Engineer, desenvolvido pela Intetech baseia-se no modelo de Waard, mas com um módulo para o cálculo do pH da água química e do bicarbonato produzido pela corrosão. Possui correlações para o efeito do óleo cru e para o efeito de molhamento baseados em dados de campo de petróleo leve.

O modelo **Predict** foi desenvolvido pela InterCorr Internacional. O modelo é baseado no modelo de Waard, mas fatores de correção são utilizados. O modelo inclui os efeitos de molhamento do petróleo, de proteção dos filmes da corrosão e possui uma forte dependência do pH.

Corpos é uma ferramenta desenvolvida pela CorrOcean/Force Technology. O modelo foi desenvolvido para ser utilizado como primeira etapa, ou seja, ele calcula alguns dados de entrada como o pH e a tensão de cisalhamento. A partir deste ponto, o modelo NORSOK é então utilizado para calcular a taxa de corrosão.

O **SweetCor** foi desenvolvido pela Shell para a análise da corrosão através do gerenciamento de uma grande base de dados de corrosão obtidos a partir de experimentos em laboratórios e em campo. Os dados adquiridos foram agrupados de duas formas: por faixas de temperatura e pressão parcial de CO₂. A análise estatística dos dados agrupados é usada para fazer correlações e para prever taxas de corrosão em condições específicas.

O **Tulsa** foi desenvolvido na Universidade de Tulsa, é um modelo mecanicista com modelagem detalhada da cinética de reações eletroquímicas e da transferência de massa. O grupo Tulsa trabalhou extensivamente na erosão e erosão-corrosão.

O modelo **OLI** foi desenvolvido pela empresa OLI Systems. Combina um modelo termodinâmico para a concentração de espécies moleculares e iônicas dos sistemas aquosos, com um modelo eletroquímico de corrosão e um modelo para a formação e dissolução do carbonato de ferro ou de sulfureto. O modelo é baseado em modelos mecanicistas e fornece de forma detalhada as fases de comportamento, as reações dos elementos químicos e suas reações eletroquímicas. É um dos modelos mais detalhados.

O modelo **USL** foi desenvolvido pela Universidade do Estado da Louisiana Lafayette. O modelo calcula perfis de temperatura e de pressão, equilíbrio de fases, condições de escoamento fazendo uma previsão de acordo com a profundidade. O modelo coloca muito peso no cálculo de regime do fluxo.

CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seguindo a metodologia do projeto, as taxas de corrosão serão calculadas e avaliadas de acordo com os principais parâmetros analisados no capítulo III.

O programa escolhido para esta análise foi o NORSOK M-506 desenvolvido em 2005 no centro de pesquisa sobre corrosão da Universidade de Ohio. Caracterizado como “freeware”, programa que tem distribuição gratuita, foi elaborado para ser aplicado especialmente na indústria de petróleo e gás.

O modelo utilizado é adequado para o cálculo das taxas de corrosão no aço carbono em água contendo CO₂ em diferentes temperaturas, pH, concentrações de CO₂, e tensão de cisalhamento. Sendo estes parâmetros válidos para as seguintes faixas: temperatura de 5°C a 150°C, pH de 3.5 a 6.5, pressão parcial de CO₂ de 0.1 a 10 bar e tensão de cisalhamento de 1 a 150 Pa.

Apesar de serem escassos, foram utilizados dados da camada pré-sal como dados de entrada. De acordo com BELTRÃO (2009), uma faixa de temperatura ideal para prever os comportamentos na camada pré-sal seria de 80 °C a 100 °C, para

uma porcentagem molar de CO₂ de 8% a 12% e uma faixa de pH de 4 a 6. A profundidade do poço sugere uma faixa de pressão razoável em torno de 5.000 psi a 10.000 psi.

Os principais parâmetros utilizados como dados de entrada no programa foram os relacionados ao CO₂, a temperatura e a pressão. Como opção de entrada em relação ao CO₂, pode-se escolher entre a utilização direta da pressão parcial ou sua porcentagem molar no gás.

Na simulação proposta optou-se pela utilização do valor da porcentagem molar por ser um dado conhecido e sugerido por BELTRÃO (2009). Ao se fazer essa escolha e atribuir valores de pressão e temperatura, o programa gera automaticamente o valor calculado da fugacidade do CO₂.

Para que o modelo do programa seja válido, o valor máximo estabelecido para a fugacidade é igual a 10 bar, por conseguinte os valores de entrada acabam sendo limitados, pois a fugacidade é uma função da pressão e da temperatura, e ainda pode ser escrita em função da pressão parcial da substância. Ou seja, todos os principais parâmetros de entrada utilizados afetam no valor gerado pelo programa.

Em testes iniciais a utilização dos três parâmetros com os dados da camada pré-sal se mostrou inviável. Apesar de variar os valores dentro da faixa proposta por BELTRÃO (2009), não foi possível combinar os três parâmetros de forma que não fosse ultrapassada a marca de 10 bar no valor da fugacidade.

Como alternativa a este formato, limitou-se o experimento com a utilização de somente dois dados por vez. Ao inserir a pressão e a temperatura corretamente sugeridas, a porcentagem molar teve que ser diminuída para se alcançar o valor máximo da fugacidade, e o mesmo aconteceu ao se empregar a temperatura e a porcentagem molar corretas, teve-se que diminuir a pressão a níveis bem diferentes da realidade do pré-sal. No caso, em torno de 1.000 a 2.000 m.

Os gráficos gerados pelo programa são baseados em dois parâmetros variáveis, que são designados como principal e secundário (dentre os utilizados

como dados de entrada), versus a taxa de corrosão (mm/ano). No eixo da abcissa está sempre disposto o parâmetro principal e no da ordenada sempre a taxa de corrosão. Os parâmetros secundários são relatados em curvas com três valores fixos e distintos dentro da faixa de execução do programa.

A primeira simulação foi feita optando-se pela utilização dos dados sugeridos de temperatura e porcentagem molar. Para CO_2 , foi escolhido o valor de 8% e 90°C para a temperatura. A tensão de cisalhamento e o valor do pH, foram calculada pelo programa, e são iguais a 4 Pa e 4, respectivamente.

Os gráficos V-I e V-II foram feitos apenas distinguindo-se o valores da pressão.

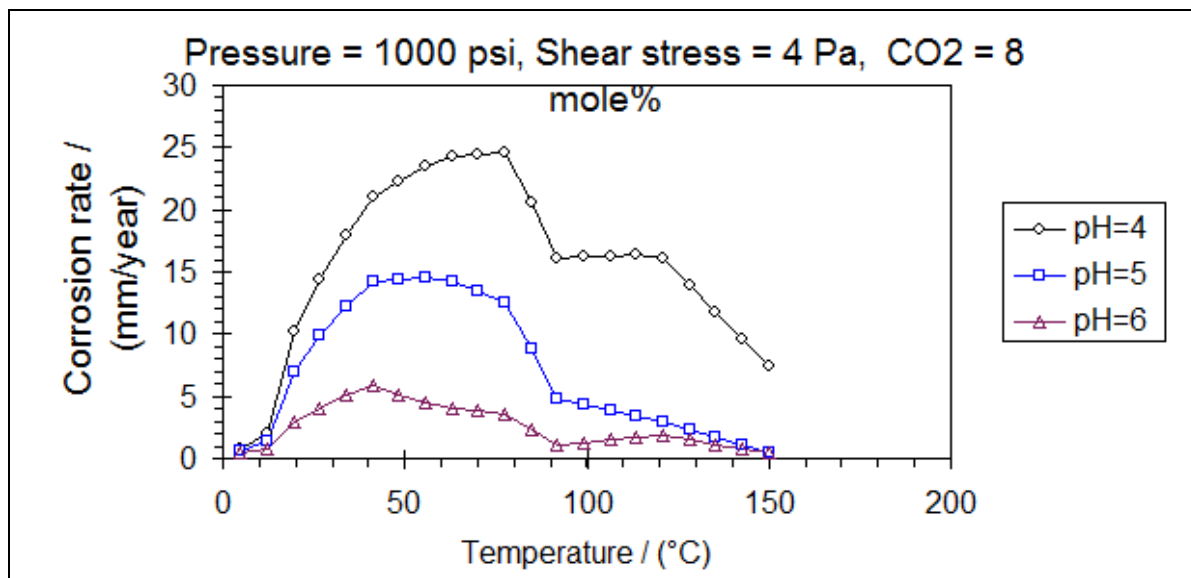
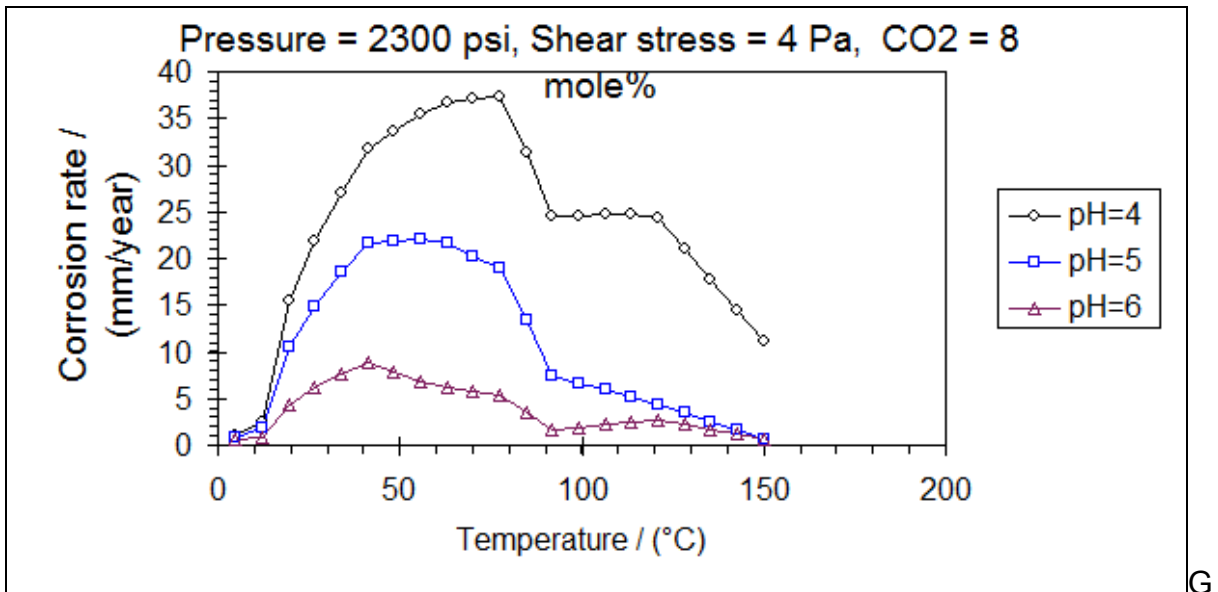


Gráfico V-I Taxa de corrosão versus temperatura e pH (pressão a 1.000 psi).



ráfico V-II Taxa de corrosão versus temperatura e pH (pressão a 2.300 psi).

O primeiro fator analisado nos gráficos acima foi a pressão. Nota-se que o aumento da pressão acarretou mudanças significativas entre os gráficos. O ápice alcançado pelas curvas aumentou do primeiro para o segundo gráfico, significando que a taxa de corrosão elevou-se com o aumento da pressão.

Quanto menor o valor do pH, maior foi o reflexo deste efeito. Para pH=4, por exemplo, na temperatura de 80°C o valor da taxa de corrosão encontrada para a pressão de 1.000 psi foi cerca de 25 mm/ano. Já para a pressão de 2.300 psi, na mesma temperatura, alcançam a marca de 38 mm/ano.

Pensando em uma mesma proporção, espera-se que esse aumento seja muito maior no caso do pré-sal, devido a profundidade e conseqüente elevação da pressão. Assim, com taxas de corrosão maiores que 50 mm/ano o aço carbono simples torna-se completamente inviável de ser utilizado nessa camada.

Analisando em termos de temperatura e pH, usou-se como base o gráfico V-II, por ter o maior valor de pressão. Nota-se que para todas as faixas de pH até aproximadamente 10°C a taxa de corrosão se mantém praticamente a mesma.

A partir de 10°C, a taxa de corrosão aumenta significativamente variando bastante de acordo com o pH. Porém, existe um ápice da taxa de corrosão em temperaturas aproximadas, que tendem a declinar posteriormente. Sendo este

declínio, para valores de pH acima de cinco, bem acentuado podendo levar a taxa de corrosão a valores próximos a zero.

Conforme afirma GENTIL (2003), para temperaturas abaixo de 70°C a taxa de corrosão mesmo em diferentes valores de pH, aumenta progressivamente até temperaturas entre 80°C e 90°C. Este fato é visto perfeitamente através dos perfis das curvas calculados.

Para temperaturas acima de 100°C, de acordo com GOMES (2005), há uma redução da taxa de corrosão de forma acentuada o que também se encaixa e pode ser visto nos perfis das curvas geradas.

Estes fatos são explicados porque a temperatura afeta fortemente diversos fatores que influenciam a taxa de corrosão, as reações são aceleradas e os filmes formados tem diferente composição. Até a temperatura do ápice das curvas, a quantidade de carbeto de ferro é o fator que explica a pequena taxa de corrosão inicial e o súbito aumento posterior. O carbeto de ferro é a primeira parte do aço original, no estado não oxidado, que se acumula na superfície como produto de corrosão, e o menos protetor.

Para altas temperaturas, há um aumento na formação da magnetita e simultaneamente a redução da fração de carbonato de ferro. Ou seja, nessas temperaturas o FeCO_3 vai deixando de ser formado e a magnetita é favorecida reacionalmente. Sabe-se que o filme formado pela magnetita é muito mais protetor do que o de carbonato de ferro logo explica a redução da taxa de corrosão.

Para explicitar melhor o efeito do pH, em cada temperatura, foi feito o gráfico V-III.

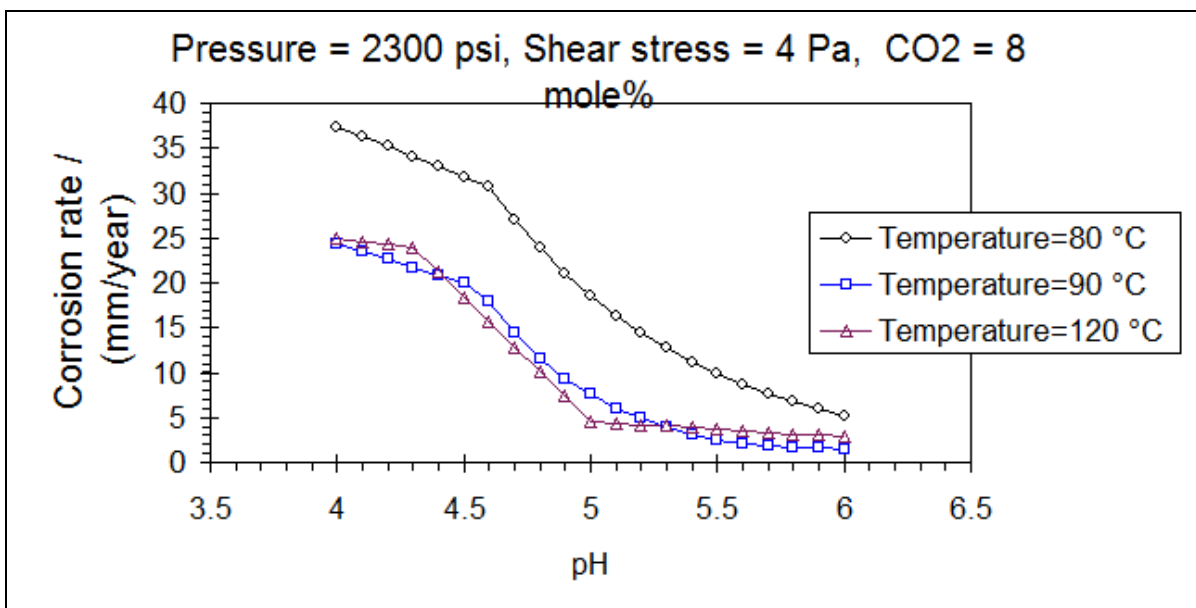


Gráfico V-III Taxa de corrosão versus pH e temperatura (pressão 2.300 psi).

As variações das taxas de corrosão são visíveis nos diferentes valores de pH, porém diminui à medida que o pH se torna mais alcalino. A julgar pela alta saturação, com o descrito por GOMES (2005), que esclarece o fato de que o incremento do pH gera uma redução da solubilidade do Fe^{+2} . Na medida que se aumenta os valores de pH era de se esperar que todos tivessem uma redução em suas taxas, como foi visto. O fato da maior variação ser em menores valores de pH é explicada por KUN-LIN (2004), que em seu estudo experimental comprovou que o aumento do pH leva a uma rápida formação da camada de filme protetor, sendo quanto maior seu valor, mais densa e protetora seria a camada formada.

Baseando-se nessa afirmação, para os menores valores de pH a camada protetora demora mais a ser formada e não protege tanto quanto as que são formadas mais rapidamente nos maiores valores de pH.

Segundo SANTOS (2008) a faixa de pH encontrada em sistemas off-shore é de 4 a 8, porém BELTRÃO (2009) afirma que para maiores profundidades pode ser considerada a faixa de 4 a 6. Percebe-se pelo gráfico V-III, o grau de dificuldade para operação nestes cenários porque mesmo uma diferença pequena no valor do pH pode levar a uma realidade distinta, comprovado pela inclinação das curvas.

Na segunda simulação optou-se pela utilização dos dados sugeridos de

temperatura e pressão. Para a pressão foi adotado o valor de 10.000 psi e 90°C para a temperatura. Para a tensão de cisalhamento e o valor do pH, foram adotados os mesmos valores utilizados na primeira simulação a título de comparação.

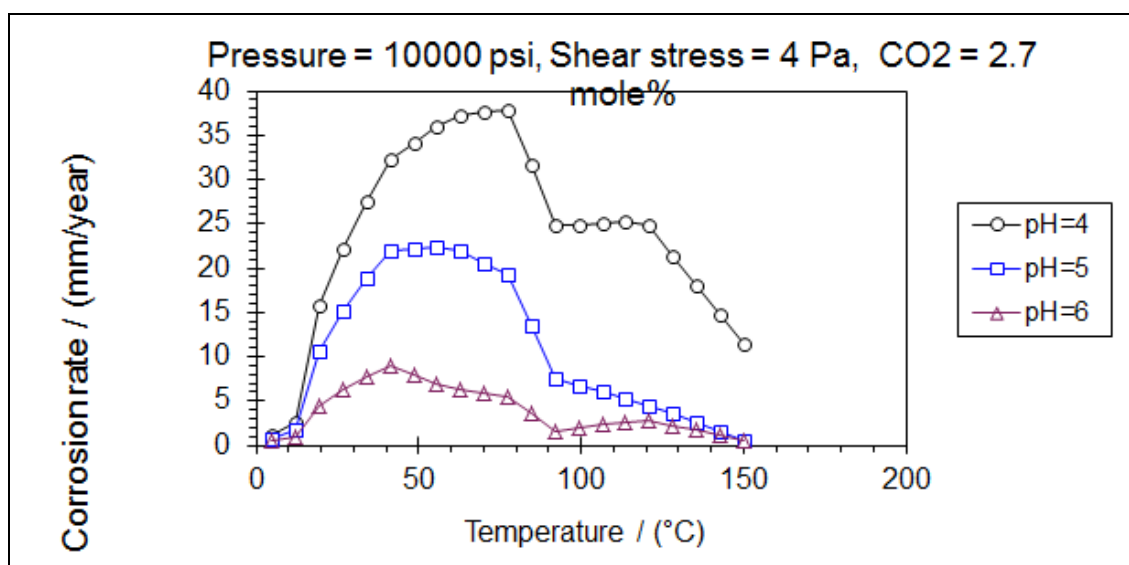


Gráfico V-VI Taxa de corrosão versus temperatura e pH (pressão de 10.000 psi).

No gráfico V-VI que afere os dados a partir da utilização da pressão e temperatura compatíveis aos dos campos de pré-sal, a porcentagem molar de CO₂ foi bastante reduzida. O valor de 2,7% foi o máximo que pode ser adotado para que o programa não gerasse mensagens de erro devido a escolha dos parâmetros de pressão e temperatura.

Verifica-se que as taxas de corrosão encontradas são tão altas quanto as encontradas no gráfico V-II e muito próximas. Esse fato revela-se instigante, pois, a redução da porcentagem molar do CO₂ presente no gás foi de mais de 50% e uma esperada redução na taxa de corrosão não foi observada. Uma explicação possível para este fenômeno seria a de que os esforços mecânicos devidos ao aumento da pressão também contribuem de forma significativa com o aumento na taxa de

corrosão.

Corrosão, em poços de petróleo, é um campo extenso de estudo. Durante a realização deste projeto sempre surgia algo novo que devido ao tempo de pesquisa e à falta de acesso aos modelos teóricos desenvolvidos não pode aqui ser incluído.

A corrosão por CO₂ não é um assunto novo, e como pode-se observar na obra de KERNANI, já é estudada há mais de dez anos. Mesmo assim, ainda é uma incógnita em determinados ambientes de operação.

As águas ultraprofundas e os campos do pré-sal são uma nova realidade para a engenharia Brasileira. O campo de estudo é bastante vasto, porém, devido à contemporaneidade da pesquisa, existe uma grande dificuldade de acesso a dados concretos principalmente no que diz respeito a parâmetros físicos e químicos.

Neste trabalho foi possível constatar que a corrosão por CO₂ sofre influência de diversos fatores e que estes, além de influenciarem o processo de corrosão por si só, de forma associada acabam desencadeando processos que aumentam ainda mais os danos causados. O que confirma a demanda na atualidade de um grande investimento de pesquisa nesta área, ratificando a viabilidade da exploração no pré-sal.

Outro ponto que pode-se constatar neste projeto é que o uso do aço carbono em tubulações submarinas instaladas em grandes profundidades realmente não é adequado. A área do pré-sal tem características bem marcantes, com alta taxa de contaminantes, e como pode ser visto nas simulações dos softwares relatados nesta pesquisas que tratam da corrosão por CO₂, observou-se que as taxas de corrosão encontradas foram muito altas, tornando o tempo de vida útil da tubulação muito baixo e fazendo com que o projeto se torne inviável economicamente caso este seja o aço escolhido.

Visando o complemento deste trabalho e de forma a contribuir para projetos futuros, julgo necessário a investigação de novos tipos de ligas de aços que resistam à corrosão e à profundidade da camada do pré-sal, a formulação de novos modelos computacionais, pois os existentes não foram formulados e nem adequados para

esta nova realidade tendo como variáveis de entrada e seus limites de operação entraves na realização deste projeto e a busca de novos parâmetros de influência na corrosão por CO₂.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALMEIDA, S. A. et al. **CCGS Opportunities in the Santos Basin Pre-Salt Development**. Paper SPE 126566, Society of Petroleum Engineers, Rio de Janeiro, 12-14 abr. 2010.

ANP. **Exame e avaliação de dez descobertas e prospectos selecionadas no play do pré-sal em águas profundas na bacia de Santos, Brasil**. Rio de Janeiro, 2010.

APOLO11. Banco de Imagens. Disponível em: <<http://www.apolo11.com>>. Acesso em 20 Out. 2010.

BALLESTEROS, A. F., **Avaliação da Resistência de Juntas Soldadas Circunferências de aço API 5L X-80 à Corrosão sob Tensão na Presença de Sulfetos e Susceptibilidade à Fragilização por Hidrogênio**. 2009. 290p. Tese (Doutorado em engenharia de materiais e processos químicos e metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

BELTRÃO, R. L. C. et al. **Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil**. Paper OTC 19880, Offshore Technology Conference held in Houston, Texas, USA, 4-7 Maio 2009.

CHRISTANTE, L. **Pré-Sal: Desafios científicos e ambientais**. Universidade do Estado de São Paulo. UNESP: São Paulo, 2009.

FERREIRA, L. A. et al. **Química Aplicada – Corrosão**. Universidade PETROBRAS. Curso de formação de operadores de refinaria. Curitiba, 2002

FORMIGLI, José. **Santos Basin Pre-Salt Cluster: How to make production development technical and economically feasible**. In: Rio Oil and Gas Expo and Conference, 2008, Rio de Janeiro. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2008.

GENTIL, V., **Corrosão**. 4^aed. Rio de Janeiro: LTC. 2003. 367p.

GOMES, A. C. T., **Análise da Corrosão e da Erosão- Corrosão do aço carbono em meio com NaHCO₃ e CO₂**. 2005. 137p. Dissertação (Mestrado em engenharia e ciências dos materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

GUIMARÃES, A. C. B., **Avaliação simplificada da capacidade de carga de dutos corroídos**. 2005. 126p. Dissertação (Mestrado em ciências) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

HENRIQUES, C. C. D. Desafios na seleção de materiais na indústria de petróleo. In: Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, IX, 2008, São Paulo. **Anais – PETROBRAS/CENPES**, 2009a.

_____. Desafios no Pré-Sal – Tecnologia de materiais, equipamentos e corrosão. In: ABIMAQ, 2009, Rio de Janeiro. **Apresentação - PETROBRAS-CENPES**, 2009b.

INSTITUTO DE INSTRUMENTOS DE PRECISÃO (IOPE). **O que é Corrosão**. Disponível em: <http://iope.com.br/3i_corrosao_2.htm>. Acesso em: 15 ago. 2010.

INSTITUTE FOR ENERGY TECHNOLOGY. **Guidelines for prediction of CO₂ corrosion**. 19p. Noruega: IFE, 2009

KERMANI, M. B.; MORSHED, A. **Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A Compendium**. Corrosion, v. 59, n. 8, p. 659-683, 2003.

KERMANI, M. B.; SMITH, L. M. **CO₂ corrosion Control in Oil and Gas Production**. Inglaterra: EFE Instituto de materiais. 1997.

KERMANI, M.; HARROP, D. **Impact of Corrosion on the Oil and Gas industry**. SPE production and facilities, p. 186-190, 1996.

KUN-LIN, J. L. **A Mechanistic modeling of CO₂ corrosion of mild steel in the presence of H₂S**. 2004. 220p. Tese (Pós Doutorado em engenharia química) - Universidade de Ohio, USA, 2004.

LIMA, P. C. R. Pré-sal uma questão estratégica. In:Fórum Nacional de Energia e Meio ambiente no Brasil, X, 2009. **Apresentação – Câmara dos deputados**, Brasília, 2009.

LYONS, W. C.; PLISGA, Gary J. **Standard handbook of petroleum & natural gas engineering**. 2^aed. USA, 2005.

MAINER, F. B.. **Corrosão na indústria de petróleo e técnicas anticorrosivas**. UFF: Rio de Janeiro, 2010.

NEPOMUCENO, Francisco. **Experiências da PETROBRAS no caminho do pré-sal**. In: Rio Oil and Gas Expo and Conference, 2008, Rio de Janeiro. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2008.

NEWTON, I.E.; HAUSLERS, Jr. R.H. **CO2 Corrosion in oil and gas production – selected papers, abstracts and references**. The national association of corrosion engineers. – TASK group T-1-3. 2009

PETROBRAS. **Formulário 20-F Pré-Sal Relatório anual de acordo com o artigo 13 ou 15 (d) da lei de valores imobiliários de 1934**. República federativa do Brasil: Rio de Janeiro, 2008.

SANTOS, A. O., **Estudo da resistência à corrosão em aço e revestimentos visando aplicação em hastes de bombeio de petróleo**. 2008. 125p. Dissertação (Mestrado em engenharia de processos) - Universidade de Tiradentes, Aracaju. 2008.

WAARD, C.; MILLIAMS, U.L.D.E. **Predictive model for CO2 Corrosion engineering in wet natural gas pipelines**. Corrosion. Paper 976 Corrosion: Dezembro, 1991.

APÊNDICE

TUTORIAL PARA UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA NORSOK M-506

NORSOK M-506 é um programa de computador desenvolvido em 2005 e

utilizado para cálculo de taxa de corrosão. Foi elaborado a partir de normas internacionais reconhecidas e especialmente aplicadas para a indústria de petróleo e gás, com o apoio da Norwegian Oil Industry Association (OLF) e da Associação das indústrias transformadoras norueguesas (TBL).

A maior parte dos testes utilizados durante o seu desenvolvimento foram baseados nas investigações do Instituto de tecnologia de Energia (AIE) na Noruega através de diversas publicações principalmente por Dugstad et al.

O programa abrange cálculos para taxa de corrosão apenas onde o agente corrosivo é o CO₂. Ele não inclui efeitos adicionais que agravam a corrosão gerados por outros componentes agressivos associados a presença de CO₂.

O modelo

O modelo utilizado é adequado para taxas de corrosão para aço carbono em água contendo CO₂ em diferentes temperaturas, pH, concentrações de CO₂, fugacidade e tensão de corte na parede. É baseado em um loop de experimentos com variação de temperatura na faixa de 5 °C a 160 °C.

A equação geral utilizada para o cálculo da taxa de corrosão em uma dessas temperaturas (20° C, 40°C, 60°C, 80°C, 90°C, 120°C e 150°C) é a seguinte:

$$CR_t = K_t \times f_{CO_2}^{0,62} \times (S/19)^{0,146 + 0,0324 \log(f_{CO_2})} \times f(pH)_t \quad (\text{mm/year}) \quad (1)$$

Para a temperature de 15°C é utilizada a equação:

$$CR_t = K_t \times f_{CO_2}^{0,36} \times (S/19)^{0,146 + 0,0324 \log(f_{CO_2})} \times f(pH)_t \quad (\text{mm/ year}) \quad (2)$$

Para a temperatura de 5°C é utilizada a equação:

$$CR_t = K_t \times f_{CO_2}^{0,36} \times f(pH)_t \quad (\text{mm/year}) \quad (3)$$

As equações para o cálculo da taxa de corrosão possuem uma constante, K_t , que é em função da temperatura. Ela foi encontrada através de uma extrapolação linear entre a taxa de corrosão calculada entre duas temperaturas, uma acima e outra abaixo da temperatura desejada. São definidas na Tabela abaixo.

Temperatura (°C)	K_t
5	0,42
15	1,59
20	4,762
40	8,927
60	10,695
80	9,949
90	6,250
120	7,770
150	5,203

Tabela I – Constante K_t .

O efeito do pH é definido de acordo com a faixa do pH e a temperatura associada a ele. Estão definidos e agrupados na Tabela II.

Temperatura (°C)	pH	f(pH)
5	$3,5 \leq \text{pH} < 4,6$	$f(\text{pH}) = 2,0676 - (0,2309 \times \text{pH})$
5	$4,6 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 4,342 - (1,051 \times \text{pH}) + (0,0708 \times \text{pH}^2)$
15	$3,5 \leq \text{pH} < 4,6$	$f(\text{pH}) = 2,0676 - (0,2309 \times \text{pH})$
15	$4,6 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 4,986 - (1,191 \times \text{pH}) + (0,0708 \times \text{pH}^2)$
20	$3,5 \leq \text{pH} < 4,6$	$f(\text{pH}) = 2,0676 - (0,2309 \times \text{pH})$
20	$4,6 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 5,1885 - (1,2353 \times \text{pH}) + (0,0708 \times \text{pH}^2)$
40	$3,5 \leq \text{pH} < 4,6$	$f(\text{pH}) = 2,0676 - (0,2309 \times \text{pH})$
40	$4,6 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 5,1885 - (1,2353 \times \text{pH}) + (0,0708 \times \text{pH}^2)$
60	$3,5 \leq \text{pH} < 4,6$	$f(\text{pH}) = 1,836 - (0,1818 \times \text{pH})$
60	$4,6 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 15,444 - (6,1291 \times \text{pH}) + (0,8204 \times \text{pH}^2) - (0,0371 \times \text{pH}^3)$
80	$3,5 \leq \text{pH} < 4,6$	$f(\text{pH}) = 2,6727 - (0,3636 \times \text{pH})$
80	$4,6 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 331,68 \times e^{(-1,2618 \times \text{pH})}$
90	$3,5 \leq \text{pH} < 4,57$	$f(\text{pH}) = 3,1355 - (0,4673 \times \text{pH})$
90	$4,57 \leq \text{pH} < 5,62$	$f(\text{pH}) = 21254 \times e^{(-2,1811 \times \text{pH})}$
90	$5,62 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 0,4014 - (0,0538 \times \text{pH})$
120	$3,5 \leq \text{pH} < 4,3$	$f(\text{pH}) = 1,5375 - (0,125 \times \text{pH})$

120	$4,3 \leq \text{pH} < 5$	$f(\text{pH}) = 5,9757 - (1,157 \times \text{pH})$
120	$5 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 0,546125 - (0,071225 \times \text{pH})$
150	$3,5 \leq \text{pH} < 3,8$	$f(\text{pH}) = 1$
150	$3,8 \leq \text{pH} < 5$	$f(\text{pH}) = 17,634 - (7,0945 \times \text{pH}) + (0,715 \times \text{pH}^2)$
150	$5 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 0,037$

Tabela II – Funções do pH.

O efeito do glycol e dos inibidores

O efeito dos inibidores sobre a taxa de corrosão é calculado como um fator redutor da seguinte forma:

- Fator de redução pelo glycol: $10^{1,6 (\log(100 - \text{peso\%glycol}) - 2)}$ para %peso de glycol menor que 95;
- Para %peso de glycol maior que 95: o fator de redução do glycol é uma constante com valor de 0,008.

Os efeitos de redução dos inibidores são inseridos diretamente como fatores de redução no programa computacional. Quando a adição destes ou do efeito glycol são inseridos na tela de interface do programa, o programa calculará qual a influência é a mais significativa, ou seja, não haverá uma combinação entre os dois efeitos.

O programa computacional

O programa desenvolvido apresenta uma tela para entrada de dados que

funciona como uma caixa de entrada principal indicada como “main menu”, onde a taxa de corrosão e todos os cálculos podem ser feitos. Todos os parâmetros de entrada podem ser inseridos nesta fase.

Como opção e funções de apoio é possível calcular alguns parâmetros importantes como o pH, tensão de cisalhamento e umidade para sistemas de gás.

Parâmetros de entrada

Os parâmetros de entrada básicos são apresentados na tabela III. Suas unidades permitidas e faixa de intervalo de valores aceitáveis também são fornecidas.

Parâmetros	Unidades	Faixa	Comentários
Temperatura	°C	5 a 150	
	°F	68 a 302	
Pressão total	bar	1 a 1000	
	psi	14,5 a 14500	
Fluxo de massa total	kmole/h	10^{-3} a 10^6	Somente é relevante quando o coeficiente de fugacidade da fase gás do CO ₂ é dado em kmole/h
Coeficiente de fugacidade da fase gás do CO ₂	bar	0,1 a 10	A pressão parcial deve ser menor que a pressão total. Os intervalos permitidos para %mole e kmole/h são dependentes da pressão total
	psi	1,45 a 145	
	mole%	variável	
	kmole/h	Variável	

Tensão de cisalhamento	Pa	1 a 150	Pode ser calculado através de outros dados de entrada.
pH		3,5 a 6,5	Pode ser calculado através de outros dados de entrada.
Concentração de glycol	%peso	0 a 100	
Eficiência do inibidor	%	0 a 100	

Tabela III – Dados básicos de entrada.

Os Parâmetros mínimos requeridos para o cálculo da tensão de cisalhamento seguem na tabela IV.

Parâmetros	Unidades	Faixa	Comentários
Temperatura	°C	5 a 150	
	°F	41 a 302	
Pressão total	bar	1 a 1000	
	psi	14,5 a 14500	
Velocidade superficial do líquido/ fluxo líquido	m/s Sm ³ /d	0 a 20 (depende do diâmetro interno da tubulação)	Requisito: fluxo turbulento, ou seja, Re > 2300
Velocidade superficial do gás/	m/s	0 a 40	Requisito: fluxo turbulento, ou seja,

fluxo de gás	MSm ³ /d	(depende do diâmetro interno da tubulação)	Re> 2300
Watercut ou BSW	%	0 a 100	
Diâmetro interno da tubulação	mm	todos os diâmetros	Requisito: fluxo turbulento, ou seja, Re> 2300

Tabela IV – Parâmetros mínimos para cálculo da tensão de cisalhamento.

Existem alguns parâmetros que apresentam um valor padrão salvo no programa, tais como rugosidade, densidade da água, viscosidade, compressibilidade e etc. Para que os cálculos da tensão de cisalhamento sejam ainda mais precisos pode-se alterar estes dados de modo a considerar condições mais precisas minimizando erros e adequando a situações específicas. Estes dados são apresentadas na tabela abaixo.

Parâmetros	Unidades	Faixa	Valor padrão
Rugosidade	µm	0 a 100	50
Compressibilidade		0,8 a 1	0,9
Gravidade específica do gás relativa ao ar		0,5 a 1	0,8
Densidade da água	kg/m ³	995 a 1050	1024
Densidade do óleo	kg/m ³	600 a 1100	850

Densidade do gás	kg/m ³	1 a 1700	calculado
Viscosidade da água	cp	0,17 a 1,1	calculado
	N s/m ²	0,00017 a 0,0011	
Viscosidade do óleo	cp	0,2 a 200	1,1
	N s/m ²	0,0002 a 0,2	
Viscosidade do gás	cp	0,02 a 0,06	0,03
	N s/m ²	0,00002 a 0,00006	
Watercut no ponto de inversão		0,3 a 0,9	0,5
Viscosidade relativa máxima do líquido		1 a 100	7,06

Tabela V – Parâmetros de entrada completos para cálculo da tensão de cisalhamento.

Outro item que pode-se calcular através do programa é o valor do pH da água condensada ou da água de formação. Pode-se selecionar qual tipo de água a ser considerada. Os parâmetros necessários para o cálculo estão especificados na tabela abaixo.

Parâmetros	Unidades	Faixa	Valor padrão	Comentários
Temperatura	°C	5 a 150		
	°F	41 a 302		

Pressão total	bar psi	1 a 1000 14,5 a 14500		
Fluxo de massa total	kmole/h	10^{-3} a 10^6		Somente é relevante quando o coeficiente de fugacidade da fase gás do CO ₂ é dado em kmole/h
Coeficiente de fugacidade do CO ₂	bar	0 a 10		A pressão parcial deve ser menor que a pressão total. Os intervalos permitidos para %mole e kmole/h são dependentes da pressão total
	psi	0 a 145		
	mole%	variável		
	kmole/h	variável		
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	mg/l mM		0	Valores padrão para água de formação
Força iônica/salinidade	g/l	0 a 175	50	Valores padrão para água de formação
	M	0 a 3		

Tabela VI – Parâmetros de entrada para cálculo do pH.

Para os cálculos de umidade também são necessários definir alguns parâmetros que estão concentrados na tabela a seguir.

Parâmetro	Unidade	Faixa	Comentários
Temperatura	°C	-16 a 200	
	°F	3,2 a 392	
Pressão total	Bar	1 a 1000	

	psi	14,5 a 14500	
Fluxo de massa de água	Kmole/h	10^{-3} a 10^6	
Fluxo de massa total	Kmole/h	10^{-3} a 10^6	O fluxo de massa da água deve ser menor do que o fluxo de massa total

Tabela VII – Parâmetros de entrada para cálculo de umidade.

CO₂ corrosion rate calculation model

This NORSOK standard is developed with broad petroleum industry participation by interested parties in the Norwegian petroleum industry and is owned by the Norwegian petroleum industry represented by The Norwegian Oil Industry Association (OLF) and Federation of Norwegian Manufacturing Industries (TBL). Please note that whilst every effort has been made to ensure the accuracy of this NORSOK standard, neither OLF nor TBL or any of their members will assume liability for any use thereof. Standards Norway is responsible for the administration and publication of this NORSOK standard.

Standards Norway
Strandveien 18, P.O. Box 242
N-1326 Lysaker
NORWAY

Telephone: + 47 67 83 86 00
Fax: + 47 67 83 86 01
Email: petroleum@standard.no
Website: www.standard.no/petroleum

Copyrights reserved

Foreword	2
Introduction	2
1 Scope	3
2 Normative and informative references	3
2.1 Normative references	3
2.2 Informative references	3
3 Terms, definitions and symbols	3
3.1 Terms and definitions	3
3.2 Symbols	3
4 Principles for use of the computer program	4
5 Description of the CO₂ corrosion rate model	5
5.1 General	5
5.2 The corrosion model	5
5.3 The effect of glycol and corrosion inhibitors	6
6 Structure of the computer programme	6
7 Input parameters	7
7.1 Basic input parameters	7
7.2 Other input parameters	7
8 Prediction of some of the input parameters	9
8.1 Fugacity of CO ₂	9
8.2 pH	10
8.3 Humidity	12
8.4 Wall shear stress	12
Bibliography	15

Foreword

The NORSOK standards are developed by the Norwegian petroleum industry to ensure adequate safety, value adding and cost effectiveness for petroleum industry developments and operations. Furthermore, NORSOK standards are as far as possible intended to replace oil company specifications and serve as references in the authorities' regulations.

The NORSOK standards are normally based on recognised international standards, adding the provisions deemed necessary to fill the broad needs of the Norwegian petroleum industry. Where relevant, NORSOK standards will be used to provide the Norwegian industry input to the international standardisation process. Subject to development and publication of international standards, the relevant NORSOK standard will be withdrawn.

The NORSOK standards are developed according to the consensus principle generally applicable for most standards work and according to established procedures defined in NORSOK A-001.

The NORSOK standards are prepared and published with support by The Norwegian Oil Industry Association (OLF) and Federation of Norwegian Manufacturing Industries (TBL).

NORSOK standards are administered and published by Standards Norway.

Introduction

This NORSOK standard, which is a recommended practice, contains

- a computer program for corrosion rate calculations which is available for downloading free of charge from the NORSOK internet website (<http://www.standard.no>) or can be procured from Standards Norway,
- a user manual for the computer program. A description of the calculation model, the algorithms and the conditions for the corrosion rate calculations are given. In additions, methods and algorithms for calculation of essential input parameters to the corrosion rate calculations are given.

1 Scope

This NORSOK standard presents a recommended practice for calculation of corrosion rates in hydrocarbon production and process systems where the corrosive agent is CO₂.

2 Normative and informative references

The following standards include provisions and guidelines which, through reference in this text, constitute provisions and guidelines of this NORSOK standard. Latest issue of the references shall be used unless otherwise agreed. Other recognized standards may be used provided it can be shown that they meet or exceed the requirements and guidelines of the standards referenced below.

2.1 Normative references

NORSOK M-001, Materials selection

2.2 Informative references

None

3 Terms, definitions and symbols

For the purposes of this NORSOK standard, the following terms, definitions and symbols apply.

3.1 Terms and definitions

3.1.1

can

verbal form used for statements of possibility and capability, whether material, physical or casual

3.1.2

may

verbal form used to indicate a course of action permissible within the limits of this NORSOK standard

3.1.3

shall

verbal form used to indicate requirements strictly to be followed in order to conform to this NORSOK standard and from which no deviation is permitted, unless accepted by all involved parties

3.1.4

should

verbal form used to indicate that among several possibilities one is recommended as particularly suitable, without mentioning or excluding others, or that a certain course of action is preferred but not necessarily required

3.2 Symbols

A	is the cross sectional area in m ²
$B_{(index)}$	is the constant used in viscosity calculations
$C_{(index)}$	is the concentration of component
CR _t	is the corrosion rate at temperature t in mm/year
D	is the pipe diameter in mm
F _{H₂O}	is the water mass flow in humidity calculations
F _{tot}	is the total mass flow in humidity calculations
$K_{(index)}$	is the equilibrium constant used in pH calculations
K_{SP}	is the equilibrium constant of iron carbonate
K _t	is the constant for the temperature t used in corrosion rate calculations
P	is the total system pressure in bar
Q _G	is the volumetric flow of gas in MSm ³ /d
Q _L	is the volumetric flow of liquid (i.e. liquid hydrocarbons and water) in Sm ³ /d
R	is μ_w/μ_o

Re	is the Reynolds number
S	is the wall shear stress in Pa
T	is the temperature given in Kelvin.
T_c	is the temperature given in °C
T_f	is the temperature given in °F
T_{std}	is the temperature given in Kelvin at standard conditions (60 °F/15,55 °C)
Z	is the compressibility of the gas
a	is the fugacity coefficient
f	is the friction factor
f_{CO_2}	is the fugacity of CO ₂ in bar
$f(pH)_t$	is the the pH factor at temperature t
k	is the pipe roughness in m
I	is the ionic strength given in molar
p_{CO_2}	is the CO ₂ partial pressure in bar
p_{H_2O}	is the H ₂ O vapour pressure in bar
t	is the 20 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C, 90 °C, 120 °C or 150 °C
u_G^S	is the superficial velocities of gas in m/s
u_L^S	is the superficial velocities of liquid in m/s
u_m	is the mixed velocity (m/s)
λ	is the liquid fraction
μ_o	is the viscosity of oil in Ns/m ²
μ_G	is the viscosity of gas in Ns/m ²
μ_L	is the viscosity of liquid in Ns/m ²
μ_m	is the mixed viscosity in Ns/m ²
μ_{relmax}	is the maximum relative viscosity (relative to the oil)
μ_w	is the viscosity of water in Ns/m ²
ρ_G	is the gas density in kg/m ³
ρ_L	is the liquid density in kg/m ³
ρ_m	is the mixed density in kg/m ³
ρ_o	is the oil density in kg/m ³
ρ_w	is the water density kg/m ³
ϕ	is the watercut
ϕ_c	is the watercut at inversion point

4 Principles for use of the computer program

The corrosion rate equations included in this NORSOK standard describe the calculation model which shall apply, while the computer program itself is an optional aid which the users of the model may apply such that they possess an efficient tool to conduct corrosion rate calculations and parameter studies. This computer program is developed based on the corrosion rate model given as equations in this NORSOK standard.

The computer program is an aid in CO₂ corrosion rate assessments, but the user of the computer program is responsible for the results and the final material selections and piping and equipment design. Therefore the user of the program shall perform a critical evaluation of all results and the applicability of these in each case. Corrosion rate calculation, is only one element in a material selection process. Other essential factors are uncertainty in input data for corrosion rate calculations, construction and commissioning conditions, consideration of normal and upset operating conditions, actual corrosivity of produced fluids, scale, wax, inhibitor efficiency and geometry of corrosion attacks. These and other factors may influence the actual corrosion rates considerably, and be more important than any uncertainty in the corrosion rate calculations.

As the computer program is distributed electronically and may be used on different computers and computer program versions, users of the computer program are sole responsible to verify that the computer calculations are in accordance with the equations in this NORSOK standard.

This NORSOK standard provides an introduction to the corrosion rate computer program. It also gives limitations and requirements to input parameters and results. Instructions for running the program are given in the help functions to the program.

The program covers only calculation of corrosion rates where CO₂ is the corrosive agent. It does not include additional effects of other constituents which may influence the corrosivity, e.g. contaminations of O₂, H₂S etc. If such constituents are present, which is common in e.g. produced water systems, these effects shall be evaluated separately.

Principles for materials selection are given in NORSOK M-001. The requirements in NORSOK M-001 shall be used when generating input data and when interpreting results from this NORSOK standard. It is important to note that this NORSOK standard and computer program may use or generate data which are outside the limits of NORSOK M-001. One example is corrosion inhibitor efficiency, where NORSOK M-001 provides maximum allowable values, while the computer program accepts all values from 0 % to 100 %. In case of conflict, NORSOK M-001 shall apply when selecting materials.

5 Description of the CO₂ corrosion rate model

5.1 General

The model is an empirical corrosion rate model for carbon steel in water containing CO₂ at different temperatures, pHs, CO₂ fugacities and wall shear stresses. It is based on flow-loop experiments at temperatures from 5 °C to 160 °C. A large amount of data at various temperatures, CO₂ fugacities, pHs and wall shear stresses are used.

The main bulk of the flow loop tests used in developing the calculation model is taken from research programs at Institute for Energy Technology (IFE) in Norway. The main principles for the testing is described in a paper by Dugstad et. al. /1/. Most of the data directly used in the modelling work has been generated after this paper /1/ was presented.

5.2 The corrosion model

The following general equation of the CO₂ corrosion rate for carbon steel at each of the temperatures (t); 20 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C, 90 °C, 120 °C and 150 °C is used:

$$CR_t = K_t \times f_{CO_2}^{0,62} \times (S/19)^{0,146 + 0,0324 \log(f_{CO_2})} \times f(pH)_t \quad (\text{mm/year}) \quad (1)$$

The following equation is used at temperature 15 °C:

$$CR_t = K_t \times f_{CO_2}^{0,36} \times (S/19)^{0,146 + 0,0324 \log(f_{CO_2})} \times f(pH)_t \quad (\text{mm/year}) \quad (2)$$

The following equation is used at temperature 5 °C:

$$CR_t = K_t \times f_{CO_2}^{0,36} \times f(pH)_t \quad (\text{mm/year}) \quad (3)$$

The corrosion rate between temperatures where a constant K_t has been generated, is found by a linear extrapolation between the calculated corrosion rate at the temperature above and below the desired temperature. The constant K_t is given in Table 1.

Table 1 - Constant K_t

Temperature °C	K _t
5	0,42
15	1,59
20	4,762
40	8,927
60	10,695
80	9,949
90	6,250
120	7,770
150	5,203

The effect of pH is given in Table 2.

Table 2 - pH function

Temperature °C	pH	f(pH)
5	$3,5 \leq \text{pH} < 4,6$	$f(\text{pH}) = 2,0676 - (0,2309 \times \text{pH})$
5	$4,6 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 4,342 - (1,051 \times \text{pH}) + (0,0708 \times \text{pH}^2)$
15	$3,5 \leq \text{pH} < 4,6$	$f(\text{pH}) = 2,0676 - (0,2309 \times \text{pH})$
15	$4,6 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 4,986 - (1,191 \times \text{pH}) + (0,0708 \times \text{pH}^2)$
20	$3,5 \leq \text{pH} < 4,6$	$f(\text{pH}) = 2,0676 - (0,2309 \times \text{pH})$
20	$4,6 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 5,1885 - (1,2353 \times \text{pH}) + (0,0708 \times \text{pH}^2)$
40	$3,5 \leq \text{pH} < 4,6$	$f(\text{pH}) = 2,0676 - (0,2309 \times \text{pH})$
40	$4,6 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 5,1885 - (1,2353 \times \text{pH}) + (0,0708 \times \text{pH}^2)$
60	$3,5 \leq \text{pH} < 4,6$	$f(\text{pH}) = 1,836 - (0,1818 \times \text{pH})$
60	$4,6 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 15,444 - (6,1291 \times \text{pH}) + (0,8204 \times \text{pH}^2) - (0,0371 \times \text{pH}^3)$
80	$3,5 \leq \text{pH} < 4,6$	$f(\text{pH}) = 2,6727 - (0,3636 \times \text{pH})$
80	$4,6 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 331,68 \times e^{(-1,2618 \times \text{pH})}$
90	$3,5 \leq \text{pH} < 4,57$	$f(\text{pH}) = 3,1355 - (0,4673 \times \text{pH})$
90	$4,57 \leq \text{pH} < 5,62$	$f(\text{pH}) = 21254 \times e^{(-2,1811 \times \text{pH})}$
90	$5,62 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 0,4014 - (0,0538 \times \text{pH})$
120	$3,5 \leq \text{pH} < 4,3$	$f(\text{pH}) = 1,5375 - (0,125 \times \text{pH})$
120	$4,3 \leq \text{pH} < 5$	$f(\text{pH}) = 5,9757 - (1,157 \times \text{pH})$
120	$5 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 0,546125 - (0,071225 \times \text{pH})$
150	$3,5 \leq \text{pH} < 3,8$	$f(\text{pH}) = 1$
150	$3,8 \leq \text{pH} < 5$	$f(\text{pH}) = 17,634 - (7,0945 \times \text{pH}) + (0,715 \times \text{pH}^2)$
150	$5 \leq \text{pH} \leq 6,5$	$f(\text{pH}) = 0,037$

5.3 The effect of glycol and corrosion inhibitors

The effect of glycol on the corrosion rate is calculated as a reduction factor, see /2/, as follows:

- glycol reduction factor = $10^{1,6 (\log (100-\text{wt\%Glycol})-2)}$ for less than 95 weight % glycol;
- for > 95 weight % glycol, the glycol reduction factor is set to 0,008.

The effect of corrosion inhibitors is entered directly as a reduction factor in the computer program.

When both addition of corrosion inhibitors and glycol is entered into the computer program, the one effect giving the greatest corrosion rate reduction factor will be used for calculation of the resulting corrosion rate, i.e. the two effects will not be combined.

6 Structure of the computer programme

The computer program has a main dialogue box, denoted as the "Main Menu", where all corrosion rate calculations can be performed. All input parameters can be entered into the program directly at this stage for point calculations.

As options and support functions, it is possible to calculate several of the important parameters by selecting optional dialogue boxes. Such options are

- pH calculations,
- shear stress calculations,

- humidity calculations for gas systems (not an input parameter used in the calculations, but essential in evaluating risk for corrosion in gas systems).

These program options are included in order to generate adequate input data for corrosion rate prediction based on data normally presented in process flow diagrams and design basis documents. The support program options are prepared to give adequate accuracy for corrosion rate calculations, and shall not be used for other purposes, e.g. genuine process, scale or flow calculations.

In the clauses below, the input parameters and the corrosion rate calculation model are explained. Additionally, the support functions for calculation of some of the input parameters are explained.

Other support functions, such as "Parameter study", "Accumulated corrosion", saving of data, print of data etc. are not specifically explained in this NORSOK standard, but are covered by the "Help" function provided in the computer program.

7 Input parameters

7.1 Basic input parameters

The basic input parameters for the CO₂ corrosion model for carbon steel are given in Table 3. The allowed units and ranges are also given.

Table 3 - Basic input parameters

Parameter	Units	Range	Comments
Temperature	°C °F	5 to 150 68 to 302	
Total pressure	bar psi	1 to 1000 14,5 to 14500	
Total mass flow	kmole/h	10 ⁻³ to 10 ⁶	Only relevant when CO ₂ is given in kmole/h.
CO ₂ fugacity in the gas phase	bar psi mole% kmole/h	0,1 to 10 1,45 to 145 variable variable	The CO ₂ partial pressure shall be ≤ the total pressure. The allowed ranges of mole% and kmole/h CO ₂ are dependent on the total pressure.
Wall shear stress	Pa	1 to 150	Can be calculated by use of other input parameters, see 7.2.1.
PH		3,5 to 6,5	Can be calculated by use of other input parameters, see 7.2.2.
Glycol concentration	weight%	0 to 100	
Inhibitor efficiency	%	0 to 100	See NORSOK M-001

7.2 Other input parameters

7.2.1 Input parameters for wall shear stress calculations

To calculate the wall shear stress, the input parameters given in Table 4, are as a minimum required.

Table 4 - Input parameters for simplified calculation of wall shear stress

Parameter	Units	Range	Comments
Temperature	°C °F	5 to 150 41 to 302	
Total pressure	bar psi	1 to 1000 14,5 to 14500	
Superficial liquid velocity/ Liquid flow	m/s Sm ³ /d	0 to 20 (depends on internal pipe diameter)	Requirement: turbulent flow, i.e. Re > 2300
Superficial gas velocity/ Gas flow	m/s MSm ³ /d	0 to 40 (depends on internal pipe diameter)	Requirement: turbulent flow, i.e. Re > 2300
Watercut, ϕ	%	0 to 100	
Internal pipe diameter	mm	All diameters	Requirement: turbulent flow, i.e. Re > 2300

For more accurate wall shear stress calculations, the input parameters given in Table 5 should also be used.

Table 5 - Input parameters for accurate calculation of wall shear stress

Parameter	Units	Range	Default value
Roughness	μm	0 to 100	50
Compressibility		0,8 to 1	0,9
Specific gravity of gas relative to air		0,5 to 1	0,8
Water density, ρ_w	kg/m ³	995 to 1050	1024
Oil density, ρ_o	kg/m ³	600 to 1100	850
Gas density, ρ_g	kg/m ³	1 to 1700	calculated
Water viscosity, μ_w	cp N s/m ²	0,17 to 1,1 0,00017 to 0,0011	calculated
Oil viscosity, μ_o	cp N s/m ²	0,2 to 200 0,0002 to 0,2	1,1
Gas viscosity, μ_g	cp N s/m ²	0,02 to 0,06 0,00002 to 0,00006	0,03
Watercut at inversion point, ϕ_c		0,3 to 0,9	0,5
Maximum relative liquid viscosity, μ_{relmax}		1 to 100	7,06

7.2.2 Input parameters for pH calculations

To predict the pH in the condensed water or formation water, the parameters given in Table 6 are needed.

Table 6 - Input parameters for pH calculations

Parameter	Unit	Range	Default values	Comments
Temperature	°C °F	5 to 150 41 to 302		
Total pressure	bar psi	1 to 1000 14,5 to 14500		
Total mass flow	kmole/h	10 ⁻³ to 10 ⁶		Only relevant when CO ₂ is given in kmole/h.
CO ₂ fugacity	bar psi mole% kmole/h	0 to 10 0 to 145 variable variable		The CO ₂ partial pressure shall be < the total pressure. The allowed ranges of mole% and kmole/h CO ₂ are dependent on the total pressure.
Bicarbonate (HCO ₃ ⁻)	mg/l mM	0 to 20000 0 to 327	0	Default values for formation water.
Ionic strength/salinity	g/l M	0 to 175 0 to 3	50	Default values for formation water.

7.2.3 Humidity calculations

Table 7 - Input parameters for humidity calculation

Parameter	Unit	Range	Comments
Temperature	°C °F	-16 to 200 3,2 to 392	
Total pressure	bar psi	1 to 1000 14,5 to 14500	
Water mass flow	kmole/h	10 ⁻³ to 10 ⁶	
Total mass flow	kmole/h	10 ⁻³ to 10 ⁶	The water mass flow shall be < the total mass flow.

8 Prediction of some of the input parameters

8.1 Fugacity of CO₂

Gases are not ideal at high pressures. To compensate for this, the partial pressure of a gas is multiplied by a fugacity constant. The real CO₂ pressure can then be expressed as:

$$f_{\text{CO}_2} = a \times p_{\text{CO}_2} \quad (4)$$

The CO₂ partial pressure is found by one of the following expressions:

$$p_{\text{CO}_2} = (\text{mole\% CO}_2 \text{ in the gas phase} / 100 \%) \times P \quad (5)$$

or

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{\text{mass flow of CO}_2 \text{ in the gas phase (kmole/h)}}{\text{total mass flow in the gas phase (kmole/h)}} \times P \quad (6)$$

The fugacity coefficient is given as (see /2/):

$$a = 10^{P \times (0,0031 - 1,4/T)} \quad \text{for } P \leq 250 \text{ bar} \quad (7)$$

$$a = 10^{250 \times (0,0031 - 1,4/T)} \quad \text{for } P > 250 \text{ bar} \quad (8)$$

The total pressure is set to 250 bar in the fugacity constant for all pressures above 250 bar.

8.2 pH

8.2.1 General considerations

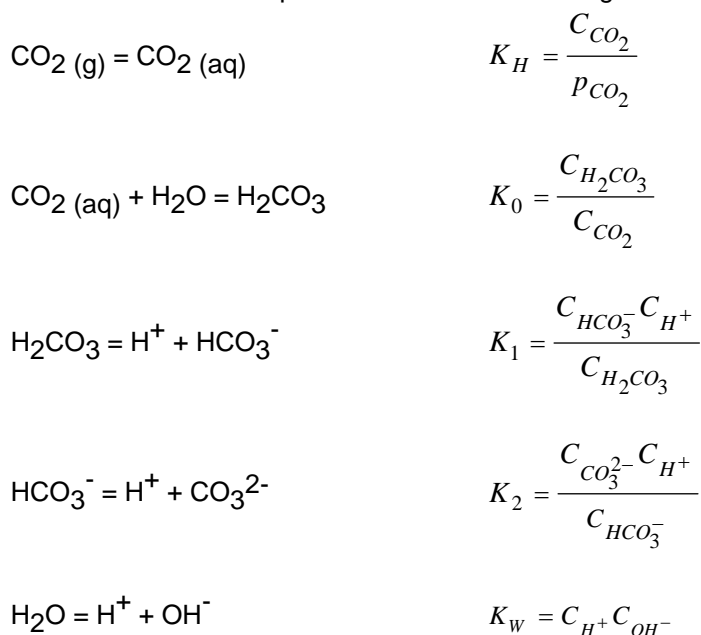
The program contains a pH calculation module. The pH in both condensed water and formation water can be calculated. Some essential general considerations relevant for pH assessment is given below.

The reported pH in water analyses is usually measured after depressurisation and atmospheric exposure of the sample. Such pHs give no information about the in situ pH which is a requisite for the corrosion rate evaluation. The in situ pH has to be determined by calculations which take into account the three controlling buffer systems $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$, $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ and $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. The buffer system $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ can be extended to include all the other organic acids that may influence the pH determination as these acids have similar dissociation constants.

The bicarbonate concentration, which is used for pH calculation, is routinely determined by titration and the reported value is set equal to the alkalinity. This is correct as long as the H_2S concentration is low and the system does not contain acetic acid. For waters containing significant amount of organic acids, the reported bicarbonate concentration requires correction because organic acids contributes to the measured value of total alkalinity. The correction will be 2/3 of the organic acid concentration assuming that the end point pH of the titration is 4.3. Lower pH requires a higher fraction. More details about the interpretation of the water analysis and the determination of pH can be found in the European Federation of Corrosion (EFC) publication number 16 /3/.

8.2.2 Calculation of pH

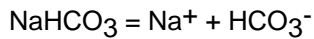
The routine for calculation of pH is based on the following chemical reactions and equilibrium constants:



The system has to be electro-neutral, which can be described by the following equation:

$$C_{\text{Na}^+} + C_{\text{H}^+} = C_{\text{HCO}_3^-} + 2C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{OH}^-} + C_{\text{Cl}^-} \quad (9)$$

It is assumed that bicarbonate is added as sodium bicarbonate (NaHCO_3). It is also assumed that no other salts than sodium bicarbonate and sodium chloride (NaCl) are present in the solution. These salts will dissolve as follows:



Based on these assumptions, the amount of sodium bicarbonate equals the difference in the concentrations of sodium and chloride as shown below. The mass balance for bicarbonate will therefore be as follows:

$$C_{0,\text{Bicarb}} = C_{\text{Na}^+} - C_{\text{Cl}^-} \quad (10)$$

$C_{0,\text{Bicarb}}$ equals the initial amount of sodium bicarbonate.

By combining the equations for the equilibrium constants with the required electro-neutrality and the mass balance for bicarbonate one get the following expression for the concentration of the hydrogen cation:

$$C_{\text{H}^+}^3 + C_{0,\text{Bicarb}} C_{\text{H}^+}^2 - (K_{\text{H}} K_0 K_1 P_{\text{CO}_2} + K_{\text{W}}) \times C_{\text{H}^+} - 2K_{\text{H}} K_0 K_1 K_2 P_{\text{CO}_2} = 0 \quad (11)$$

This equation is solved by using the Newton's method.

The pH in a condensed water system saturated with iron carbonate can also be calculated. Based on a similar deduction as above, the equation becomes:

$$\left(\frac{2K_{\text{SP}}}{K_{\text{H}} K_0 K_1 K_2 P_{\text{CO}_2}} \right) C_{\text{H}^+}^4 + C_{\text{H}^+}^3 + C_{0,\text{Bicarb}} \times C_{\text{H}^+}^2 - (K_{\text{H}} K_0 K_1 P_{\text{CO}_2} + K_{\text{W}}) \times C_{\text{H}^+} - 2K_{\text{H}} K_0 K_1 K_2 P_{\text{CO}_2} = 0 \quad (12)$$

8.2.3 Equilibrium constants

The equilibrium constant and the forward reaction rate constant for the carbon dioxide hydration were given by Palmer and van Eldik /4/:

$$K_0 = 0,00258$$

The equilibrium constant for iron carbonate was taken from The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) with Institute for Energy Technology (IFE) ionic strength dependence, see /5/:

$$K_{\text{sp}} = 10^{-(10,13+0,0182 \cdot T_c - 2,44 \cdot I^{0,5} + 0,72 \cdot I)} \text{ molal}^2 \quad (13)$$

The other equilibrium constants have various origin. Crovetto has made an extensive compilation of data for the solubility of CO₂ in water as function of temperature and based on that found an equation which is valid from 0 °C to the critical point of water /6/. This equation is used as the basis for the Henry's law equation. The pressure dependence as given by Oddo and Tomson has been added together with an Institute for Energy Technology (IFE) expression for the ionic strength dependence /7/. The IFE equation is fitted to data by Cramer /8/. This Henry's law equation requires CO₂ fugacities as given by the equations given in 8.1.

0 °C – 80 °C:

$$K_{\text{H}} = 55,5084 \cdot e^{-(4,8 + \frac{3934,4}{T_{\text{K}}} - \frac{941290,2}{T_{\text{K}}^2})} \cdot 10^{-(1,790 \cdot 10^{-4} \cdot P + 0,107 \text{ I})} \text{ molar / bar} \quad (14)$$

80 °C – 200 °C:

$$K_{\text{H}} = 55,5084 \cdot e^{-(\frac{1713,53 \cdot (1 - \frac{T_{\text{K}}}{647})^{1/3}}{T_{\text{K}}} + 3,875 + \frac{3680,09}{T_{\text{K}}} - \frac{1198506,1}{T_{\text{K}}^2})} \cdot 10^{-(1,790 \cdot 10^{-4} \cdot P + 0,107 \text{ I})} \text{ molar / bar} \quad (15)$$

The dissociation constants for carbonic acid when the concentration of H₂CO₃ is set to the sum of dissolved CO₂ and H₂CO₃, are based on equations given by Atkinson /9/ and Oddo and Tomson /7/:

$$K_1 = 10^{-(356,3094 + 0,06091964 T_{\text{K}} - \frac{21834,37}{T_{\text{K}}} - 126,8339 \cdot \text{Log}_{10}(T_{\text{K}}) + \frac{168491,5}{T_{\text{K}}^2} - 2,564 \cdot 10^{-5} \cdot P - 0,491 I^{0,5} + 0,379 I - 0,06506 I^{1,5} - 1,458 \cdot 10^{-3} \cdot I \cdot T_f)} \quad (16)$$

$$K_2 = 10^{-(107,8871 + 0,03252849 \cdot T_{\text{K}} - \frac{5151,79}{T_{\text{K}}} - 38,92561 \cdot \text{Log}_{10}(T_{\text{K}}) + \frac{5637139}{T_{\text{K}}^2} - 2,118 \cdot 10^{-5} \cdot P - 1,255 I^{0,5} + 0,867 I - 0,174 I^{1,5} - 1,588 \cdot 10^{-3} \cdot T_f \cdot I)} \quad (17)$$

where P is the pressure given in psi.

The equation for the equilibrium constant for the dissociation of water was based on data given by Delahay/10/:

$$K_w = 10^{-(29.3868 - 0.0737549T + 7.47881 \times 10^{-5} T^2)} \quad \text{molar}^2 \quad (18)$$

8.3 Humidity

A prerequisite for corrosion to occur is that there is liquid water present in the system. In gas systems, an essential assessment is to determine if the presence of condensed water is possible. The program therefore includes a support function to calculate humidity in pure water /11/, i.e. in systems without glycol.

$$\text{Humidity (\%)} = 100 \times (P \times F_{H_2O}) / (p_{H_2O} \times F_{tot}) \quad (19)$$

The dew point temperature (T_{dew}) equals the temperature where the humidity is 100 %.

8.4 Wall shear stress

Wall shear stress is one of the parameters needed for calculation of corrosion rate. In the model, the mean wall shear stress in straight pipe sections is used.

Obstacles and other geometrical changes in the flow will give rise to higher shear stresses than calculated by this program. Further, different flow regimes and geometrical obstacles may generate shear stress fluctuations where the shear stress peaks may be considerably higher than the average shear stress.

High shear stress may cause mesa attacks, with corrosion rates significantly higher than what is estimated by this computer program.

It is not the objective of this computer program to cover all such eventualities, and the user of the program shall evaluate the flow effect in each system/part of a system based on expertise and available experience and documentation.

The mean wall shear on the wall at medium to high superficial velocities of one or both of the liquid and gas velocities:

$$S = 0,5 \times \rho_m \times f \times u_m^2 \quad (\text{Pa}) \quad (20)$$

where the friction factor, f , can be expressed as:

$$f = 0,001375 \left[1 + \left(20000 \frac{k}{D} + 10^6 \frac{\mu_m}{\rho_m u_m D} \right)^{0,33} \right] \quad (21)$$

Mixture density, velocity and viscosity is expressed as:

$$\begin{aligned} \rho_m &= \rho_L \times \lambda + \rho_G \times (1 - \lambda) \\ \rho_L &= \phi \times \rho_w + \rho_o \times (1 - \lambda) \\ \rho_G &= 2,7 \times 14,5 \times 16,018 \times P \times \text{specific gravity} / Z \times (460 + T_f) \end{aligned}$$

$$u_m = u_L^s + u_G^s$$

$$\begin{aligned} \text{The liquid is considered incompressible:} \quad u_L^s &= Q_L / A \\ \text{The gas superficial velocity is:} \quad u_G^s &= (Q_G / A) \times Z \times (T / T_{std}) \end{aligned}$$

$$\mu_m = \mu_L \times \lambda + \mu_G \times (1 - \lambda)$$

$$\lambda = \frac{Q_L}{Q_L + Q_G}$$

This model (see /12/) is verified for medium/high flow rates by tests.

If water is present the viscosity of the liquid is found as follows:

The effective viscosity of a kinetically stable oil/water mixture depends on the watercut /13/. Preferably the maximum magnitude of viscosity and the corresponding watercut should be known. The viscosity of the oil wet region, i.e. below the inversion point in a dispersed flow, can be represented as:

$$\mu_L = \mu_0 \left(1 + \frac{\frac{\phi}{B_0}}{1,187 - \frac{\phi}{B_0}} \right)^{2,5} \quad (\text{Ns/m}^2) \quad (22)$$

The value of B_0 for the maximum relative viscosity $\mu_{rel\max}$ (relative to the oil) and corresponding watercut at the inversion point, ϕ_c , is equal to:

$$B_0 = \frac{\phi_c}{1,187 \left(1 - \left(\frac{1}{\mu_{rel\max}} \right)^{0,4} \right)}$$

If not known, data for a medium viscosity oil/water dispersion will be used. This dispersion exhibits a maximum value of relative viscosity = 7,06 at a watercut of 0,5. The oil viscosity is equal to 0,0011 Ns/m² at 60 °C and the water viscosity is equal to 0,00046 Ns/m².

Above the inversion point, the viscosity of any dispersion is given as:

$$\mu_L = \mu_w \left(1 + \frac{\frac{1-\phi}{B_w}}{1,187 - \frac{1-\phi}{B_w}} \right)^{2,5} \quad (\text{Ns/m}^2) \quad (23)$$

where

$$B_w = \frac{1 - \phi_c}{1,187 \left(1 - \left(\frac{R}{\mu_{rel\max}} \right)^{0,4} \right)}$$

The viscosity of water is as default given as function of temperature, T_c , given in °C /11/:

0 °C - 20 °C:

$$\mu_w = 10^{1301/(998,333+8,1855(T_c-20)+0,00585(T_c-20)^2)-1,30233} \cdot 10^{-3} \quad (\text{Ns/m}^2) \quad (24)$$

20 °C - 150 °C (the formula is strictly only valid up to 100 °C, but used up to 150 °C in this context):

$$\mu_w = 1,002 \left(10^{\frac{(1,3272(20-T_c) - 0,001053(T_c-20)^2)}{(T+105)}} \right) 10^{-3} \text{ (Ns/m}^2\text{)} \quad (25)$$

For the medium viscosity oil at 60 °C , R is equal to 0,42.

Bibliography

- /1/ A. Dugstad, L. Lunde, K.Videm "Parametric study of CO₂ corrosion of carbon steel" NACE-Corrosion-94 paper No 14.
- /2/ C. de Waard, U. Lotz, D.E.Milliams "Predictive model for CO₂ Corrosion engineering in wet natural gas pipelines", Corrosion December 1991 pp. 976
- /3/ Guidelines on materials requirement for carbon and low alloy steels for H₂S-containing environments in oil and gas production, European Federation of corrosion publication number 16, the Institute of Materials, 1995
- /4/ D. A. Palmer and R. V. Eldik, Chem. Rev., Vol. 83, p. 651, 1983.
- /5/ IUPAC: Chemical Data Series No 21. Stability constants of Metal-Ion Complexes. Par A: Inorganic ligands. Pergamon Press.
- /6/ R. Crovetto, J. Phys. Chem. Data, 20 (3), 1999.
- /7/ J. E. Oddo and M. B. Tomson, "Simplified Calculation of CaCO₃ Saturation at High Temperatures and Pressures in Brine Solutions". SPE of AIME, pp. 1583, 1982.
- /8/ S.D. Cramer, "The Solubility of Methane, Carbon Dioxide, and Oxygen in Brines from 0 to 300 °C", Bureau of Mines Report of Investigations, RI 8706, 1982.
- /9/ G. Atkinson, Oilfield Scale Symposium, 27.-28. January, Aberdeen Scotland, 1999.
- /10/ P. Delahay, "Implication of the Kinetics of Ionic Dissociation with regard to some Electrochemical Process-application to Polarography." I.Am.Chem.Sic, 74, 1952 pp 3497.
- /11/ D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 66th edition, CRC Press Inc. 1985-1986
- /12/ A. E. Dukler, M. Wicks III, R.G. Cleveland, Frictional pressure drop in two phase flow. An approach through similarity analysis, A.I.Ch.E. Journal, Vol. 10, No 1, January 1964
- /13/ H. Kvandal, T. Søntvedt, Frictional pressure loss for stable oil-water emulsions in pipeflow. Symposium on two phase flow modelling and experimentation, Rome 1995.

