

**Arkadiusz Gliński*, Józef Koźbial*,
Andrzej Janocha**, Dariusz Bęben****

**OCENA SKUTECZNOŚCI
NOWEJ GENERACJI INHIBITORÓW KOROZJI
POPRAZ NAPOWIERZCHNIOWY SYSTEM
MONITORINGU KOROZJI NA PRZYKŁADZIE
KOPALNI GAZU ZIEMNEGO KOŚCIAN-BROŃSKO**

1. WPROWADZENIE

Kopalnia Kościan-Brońsko jest pierwszą kopalnią, gdzie zastosowany został grzebienny system zbioru gazu. Złoże Kościan i Brońsko zalega w utworze wapienia cechsztyńskiego na głębokości ok. 2250 m. Pierwotne ciśnienie złożowe wynosiło 24,5 MPa. Gaz ziemny złoża Kościan zawiera w swoim składzie ok. 0,72% obj. CO₂, w złożu Brońsko ok. 0,4% obj. We wszystkich odwiertach kopalni Kościan-Brońsko zastosowane zostały zestawy wydobywcze z pakierami eksploatacyjnymi, wykonane ze stali węglowej niskostopowej, z wyjątkiem kilku odwiertów K-11, 12 oraz Brońsko 5, 6, 10, w których zastosowano rury wydobywcze L80 13Cr ze stali nierdzewnej. Ze względu na panujące warunki *PVT*, obecność CO₂ w gazie ziemnym, w rurach wydobywczych, instalacjach technologicznych występują uszkodzenia korozyjne powodowane przez kwas węglowy (tab. 1). Obecnie jedno z lepszych rozwiązań ochrony przed korozją stanowi zastosowanie odpowiedniego stopu metali do rurek wydobywczych oraz napowierzchniowego systemu monitoringu i dozowania inhibitorów korozji.

Tabela 1

Reguły przewidywania ryzyka korozji CO₂ dla stali węglowych [1]

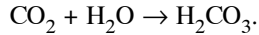
Ryzyko korozji CO ₂	Maksymalne ciśnienie parcjale <i>p</i> CO ₂
Bardzo niskie	<i>p</i> CO ₂ <0,5
Średnie	0,5< <i>p</i> CO ₂ <2
Wysokie	<i>p</i> CO ₂ >2

* PGNiG O/Zielona Góra

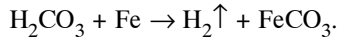
** Instytut Nafty i Gazu Kraków O/Krosno

2. OKREŚLENIE RODZAJU I MIEJSC WYSTĘPOWANIA KOROZJI NA KGZ KOŚCIAN-BROŃSKO

Ze względu na obecność CO_2 w gazie ziemnym, w rurkach wydobywczych, instalacjach napowierzchniowych występują uszkodzenia korozyjne powodowane przez kwas węglowy.

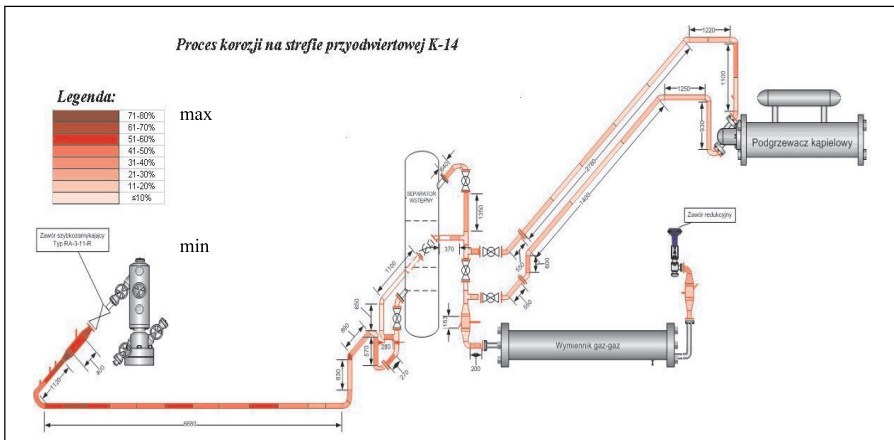


W wyniku reakcji kwasu węglowego z żelazem wydziela się wodór i powstaje węgiel żelaza.



W obszarach katodowych następuje redukcja wodoru i miejsce takie nie ulega żadnym uszkodzeniom. Natomiast w obszarach anodowych dochodzi do utleniania żelaza i w miejscach tych powstają wżery.

Szczególnie bardzo duże nasilenie korozji obserwuje się w górnej części rur wydobywczych pierwszych 15 metrach instalacji napowierzchniowej, co obrazuje rysunek 1.



Rys. 1. Miejsca narażone na korozję

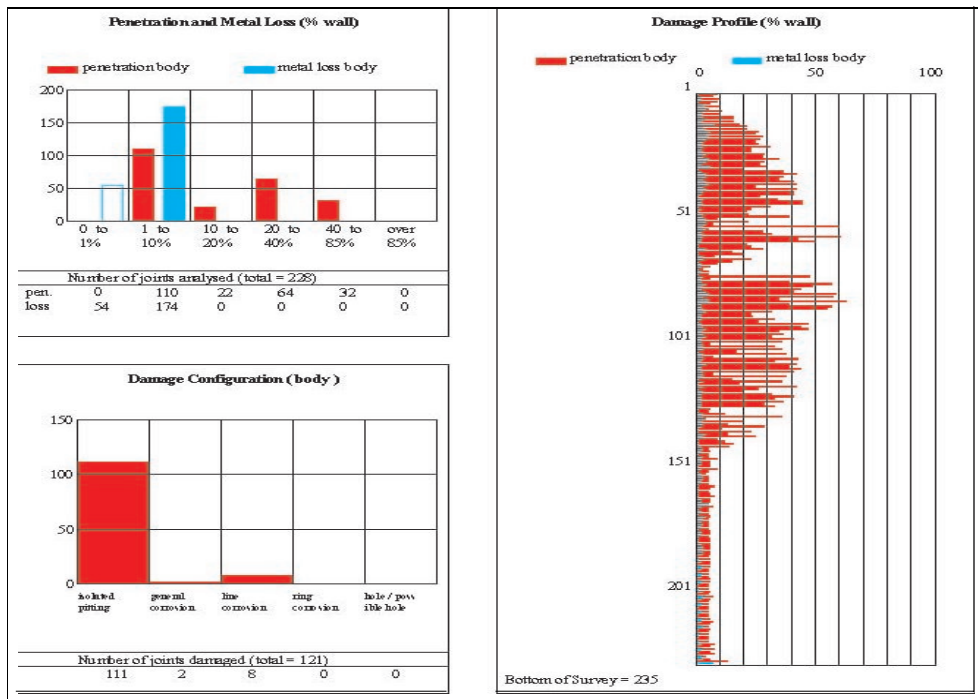
3. OMÓWIENIE SPOSOBU OCHRONY ODWIERTÓW I NAPONIOWEJ INSTALACJI PRZED KOROZJĄ

W celu przeciwdziałania korozji w rurkach wydobywczych i instalacji napowierzchniowej na KGZ Kościan-Brońsko obecnie mają zastosowanie dwie metody:

- 1) Rury wydobywcze wykonane z materiałów odpornych na działanie kwasu węglowego. W polskim górnictwie w odwiertach gazowych z CO_2 używane są rury wydobywcze L80 13CR wykonane ze stali nierdzewnej martenzytycznej.

Ocena stanu technicznego rur wydobywczych dokonywana jest na podstawie analizy statystycznej pomiaru wykonanego wieloramiennym średnicomierzem SONDEX.

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono histogram postępu korozji dla rurek wydobywczych ze stali węglowej i nierdzewnej:



Rys. 2. Histogram postępu korozji rurek wydobywczych – odwiert Brońsko 7 – stal węglowa

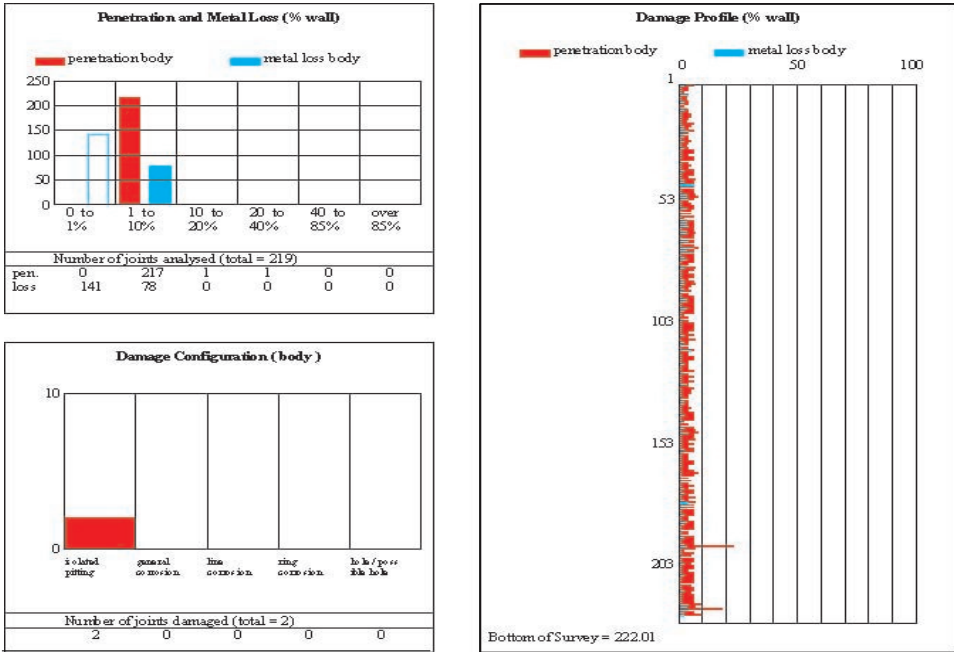
Dla Brońska 7 sklasyfikowano 229 rurek wydobywczych, których stan techniczny jest bardzo zły. Uszkodzenia stanowią 55% grubości ścianek.

Dla Brońska 6 w badanym interwale sklasyfikowano 219 rur wydobywczych, przy czym w 2 zlokalizowano uszkodzenia. Uszkodzenie to prawdopodobnie powstało w wyniku mechanicznego uszkodzenia chromowej, wewnętrznej powierzchni rury wydobywczej nr 193, czyli nie jest spowodowane działaniem korozji.

- 2) Instalacja ciągłego dozowania inhibitora korozji i napowierzchniowego systemu monitoringu korozji;

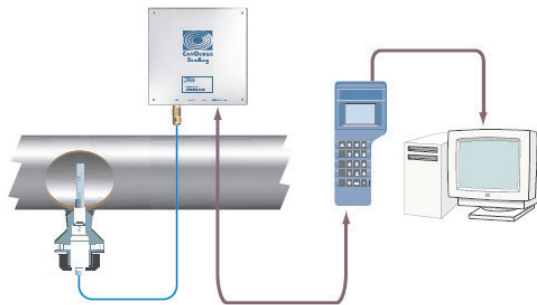
W skład instalacji dozowania inhibitora korozji wchodzi:

- zbiornik magazynowy inhibitora korozji o pojemności 0,99 m³ wraz z osprzętem AKPiA;
- pompa dozująca jednogłowicowa – membranowa o hydraulicznym napędzie membrany z ręczną regulacją wydajności typ MfS 18/7 firmy Prominent Orilita; do napędu pompy wykorzystano trójfazowy silnik elektryczny o mocy 0,25 kW, przy wydajności maksymalnej pompy przy ciśnieniu $P = 250$ barów wynosi $Q = 1$ l/h;
- aparatura AKPiA służąca do kontroli prawidłowości działania poszczególnych układów instalacji. Do sterownika PLC doprowadzono sygnał informujący o stanie pracy pompy, poziomie inhibitora, szczelności zbiornika, ciśnieniu na tłoczeniu inhibitora.



Rys. 3. Histogram postępu korozji rurek wydobywczych – odwiert Brońsko 6 – stal chromowa

Dozowanie inhibitora odbywa się w trybie ciągłym. Instalacja pozwala na dawkowanie inhibitora w dwa punkty: na głowicę oraz przed wymiennik gaz-gaz. Układ wyposażony jest w system monitoringu korozji (rys. 4) oparty na sondach korozymetrycznych typu ER (opornościowych) firmy CorrOcean, który w sposób ciągły monitoruje postęp korozji oraz służy do optymalizacji dawkowania inhibitora.



Rys. 4. Ilustracja zestawu monitoringu korozji systemem CorrOcean [1]

W skład systemu monitoringu wchodzi:

- sonda korozymetryczna typu ER zamontowana na gazociągu bezpośrednio za głowicą odwiertu,

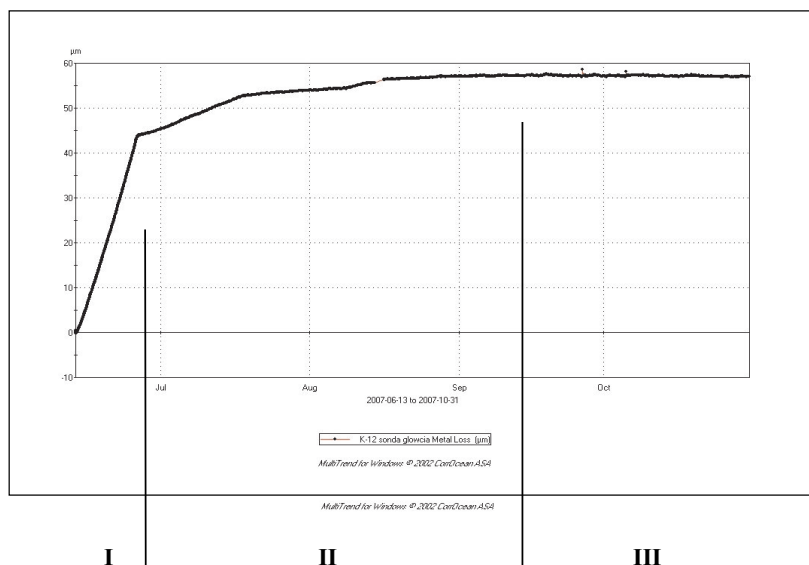
- terminal CorrLog zapisujący dane z sondy zabudowany na strefie przyodwiertowej,
- przenośny terminal do pobierania danych pochodzących z sondy.

Sondy ER mierzą stopień korozji poprzez wykonywany w czasie pomiar rezystancji elektrycznej stalowego elementu znajdującego się na czole sondy.

4. PRZEDSTAWIENIE WYNIKÓW PRÓB PRZEMYSŁOWYCH Z INHIBITORAMI KOROZJI

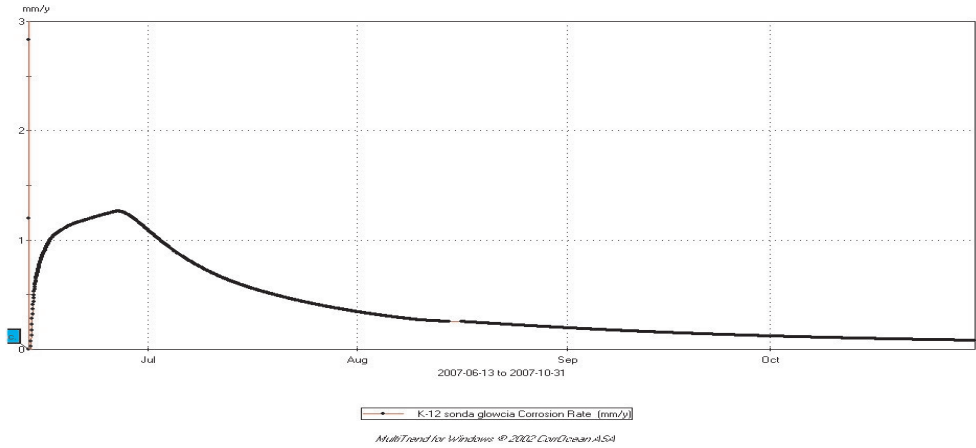
Na złożu Kościan-Brońsko przetestowano nową generację inhibitorów korozji, na bazie pochodnych imidazolinowych oraz niskowrzących amin zapobiegających procesom korozyjnym w strumieniach procesowych w obecności chlorków, siarczków, dwutlenku węgla, i innych czynników korozyjnych. Badania prowadzono porównując inhibitor korozji A, inhibitor korozji B oraz bez inhibitora.

Analizę skuteczności działania inhibitora korozji wykonano w oparciu o dane z strefy przyodwiertowej K-12 oraz K-18H testowy.



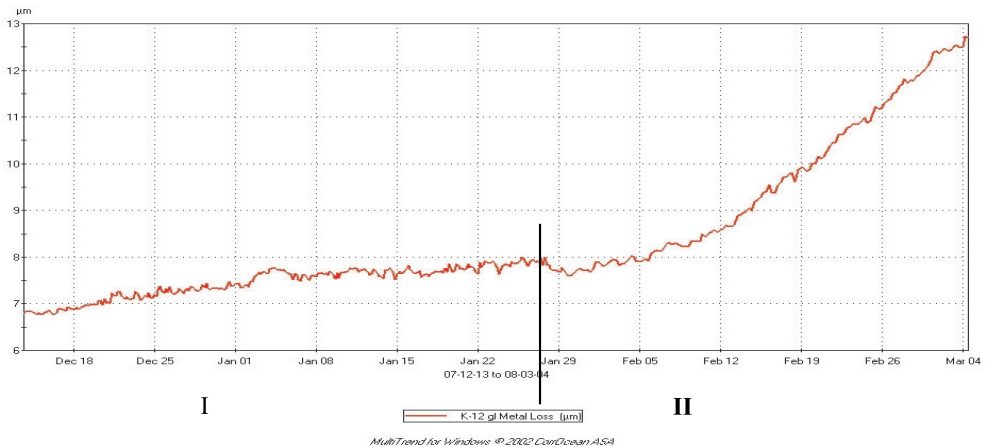
Rys. 5. Krzywa ubytku metalu elementu pomiarowego sondy korozji ER na strefie K-12

Wykresy (rys. 5, 6) przedstawiają dane z systemu monitoringu korozji na strefie K-12 w okresie 13.06.2007 do 31.10.2007 r. W pierwszej fazie do 26.06.2007 nie tłoczono inhibitora korozji. Jak wynika z wykresu (rys. 5) – element I, krzywa ubytku metalu elementu pomiarowego sondy jak i krzywa szybkości korozji ((rys. 6) wskazują na bardzo agresywnie postępujące procesy korozyjne (ubytki korozyjne na poziomie 1,3 mm/rok) W kolejnym etapie badań (wykres na rys. 5 – element II) nastąpiła faza spowolnienia korozji związana z próbnymi rozruchami instalacji tłoczenia inhibitora, a od dnia 10.09.2007 r. kiedy rozpoczęto proces dawkowania inhibitora korozji A z stałą wartością procesy korozyjne zostały zminimalizowane (ubytki korozyjne na poziomie $0,1 \div 0,2$ mm/rok).



Rys. 6. Przeliczeniowy współczynnik szybkości korozji w mm/rok na strefie K-12

Na wykresie (rys. 7) przedstawiono krzywą ubytku metalu elementu pomiarowego sondy w okresie 16.12.2007 – 04.03.2008 r. W okresie od 16.12.2007 do 01.02.2008 r. tłoczono inhibitor korozji. Jak wynika z wykresu (rys. 7) – element I, krzywa ubytku metalu elementu pomiarowego sondy wskazuje znaczne spowolnienie procesów korozyjnych (ubytki korozyjne na poziomie $0,1 \pm 0,2$ mm/rok). Dla celów porównawczych od 02.02.2008 r. wyłączono tłoczenie inhibitora korozji. Wykres na rysunku 7 – element II, przedstawia krzywą ubytku metalu elementu pomiarowego sondy. Obserwujemy duży wzrost szybkości korozji. W tym przypadku następuje wzrost przeliczeniowego współczynnika szybkości korozji do około 1 mm/rok.

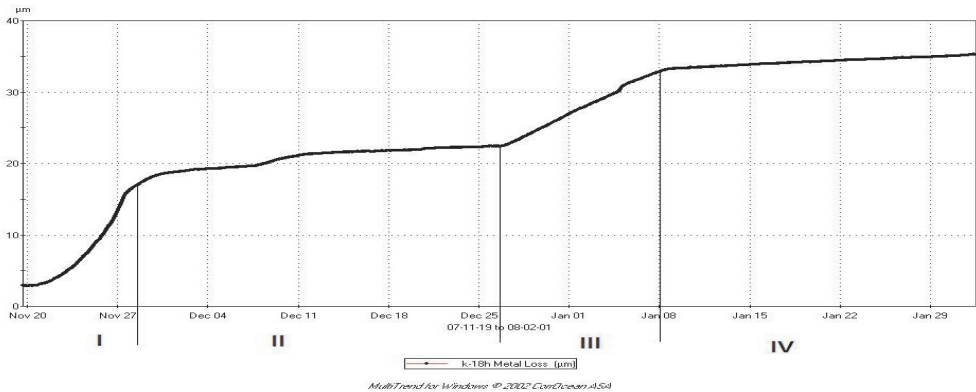


Rys. 7. Krzywa ubytku metalu elementu pomiarowego sondy korozji ER na strefie K-12

Analizując uzyskane wyniki, zaobserwować można bardzo duże (wykres na rys. 5 – element III) ograniczenie procesów korozyjnych podczas dozowania inhibitora.

Analizę skuteczności działania inhibitora korozji wykonana w oparciu o dane z strefy przyodwiertowej K-18H.

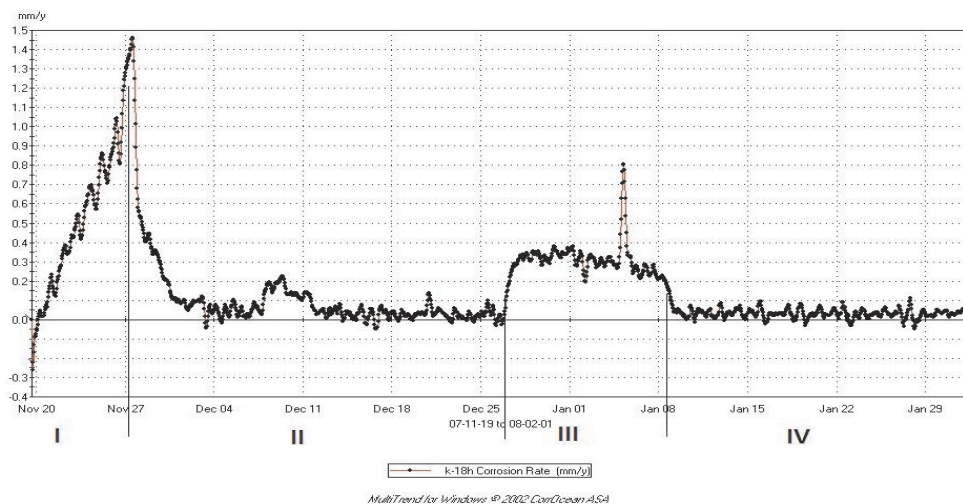
Strefa K-18H została wytypowana do przeprowadzenia testów inhibitorów korozji pochodzących od różnych producentów (A, B).



Rys. 8. Krzywa ubytku metalu elementu pomiarowego sondy korozyjnej na strefy K-18H

Wykres na rysunku 8 przedstawia dane z systemu monitoringu korozji w okresie 20.11.2007 do 10.02.2008 r.

- Okres 20.11.2007 – 27.11.2007 r. – nie tłoczono inhibitora korozji (wykres na rys. 8, etap I), obserwujemy bardzo duży progres krzywej ubytku metalu pomiarowego sondy, w okresie tym przeliczeniowy współczynnik szybkości korozji wynosi 1,4 mm/rok ubytku ścianki rurociągu (wykres na rys. 9, etap I).
- Okres 27.11.2007 – 28.12.2007 r. – tłoczono testowy inhibitor korozji A (wykres na rys. 8 etap II) widać aktywną ochronę antykorozyjną, przeliczeniowy współczynnik szybkości korozji wynosi $0,1 \pm 0,2$ mm/rok ubytku ścian rurociągu (wykres na rys. 9, etap II).
- Okres 28.12.2007 – 08.01.2008 r. – nie tłoczono inhibitora korozji (wykres na rys. 8, etap III), obserwujemy duży wzrost krzywej ubytku metalu elementu pomiarowego sondy, przeliczony współczynnik szybkości korozji wynosi $0,4 \pm 0,7$ mm/rok ubytku ścianki rurociągu (wykres na rys. 9, etap III).
- Okres 08.01.2008 – 10.02.2008 r. – tłoczono testowy inhibitor korozji B (wykres na rys. 8 etap IV) obserwujemy bardzo znaczące spowolnienie wzrostu krzywej ubytku metalu elementu pomiarowego sondy, przeliczeniowy współczynnik korozji wynosi około $0,1 \pm 0,2$ mm/rok ubytku ścianki rurociągu (wykres na rys. 9, etap IV).



Rys. 9. Przeliczeniowy współczynnik szybkości korozji w mm/rok na strefie K-18H

5. PODSUMOWANIE

W rurach wydobywczych odwiertów i instalacji napowierzchniowej mamy do czynienia z agresywną korozją której przyczyną jest oddziaływanie na stal kwasu węglowego powstającego w wyniku rozpuszczania się CO_2 , zawartego w wydobywanym gazie ziemnym, jak również w wodzie kondensacyjnej wydzielającej się z tego gazu.

W celu przeciwdziałaniu korozji w wyremontowanych odwiertach kopalni Kościan-Brońsko stosuje się rury wydobywcze wykonane ze stali nierdzewnej oraz napowierzchniowy system ciągłego dozowania inhibitora korozji z pełnym monitoringiem postępu korozji. Podsumowując dotychczasowe badania, przeprowadzone próby, można stwierdzić, że zastosowanie rur wydobywczych ze stali nierdzewnej martenzytycznej oraz odpowiednio dobranego inhibitora korozji przyczynia się w znacznym stopniu do poprawy bezpieczeństwa eksploatacji złoża Kościan-Brońsko.

LITERATURA

- [1] <http://corrvenza.com/Brochures/182-0404%20Sandlog.pdf>
- [2] Zieliński A., Ćwiek J., Rymkiewicz S., Serbiński W.: *Badania i modelowanie degradacji materiałów pod wpływem oddziaływania czynników mechanicznych i korozyjnych*. Problemy Eksploatacji, nr 4, 2003
- [3] Milczanowski A.: *Ocena stanu technicznego rur wydobywczych średnicomierzem SONDEX*. Geofizyka, Toruń