

Bogusława Fabia*, Danuta Bielewicz*, Agnieszka Stachowicz**

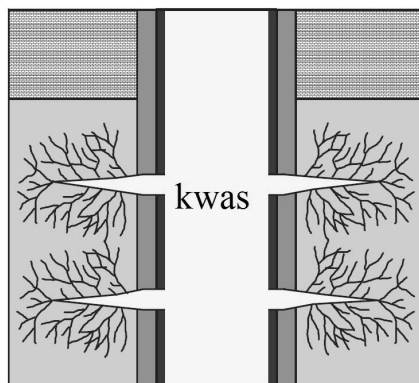
BADANIA SKUTECZNOŚCI DZIAŁANIA INHIBITORÓW KOROZJI DLA WYTYPOWANYCH ODMIAN STALI W ŚRODOWISKU CIECZY KWASUJĄCEJ

1. WSTĘP

W ostatnich latach obserwujemy ogromny wzrost zapotrzebowania światowego na surowce energetyczne. Coraz częściej słyszy się także o końcu ery gazu konwencjonalnego i „łatwej ropy”. Znaczne zmniejszenie zasobów tych surowców powoduje zwrócenie uwagi na dokładniejszą obróbkę odwiertów oraz rozwój technik i technologii intensyfikacji wydobycia.

Bardzo popularną metodą intensyfikacji jest kwasowanie odwiertu. Zabieg ten wykorzystuje reakcję kwasu ze skałą złożową do zwiększenia istniejących porów i szczelin lub stworzenia nowych w rezultacie częściowego rozpuszczenia calizny skał [1].

Efekt przeprowadzenia zabiegu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Wynik zabiegu kwasowania matrycy skalnej [2]

* AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Kraków

** Instytut Nafty i Gazu Oddział w Krośnie

Bardzo ściśle z tym zabiegiem wiąże się jednak problem korozji, czyli samorzutnego niszczenia materiału wskutek oddziaływania ze środowiskiem zewnętrznym. Zjawisko to może być przyczyną wielu awarii i komplikacji. Powoduje również konieczność wymiany zużytego wyposażenia i przerwy w wydobywaniu surowca. Stosując odpowiednią recepturę cieczy kwasującej, można jednak zminimalizować te zagrożenia. Prawidłowo dobrane inhibitory korozji pozwalają zmniejszyć szybkość procesów korozyjnych, ograniczając uszkodzenie wyposażenia odwiertów i koszty z tym związane [3].

W artykule przedstawiono wyniki badań nad skutecznością pięciu inhibitorów korozji w ochronie rur okładzinowych i wydobywczych.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem badań było określenie skuteczności czterech inhibitorów korozji stosowanych w przemyśle: ACI 130A, AI 600, Antykor PP, SAFE-COR oraz Inhibitora PPT powstałego na wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH.

2.1. Metodyka badań

Metodyka badawcza została opracowana na podstawie następujących norm:

- ASTM G1-03,
- ASTM G31-72 (2004),
- ASTM G111-97 (2006),
- NACE Standard TM0169-2000 Item No. 21200,
- PN-76/H04601,
- PN-76/H04602,
- PN-H-04610:1978.

Badaniom poddano stal w pięciu odmianach wytrzymałościowych, oznaczonych zgodnie z nomenklaturą API jako J-55, K-55, L-80, N-80 oraz P-110. Próbkę stali przygotowano w postaci kuponów korozyjnych o wymiarach około 40 mm × 20 mm × 4 mm.

Testowana ciecz kwasująca oparta była na 15-procentowym kwasie solnym z 0,2-procentowym dodatkiem inhibitorów korozji. Każdorazowo przygotowywano po dwie próbki mieszaniny cieczy każdego typu w celu uzyskania bardziej rzetelnych wyników. Równocześnie prowadzono pomiar porównawczy dwóch blaszek zanurzonych w czystym roztworze 15-procentowego kwasu bez dodatku inhibitorów.

Próbki stali przed każdym badaniem były dokładnie myte w środku powierzchniowo czynnym i suszone, a następnie wstępnie ważone. Do tego celu użyto wagi analitycznej Radwag o dokładności 0,1 mg. Kupony korozyjne umieszczano w naczyniach zawierających 200 ml roztworu i pozostawiano na czas odpowiedni dla danego pomiaru (7 dni lub 24 godzin). Po tym czasie próbki wyjmowano z roztworu, przemywano bieżącą wodą aż do usunięcia produktów korozji, suszono oraz ponownie ważono na wadze analitycznej.

Badania prowadzone były w dwóch zakresach temperatury. Najpierw testowano korozję w temperaturze 20 °C w czasie 7 dni. Następnie wykonano pomiar w temperaturze podwyższonej do 60 °C w czasie 24 godzin. Czas dobrano, uwzględniając naturę zjawisk oraz przeznaczenie testu.

2.2. Korozja w temperaturze pokojowej

W pierwszym etapie badań sprawdzano szybkość korozji w temperaturze 20 °C. Czas badania wynosił 7 dni. Uszkodzenia próbek poddano ocenie wizualnej. Przykładowy wynik badania próbki ze stali P-110 ilustruje rysunek 2.

a)



b)



15% HCL

Antykor PP

AI 600

ACI 130A

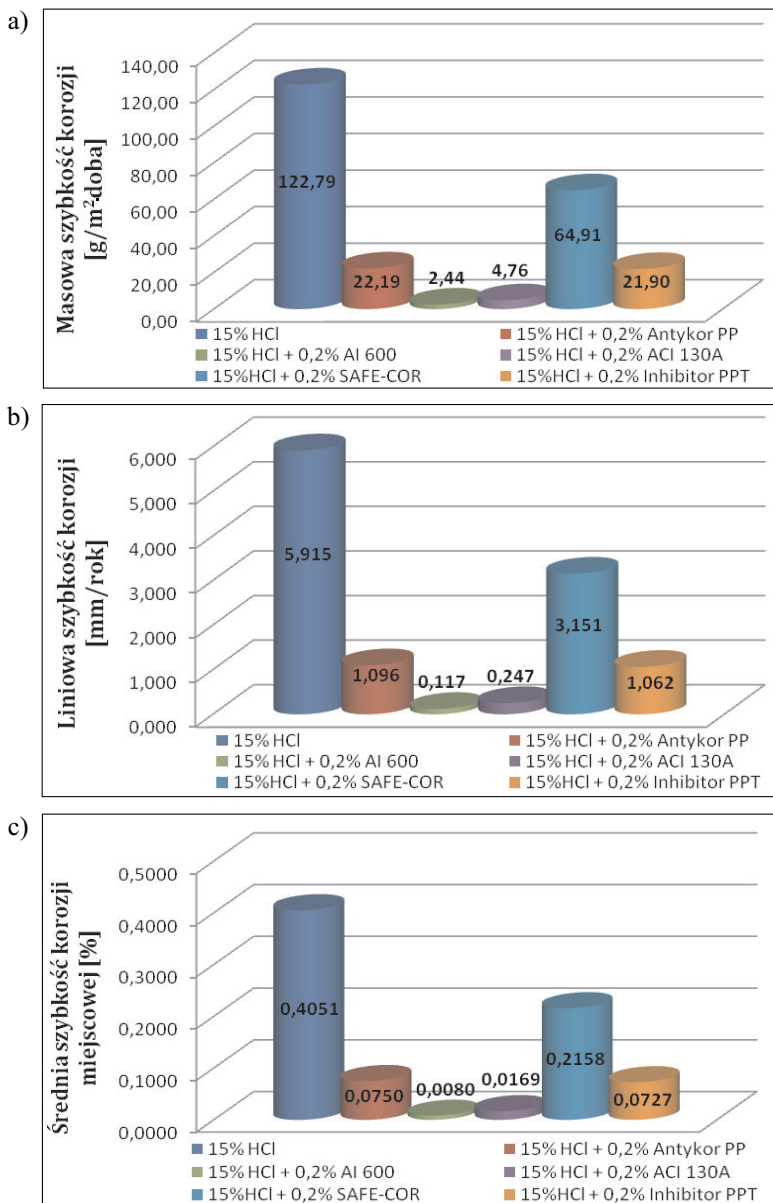
SAFE-COR

Inhibitor PPT

Rys. 2. Wygląd kuponów korozyjnych ze stali P-110 badanych w temperaturze 20 °C i w czasie 7 dni: a) przed badaniem; b) po badaniu

Analiza wizualna wszystkich próbek stali wskazała na wysoką skuteczność działania inhibitorów korozji ACI 130A oraz AI 600. Ich powierzchnia była niemal nienaruszona i w żadnym wypadku nie stwierdzono występowania wżerów. W przypadku Inhibitora PPT oraz Antykora PP zmiany powierzchniowe były nieco bardziej zauważalne, jednak korozję powierzchniową obserwowano niemal wyłącznie na powierzchniach bocznych próbek. Jedynie stale P-110 i L-80 wykazywały nieliczne wżery w powierzchniach głównych kuponów korozyjnych. Najmniej skuteczny okazał się środek ochronny SAFE-COR. W jego przypadku efekt korozji był niemal tak widoczny jak w przypadku stali niechronionych żadnym inhibitorem. Zaobserwowano nie tylko wyraźną korozję powierzchniową, ale i wiele wżerów na powierzchniach bocznych i głównych.

Wykonano również obliczenia masowej i liniowej szybkości korozji oraz obliczono średnią szybkość korozji miejscowej z wykorzystaniem pomiarów masy kuponów korozyjnych przed testem i po teście korozji oraz czasu przebywania w warunkach korozyjnych. Na rysunku 3 przedstawiono przykład uzyskanych wyników dla stali P-110.



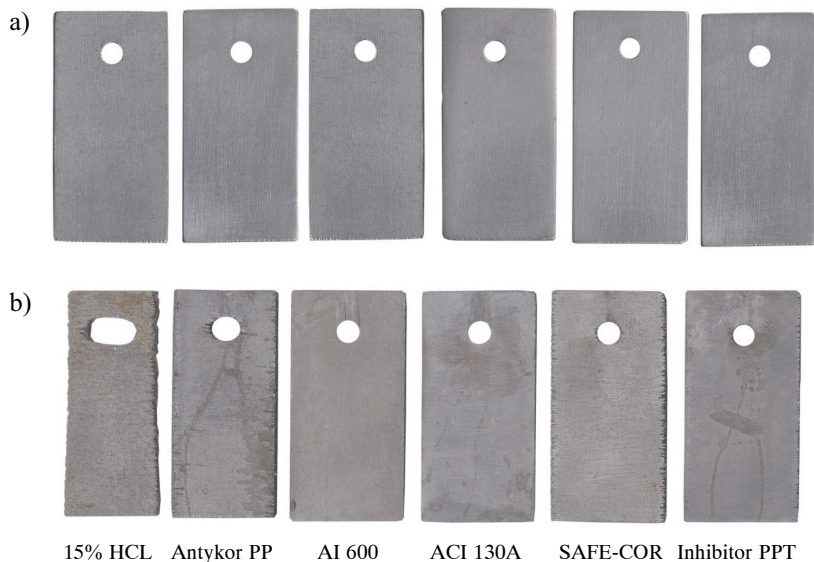
Rys. 3. Wyniki obliczeń masowej (a), liniowej (b) i średniej (c) szybkości korozji stali P-110 badanej w temperaturze 20 °C w czasie 7 dni

Otrzymane wyniki obliczeń potwierdzały wstępne obserwacje próbek. Stwierdzono najlepszą efektywność inhibitorów ACI 130A i AI 600. Pozwalają one na zaklasyfikowanie chronionych stali do grupy V, a nawet IV odporności korozyjnej w obecności kwasu solnego. Antykor PP i Inhibitor PPT są inhibitorami uniwersalnymi, które można stosować za-

równy w cieczach zabiegowych, jak i płynach nadpakerowych oraz płuczkach wiertniczych. Wykazały mniejszą skuteczność, obniżając jednak szybkość korozji 5–10-krotnie w stosunku do próbek niechronionych. Najmniej skutecznym środkiem spośród przebadanych okazał się SAFE-COR. Jego działanie nie zapewniało wystarczającej ochrony. Obniżył on wartość ubytku masy zaledwie 2–3-krotnie, a proces korozji nabierał bardziej szkodliwego charakteru korozji wżerowej.

2.3. Korozja w temperaturze podwyższonej do 60°C

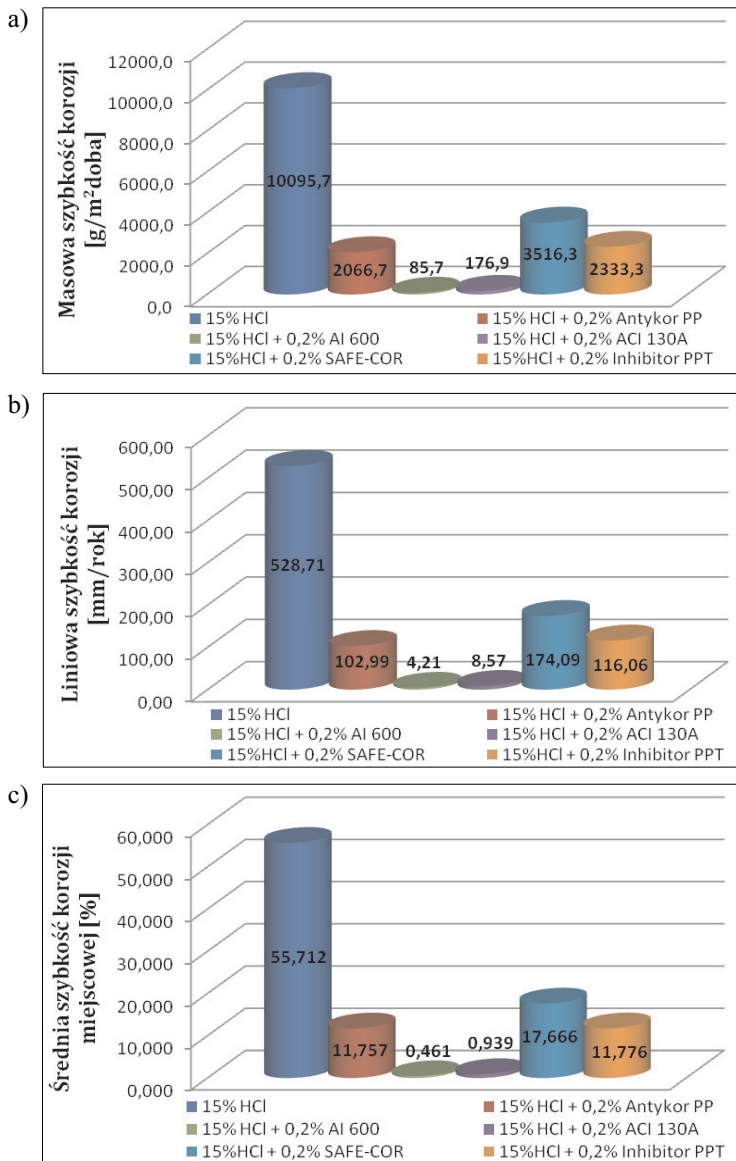
W następnym etapie badań sprawdzano odporność na korozję w temperaturze podwyższonej do 60 °C w czasie 24 godzin. Ocena ponownie obejmowała wstępną analizę wizualną próbek oraz analityczne określenie szybkości korozji próbek na podstawie pomiaru ubytku masy. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowy wynik badania próbek ze stali P-110.



Rys. 4. Wygląd kuponów korozyjnych ze stali P-110 badanych w temperaturze 60 °C w czasie 24 godzin: a) przed badaniem; b) po badaniu

Wizualna ocena próbek ponownie wskazała na najwyższą skuteczność ochrony przed korozją w przypadku cieczy z dodatkiem inhibitorów AI 600 oraz ACI 130A. Powierzchnia próbek pochodzących z ich roztworu była prawie nienaruszona i bez wżerów. Najmniej skuteczny był inhibitor SAFE-COR. W tym przypadku widoczne są zarówno powierzchniowe, jak i objętościowe zmiany. Korozja wżerowa występuje na powierzchniach bocznych oraz głównych. Nieco lepszy efekt uzyskano w efekcie zastosowania pozostałych środków ochronnych: Antykorku PP i Inhibitora PPT – widoczne były jedynie drobne, płytkie wżery.

W celu weryfikacji wstępnych obserwacji przeprowadzono obliczenia oparte na ubytku masy. Przykładowy wynik uzyskany w odniesieniu do stali P-110 zilustrowano na rysunku 5.

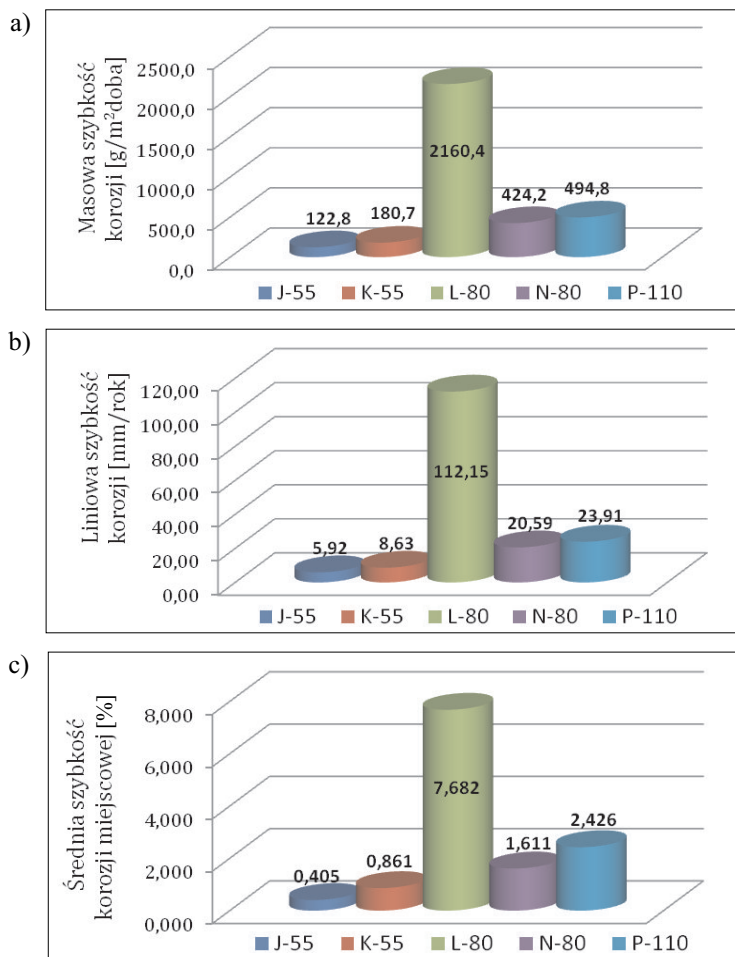


Rys. 5. Wyniki obliczeń masowej (a), liniowej (b) i średniej (c) szybkości korozji stali P-110 badanej w temperaturze 60 °C w czasie 24 godzin

Analiza wyników wskazuje na 10-krotny, a nawet 30-krotny wzrost masowej szybkości korozji w porównaniu z badaniami prowadzonymi w temperaturze pokojowej. Stwierdzono zatem znaczny wzrost szybkości korozji wraz ze wzrostem temperatury. Dodatek inhibitorów zmniejszał tę wartość, jednak tylko AI 600 i ACI 130A zapewniły możliwość zaklasyfikowania stali do grupy innej niż stale nieodporne na działanie kwasu.

2.4. Porównanie odporności stali

Podczas badań zwrócono szczególną uwagę na wyniki uzyskiwane w przypadku stali L-80. Znacznie odbiegały one od pozostałych rezultatów. Próbki były mocniej uszkodzone, a w razie niezastosowania jakiegokolwiek ochrony w temperaturze 60 °C po 24 godzinach zachowały się jedynie szczątkowe ilości materiału. Postanowiono zatem przeprowadzić analizę poszczególnych stali. W tym celu zestawiono wyniki obliczeń dotyczące próbek niechronionych żadnym inhibitorem. Rysunek 6 zawiera zestawienie wyników szybkości korozji badanych próbek stali w temperaturze 20 °C.

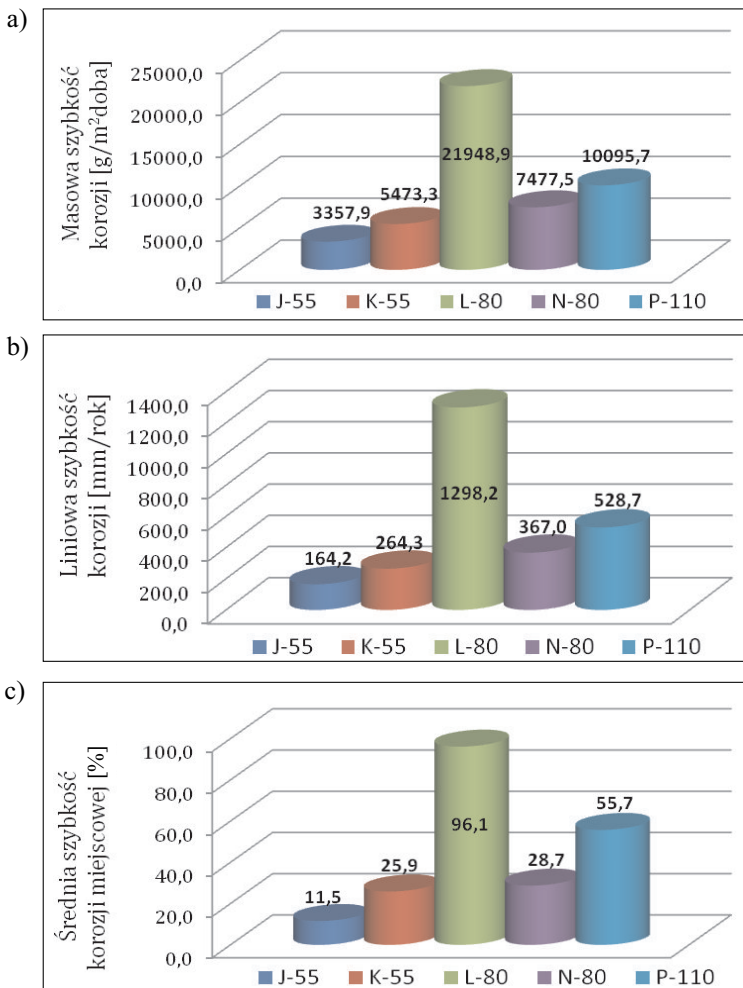


Rys. 6. Szybkość korozji poszczególnych stali w temperaturze 20 °C w ciągu 7 dni

Na podstawie analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że wraz ze wzrostem wytrzymałości stali na ciśnienie rozrywające maleje odporność korozyjna materiału. Najlepsze wyniki otrzymano w przypadku stali J-55 oraz K-55, które nawet bez środka ochronnego

wykazują V klasę odporności. Może to wynikać z faktu, że w tych materiałach pożądana wytrzymałość osiągana jest dzięki odpowiedniemu składowi chemicznemu stali i nie zależy od sposobu obróbki. Pozostałe stale wykazują natomiast brak odporności korozyjnej, klasyfikując się do VI grupy odporności. Znacznie od pozostałych odbiega wynik uzyskany w przypadku stali L-80. Okazała się ona najmniej odporna na korozję spośród wszystkich testowanych. W związku z tym nie zaleca się stosowania tego materiału w kolumnie rur eksploatacyjnych i wydobywczych. Jeśli natomiast stal ta została użyta, należy do zabiegu stosować mniej korozyjne kwasy organiczne.

Następnie poddano porównaniu wyniki badania próbek w temperaturze podwyższonej do 60 °C prowadzone w czasie 24 godzin. Zestawienie to przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Szybkość korozji poszczególnych stali w temperaturze 60 °C w ciągu 24 godzin

Analiza rezultatów prowadzi do analogicznych jak poprzednio wniosków. Ponownie najodporniejsze okazały się stale posiadające najmniejszą wytrzymałość na naprężenia rozrywające. Wartość liniowej szybkości korozji nie pozwala jednak na zaklasyfikowanie ich do klasy innej niż VI, czyli stali nieodpornych w tych warunkach. Kolejny raz wartość uzyskana w przypadku stali L-80 odbiega od pozostałych – okazuje się ona najmniej odporna na działanie korozyjne kwasu solnego. Próbka ze stali L-80 została zniszczona w 96% w czasie jednej doby. Stal P-110 również została mocno uszkodzona. Ubytek masy w jej wypadku wyniósł aż 56%. Pozostałe stale zostały zniszczone w 29%, 26% i 11%. Wskazuje to na duży wpływ temperatury na wzrost szybkości korozji. W warunkach otworowych należy zatem każdorazowo stosować inhibitory korozji podczas zabiegu, a ich dobór powinien być również oparty na analizie konstrukcji otworu.

3. WNIOSKI

- 1) Najbardziej skuteczne działanie ochronne stali w środowisku 15-procentowego HCl wykazują inhibitory ACI 130A i AI 600.
- 2) Najmniej skutecznym środkiem inhibitującym jest SAFE-COR.
- 3) Badania w temperaturze podwyższonej wskazują na znaczny wzrost szybkości korozji wraz ze wzrostem temperatury.
- 4) Ze wzrostem wytrzymałości na naprężenia rozrywające stali spada odporność na działanie korozyjne kwasu solnego.
- 5) Stal J-55 oraz K-55 nawet bez środka ochronnego wykazują V klasę odporności na działanie kwasu solnego w temperaturze pokojowej.
- 6) Stale N-80, L-80, P-110 wykazują brak odporności korozyjnej (grupa VI).
- 7) W temperaturze podwyższonej do 60 °C wszystkie stale są nieodporne (grupa VI).
- 8) Próbki ze stali L-80 są najmniej odporne na działanie kwasu i nie zaleca się ich stosowania w rurach eksploatacyjnych i wydobywczych; jeśli zostały użyte, zaleca się stosowanie niższych stężeń kwasu do zabiegu bądź mniej korozyjnych kwasów organicznych.

LITERATURA

- [1] Jewulski J.: *Metody intensyfikacji wydobywania płynów złożowych*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2007.
- [2] BJ Service: *Acidizing Concepts and Design*. Acidizing Seminar, BP Indonesia.
- [3] Bielewicz D., Wysocki S., Wysocka M.: *Korozja rur okładzinowych i wydobywczych w cieczach nadpakerowych przy dopływie siarkowodoru w świetle badań laboratoryjnych*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2006.
- [4] Stachowicz A.: *Inhibitorowa ochrona antykorozyjna dla urządzeń eksploatacyjnych i przesyłowych kopalni ropy naftowej i gazu ziemnego*. Nafta-Gaz, nr 3, 2010, s. 197–202.

- [5] Stachowicz A.: *Korozja wyposażenia wglębnego oraz skuteczność ochrony inhibitorowej podczas kwasowania odwiertów*. *Nafta-Gaz*, nr 6, 2009, s. 469–473.
- [6] ASTM G1-03: *Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens*.
- [7] ASTM G31-72(2004): *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*.
- [8] ASTM G111-97(2006): *Standard Guide for Corrosion Tests in High Temperature or High Pressure Environment, or Both*.
- [9] NACE Standard TM0169-2000 Item No. 21200: *Laboratory Corrosion Testing of Metals*.
- [10] PN-76/H04601: *Korozja metali. Badania laboratoryjne w cieczach i roztworach w temperaturze otoczenia*.
- [11] PN-76/H04602: *Korozja metali. Badania laboratoryjne w cieczach i roztworach w temperaturze podwyższonej*.
- [12] PN-H-04610:1978: *Korozja metali. Metody oceny badań korozyjnych*.