

UKD 622.32: 620.193-034: 622.32.167/.168-048.24

Ocena skuteczności ochrony chemicznej metali przed korozją w wybranych kopalniach gazu ziemnego

Evaluation of the effectiveness of chemical protection of metals against corrosion in selected natural gas processing plants



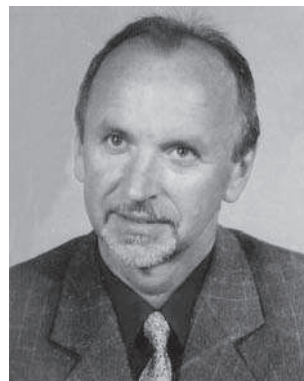
Dr inż. Dariusz Bęben^{*)}



Mgr inż. Janusz Kuś^{**)}



Mgr inż. Arkadiusz Gliński^{**)}



Mgr inż. Józef Koźbial^{**)}

Treść: W artykule opisano czynności obsługowo-eksploatacyjne gazociągów kopalnianych, w celu zapewnienia chemicznej ochrony korozyjnej poprzez badanie środków chemicznych (również dwufunkcyjnych inhibitorów korozji i hydratów) w laboratorium, a następnie przetestowanie ich w kopalniach. Wykonano badania laboratoryjne, aby wybrać inhibitor, zapewniający ochronę korozyjną i hydratową podczas eksploatacji odwiertów gazowych. Następnie sprawdzono je w kopalniach. Próby przeprowadzone w kopalniach pozwoliły wyselekcjonować inhibitor, który nie powodował utrudnień eksploatacyjnych, jak również dobrze chronił metal przed korozją. Niektóre badane inhibitory powodowały utrudnienia eksploatacyjne, np. nie ograniczały w zakładanym poziomie postępu korozji (zakładana ochrona korozyjna 50µm/rok, osiągnięta podczas testów 227 µm/rok,) powodowały powstawanie osadów, które uszkodziły pompę dozującą.

Abstract: This paper describes the stages of service and operation of pipelines in order to ensure chemical corrosion protection by selecting the chemical (including bifunctional corrosion inhibitors and hydrates) in the laboratory and then to test them in these processing plants. Series of laboratory tests were performed to select the inhibitor, which provides corrosion and hydrate protection during the operation of gas wells. Then they were tested in processing plants, including the objects selected for testing inhibitors: - corrosion inhibitor were tested in the processing plants: Property I, II, - corrosion inhibitor-hydrates the Property III, IV, V As part of the selection of inhibitors in the laboratory were tested upstream of the three processing plants: A, B, C. After the laboratory tests the inhibitors were tested in the processing plants. The tests carried out in the processing plants helped to select inhibitors that do not cause operational difficulties as well as well protect the metal from corrosion. Some research inhibitors cause operational difficulties such as not limited to the assumed level of corrosion progress (expected corrosion protection 50µm/rok, reached in tests 227 microns / year) resulted in the formation of deposits which damaged the dosing pump.

Słowa kluczowe:

korozja metali, chemiczna ochrona korozyjna, testy laboratoryjne oraz kopalniane

Key words:

corrosion of metals, chemical corrosion protection, laboratory and plant tests

^{*)} Instytut Nafty i Gazu - Państwowy Instytut Badawczy ^{**)} Polskie Górnictwo Nafty i Gazu w Warszawie, Oddział Zielona Góra

1. Wprowadzenie

Korozji metali nie można całkowicie wyeliminować, ale można znacznie ograniczyć. Prawidłowe uwzględnienie zagrożeń korozyjnych i metod ochrony przed korozją, w znaczny sposób obniża koszty eksploatacji.

Proces niszczenia metali zachodzi według mechanizmu chemicznego. Wywołują go substancje znajdujące się w wydobywanym gazie, takie jak: ditlenek węgla, woda, rtęć, wodór, siarkowodór, solanka [4,5]. Niszczenie materiałów na skutek korozji może być skutecznie obniżone przez umiejętne zapobieganie, głównie poprzez stosowanie metod ochrony przeciwkorozyjnej oraz właściwy dobór materiałów. Na rys. 1 przedstawiono skorodowane elementy instalacji eksploatacyjnej jednej z kopalń.

Już na etapie budowy rurociągu należy zwracać szczególną uwagę na techniki ochrony przeciwkorozyjnej, począwszy od doboru stali, obróbki chemicznej użytej stali, powłoki chroniącej rurę, czy stosowanie ochrony przeciwkorozyjnej. Korzyści ekonomiczne wynikające z wprowadzenia kompleksowej strategii zapobiegania korozji od dawna były stwierdzone przez właścicieli obiektów (kopalń). Koszty zapobiegania korozji zostały przyjęte w tych branżach w przekonaniu, że stanowią one zazwyczaj jedną dziesiątą lub mniej kosztu wymiany rurociągów i urządzeń eksploatacyjnych [1]. Zwrot nakładów w stosunku 10:1 z inwestycji jest rzadko spotykany w działalności gospodarczej – odzwierciedla jednak niewątpliwie korzyści ekonomiczne wynikające z zastosowania nowoczesnych technologii przeciwkorozyjnych, takich jak stosowanie środków chemicznych (inhibitorów) czy katodowa ochrona rurociągów i instalacji eksploatacyjnej.

Również ważnym zagadnieniem poruszonym podczas oceny korozji jest określenie jakości wykonania spawów łączy rurociągu, które ma duże znaczenie, ponieważ tam najczęściej dochodzi do awarii. Znane są metody kontroli spawów łączy rur, jednak obecnie nikt z wykonawców i nadzorujących wykonanie rurociągów nie zwraca uwagi na wygrzewanie spawów [3]. Ma to znaczenie w późniejszej eksploatacji rurociągu, zmniejszając jego awaryjność. Poza tym duże znaczenie ma izolacja miejsc łączy rur. Niejednokrotnie obserwowana jest korozja zewnętrzna źle oczyszczonych i zaizolowanych spawów.

2. Ochrona metali przed korozją

W zależności od rodzaju korozji i charakteru chemicznego czynników korozyjnych, istnieje wiele sposobów zapobiegania lub zmniejszania skutków korozji.

Podstawowym sposobem ochrony przed korozją chemiczną jest dobór odpowiedniego materiału do warunków środowiska agresywnego.

Działania korodujące niektórych składników można skutecznie ograniczyć przez zastosowanie **inhibitorów** (opóźniaczy) korozji. Z definicji inhibitor korozji jest to środek chemiczny, który po zastosowaniu w małych ilościach skutecznie ograniczy korozję. Inhibitory tworzą zwykle na powierzchni metalu warstwę ochronną, hamując szybkość korozji. Przed zastosowaniem inhibitora należy przeprowadzić najpierw badania laboratoryjne, a następnie sprawdzić jego działanie w kopalni. Tak dobrany inhibitor powinien skutecznie ograniczyć postęp korozji. Dobrze dobrany inhibitor ogranicza postęp korozji w granicach 95% przy użyciu 0,008% środka a 90% przy użyciu 0,004% środka [2]. Zazwyczaj skuteczność środka zależy od wielu czynników: ciśnienia, temperatury, szybkości przepływu oraz składu i ilości czynników powodujących korozję. Inhibitor pokrywa warstwą powierzchni metalu, powodując tzw. pasywację powierzchni. Inhibitory możemy podzielić na:

- inhibitory tworzące warstwę pasywacyjną na powierzchni poprzez rozwój nierozpuszczalnego tlenku metalu na powierzchni. Wiązania te tworzą ochronną barierową powłokę, która staje się warstwą nieprzepuszczalną, a jednocześnie bardzo elastyczną i dobrze przywierającą do podłoża. Typowe przykłady to użycie fosforanów i chromianów.
- inhibitory neutralizujące jony powodujące korozję w środowisku. Typowy składnik inhibitora to neutralizujące amoniak. Są to inhibitory skuteczne w wodach kotłowych i lekko kwaśnych środowiskach.
- inhibitory usuwające żrące jony z roztworu. Typowe składniki inhibitora to hydrazyna i siarczan sodu. Inhibitory te usuwają rozpuszczony tlen w wodzie.

Od inhibitorów wymagana jest niska temperatura krzepnięcia (-30°C), ponieważ są one używane zwykle na zewnątrz. W zależności od czego będzie użyty inhibitor, to nie może być rozpuszczalny w wodzie czy węglowodorach. Inhibitor nie powinien tworzyć emulsji węglowodory – woda, wydobywana woda z węglowodorami powinna łatwo się rozdzielać w separatorach i nie pnieć.

Prace przy wyborze inhibitora powinny rozpocząć się od testu kuponowego, pozwalającego określić skuteczność inhibitora w wodzie złożowej. Szybkość korozji określa się poprzez wyliczenie ubytku masy kuponów z zastosowaniem inhibitora i bez zastosowania. Powierzchnia kuponu $21,8\text{ cm}^2$, ilość wody złożowej 133 cm^3 , temperatura kondycjonowania kuponów 50°C , czas 14 dni, po oczyszczeniu z korozji kupony są ważone.



Rys. 1. Elementy rurociągu zniszczone przez korozję. Autor D. Bęben
Fig. 1. Items of the pipeline damaged by corrosion. Author D. Bęben

3. Wstępne badanie środka chemicznego

Badanie polega na potwierdzeniu wymaganych właściwości techniczno-użytkowych inhibitora przed jego wprowadzeniem do obrotu i użytkowania.

Wstępne badanie obejmuje:

- wygląd, barwę,
- gęstość środka,
- temperaturę krystalizacji (zamarzania),
- szybkość korozji metali,
- skłonność do pienienia,
- badanie mieszania się środka z np. wodą złożową.

3.1. Metody badań

Metody badań środków chemicznych potwierdzających wymagania właściwości techniczno-użytkowych przed wprowadzeniem do użytkowania zestawiono w tabeli 1.

Sprawdzenie wyglądu i barwy należy przeprowadzić przez oględziny zewnętrzne nieuzbrojonym okiem, w świetle rozproszonym. Obserwacji poddawane są próbki wlane do zlewek z przezroczystego szkła o pojemności 500 ml, w świetle dziennym, po upływie 30 min i 24 h.

Sprawdzenie mieszania z wodą złożową polega na zmieszaniu w stosunku 1 do 1 inhibitora z wodą złożową. Obserwowane jest wytrącanie się osadów zaraz po zmieszaniu, 6 h i 24 h. W przypadku pojawienia się osadów środek nie jest rekomendowany do zastosowania w kopalni, może on powodować utrudnienia eksploatacyjne.

Sprawdzenie temperatury krystalizacji

Badany środek chemiczny według PN-ISO 3016, ASTM 97 nie powinien zamarzać w temperaturze -30°C , w tej temperaturze środek chemiczny nie powinien zmieniać konsystencji, nie powinien być oleisty, ani nie powinien żelować. Temperatura ta jest ustalona jako najniższa temperatura w jakiej powinien być dozowany na kopalni środek chemiczny.

Metoda badania szybkości korozji metali polega na umieszczeniu w płynie złożowym po 3 próbki stali, z której wykonany jest rurociąg w kopalni. Badania należy wykonać przy minimalnej ilości płynu wynoszącej 10:1 w stosunku do powierzchni badanej próbki. Szybkość korozji należy wyliczyć z różnicy mas stali przed badaniem i po badaniu. PN-76/H-04601

Badane próbki mają wymiar: szerokość/grubość/wysokość – około 20,7/3,77/40,09 mm, powierzchnia kuponu 21,17 cm². Próbki są mechanicznie szlifowane i polerowane, następnie odfuszczone w benzynie i przemyte alkoholem. Zanurzane są w cieczy (wodzie złożowej) o znanym składzie oraz pH. Temperatura prowadzenia testu jest $50\pm 2^{\circ}\text{C}$. Czas trwania badania to około 14 dni. Próbki po zakończeniu badań korozyjnych zostają przemyte bieżącą wodą, następnie oczyszczane z produktów korozji, wypłukane i osuszone. Po zakończeniu badań sporządzany jest protokół z badań zawierający: rodzaj metalu, liczbę próbek, wymiary i kształt, sposób oczyszczenia powierzchni przed i po badaniach korozyjnych, skład cieczy lub roztworu stosowanego do badań oraz jego pH, temperaturę cieczy podczas testu, czas trwania badań, sposób oceny zmian korozji, dodatkowe uwagi o przebiegu badań, wyniki uwzględniające cel badań.

Odporność na pienienie to bardzo ważna własność środka chemicznego. Gdy w trakcie eksploatacji powstanie w układzie rurociągu i separatorów piana, następuje przerzucanie wody złożowej w dalsze części instalacji eksploatacyjnej, co może doprowadzić do utrudnień prowadzenia innych procesów oczyszczania gazu na kopalni. Metodologia oznaczania odporności na pienienie polega na pomiarze skłonności środka chemicznego do tworzenia piany i ocenie stabilności powstałej piany w oparciu o normy PN-93/C40008/06 i PN-93/C40008/06/Az1. Metoda polega na przedmuchaniu powietrzem przez badaną próbkę płynu ze stałą prędkością w określonej temperaturze i określonym czasie, a następnie na pomiarze objętości powstałej piany oraz zmierzeniu czasu jej zaniku.

Badanie prowadzone jest w bełkotce napowietrzającej zakończonej spiekami o średnicy porów 40-50µm, źródłem zasilania jest czyste powietrze z instalacji sprężonego powietrza. Pomiar ilości przepuszczonego powietrza mierzony jest za pomocą rotametu. Badanie prowadzone jest w określonej sekwencji temperatur, symulującej graniczne warunki pracy instalacji. Badanie prowadzone jest w trzech temperaturach: w 25°C w 65°C oraz w 25°C po badaniu w 65°C .

Przedmuch prowadzony jest ze stałą prędkością przepływu około 3500ml/min, przez 5 min.

Oceniany jest poziom piany w cylindrze, powinien on zanikać po upływie < niż 10 s.

Tabela 1. Zestawienie badanych parametrów i norm
Table 1. Summary of the parameters and standards

L.p.	Właściwości	Wymagania	Ocena	Norma	Aparat
1	Wygląd	Jednorodność środka Rozwarstwianie się środka Osady Niejednorodność środka	+ - - -	p.1.	Szkło laboratoryjne
2	Mieszanie środka chemicznego w temp. 20°C z wodą złożową	Brak osadów Osady Żele Rozwarstwianie się	+ - - -	p. 2	Szkło laboratoryjne
3	Temperatura krystalizacji, $^{\circ}\text{C}$	Nie zamarza w -30°C Oleista maź Galareta (żel)	+ - -	ASTM 97, ISO 3016, DIN EN 24015	Herzog HCP 852
4	Szybkość korozji metali, mm/rok	Nie może być większa niż korozja metalu bez środka Powyżej	+ -	PN-76/H-04601	Szkło laboratoryjne
5	Skłonność do pienienia	$\leq 15\%$ ≤ 10 sek $> 15\%$ > 10 sek	+ + - -	PN-C-40008-06:1993 PN-C-40008-06:1993 Az1 2000	Szkło laboratoryjne

Tabela 4. Pienienie wody złożowej po dodaniu inhibitora
Table 4. Foaming water after adding the inhibitor

Firma	Środek	Obiekt I	Obiekt II	Obiekt III	Obiekt IV	Obiekt V
A	26	-	-	-	-	-
	27	-	-	-	-	-
	28		-	-	-	
B	H/1A					
	1A					
	1F		-			-
C	65					
	70					
	05					
	72					
	10					
	77					
	20					
	420					
	15					
	55					
	50					
	077					
30						

Kolor czerwony - pienie

Inhibitory 26, 27 pieniały z wszystkimi badanymi wodami. Inhibitor 28 pienieł z wodą złożową obiektu II, obiektu III, obiektu IV.

Wymienione inhibitory nie mogą być zastosowane w wymienionych kopalniach, ponieważ mogą powodować utrudnienia eksploatacyjne.

4.3. Badanie temperatury zamarzania środków

W celu sprawdzenia temperatury zamarzania środków wykonano badania sprawdzające czy środki chemiczne nie zamarzają w temperaturze -30°C. Badane środki nie powinny w tej temperaturze występować w postaci oleistej mazi, ani w postaci żelu (galarety).

Test temperatury krystalizacji wykonano na aparacie Herzog HCP 852 wg normy ASTM D 97, IP 15, ISO 3016. Aparat pozwala na oznaczenie temperatury płynięcia próbek środków chemicznych (rys. 3). Badanie wykonywane jest automatycznie, a parametry pracy urządzenia sterowane są przez zainstalowany w aparacie mikroprocesor z odpowiednim oprogramowaniem. Dane pomiarowe uzyskiwane są w postaci cyfrowej. Aparat przystosowany do badania szerokiego zakresu temperatur płynięcia próbek ropy naftowej od -60 do +35°C.



Rys. 3. Aparat do badania temperatury krzepnięcia inhibitorów. Autor D. Bęben

Fig. 3. Photography of camera to test the freezing point of inhibitors. Author D. Bęben

Tabela 5. Badanie temperatury krzepnięcia inhibitorów
Table 5. Test of freezing point of the inhibitors

Firma	Środek	Temperatura krzepnięcia -30°C
A	26	+
	27	+
	28	-
B	H/1A	+
	1A	+
	1F	+
C	65	+
	70	+
	05	+
	72	+
	10	+
	77	+
	20	+
	420	+
	15	+
	55	+
	50	+
	077	+
30	+	

- Konsystencja oleista

Inhibitor 28 w temperaturze -30°C, był konsystencji oleistej, może powodować problemy podczas eksploatacji (tab. 5).

4.4. Badanie szybkości postępu korozji

Do badań szybkości korozji użyto kuponów wykonanych z fragmentów rur, z których wykonane są rurociągi w kopalniach (obiekty II).

Z powodu ograniczonej liczby wykonanych kuponów (rys. 4) ustalono ze zleceniodawcą, że do testów wykorzystana zostanie woda złożowa z obiektu I i obiektu II. Po 14-dniowym kondycjonowaniu kuponów w wodach oczyszczono

je i zważono, aby określić ubytek masy. Można wyliczyć efektywność jego zastosowania (tab. 6).

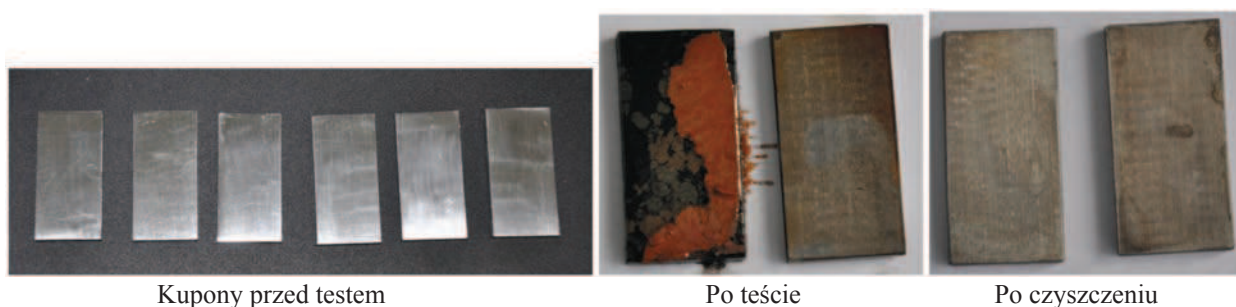
$$\text{Efektywność inhibitora} = \frac{\text{Postęp korozji} - \text{Ograniczenie korozji}}{\text{Postęp korozji}} \times 100\%$$

Inhibitor 10 przyspieszał korozję w wodzie złożowej obiektu II. Dla tej kopalni środek ten nie nadaje się zastosowania. Pozostałe inhibitory ograniczały korozję.

5. Podsumowanie badań laboratoryjnych

1. Badania mieszania się środków z wodą złożową wykazały że:
Inhibitory firmy C: 65, 70, 05, 72, 10, 77, 20, 15, 55, 50, 077 z wodą złożową obiektu I powodowały tworzenie się osadów i nie nadają się do zastosowania w tej kopalni.
Inhibitory Firmy B: H / 1A i 1A z wodą złożową obiektu II powodowały tworzenie się osadów i nie nadają się do zastosowania w tej kopalni.
Inhibitor Firmy A: 27 z wodą złożową obiektu V powodował osad i nie nadaje się do zastosowania w tej kopalni.
Pozostałe badane inhibitory spełniają kryteria mieszalności z wodą złożową.

2. Inhibitory firmy A powodowały bardzo duże pienienie, przedmuch zostawał przerwany po pojawieniu się piany w górnej części płuczki.
Inhibitory 26 i 27 pienily z wszystkimi badanymi wodami i nie nadają się do zastosowania w tych kopalniach.
Inhibitor 28 pieniał z wodą złożową obiektu II, III, IV, nie nadają się do zastosowania w tych kopalniach.
Wymienionych inhibitorów nie można zastosować w wymienionych kopalniach, ponieważ mogą powodować utrudnienia eksploatacyjne.
Pozostałe badane inhibitory spełniają kryteria pod kątem pienienia.
3. Badanie temperatury zamarzania wykazało, że inhibitor 28 w temperaturze - 30°C był konsystencji olejowej. Może powodować utrudnienia eksploatacyjne.
Pozostałe badane inhibitory spełniają kryteria pod kątem zamarzania.
4. Badanie szybkości korozji wykazało, że inhibitor 10 nie chroni metalu przed korozją w wodzie złożowej obiektu II i nie nadaje się do zastosowania w tej kopalni.
Pozostałe badane inhibitory można zastosować w kopalniach pod kątem ochrony korozyjnej.



Rys. 4. Fotografie kuponów użytych do pomiaru szybkości korozji. Autor D. Bęben
Fig. 4. Photographs of coupons used to measure the corrosion rate. Author D. Bęben

Tabela 6. Ubytek masy na kuponach po teście 14 dni w temperaturze 50°C
Table 6. Loss of weight after the test, the coupons 14 days at 50°C

Firma	Środek	Obiekt I g	Błąd pomiaru	% ochrony obiekt I	Obiekt II g	Błąd pomiaru	% ochrony obiekt II
A	26	0,0269	0,0041	66,79	0,0016	0,0090	97,92
	27	0,0205	0,0060	74,69	0,0209	0,0024	72,82
	28	0,0318	0,0209	60,74	0,0260	0,0157	66,19
B	H/1A	0,0691	0,0048	14,69	0,0643	0,0277	16,38
	1A	0,0754	0,0154	6,91	0,0060	0,0021	92,20
	1F	0,0451	0,0105	44,32	0,0011	0,0002	98,57
C	65	0,0739	0,0267	8,77	0,0644	0,0103	16,25
	70	0,0722	0,0021	10,86	0,0673	0,0040	12,48
	05	0,0671	0,0023	17,16	0,0653	0,0048	15,08
	72	0,0651	0,0097	19,63	0,0657	0,0091	14,56
	10	0,0699	0,0028	13,70	0,0772	0,0114	-0,39
	77	0,0711	0,0042	12,22	0,0630	0,0116	18,08
	20	0,0681	0,0061	15,93	0,0618	0,0043	19,64
	420	0,0650	0,0084	19,75	0,0721	0,0102	6,24
	15	0,0641	0,0034	20,86	0,0579	0,0129	24,71
	55	0,0686	0,0073	15,31	0,0688	0,0031	10,53
	50	0,0728	0,0061	10,12	0,0602	0,0037	21,72
	077	0,0776	0,0171	4,20	0,0618	0,0026	19,64
	30	0,0544	0,0297	32,84	0,0614	0,0018	20,16
Brak inhibitora		0,0810	0,0048		0,0769	0,0084	

Badane inhibitory firmy A 26 i 27 powodowały bardzo duże pienienie. Natomiast inhibitor 28 w temperaturze -30°C był o konsystencji oleistej. Wymienione inhibitory nie można zastosować w kopalniach, ponieważ mogą powodować utrudnienia eksploatacyjne.

Pozostałe inhibitory firmy B i C po odpowiednim doborze nadają się do zastosowania w kopalniach gazu ziemnego.

6. Testy w kopalniach (próby przemysłowe)

Testy wszystkich środków chemicznych (inhibitorów), zgodnie z założeniami, trwają około 60 dni, w tym czasie niezbędna jest bieżąca kontrola wskazań przyrządów pomiarowych w tych obiektach.

Procedura przeprowadzenia testów polowych środków chemicznych do ochrony korozyjnej i hydratowej (rys. 5).

Testy prowadzone w okresie jesienno-zimowym trwają około 21 dni dla każdego środka chemicznego. Podczas prowadzenia testów w kopalniach w miarę możliwości prowadzone są następujące czynności:

1. Monitorowanie szybkości korozji za pomocą sond korozyjnych na wytypowanym odwiercie: określenie tła, a następnie ochrony korozyjnej przy zastosowaniu środka chemicznego.
2. Monitorowanie ilości dozowanego środka chemicznego.
3. Podczas prowadzenia testów dla inhibitora korozji/hydratów na odwiercie, w miarę możliwości; tzn. utrzymanie ciągłego przepływu płynu złożowego od głowicy do ośrodka, obserwowane będzie ciśnienie, jeżeli ulegnie zmniejszeniu (powstawanie hydratów), wówczas test zostaje przerwany (środek nie zapewnia ochrony hydratowej). Sygnalizowane będzie to alarmem w systemie monitoringu eksploatacji kopalni.

Przed planowaną zmianą środka chemicznego należy poczynić następujące prace przygotowawcze: płukanie rurociągu i pompy doprowadzającej środek chemiczny do głowicy metanolem (wymieniona czynność jest po stronie wykonawcy).

Po tak przeprowadzonym procesie przygotowawczym zmiany środka chemicznego należy przeprowadzić pomiar tła sond. Pomiar tła wskazań sond powinno prowadzić się przez około 5 dni bez dozowania środka chemicznego. Podczas prowadzenia testu środków chemicznych należy: dokonywać okresowo (jeżeli to możliwe codziennie) pomiaru pH i temperatury otoczenia o określonej jednokowej godzinie pory dnia, np. 8⁰⁰ rano. Środek chemiczny ma spełniać funkcję nie tylko neutralizatora kwasu (łatwe do spełnienia), ale przede wszystkim ma tworzyć warstwę pasywacyjną, ochronną na ściankach gazociągu niepowodującą jednocześnie zakłóceń w pracy urządzeń technologicznych. Należy sprawdzić separator I stopnia pod kątem powstałych osadów. Dokonywać kontroli pompy, przewodów doprowadzających środek chemiczny oraz zaworów regulacyjnych, odcinających i zwrotnych. Dokonywać pomiaru wskazań sond, a w czasie 24 h po wyłączeniu tłoczenia obserwować utworzenie pasywacyjnej warstwy ochronnej. Wzrost szybkości korozji do poziomu zbliżonego do wartości wcześniej zapisanego tła odniesienia w czasie 24h po wyłączeniu tłoczenia będzie podstawą do stwierdzenia o nieskuteczności środka chemicznego. Przeliczeniowy współczynnik szybkości korozji podczas trwania testu nie może przekroczyć $50\ \mu\text{m}/\text{rok}$. Przekroczenie tej wartości będzie podstawą do nieuznania środka do stosowania jako inhibitor korozji. W przypadku wystąpienia przerw w pracy instalacji, następuje przerwanie testu i uznanie wyników za negatywne, jeżeli łączny czas postoju instalacji przekroczy 50 godzin. Testowane środki chemiczne nie mogą powodować zacierania i rozpuszczania uszczelnień znajdujących się w pompach oraz nie mogą wywoływać innych negatywnych skutków w urządzeniach.

Przygotowanie: sond pomiarowych, pojemników na inhibitory, miejsca dozowania oraz pomp dozujących inhibitory. Omówienie warunków testowania inhibitorów w kopalniach.



Rys. 5. Fotografie przygotowania procedur testowania środków chemicznych w kopalniach (objektach). Autor D. Bęben

Fig. 5. Photographs of preparation of procedures for testing of chemicals for mining (sites). Author D. Bęben

6.1. Testy inhibitorów firmy B w kopalniach

Obiekt I

Sporządzone wykresy powstały w oparciu o otrzymane średnie dane zebrane podczas testów w kopalni w dniach:

5 dni, postęp korozji bez inhibitora 2421,9 $\mu\text{m}/\text{rok}$,

21 dni, postęp korozji z inhibitorem 1F 63,3254 $\mu\text{m}/\text{rok}$,

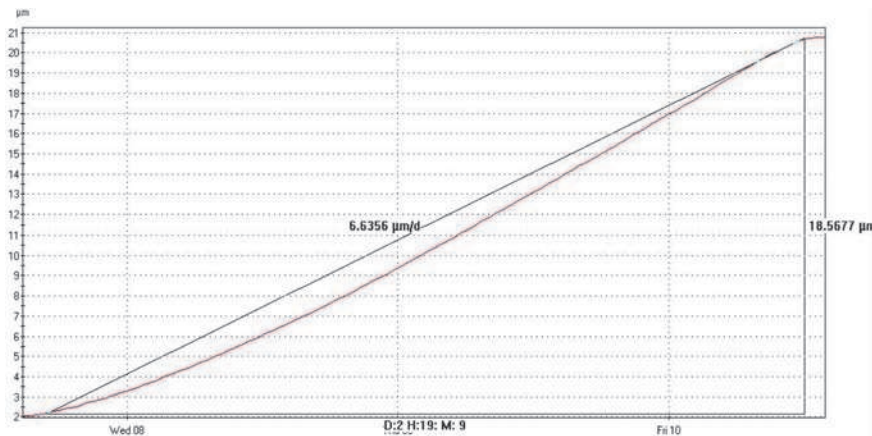
postęp korozji po teście 24 h – 516,8 $\mu\text{m}/\text{rok}$.

Test wykazał, że inhibitor obniża korozję do 63,3254 $\mu\text{m}/\text{rok}$ i nie osiąga obniżenia wartości postępu korozji (50 $\mu\text{m}/$

rok) zapisanej w warunkach.

Po wyłączeniu tłoczenia inhibitora na 24 h. Po wyłączeniu tłoczenia inhibitora 1F zaobserwowano znaczny wzrost (516,8 $\mu\text{m}/\text{rok}$) współczynnika postępu korozji. Na obiekcie zdemonstrowano sondę korozji oraz sprawdzono stan płynowskazu oraz separatora wstępnego. Nie stwierdzono "filmu" ochronnego na urządzeniach. W czasie całego testu nie zaobserwowano problemów w pracy urządzeń technologicznych.

W tabeli 7 i rysunkach 6,7,8,9 zestawiono wyniki otrzymane podczas testu inhibitora 1F w kopalni.



Rys. 6. Wskazania sondy na obiekcie I podczas testu bez inhibitora (tło)

Fig. 6. Displays of the probe on object I during the test without inhibitor (background)



Rys. 7. Wskazania sondy na obiekcie I podczas dozowania inhibitora 1F (test)

Fig. 7. Displays of the probe to object I during the dosing of inhibitor 1F (test)



Rys. 8. Wskazania sondy na obiekcie I po zakończeniu dozowania inhibitora 1F (ochrona 24h)

Fig. 8. Displays of the probe on object I at the end of dosing the inhibitor 1F (protection 24)

Podczas testu stwierdzono awarię pompy dozującej inhibitor 1F. Brak drożności spowodowany był osadami w postaci kleistej mazi, która oblepiła głowicę pompy i elementy instalacji ssącej. Spowodowało to utratą całkowitego zaniku przepływu przez pompę.



Rys. 9. Fotografie zniszczonej sondy po zakończeniu testów inhibitora 1F firmy B. Autor A. Gliński

Fig. 9. Photographs of the destroyed probe after the tests of inhibitor 1F of company B. Author A. Gliński

Testy inhibitora rozpoczęto od wymiany sondy korozyjnej na nową. Podczas testów badano tło, które wynosiło 4500 $\mu\text{m}/\text{rok}$, po zastosowaniu inhibitora 1F średnie wskazania postępu korozji wynosiły 6000 $\mu\text{m}/\text{rok}$. Otrzymane wyniki wskazania sondy nie spełniają warunków.

Po zakończeniu testów inhibitora 1F firmy B sonda nie nadawała się do prowadzenia dalszych testów (rys.9).

Ważniejsze parametry uzyskane podczas testów firmy B

Analizując otrzymane wyniki testów polowych, można stwierdzić, że inhibitory nie nadają się do zastosowania w kopalniach.

Testowane inhibitory w większości kopalni nie spełniały zakładanych warunków, nie nadają się do zastosowania – na wszystkich testowanych obiektach.

6.2. Testy inhibitorów firmy C

Zgodnie z ustalonym harmonogramem testów polowych po zakończeniu testów firmy B rozpoczęto testy inhibitorów firmy C. W początkowej fazie testów zebrano dane tła, a następnie przeprowadzono testy inhibitorów 70, 65, 30, 820.

Na obiekcie II test inhibitora 30 rozpoczęto od zebrania tła bez dozowania inhibitora i otrzymano postęp korozji 157 $\mu\text{m}/\text{rok}$. Następnie przeprowadzono test z inhibitorem 30, gdzie uzyskano ograniczenie postępu korozji do 8,05 $\mu\text{m}/\text{rok}$. Po wyłączeniu dozowania inhibitora 30 zaobserwowano ochronę korozyjną na poziomie 46,4 $\mu\text{m}/\text{rok}$.

Na wykresach 10, 11, 12 zestawiono przebieg testu inhibitora 30.

Ważniejsze parametry uzyskane podczas testów firmy C pokazano w tab. 8.

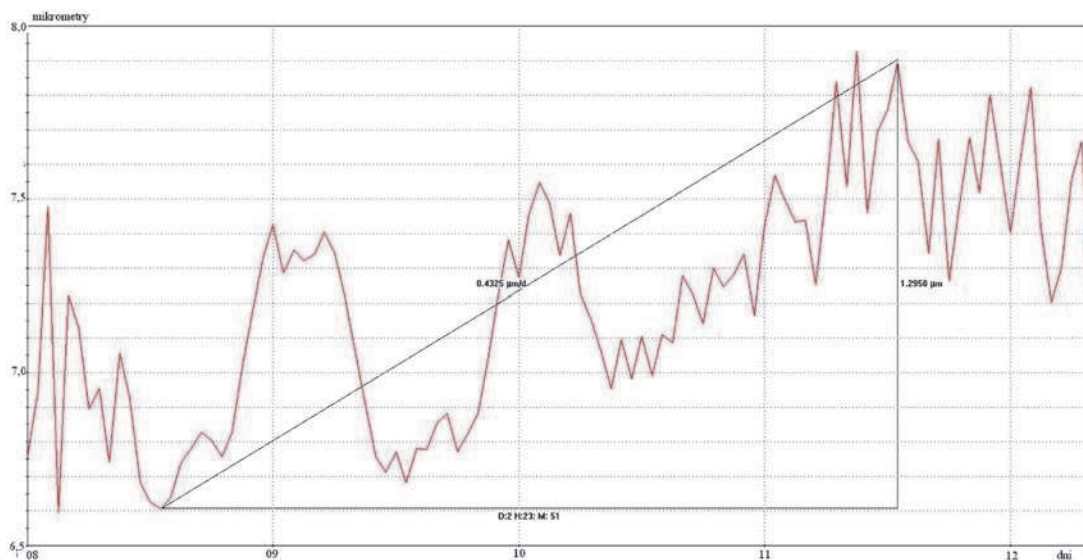
Badane inhibitory firmy C na wytypowanych odwiertach nie tworzyły problemów eksploatacyjnych. Spełniają wszystkie warunki, nadają się do zastosowania w kopalniach. Po skończonych testach inhibitory 70, 65, 30, 20 zachowywały ochronę 24 h, stwierdzono występowanie i pokrycie urządzeń "filmem" ochronnym. W czasie całego testu nie stwierdzono pienienia się wody.

7. Wnioski

Aby chronić rurociągi, celowe jest dobranie odpowiedniego inhibitora korozji i hydratów w celu zapobiegania niszczeniu rurociągów. Badania prowadzone są dwuetapowo – najpierw w laboratorium, a następnie przeprowadza się próby w kopalni. Do badań laboratoryjnych zebrano środki trzech firm. Po przeprowadzeniu badań laboratoryjnych do prób przemysłowych w kopalniach (testy polowe) pozytywną rekomendację otrzymały środki dwóch firm (tab. 9).

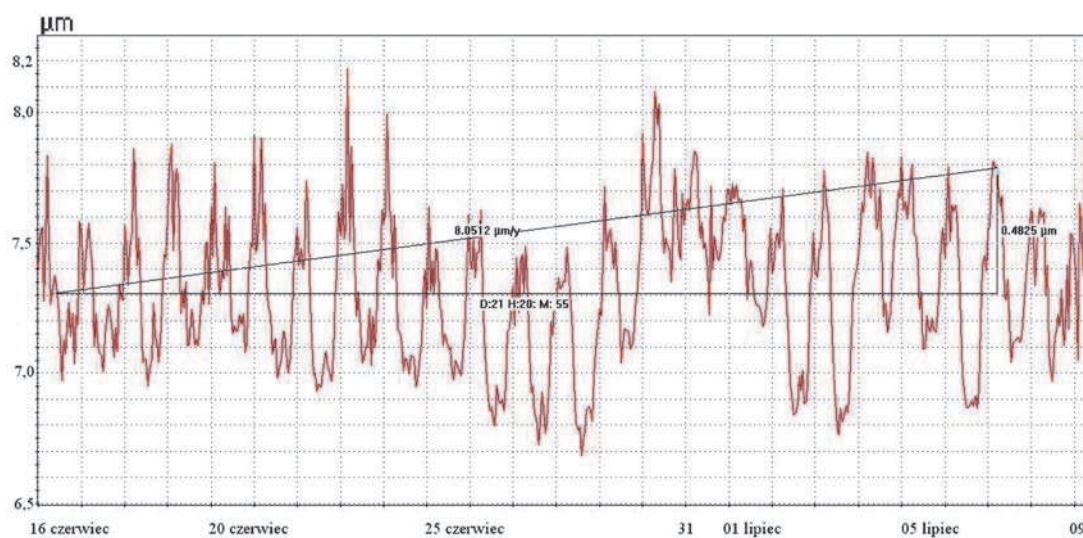
Tabela 7. Ważniejsze parametry testu inhibitorów firmy B
Table 7. Selected test parameters of inhibitors of company B

Obiekt	I	II	III	IV	V
Pomiar tła $\mu\text{m}/\text{rok}$	2421,9	251	160,6	4500	-
Inhibitor	1F	1F	1F	1F	1/A
Ilość inhibitora l/h	0,6 - 0,9	0,25 - 0,35	6 - 4,2	0,43 - 0,3	0,25
Średnie wskazania sondy podczas testu $\mu\text{m}/\text{rok}$	63,32	37,59	227	6000	-
Ochrona po 24 h	516,8	175,2	brak	brak	-
Uwagi	Średnie wskazania podczas testu (63,3254 $\mu\text{m}/\text{rok}$) większe od zakładanych w warunkach (50 $\mu\text{m}/\text{rok}$).	Test 24 h wykazał ubytek na poziomie 175 $\mu\text{m}/\text{rok}$ - 69% ochrony w stosunku do pomiaru tła.	Średnie wskazania podczas testu (227 $\mu\text{m}/\text{rok}$) większe od zakładanych w warunkach (50 $\mu\text{m}/\text{rok}$) Brak ochrony korozyjnej w trakcie testu i po zakończeniu dozowania inhibitora.	Średnie wskazania podczas testu (6000 $\mu\text{m}/\text{rok}$) większe od zakładanych w warunkach (50 $\mu\text{m}/\text{rok}$) Brak ochrony korozyjnej po zakończeniu dozowania inhibitora. Awaria głowicy pompy P501 nr 3, zaobserwowano osady w trakcie trwania testu.	Inhibitor testowany pod kątem pienienia, tworzenia osadów, nie powodował problemów eksploatacyjnych
Spełnia wymogi	Nie	Tak	Nie	Nie	Tak



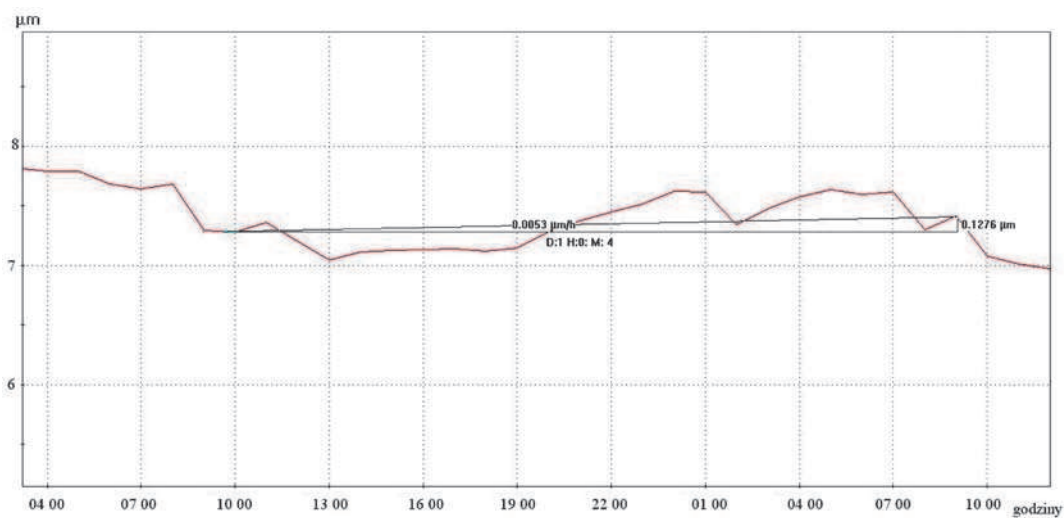
Rys. 10. Wskazania sondy na obiekcie II podczas testu bez inhibitora (tło)

Fig. 10. Displays of the probe on object II during the test without inhibitor (background)



Rys. 11. Wskazania sondy na obiekcie II podczas dozowania inhibitora 30 (test)

Fig. 11. Displays of the probe on object II during dosing the inhibitor 30 (test)



Rys. 12. Wskazania sondy na obiekcie II po zakończeniu dozowania inhibitora 30 (ochrona 24h)

Fig. 12. Displays of the probe on object II at the end of dosing the inhibitor 30 (protection 24h)

Tabela 8. Ważniejsze parametry testu inhibitorów firmy C
Table 8. Selected test parameters for inhibitors of company C

Obiekt	I	II	III	IV	V
Pomiar tła $\mu\text{m}/\text{rok}$	1728	157,8	110		-
Inhibitor	30	30	70	65	20
Ilość inhibitora l/h	0,5	głowica 0,5 + 0,3 separator	9	0,5	4,5
Średnie wskazania sondy podczas testu $\mu\text{m}/\text{rok}$	24,67	8,05	5	-	-
Ochrona po 24 h $\mu\text{m}/\text{rok}$	59,56	46,42	5	-	-
Uwagi				Inhibitor testowany pod kątem pienienia, tworzenia się osadów, nie powodował problemów eksploatacyjnych	Inhibitor testowany pod kątem pienienia, tworzenia się osadów, nie powodował problemów eksploatacyjnych
Spełnia warunki	Tak	Tak	Tak	Tak	Tak

Tabela 9. Wybrane inhibitory do testów
Table 9. Selected inhibitors for the tests

Obiekt / Firma	I	II	III	IV	V
B Inhibitor	1F	1F	1F	1F	1/A
C Inhibitor	30	30	70	65	20

Próby przemysłowe przeprowadzono na pięciu obiektach. Po zakończeniu testów na kopalnianych można stwierdzić:

Inhibitor 1F firmy B nie nadaje się do zastosowania w kopalniach, ponieważ nie spełnia warunków. Testowany inhibitor 1F na większości testowanych obiektów nie spełniał zakładanych wymogów skuteczności, nie ograniczał postępu korozji, a na odwiercie obiekt II po awarii pompy zaobserwowano osady. Badany inhibitor 1F w większości kopalń nie spełniał zakładanych warunków, nie nadaje się do zastosowania – wymagane było uzyskanie pozytywnych wyników na wszystkich testowanych obiektach.

Inhibitory 70, 65, 30, 20 firmy C nie stwarzały problemów eksploatacyjnych (nie powodowały powstawania hydratów, nie pieniały i nie powodowały wytrąceń osadów), ograniczały postęp korozji zgodnie z założeniami. Po skoń-

czonych testach inhibitory 70, 65, 30, 20 zachowywały 24-godziną ochronę. Stwierdzono występowanie "filmu" ochronnego na urządzeniach. Badane inhibitory mogą być zastosowane w kopalniach.

Wykonane badania pozwalają na zabezpieczenie ludzi, majątku i środowiska przed szkodliwymi skutkami korozji. Zastosowanie zdobytego doświadczenia w znacznym stopniu przyczynia się do skutecznego doboru inhibitorów, w celu wydłużenia okresu eksploatacji obiektów metalowych przez ograniczenie awaryjności i podniesienie bezpieczeństwa.

Literatura

1. Bielski M.: Anty(korozja) w energetyce – skorodowane znaki zapytania? „Urządzenia dla Energetyki” 2010 nr 6, 70-73.
2. Osokogwu U., Oghenekaro E.: Evaluation of corrosion inhibitors effectiveness in oilfield production operations. International Journal of Scientific & Technology Research, May 2012, Volume 1, Issue 4.
3. Sokulski W.: „Certyfikacja personelu” 2008, nr 1-2, 2-7.
4. Stachowicz A.: Korozja rur wydobywczych odwiertów gazowych z zawartością CO_2 ; „Nafta – Gaz” 2011, 395-400.
5. Z.W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Papas, D.A. Wicks.: *Organic Coatings. Science and Technology*; Wiley 2007, 137-158.