

# PROVE DI CORROSIONE AD ALTA PRESSIONE DI CO<sub>2</sub> PER I POZZI DI STOCCAGGIO

M. Scapin, S. Sgorlon, M. Tolomio, G. Gabetta

*Nell'ambito del progetto ENI "GreenHouse Gases" è stata effettuata una attività sperimentale volta alla scelta materiali per i pozzi di stoccaggio.*

*Utilizzando un sistema esperto per la scelta dei materiali dei pozzi è stata preparata una tabella che possa servire da guida per la selezione dei materiali per pozzi in funzione delle impurezze contenute nella CO<sub>2</sub> e dei parametri di processo. I risultati forniti dal sistema esperto sono stati validati mediante prove sperimentali. Le prove svolte sono state: test di corrosione in autoclave, prove meccaniche, analisi chimica, indagini metallografiche.*

PAROLE CHIAVE: acciai, nichel e leghe, corrosione, prove meccaniche, microscopia

## INTRODUZIONE

Nell'ambito del progetto di ricerca Green House Gas (GHG) [1], che si occupa della sequestrazione di CO<sub>2</sub> in pozzi di stoccaggio nuovi ed esauriti, presso Venezia Tecnologie a partire dal 2004 è in corso per conto della Divisione E&P una campagna di prove di laboratorio con riferimento specifico alle problematiche legate ai materiali (materiali in uso nei pozzi che si intende utilizzare e loro configurazione, materiali per nuovi pozzi) e alla corrosione (tenendo conto del processo di produzione della CO<sub>2</sub> e quindi del suo stato: livello di purezza e inquinanti presenti).

L'obiettivo di questa attività è la realizzazione di un primo scree-

ning del materiale per un generico pozzo di stoccaggio per la CO<sub>2</sub>, in dipendenza della composizione del fluido di iniezione e di altri parametri quali temperatura, pressione, ecc.

Se si guarda ad altre esperienze nel campo del confinamento della CO<sub>2</sub>, si osserva che nella maggior parte dei casi il gas viene essiccato, altrimenti sono utilizzati acciai duplex [2].

I parametri di prova sono stati scelti prendendo a riferimento i dati di pozzo e di processo previsti per il pozzo pilota, ipotizzando inoltre la presenza di acqua e considerando vari livelli di pressione e concentrazioni di H<sub>2</sub>S.

Per lo screening dei materiali in dipendenza del fluido e dei parametri di processo è stato utilizzato il sistema esperto "Wellmate R3".

Conc. H <sub>2</sub> S (ppm mol.)	< 0.1			30			100			300			1000		
	100	150	200	100	150	200	100	150	200	100	150	200	100	150	200
pCO <sub>2</sub> (bar)	100	150	200	100	150	200	100	150	200	100	150	200	100	150	200
ppH <sub>2</sub> S (bar)	< 0.0002			0.003	0.0045	0.006	0.010	0.015	0.020	0.030	0.045	0.060	0.10	0.15	0.20
CS o bassolegato	NA	NA													
9 Cr	NA	NA													
13 Cr	NR	NR	AL	NR	NA	NA									
15 Cr	NR	NR	AL	NR	NA	NA									
super 13 Cr	A <sub>M</sub>	NA	NA	NA	NA	NA									
duplex 22 Cr	A <sub>M</sub>	A <sub>L</sub>	A <sub>L</sub>	A <sub>L</sub>	A <sub>L</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>								
duplex 25 Cr	A <sub>M</sub>	A <sub>L</sub>	A <sub>L</sub>	A <sub>L</sub>	A <sub>L</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>								
super duplex	A <sub>M</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>												

Soluzione acquosa a bassa salinità (NaCl <20 g/l)

M. Scapin, S. Sgorlon, M. Tolomio  
VeTec, Venezia  
G. Gabetta  
Eni Div. E&P, San Donato Milanese

▲  
Tab. 1

**Responso di applicabilità di acciai secondo il sistema esperto.**

*Applicability of different steels in a low salinity brine according to a knowledge based (Expert) system.*

Conc. H <sub>2</sub> S (ppm mol.)	< 1			30			100			300			1000		
	pCO <sub>2</sub> (bar)	100	150	200	100	150	200	100	150	200	100	150	200	100	150
ppH <sub>2</sub> S (bar)	< 0.0002			0.003	0.0045	0.006	0.010	0.015	0.020	0.030	0.045	0.060	0.10	0.15	0.20
CS o bassolegato	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
9 Cr	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
13 Cr	NR	NR	A <sub>L</sub>	NR	NA	NA	NA	NA	NA						
15 Cr	NR	NR	A <sub>L</sub>	NR	NA	NA	NA	NA	NA						
super 13 Cr	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>L</sub>	A <sub>L</sub>	A <sub>L</sub>	A <sub>L</sub>	NA	NA	NA	NA	NA
duplex 22 Cr	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>L</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>
duplex 25 Cr	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>L</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>
super duplex	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>M</sub>	A <sub>VL</sub>	A <sub>VL</sub>

Soluzione acquosa a bassa salinità (NaCl <20 g/l)

NA: not applicable; NR: not recommended; A<sub>M</sub>: applicable (moderate); A<sub>L</sub>: applicable (low); A<sub>VL</sub>: applicable (very low).

Tab. 2

### Responso di applicabilità di acciai secondo sistema esperto.

Applicability of different steels in a high salinity brine according to a knowledge based system.

Esso prende in considerazione le seguenti tipologie di materiali:

- acciai al carbonio e/o bassolegati
- acciai martensitici
- acciai duplex
- leghe di nichel

Nell'ipotesi che la CO<sub>2</sub> sia secca o contenga umidità non condensabile, i materiali per il pozzo possono essere costituiti da semplici acciai al carbonio o bassolegati [3]. In caso contrario, e cioè nelle condizioni in cui si possa avere condensazione di acqua, i materiali da utilizzare devono essere acciai martensitici o duplex.

### SISTEMA ESPERTO

Nel valutare l'applicabilità dei materiali al variare delle condizioni di impiego il sistema esperto utilizza il criterio passa/non passa (applicable/not applicable) e, se la risposta è "applicable", fornisce un "performance index" (PI). Se il materiale ha elevate probabilità di superare i test di laboratorio, PI è "very high" o "high"; se la probabilità è più bassa, PI è "moderate", "low" o "very low". In tal caso è richiesta la verifica di laboratorio. Il PI fornisce una valutazione complessiva sulla prestazione dei materiali e prende in considera-

zione il più basso tra i valori assunti dai seguenti indici di resistenza alla corrosione: corrosione da CO<sub>2</sub> generale e localizzata, sulphide stress corrosion cracking, pitting and crevice corrosion, chloride stress corrosion cracking. Questi indici si compongono di dati bibliografici, informazioni da aziende produttrici, dati di laboratorio ed esperienza in campo.

Se il sistema non riesce a discriminare chiaramente tra applicabile o non applicabile (situazione "border line") fornisce il responso "not recommended" (NR) che è assimilabile ad una applicabilità incerta da verificare con test di laboratorio. In Tab. 1 e 2 sono riassunti i risultati relativi a due diverse situazioni prese in considerazione.

Le variabili che si è scelto di studiare in un range rappresentativo delle più diverse situazioni di pozzo e giacimento, sono le seguenti [4]:

- pressione a fondo pozzo (100, 150 e 200 bar)
- concentrazione di H<sub>2</sub>S nella CO<sub>2</sub> (<0.1, 30, 100, 300 e 1000 ppm)
- brine a bassa e alta salinità.

Le tabelle mostrano che gli acciai al carbonio (CS) o bassolegati e il martensitico 9 Cr non sono applicabili. A causa della elevata pressione di CO<sub>2</sub>, infatti, la fase acquosa condensata raggiunge valori di pH anche inferiori a 3.5 a cui corrisponde una velocità di corrosio-

Test n°	Durata (ore)	Fase acquosa	Pressione (bar)	H <sub>2</sub> S ppm	Agitazione	Numero Di Provini	di cui:			
							13 Cr	Cr 13 S	22 Cr	25 Cr
1	720	Acqua dist.	150	<0.1	Ass.	14	4	/	5	5
2	720	Acqua dist.	150	100	Ass.	14	4	/	5	5
3	720	Brine	150	<0.1	Ass.	14	4	/	5	5
4	480	Brine	150	100	Si	8	2	/	3	3
5	720	Brine	150	300	Ass.	16	4	4	4	4
6	120	Brine	150	<0.1	Si	8	2	2	2	2
7	240	Acqua dist.	100	30	Si	8	2	2	2	2

Tab. 3

### Condizioni dei test di validazione in autoclave.

Test matrix of the experiments.



▲  
Fig. 1

**Portaprovini per test senza agitazione.**

Specimen holder for tests without stirring (specimens in different levels are exposed to a different environment, i.e. water/brine, or supercritical CO<sub>2</sub>).

ne elevatissima (con il modello De Waard per un valore di pH di 3.5 si stimano più di 20 mm/anno).

Le caselle a sfondo in contrasto corrispondono alle condizioni dei test di validazione (descritti di seguito). Quelle grigio scure dicono che il risultato del test è in accordo col responso del sistema esperto, quelle bianche indicano disaccordo.

**ATTIVITA' SPERIMENTALE**

Il piano sperimentale di validazione [5] prevede di effettuare test di perdita di peso e di tensocorrosione su spezzoni di tubo a forma di C, utilizzando un'autoclave da 5 litri in inconel 600 (nelle Fig. 1 e 2 si evidenziano diverse sistemazioni dei provini).

Per i test di tensocorrosione la norma di riferimento è la NACE TM0177-96 [6]. Tale norma però non considera miscele gassose ad elevatissima pressione parziale di CO<sub>2</sub>. Le dimensioni dei provini sono state determinate in accordo alla norma ASTM G38 [7].

Per i test di validazione sono stati provati quattro diversi acciai, in sistema bifasico (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) ad alta pressione. I provini sono disposti longitudinalmente al vessel; con questa disposizione (nei test dove non si prevede l'agitazione del fluido) si ottengono informa-



▲  
Fig. 2

**Assemblaggio nel vessel dei provini per test con agitazione.**  
Specimen assembly in the vessel for tests with stirring (emulsified fluid).

e temperature piuttosto basse. Le condizioni di prova e i risultati ottenuti dall'indagine sono riassunti nella Tab. 3. Per quanto riguarda la salinità sono state scelte due condizioni: assenza di sali (acqua distillata) che simula eventuali condensazioni di acqua nel fluido di iniezione e elevata salinità con composizione simile al brine di Cortemaggiore (Tab. 4).

**RISULTATI**

I risultati dei test sono i seguenti:

- nessuno dei C-ring tensionati si è rotto, criccato o evidenzia fenomeni di pitting;
- gli acciai Cr13S, 22Cr e 25Cr non evidenziano segni di corrosione localizzata né subiscono perdita di peso indipendentemente dalla fase in cui sono immersi e/o dalla presenza o meno di agitazione;
- l'acciaio 13Cr è soggetto in alcuni casi a corrosione generalizzata.

In Tab. 5 si riporta la velocità di corrosione (media fra i provini) verificata con l'acciaio 13Cr (solo nei test dove si è avuta perdita di peso) e nelle Fig. 1 e 2 l'aspetto di due provini al termine del test 3.

Confrontando i risultati ottenuti con i responsi del sistema esperto si possono fare le seguenti considerazioni.

Nelle situazioni in cui il materiale è classificato dal sistema "not applicable" i test di tensocorrosione paiono confermare alcuni responsi in quanto sono stati evidenziati segni di corrosione su qualche materiale. Tra essi fa eccezione il super 13Cr (Tab. 2) in soluzione salina a 150 bar di CO<sub>2</sub> e 300 ppm di H<sub>2</sub>S (vedi test n° 5) che il test sperimentale definisce applicabile; le condizioni di test sono tuttavia al confine tra le zone di applicabilità e non applicabilità.

Salinità	Na	K	Ca	Mg	Ba	Sr	NH <sub>4</sub>	Cl	HCO <sub>3</sub>	Br
110500	28900	5070	4890	2800	90	300	95	67900	180	250

▲  
Tab. 4

**Composizione del Brine di Cortemaggiore.**

Brine composition.

zioni dai provini immersi nella soluzione acquosa e nel fluido supercritico.

Alcuni test sono stati fatti in forte agitazione e pertanto tutti i provini possono essere considerati come immersi nello stesso fluido emulsionato.

I C-ring sono stati lucidati in sequenza con carta abrasiva grado 320 e 800 (dalla superficie esterna del tubo SM 13 Cr è stato in questo modo asportato uno strato di vernice protettiva). I provini sono stati tagliati a misura dagli spezzoni di tubo e sottoposti a test di validazione senza ulteriori lavorazioni meccaniche.

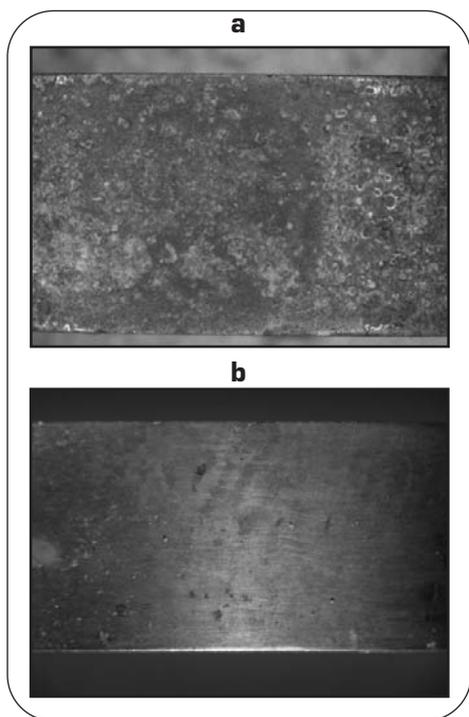
La temperatura di prova è stata fissata a 50°C (valore massimo dichiarato per il campo di Cortemaggiore), dato che i processi di iniezione generalmente prevedono CO<sub>2</sub> liquida

▼  
Tab. 5

**Velocità di corrosione 13Cr.**

13Cr corrosion rate.

Test n°	Posizione C-ring 13Cr	Perdita di peso (mg)	Velocità di corrosione (mm/y)
3	Acqua distillata	169	0.48
	CO <sub>2</sub> supercritica	7.5	0.02
4	Emulsione (brine)	23.3	0.06
5	Brine	65.5	0.18
	CO <sub>2</sub> supercritica	25.9	0.07
6	Emulsione (brine)	9.1	0.03
7	Emulsione (acqua)	1.4	< 0.01



▲  
Fig. 3

**Particolari dei provini 13Cr del test n° 3 (non decapati).**

**a) In acqua distillata, b) In CO<sub>2</sub>**

**supercritica.**

*Details of 13Cr specimens - test n. 3. a) In distilled water, b) In supercritical CO<sub>2</sub>.*

Nei casi in cui il sistema esperto ha definito il materiale "applicable" con RI "moderate", tale cioè da raccomandare il test di laboratorio prima dell'applicazione in campo, tutti i test hanno dato esito positivo. Non sono stati osservati infatti fenomeni corrosivi (generalizzati o localizzati - pitting -) o rottura del provino C-ring.

Nei casi di verdetto di applicabilità con RI "very low", dove il sistema esige di effettuare test di laboratorio nelle condizioni di pozzo, il materiale non ha manifestato fenomeni corrosivi.

Nell'ultimo caso in cui di responso incerto (NR) i risultati sperimentali, che riguardano il 13Cr, indicano che in assenza di sali il materiale è applicabile (test 1 e 2) mentre si osserva una piccola perdita di peso se immerso in brine (test n° 6).

## CONCLUSIONI

Le prove di laboratorio, come si è visto, hanno sostanzialmente confermato i responsi dal sistema esperto, fornendo però altre utili informazioni sul comportamento dei materiali. Più in particolare, ammettendo la presenza di acqua in fase condensata:

- Nessun provino ha dato evidenza di fenomeni di tensocorrosione (SCC).

- È confermato che i martensitici, a partire dal 13Cr, possono essere utilizzati.

- Se la fase condensata contiene elevate quantità di cloruri (acqua di strato) il 13Cr mostra segni di attacco molto evidenti.

- Gli acciai Duplex hanno esibito ottima resistenza in tutte le condizioni di test.

Ciò detto per la scelta della tipologia di materiale con la quale costruire il pozzo occorre considerare:

i. le caratteristiche del fluido iniettato

ii. la durata stimata per il pozzo

iii. la probabilità che il tubo venga a contatto con acqua di strato.

Nel pozzo di Cortemaggiore si prevede di iniettare un fluido secco con 100 ppm di H<sub>2</sub>S. In queste condizioni può essere utilizzato acciaio al carbonio. Vanno però valutate le condizioni a fondo pozzo e di processo. In particolare occorre valutare se a fondo pozzo la tubazione può venire a contatto con acqua di strato. Se la risposta è affermativa almeno l'ultimo tratto del pozzo dovrebbe essere costituito da acciai legati, da super 13 Cr in su.

Se, diversamente, non si può essere certi che il fluido di iniezione sarà sempre secco ma che, per qualche motivo, può essere presente acqua in fase condensata, la velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio può diventare elevatissima (secondo Wellmate più di 20 mm/anno) e si deve perciò puntare su un acciaio legato da 13 Cr in su.

Se, ancora, si può prevedere una risalita di fluido dal fondo e con esso acqua di strato si deve tenere presente che il 13 Cr ha mostrato scarsa resistenza alle elevate salinità. Anche qui, peraltro, andrebbe valutata l'occasionalità del fatto e stabilire se, una volta iniziata la corrosione da cloruri, questa possa arrestarsi una volta che il fluido torni ad essere esente da cloruri.

## BIBLIOGRAFIA

- 1] Eni, programma strategico "Green House Gas", Dicembre 2003
- 2] Riddiford, F. et al., "Monitoring geological storage - The In Salah gas CO<sub>2</sub> Storage project", 2004
- 3] Konghaug, K.J., Seierstein, M., "Baseline experiments for the modeling of corrosion at high CO<sub>2</sub> pressure", Corrosion 2004, paper n° 04630
- 4] Documento Venezia Tecnologie R10/06 "Progetto GHG Linea A2 Corrosione e Materiali", primo semestre 2006
- 5] Documento Venezia Tecnologie R03/06 "Progetto GHG Linea A2 Corrosione e Materiali", secondo semestre 2005
- 6] NACE TM0177-96 "Laboratory testing of metals for resistance to specific forms of environmental cracking in H<sub>2</sub>S environments"
- 7] ASTM Standard G38: "Standard practice for making and using C-ring stress-corrosion test specimen"

## ABSTRACT

### CORROSION TESTS IN HIGH PRESSURE CO<sub>2</sub> FOR STORAGE WELLS

**Keywords:** steels, nickel and alloys, corrosion, mechanical tests, chemical analysis, metallography, storage wells, CO<sub>2</sub>, tubing, J55

An experimental work was carried out within ENI project "GreenHouse Gases" with the purpose of selecting materials for CO<sub>2</sub> storage wells.

An Knowledge based (Expert) system was used to obtain a table (tab. 1 and 2) summarizing the applicability of different steels, depending on CO<sub>2</sub> impurities and on process parameters: well-bottom pressure, H<sub>2</sub>S percentage in CO<sub>2</sub>, salinity of brine have been varied.

Data obtained from the expert system were validated through experimental

tests carried out in an autoclave.

C-ring weight loss corrosion tests and SCC tests (fig.1 and 2) were carried out along with chemical analyses and metallographic surveys.

The steels used in the tests are Cr13S, 22Cr, 25Cr and 13Cr. The tests parameters are described in tables 3 and 4.

Results showed that only 13Cr steel undergoes uniform corrosion in certain environments (tab. 5, fig. 3), while C13S, 22Cr and 25Cr do not show any form of corrosion. A comparison with the output of the expert system confirmed the general agreement between the two approaches. In some cases however, wet conditions can be for some alloys acceptable, also when the system did not recommend the use of the same steels.

In order to choose the right material to build the well, injected fluid, estimated life and probability of contact with produced water must be taken into account.