

Danuta Bielewicz*, Sławomir Wysocki, Marta Wysocka****

BADANIA KOROZYJNOŚCI CIECZY NADPAKEROWYCH NA BAZIE CHLORKU SODU W WARUNKACH DOPIŁYWU SIARKOWODORU

1. WSTĘP

Każdy odwiert w przestrzeni międzyrurowej ponad pakerem wypełniony jest specjalną cieczą nazywaną płynem nadpakerowym. Zadaniem tej cieczy jest wytworzenie odpowiedniego ciśnienia hydrostatycznego oddziałującego na rury wydobywcze i okładzinowe w kolumnie eksploatacyjnej. Ponadto, dzięki określonym dodatkom, płyny nadpakerowe powinny posiadać zdolność pochłaniania gazów kwasowych (H_2S , CO_2) w przypadku rozszczelnienia się rur wydobywczych i przepłynięcia płynów złożowych do przestrzeni międzyrurowej.

W chwili obecnej w odwiertach Kopalni Dębno są stosowane dwa rodzaje płynów nadpakerowych. Pierwszy z nich o gęstości $1,18 \text{ g/cm}^3$ jest wodnym roztworem $NaCl$ i $NaOH$. Drugi rodzaj płynu nadpakerowego posiada gęstość $1,47 \text{ g/cm}^3$ i jest wodnym roztworem węglanu potasu.

Celem badań przedstawionych w niniejszej pracy było doświadczalne określenie korozyjności płynów nadpakerowych na bazie chlorku sodu po nasyceniu siarkowodorem, a także zbadanie wpływu różnych inhibitorów korozji.

Przyjęte warunki pomiarów odzwierciedlają sytuację, jakie występują w odwiertach po przedostaniu się siarkowodoru do płynów nadpakerowych [1, 2].

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Stanowisko do badania wpływu H_2S na korozyjność cieczy nadpakerowych

Założenia projektowe zakładały przeprowadzenie badań wpływu siarkowodoru na szybkość korozji stali L80 w cieczach nadpakerowych w dwóch temperaturach (60° , $80^\circ C$) przy nasyceniu cieczy siarkowodorem do wartości ok. 9 g/l .

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Doktorant Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

Badania wykonano na stanowisku laboratoryjnym, które przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Stanowisko do badania wpływu siarkowodoru na korozyjność cieczy nadpakerowych

Głównym elementem tak skonstruowanego stanowiska są komory:

- przejściowa,
- korozyjna.

Komory różniły się między sobą tak budową, jak i wyposażeniem.

Główny zestaw pomiarowy składał się z następujących elementów:

- komory przejściowej i komory korozyjnej,
- butli z H₂S o pojemności 10 l i stężeniu gazu 95% objętościowych,
- przetworników ciśnienia i czujników temperatury,
- data loggera.

2.2. Receptury cieczy nadpakerowych do badań

Receptury cieczy nadpakerowych wytypowanych do badań zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1
Receptury cieczy nadpakerowych

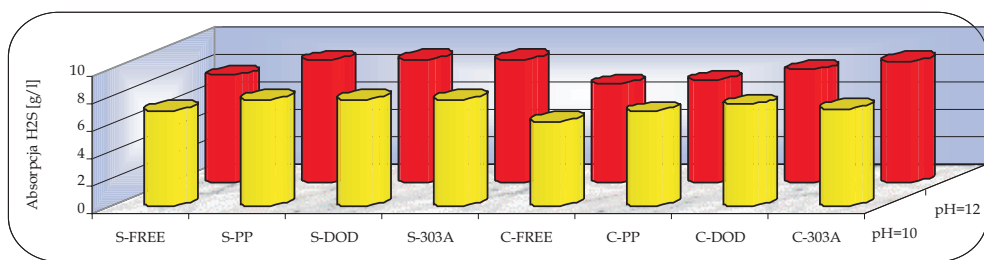
Oznaczenie	S-FREE-10	S-PP-10	S-DOD-10	S-303A-10
Skład cieczy	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml
	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g
		ANTYKOR PP 3 g	DODIGEN 5594 3g	CONQOR 303A 3 g
pH początkowe	10,5	10,5	10,5	10,5
Oznaczenie	S-FREE-12	S-PP-12	S-DOD-12	S-303A-12
Skład cieczy	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml
	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g
	NaOH 5 g	NaOH 5 g	NaOH 5 g	NaOH 5 g
		ANTYKOR PP 3 g	DODIGEN 5594 3g	CONQOR 303A 3 g
pH początkowe	11,7	11,7	11,7	11,7

Tabela 1 cd.

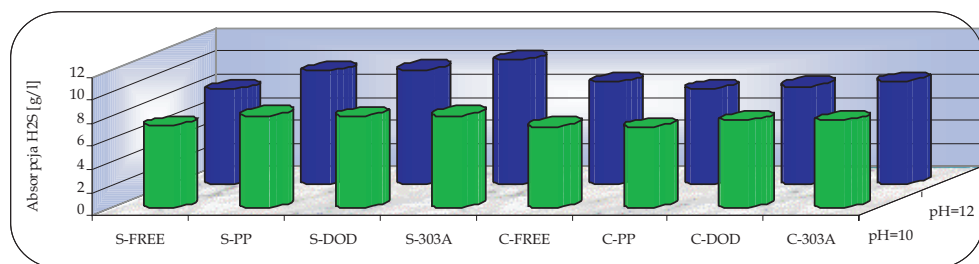
Oznaczenie	C-FREE-10	C-PP-10	C-DOD-10	C-303A-10
Skład cieczy	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml
	Polofix LV 25 g	Polofix LV 25 g	Polofix LV 25 g	Polofix LV 25 g
	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g
		ANTYKOR PP 3 g	DODIGEN 5594 3g	CONQOR 303A 3 g
pH początkowe	10,5	10,5	10,5	10,5
Oznaczenie	C-FREE-12	C-PP-12	C-DOD-12	C-303A-12
Skład cieczy	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml
	Polofix LV 30 g	Polofix LV 30 g	Polofix LV 30 g	Polofix LV 30 g
	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g
	NaOH 5 g	NaOH 5 g	NaOH 5 g	NaOH 5 g
		ANTYKOR PP 3 g	DODIGEN 5594 3 g	CONQOR 303A 3 g
pH początkowe	11,7	11,7	11,7	11,7

2.3. Absorpcja siarkowodoru w cieczach nadpakerowych na bazie chlorku sodu

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono ilości siarkowodoru zaabsorbowanego w poszczególnych typach cieczy nadpakerowych.



Rys. 2. Absorpcja siarkowodoru w cieczach nadpakerowych na bazie chlorku sodu w temperaturze 60°C



Rys. 3. Absorpcja siarkowodoru w cieczach nadpakerowych na bazie chlorku sodu w temperaturze 80°C

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że absorpcja siarkowodoru jest większa w cieczach o wyjściowym pH~12 niż w odpowiednich cieczach o niższym pH. Obserwuje się również wzrost absorpcji siarkowodoru ze wzrostem temperatury. Różnica ta jest większa dla cieczy nadpakerowych o początkowym pH~12.

Spośród przebadanych cieczy najwyższą absorpcją siarkowodoru charakteryzują się ciecze: S-303A-12, S-DOD-12 oraz S-PP-12.

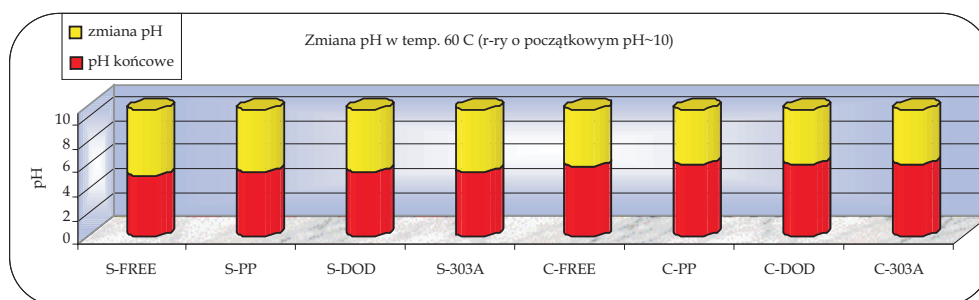
2.4. Zmiana pH cieczy nadpakerowych na bazie chlorku sodu pod wpływem siarkowodoru

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono zmiany pH badanych cieczy nadpakerowych pod wpływem zaabsorbowanego siarkowodoru w zależności od temperatury.

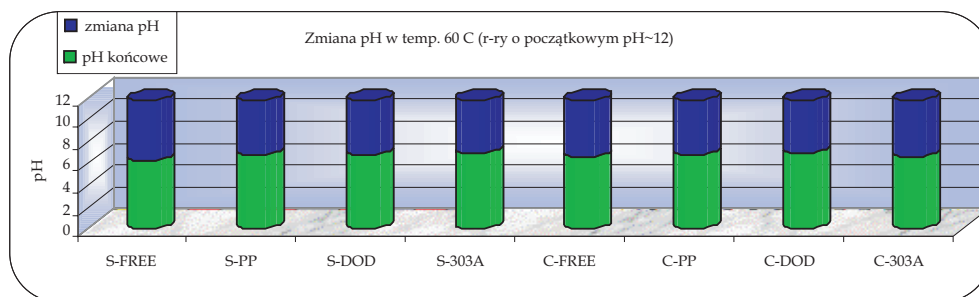
W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że ciecze bez dodatku inhibitora korozji wykazują, po zakończeniu badań, niższe pH niż analogiczne ciecze inhibitowane.

Najniższe wartości końcowe pH zanotowano dla cieczy będących roztworem NaCl o początkowym pH~10 (typ S-x-10), natomiast pH końcowe dla analogicznych cieczy z dodatkiem CMC LV (typ C-x-10) było o ok. 0,7 jednostki wyższe. Końcowe pH inhibitowanych cieczy nadpakerowych o początkowym pH~12 wyniosło ok. 6,7÷6,8 zarówno dla cieczy typu S jak i typu C. Dla cieczy bez dodatku inhibitora odnotowano wartości ok. 0,5 jednostki niższe.

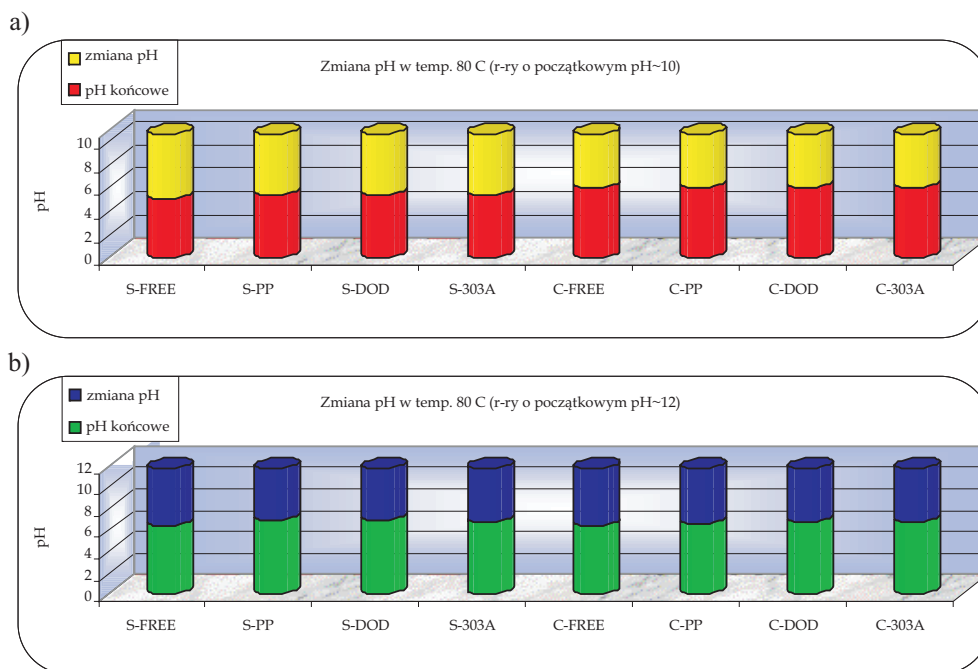
a)



b)



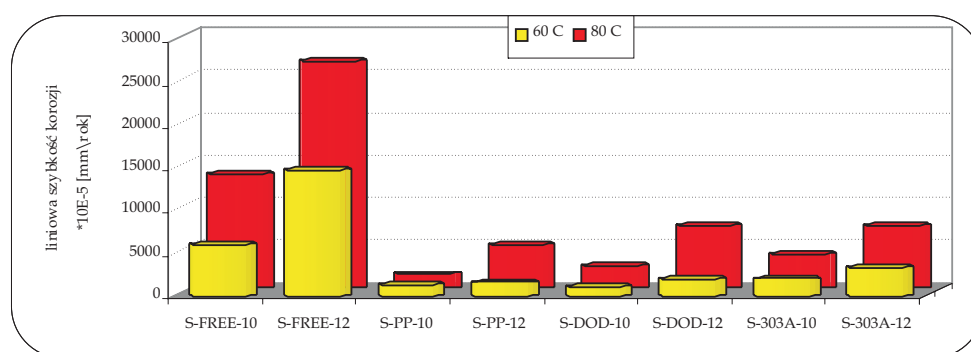
Rys. 4. Zmiany pH cieczy nadpakerowych na bazie chlorku sodu pod wpływem siarkowodoru w temperaturze 60°C; początkowy odczyn roztworu: a) pH ~ 10; b) pH ~ 12



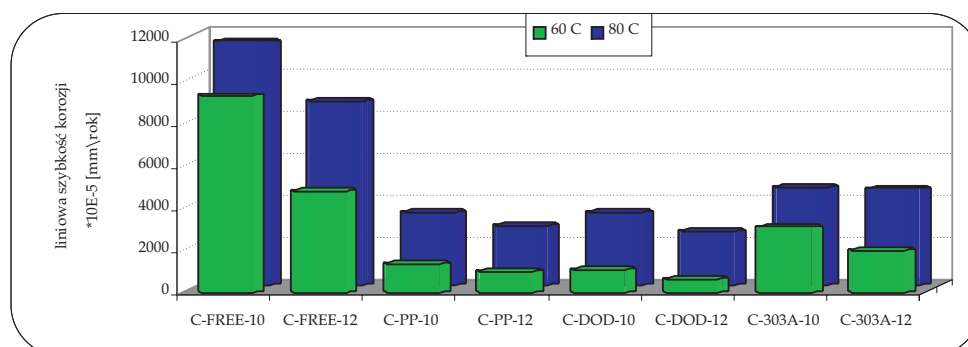
Rys. 5. Zmiany pH cieczy nadpakerowych na bazie chlorku sodu pod wpływem siarkowodoru w temperaturze 80°C; początkowy odczyn roztworu: a) pH ~ 10; b) pH ~ 12

2.5. Korozyjność inhibitowanych cieczy nadpakerowych na bazie chlorku sodu nasyconych siarkowodorem

Wyniki badań szybkości korozji cieczy nadpakerowych na bazie chlorku sodu przedstawiono na rysunkach 6 i 7.



Rys. 6. Szybkość korozji stali L80 w cieczach nadpakerowych na bazie chlorku sodu nasyconych siarkowodorem w temperaturze 60°C



Rys. 7. Szybkość korozji stali L80 w cieczach nadpakerowych na bazie chlorku sodu nasyconych siarkowodorem w temperaturze 80°C

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w przypadku roztworów chlorku sodu (typ S), ciecze o niższym pH (pH~10) wyjściowym charakteryzują się niższą korozyjnością niż ciecze o początkowym pH~12. Dla cieczy z dodatkiem CMC LV (typ C) mniej korozyjne były ciecze o początkowym pH~12.

Szybkość korozji stali we wszystkich badanych cieczach nadpakerowych wzrasta ze wzrostem temperatury. W temperaturze 60°C najniższą korozyjność wykazał roztwór C-DOD-12, natomiast w temperaturze 80°C najniższą korozyjność wykazał roztwór S-PP-10.

Zdecydowanie niekorzystną właściwością cieczy na bazie chlorku sodu jest powodowanie przez nie korozji typu wżerowego. Ten typ korozji zaobserwowano dla wszystkich typów badanych roztworów. W trakcie badań zaobserwowano dużą ilość produktów korozji oraz duże ilości pęcherzyków gazu powstających w miejscu wżeru. Świadczy to o intensywności procesów korozyjnych zachodzących w tym miejscu

3. WNIOSKI

- Nieinhibitowane ciecze nadpakerowe na bazie chlorku sodu poddane działaniu siarkowodoru charakteryzują się stosunkowo wysoką korozyjnością. Wprowadzenie do składu cieczy inhibitorów korozji spowodowało kilkukrotne obniżenie szybkości korozji stali w stosunku do cieczy bez inhibitorów.
- Najniższą korozyjnością w trakcie badań wykazały ciecze: C-DOD-12 (roztwór chlorku sodu i Polofixu LV z dodatkiem inhibitora korozji DODIGEN 5594 o początkowym pH~12) w temperaturze 60°C oraz S-PP-10 (roztwór chlorku sodu z dodatkiem inhibitora korozji ANTYKOR PP o początkowym pH~10) w temperaturze 80°C.
- Najwyższą absorpcją siarkowodoru charakteryzują się ciecze typu S-x-12 (roztwory chlorku sodu o początkowym pH~12).
- Niekorzystną właściwością cieczy na bazie chlorku sodu jest powodowanie przez nie korozji typu wżerowego.

LITERATURA

- [1] Bielewicz D., Wysocki S., Wysocka M. i in.: *Ocena zjawiska korozji w płynach stosowanych i występujących przy eksploatacji węglowodorów w rejonie BMB*. Praca zrealizowana na zlecenie Zielonogórskiego ZGNiG, Kraków, 2005 (praca niepublikowana)
- [2] Bielewicz D., Wysocki S., Wysocka M. i in.: *Określenie warunków stosowania cieczy nadpakerowej o gęstości $1,45 \div 1,50 \text{ g/cm}^3$ z użyciem soli: węglanu i mrówczanu potasu przy dopływie H_2S* . Praca zrealizowana na zlecenie Zielonogórskiego ZGNiG, Kraków, 2004 (praca niepublikowana)