

# Studio della corrosione in condense sature di CO<sub>2</sub>

edited by: S.Lorenzi, M.Cabrini, F.Carugo, T.Pastore

Lo scopo di questo lavoro è lo studio della velocità di corrosione dell'acciaio nelle condense sature di CO<sub>2</sub>. Sono state realizzate prove di perdita di peso in autoclave, esponendo dei provini completamente immersi in acqua satura di CO<sub>2</sub> a 20 bar e 50°C, in fase gassosa, in presenza di CO<sub>2</sub> satura di H<sub>2</sub>O a 20 bar e 50 °C e su provini esposti in CO<sub>2</sub> satura di acqua con le pareti raffreddate a diverse temperature. Per realizzare queste prove è stato messo a punto un apposito sistema di raffreddamento dei provini in testa all'autoclave. Le prove sono state effettuate con diversi tempi di esposizione. I risultati ottenuti hanno evidenziato velocità di corrosione molto elevate in fase acquosa, che tuttavia si riducono al crescere del tempo di esposizione per la formazione di una scaglia di carbonato di ferro. I provini in CO<sub>2</sub> gassosa satura di acqua danno velocità di corrosione trascurabili. I provini in CO<sub>2</sub> con condensa mostrano delle velocità di corrosione che crescono al diminuire della temperatura di parete a causa dell'aumento della quantità di condensa.

**PAROLE CHIAVE:** CORROSIONE CO<sub>2</sub>, GEOTERMIA, CCTS;

## INTRODUZIONE

La corrosione dell'acciaio da parte della CO<sub>2</sub> riveste sempre maggiore importanza poiché alle ben note problematiche dell'industria dell'estrazione, del trasporto e della raffinazione del petrolio [1], negli ultimi anni si sono aggiunti lo sfruttamento dei pozzi geotermici [2] e le tecnologie per la cattura, il trasporto e lo stoccaggio dei fumi di combustione per ridurre le emissioni di gas serra [3] [4]. I meccanismi di corrosione in soluzioni sature di CO<sub>2</sub> a bassa e media pressione sono studiati da oltre 50 anni, e attualmente vi sono modelli previsionali anche molto complessi per stimare la velocità di corrosione in funzione della pressione parziale di CO<sub>2</sub>, della temperatura, del pH e dei sali presenti in soluzione, nonché della formazione di scaglie più o meno protettive, anche se dei lavori recenti hanno sottolineato come questi modelli non siano efficaci nella predizione della velocità di corrosione in presenza di alte pressioni di CO<sub>2</sub>, superiori alle condizioni supercritiche [1] [5] [6]. Tuttavia, questi modelli non tengono conto di condizioni particolari, quali quelle che possono verificarsi in seguito alla formazione di condensa sulle pareti interne fredde di tubazioni che trasportano gas umidi. Queste condizioni prendono il nome di "top of the line corrosion" e sono ancora molto poco studiate [7]. La fase condensata contiene una miscela di acqua ed idrocarburi che danno vita ad un film o alla formazione di gocce. Tale soluzione può essere molto corrosiva nelle prime fasi di esposizione nel caso contenga disciolti gas acidi quali CO<sub>2</sub>

**Sergio Lorenzi, Marina Cabrini,  
Francesco Carugo, Tommaso Pastore**

Università di Bergamo, Dipartimento di Ingegneria e Scienze applicate

e H<sub>2</sub>S. Tale fenomeno corrosivo si osserva in presenza di flussi stratificati caratterizzati cioè da una separazione tra la fase gassosa e quella liquida, al contrario dei flussi anulari o intermittenti che bagnano l'intera superficie della tubazione. La transizione di fase vapore-liquido sulla parete è funzione del gradiente di temperatura tra il fluido trasportato e l'ambiente esterno. Il caso peggiore è rappresentato dai cosiddetti "punti freddi", caratterizzati da un'alta velocità di condensazione di acqua (WCR-water condensation rate), laddove l'isolamento termico della pipeline risulta danneggiato.

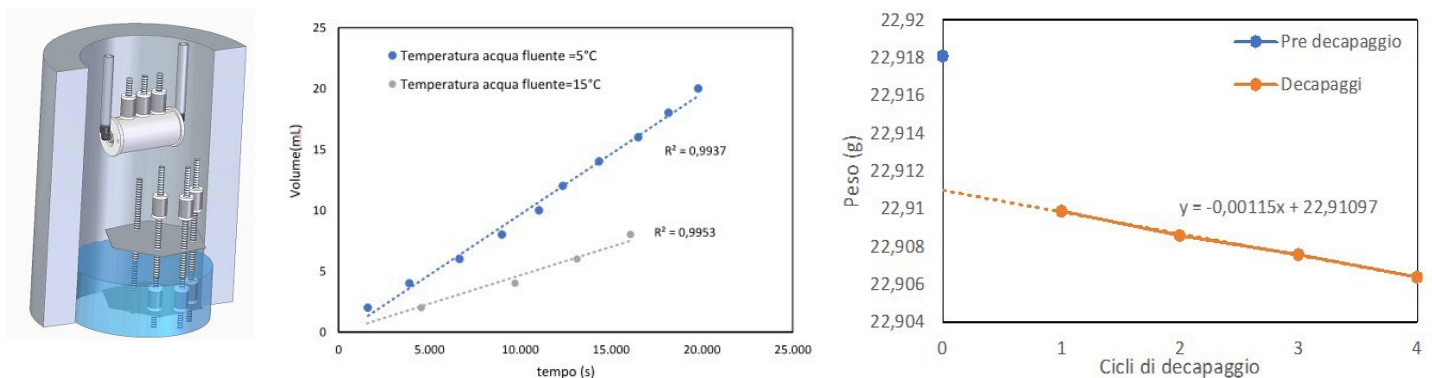
Il presente lavoro presenta i risultati preliminari di uno studio sull'effetto della condensa in presenza di vapore saturo e alte pressioni parziali di CO<sub>2</sub> caratteristiche degli impianti geotermici [2].

### METODOLOGIA SPERIMENTALE

Le prove sono state eseguite su un acciaio HSLA (High Strength Low Alloy) API 5L X65 a struttura sorbitica. Sono stati impiegati provini cilindrici di Ø 16mm ed altezza 20mm, forati internamente in modo da poter essere fissati sul portacampioni attraverso delle viti M8 in acciaio inossidabile AISI 316. Le basi e l'interno del cilindro sono stati schermati con teflon in modo che solo la superficie laterale (circa 10 mm<sup>2</sup>) fosse esposta all'ambiente aggressivo. Le dimensioni di ogni provino sono state misurate con un calibro ventesimale, mentre per la densità è stato preso come riferimento

il valore medio di 7,81 kg/dm<sup>3</sup>. Il peso è stato misurato con una bilancia analitica con precisione ± 0.01 mg. Le prove sono state effettuate in un'autoclave in titanio con capienza di 6 L, parzialmente riempita con 1 L di acqua distillata, alla temperatura di 50°C e pressione di 20 bar di CO<sub>2</sub>. I tempi di esposizione sono compresi tra le 45 ore (circa 2 giorni) e le 452 ore (18 giorni). Il pH della soluzione in queste condizioni è stato calcolato tramite la norma Norsok M506 pari a 3,7.

La Fig. 1a mostra lo schema di posizionamento dei provini in autoclave: per ciascuna prova, tre provini sono stati completamente immersi nell'acqua satura di CO<sub>2</sub>, tre in CO<sub>2</sub> saturo d'acqua e i tre rimanenti in CO<sub>2</sub> saturo d'acqua, ma collegati ad un sistema di raffreddamento all'interno del quale è stata fatta circolare una miscela di acqua e glicole etilenico alla temperatura di 30 o 5 °C. Per valutare l'efficienza del sistema realizzato per riprodurre le condizioni di top line corrosion, è stato misurato, a pressione atmosferica e in assenza di CO<sub>2</sub>, il volume di acqua condensata da un vapore saturo a 50 °C in funzione della temperatura del liquido refrigerante circolante nel portacampioni; alla temperatura di 30 °C non si ha condensa, quindi lo scambio termico nel portacampioni non è sufficiente a raggiungere il punto di rugiada. Abbassando la temperatura del liquido refrigerante si osserva una quantità di condensa che aumenta con il tempo e al diminuire della temperatura del refrigerante (Fig. 1b).



**Fig.1** - (a) schema di posizionamento dei provini in autoclave; (b) volume di acqua condensata dal vapore saturo a 50 °C e 1 atm (senza CO<sub>2</sub>) in funzione della temperatura del liquido refrigerante del portacampioni; (c) esempio di calcolo della perdita di peso in funzione dei decapaggi dei provini / (a) positioning scheme of the specimens in the autoclave; (b) volume of condensed water by saturated vapor at 50°C and 1 atm (without CO<sub>2</sub>) as a function of the temperature of the cooling fluid; (c) example of the calculation of the loss of weight of the specimens during pickling.

La valutazione della perdita di peso al termine delle prove è stata eseguita in accordo alla norma ASTM G1-90. Ogni provino è stato decapato con una soluzione al di HCl

20% inibita con 3.5 g/L di esametilentetrammina a 60°C per 60 secondi. In accordo con la norma ASTM G1-90, i cicli di decapaggio sono stati ripetuti fino ad ottenere un an-

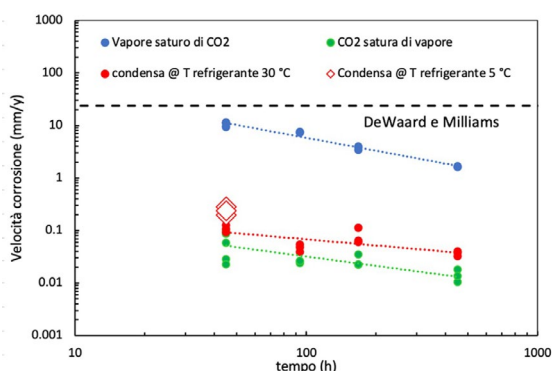
damento lineare nelle misurazioni in funzione dei cicli di decapaggio effettuati. Il peso finale del provino è stato ricavato per estrapolazione al tempo zero della retta che interpola l'andamento della perdita di peso (Fig. 1c).

Per l'esecuzione delle prove si è posizionato il portacampioni con i provini assemblati in autoclave, quindi si è messa l'acqua distillata preventivamente deaerata per 24 ore con  $N_2$ . Dopo la chiusura dell'autoclave sono stati eseguiti tre cicli di pressurizzazione e depressurizzazione con  $N_2$  a 40 bar per verificare la tenuta dell'autoclave e per eliminare l'ossigeno, quindi si è proceduto ad accendere il termostato e contemporaneamente eseguire con altri tre cicli di pressurizzazione e depressurizzazione con  $CO_2$  a 40 bar per spiazzare l'azoto e saturare la soluzione. L'autoclave è stata portata alla pressione di prova con  $CO_2$  solo dopo il raggiungimento della temperatura di prova. A questo punto si è iniziata la ricircolazione del fluido refrigerante nel portacampioni superiore. La prova è stata mantenuta in queste condizioni per il tempo stabilito, trascorso il quale l'autoclave è stata rapidamente depressurizzata e raffreddata in modo da lasciare i provini il minor tempo possibile in condizioni diverse da quelle di prova.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

La velocità di corrosione dei provini immersi sono superiori di circa due ordini di grandezza rispetto a quelle dei provini in vapore e condensa, a conferma del ruolo preponderante dell'acqua nella sweet corrosion [8]. Tale velocità risulta in ogni caso sempre inferiore a quella calcola-

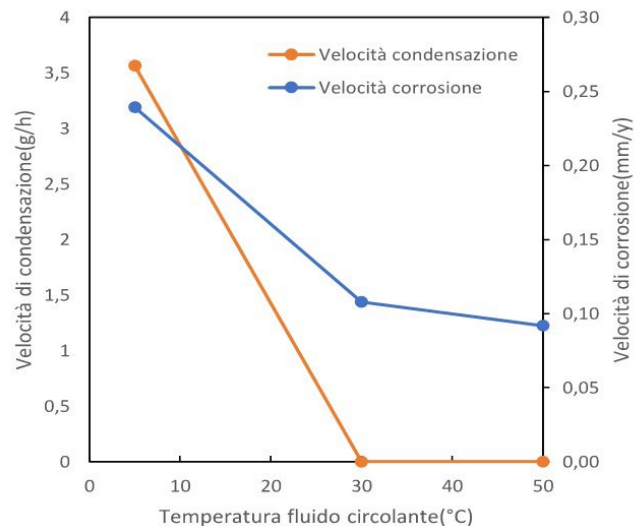
bile con il modello di DeVaard e Milliams [9] e diminuisce all'aumentare del tempo di esposizione. Il modello di DeVaard e Milliams considera infatti la superficie del metallo priva di depositi di prodotti di corrosione, può essere quindi significativo solo nei primissimi istanti di immersione, e rappresenta la massima velocità di corrosione a quella temperatura e pressione parziale di  $CO_2$ . All'aumentare del tempo di esposizione, la velocità di corrosione diminuisce grazie alla formazione di una scaglia parzialmente protettiva di carbonato di ferro (siderite) (Fig. 2a). La scaglia si forma per precipitazione, quando in soluzione la concentrazione di ioni  $Fe^{2+}$  raggiunge il prodotto di solubilità del carbonato di ferro, è necessario pertanto che una certa quantità di ferro passi in soluzione perché queste condizioni si verifichino. Per temperature inferiori a 60 °C, questa scaglia non è completamente protettiva (Fig. 2b), ma riesce ugualmente a rallentare il processo di corrosione [4]. In presenza di una spessa scaglia porosa, la velocità di corrosione è determinata dalla diffusione dell'acido carbonico fino al metallo, non essendo il carbonato di ferro un buon conduttore elettronico e ionico. Nei provini esposti nel vapore saturo di  $CO_2$  la reazione di corrosione è possibile solo se sulla loro superficie è presente un velo di acqua condensata. In queste condizioni l'apporto di  $CO_2$  dalla fase gas è nettamente favorito, ma, allo stesso tempo, a causa del ridotto volume di soluzione, si raggiungeranno più rapidamente le condizioni di sovrassaturazione di  $Fe^{2+}$  e  $CO_3^{2-}$ , che portano alla formazione di una scaglia sottile e compatta ( Fig. 2c).



**Fig.2** - (a) effetto del tempo di immersione sulla velocità di corrosione dei provini nelle diverse posizioni; (b) aspetto del provino immerso in acqua satura di  $CO_2$  dopo la prova di 168 h; (c) aspetto del provino dopo la prova in condensa con temperatura del fluido refrigerante 5 °C (t 45 h) / (a) effect of the time of immersion on the corrosion rate of the specimens in different positions (b) specimen tested in  $CO_2$  saturated water after 168 h; (c) specimens after the test in condensed water saturated by  $CO_2$  with temperature of cooling fluid at 5 °C (time of exposure 45 h)

Confrontando le velocità di corrosione a tempi brevi in funzione della temperatura del fluido refrigerante (Fig. 3) si osserva come la velocità di condensa influenzi notevolmente la velocità di corrosione. In assenza di raffreddamento delle pareti del provino o per  $\Delta T$  troppo bassi, corrispondenti a velocità di condensazioni trascurabili, le velocità di cor-

rosione sono molto basse, ma si osserva il raddoppio della velocità di corrosione quando la temperatura del fluido refrigerante del portacampioni è diminuita da 30 a 5 °C; ciò è attribuibile all'aumento della velocità di condensazione del vapor d'acqua che solubilizza la  $CO_2$ .



**Fig.3** - Effetto della temperatura del fluido refrigerante sulla velocità di corrosione e di condensa dell'acqua / effect of the temperature of the cooling fluid on the corrosion rate and water condensation rate

## CONCLUSIONI

È stato messo a punto un sistema per la realizzazione di prove di corrosione in presenza di  $CO_2$  in condizioni di condensa simulanti le condizioni dette di "top of the line corrosion". Le prove preliminari effettuate hanno dimostrato che, in presenza di condensa le velocità di corrosio-

ne risultano superiori a quelle in sola  $CO_2$  satura d'acqua, ma inferiori a quelle in totale immersione, probabilmente per il raggiungimenti in tempi più brevi della condizione di precipitazione della siderite. Il lavoro proseguirà con la verifica dell'effetto della temperatura di parete e della quantità di condensa sulla formazione della scaglia.

## RIFERIMENTI

- [1] Kahyarian A, Singer M, Nesić S. Modeling of uniform  $CO_2$  corrosion of mild steel in gas transportation systems: A review. *J. Natural Gas Sci. Eng.* 2016; 29: 530-549
- [2] Pátzay G, Stahl G, Kàrmàn F, Kàlmàn E. Modeling of scale formation and corrosion from geothermal water. *Electrochem. Acta.* 1998; 43; 137-147.
- [3] Sim S, Bocher F, Cole i, Chen X-B, Birbilis N. Investigating the Effect of Water Content in Supercritical  $CO_2$  as Relevant to the Corrosion of Carbon Capture and Storage Pipelines. *Corrosion.* 2014; 70: 185-195.
- [4] Cabrini M, Lorenzi S, Pastore T, Radaelli M. Corrosion rate of high  $CO_2$  pressure pipeline steel for carbon capture transport and storage. *Metallurgia Italiana.* 2014; 106: 21-27
- [5] Nešić S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. *Corr. Sci.* 2007; 49: 4308-4338.
- [6] Cabrini M, Lorenzi S, Pastore T. Corrosion Behavior of Carbon Steels in CCTS Environment. *Int. J. Corr.* 2016; 3121247
- [7] Singer M. Top-of-the-line corrosion,» in *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, Woodhead Publishing in Series in Energy, 2017, pp. 385-408.
- [8] Greenwell H. Studies on Water-Dependent Corrosion In Sweet Oil Wells. *Corrosion.* 1953; 9: 307-312.
- [9] De Waard C, Milliams D. Carbonic acid corrosion of steel. *Corrosion.* 1975; 31: 177, 1975.

# Study of CO<sub>2</sub> condense corrosion

Aim of the work is to study the corrosion rate of steel in CO<sub>2</sub> saturated condensates. Weight loss tests were carried out in an autoclave, exposing specimens completely immersed in water saturated with CO<sub>2</sub> at 20 bar and 50° C, in the gaseous phase, in the presence of CO<sub>2</sub> saturated with H<sub>2</sub>O at 20 bar and 50° C and on specimens exposed in gaseous CO<sub>2</sub> saturate with water with the walls cooled to different temperatures. To carry out these tests, a special cooling system for the specimens at the head of the autoclave was developed. The tests were carried out with different exposure times. The results obtained showed very high corrosion rates in the aqueous phase, which however are reduced as the exposure time increases due to the formation of an iron carbonate scale. The samples in gaseous CO<sub>2</sub> saturated with water give negligible corrosion rates. The specimens in CO<sub>2</sub> with condensation show corrosion rates that increase as the wall temperature decreases due to the increase in the amount of condensate.

**KEYWORDS:** SWEET CORROSION, CO<sub>2</sub>, GEOTHERMIC, CCTS;