

Agnieszka Stachowicz

Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Inhibitorowa ochrona antykorozyjna dla urządzeń eksploatacyjnych i przesyłowych kopalni ropy naftowej i gazu ziemnego

Wprowadzenie

Wyposażenie węgłne i napowierzchniowe odwiertów eksploatujących złoża gazu ziemnego i ropy naftowej z zawartością siarkowodoru i dwutlenku węgla, przy wysokich ciśnieniach głowicowych, narażone jest na wystąpienie zagrożenia siarczkową korozją naprężeniową, korozją wżerową wywołaną CO_2 , korozją równomierną oraz pękaniem wodorowym.

Graniczne warunki podziału na tzw. środowisko kwaśne, w którym występuje siarczkowa korozja naprężeniowa, podaje norma NACE MR0175 – wyróżniająca dwa rodzaje środowiska kwaśnego: gazowe oraz kwaśnej ropy i płynów wielofazowych.

Niebezpieczeństwo powstawania siarczkowej korozji naprężeniowej w środowisku gazowym występuje wówczas, gdy w układzie panuje ciśnienie całkowite o wartości 0,448 MPa lub wyższe, oraz jeżeli wartość ciśnienia cząstkowego H_2S w gazie jest większa od 0,34 kPa.

Natomiast siarczkowa korozja naprężeniowa w środowisku kwaśnej ropy i płynów wielofazowych ma miejsce, gdy stosunek ilości gazu do ropy naftowej jest większy od $890 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, faza gazowa zawiera więcej niż 15% H_2S , wartość ciśnienia cząstkowego w fazie gazowej jest większa od 0,07 MPa oraz maksymalna wartość ciśnienia w układzie jest większa od 1,8 MPa. W przypadku nie spełnienia powyższych warunków układ uważa się za dostatecznie zabezpieczony – poprzez inhibitujące działanie ropy oraz

występowanie niskich naprężeń w warunkach niskociśnieniowych.

Ze względu na obecność CO_2 w gazie, należy również rozpatrzyć możliwość wystąpienia korozji wżerowej wywołanej CO_2 . Uszkodzenia korozyjne wywołane CO_2 umiejscowione są w zależności od rodzaju odwiertu: w odwiertach ropnych w dolnej części ich uzbrojenia, a w odwiertach gazowych w części górnej uzbrojenia. Na ryzyko wystąpienia tego rodzaju korozji szczególnie narażone są „młode” odwierty gazowe pracujące pod wysokim ciśnieniem. Pojawienie się tego typu korozji może prowadzić do bardzo szybkiego tworzenia się dziur, z ograniczeniem czasu eksploatacji rur do niespełna roku. W tablicy 1 podano ogólne zasady przewidywania wystąpienia korozji CO_2 stali węglowych i niskostopowych. Zasady te zostały określone głównie na podstawie doświadczeń przemysłowych z USA.

Zjawisko pęknięcia stali wywołanego wodorem (pochodzącym ze środowiska zawierającego H_2S) polega na formowaniu się płaskich, podpowierzchniowych pęcherzy w metalu, w wyniku nadmiernego ciśnienia wodoru. Powstają one w wyniku dyfuzji w głąb metalu atomowego wodoru, wytwarzanego na jego powierzchni podczas

Tablica 1. Reguły przewidywania ryzyka korozji CO_2

Ryzyko korozji CO_2	Maksymalne ciśnienie parcjale pCO_2 [bar]
Bardzo niskie (korozja mało prawdopodobna)	$\text{pCO}_2 < 0,5$
Średnie (możliwa korozja)	$0,5 < \text{pCO}_2 < 2$
Wysokie (korozja CO_2)	$\text{pCO}_2 > 2$

procesów korozyjnych. Tworzenie się i wzrost pęcherzy blisko powierzchni metalu o niskiej wytrzymałości zwykle powoduje jej wypukłość. Postępujące pęknięcie wywołane wodorem objawia się w postaci pęknięć łączących sąsiednie pęcherze wodorowe na różnych płaszczyznach, z reguły wychodzących na powierzchnię metalu.

Określenie miejsc podwyższonego ryzyka uszkodzeń korozyjnych w wyposażeniu wgłębnym i instalacji napowierzchniowej kopalni

W odwiertach ropnych i gazowych na wystąpienie siarczkowej korozji naprężeniowej najbardziej narażone są górne partie uzbrojenia odwiertu, ze względu na temperaturą i ciśnieniem tego zjawiska. Im niższa temperatura tym wyższe ryzyko wystąpienia siarczkowej korozji naprężeniowej.

W odwiertach gazowych korozja wżerowa występuje w górnej części wyposażenia wgłębnego, natomiast w odwiertach ropnych w dolnej jego części.

Wśród odwiertów kopalni zdecydowanie największe ryzyko wystąpienia korozji wżerowej wywołanej CO₂ występuje w odwiertach złoża R oraz B-12 i B-9.

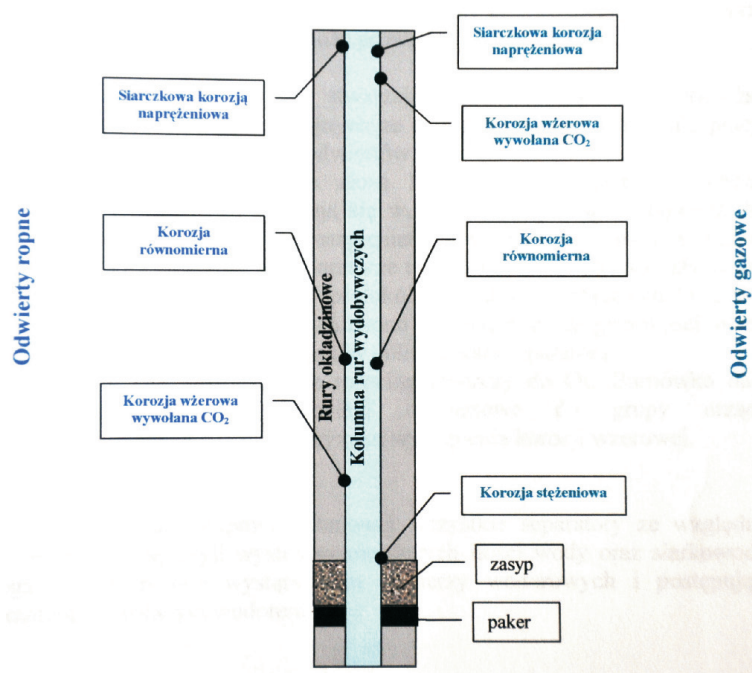
W odwiertach rozpoznano również korozję stężeniową, występującą w dolnej części przestrzeni nadpakerowej. Występuje ona w wyniku nieczystości płynu nadpakerowego, które z czasem opadają i gromadzą się nad pakerem. Na linii podziału czysta ciecz nadpakerowa/osad powstaje ogniwo stężeniowe, w wyniku czego proces elektrochemiczny może prowadzić do perforacji rury.

Rurociągi przesyłowe stwarzają mniejsze prawdopodobieństwo występowania uszkodzeń korozyjnych, ze względu na niższe ciśnienia pracy w porównaniu z ciśnieniami pracy odwiertów. Niemniej rurociągi odwiertowe złoża R, prowadzące do Ośrodka Grupowego, znajdują się w przedziale ryzyka wystąpienia dużej korozji wżerowej. Potwierdzone jest to wystąpieniem poważnych wżerów w separatorze testowym. W separatorze tym, po roku użytkowania stwierdzono wżery o głębokości ok. 1,5 mm, a w pół roku po pierwszym badaniu głębokość wżerów zwiększyła się do 2,2 mm. Wżery usytuowane były w dolnej części separatora. W instalacji napowierzchniowej wszystkie separatory – ze względu na środowisko pracy, czyli występowanie dużych ilości wody oraz siarkowodoru – mogą być zagrożone wystąpieniem pęcherzy wodorowych i postępującym pękaniem, wywołanym wodorem.

Alkaliczna korozja naprężeniowa występuje w wyniku pęknięcia metali pod wpływem wspólnego oddziaływania korozji w wodnym środowisku alkalicznym zawierającym H₂S, CO₂ i naprężeń rozciągających (resztkowych lub wprowadzonych). Pęknięcia są rozgałęzione i mają charakter międzykrystaliczny [4, 5, 6, 10].

Instalacja przemywania gazu wodą oraz aminowa instalacja uzdatniania gazu narażone są na wystąpienie alkalicznej korozji naprężeniowej, oraz innych form oddziaływania wodoru ze stalą. Dużym zagrożeniem korozyjnym dla rurociągów kopalni okazuje się być nie całkiem poprawnie wykonana ochrona katodowa. Część prądu ochrony katodowej dopływa bowiem poprzez ziemię także do odcinka rurociągu i wykorzystując transportowany rurą elektrolit przepływa do odcinka chronionego, aby przewodem katodowym powrócić do ujemnego bieguna stacji ochrony katodowej. W miejscach wypływu prądu z rury do elektrolitu występuje korozja elektrolityczna.

Wyniki analizy wody pobranej z separatorów testowych i zbiorczych mogą sugerować, że zagrożeniem korozyjnym i eksploatacyjnym będzie wydzielanie się ołowiu ze strumienia płynów złożowych na ściankach rur wydobywczych. Analizy wód wykazały występowanie ołowiu w ilości od ok. 1,6–2,4 mg Pb/l. Zagrożenie to może wy-



Rys. 1. Schemat występowania uszkodzeń korozyjnych wyposażenia odwiertów

stąpić w przyszłości w odwiertach z małą produkcją ropy lub gazu przy dużym udziale wody złożowej, niosącej ze sobą zwiększoną ilość jonów ołowiu.

Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie możliwe uszkodzenia korozyjne wywołane przez H_2S i CO_2 , a także korozję stężeniową w przestrzeni międzyrurowej [12].

Klasy korozyjności

Na podstawie warunków pracy odwiertów i urządzeń napowierzchniowych określono klasy korozyjności dla odwiertów eksploatujących gaz ziemny oraz dla odwiertów ropy naftowej (tablice 3 i 4). W celu wyznaczenia potencjalnej (spodziewanej) korozyjności stali niskowęglowej w środowisku wodnym zawierającym H_2S i CO_2 przeprowadzono badania w solance, przedmuchiwanej następującymi gazami: CO_2 , H_2S i $CO_2 + H_2S$.

Z badań wynika, że w środowisku wodnym zawierającym chlorki, siarkowodor i dwutlenek węgla należy spodziewać się szybkości korozji stali niskowęglowej na poziomie od ok. 0,17 do 0,51 mm/rok. Klasy zakładają jednoczesne współdziałanie siarkowodoru i dwutlenku węgla w korozyjnym niszczeniu stali.

Przedstawione w tablicach 2 i 3 klasy stworzone zostały na potrzeby obserwacji zjawisk korozji w urządzeniach i należy się spodziewać, że w przyszłości będą modyfikowane. Jednym z ważnych czynników, który wpłynie na zmianę klasyfikacji, będzie zasolenie płynów złożowych.

Zasolenie w poszczególnych odwiertach jest bardzo zróżnicowane i waha się od ok. 50 do ok. 200 mgCl/l – z wyjątkiem odwiertu M-4, gdzie wynosiło 1000 mgCl/l oraz odwiertu B-1 (350 mgCl/l). Obecność jonów Cl^- wpływa ujemnie na powstające warstewki inhibujące, powodując ich porowatość, przez co stają się niedoskonałe i łatwe do zniszczenia [12].

Tablica 2. Klasy korozyjności dla odwiertów eksploatujących gaz ziemny

Odwierty	Spodziewana korozyjność	Warunki		Przykłady
		p_{CO_2} [MPa]	p_{H_2S} [MPa]	
Gazowe	Bardzo wysoka	$p_{CO_2} \geq 0,2$	$p_{H_2S} > 2,5$	R-3k, R-4
	Wysoka		$p_{H_2S} < 2,5$	Ba-3, rurociągi złoża R
	Średnia	$p_{CO_2} < 0,2$	$p_{H_2S} > 2,5$	M-4
	Poniżej średniej		$p_{H_2S} < 2,5$	M-2, M-3,
	Mała	Pozostałe		Inne rurociągi

Tablica 3. Klasy korozyjności dla odwiertów ropy naftowej

Odwierty	Spodziewana korozyjność	Warunki		Przykłady
		p_{CO_2} [MPa]	p_{H_2S} [MPa]	
Ropne	Wysoka	$p_{CO_2} \geq 0,2$	$p_{H_2S} > 2,5$	Ba-4, Bu-9, Bu-12
	Średnia		$p_{H_2S} < 2,5$	–
	Poniżej średniej	$p_{CO_2} < 0,2$	$p_{H_2S} > 2,5$	Bu-3, Bu-4, Bu-5, Bu-6, Bu-7,
	Mała		$p_{H_2S} < 2,5$	Ba-1, Ba-2, Ba-6
	Bardzo mała	Pozostałe		Rurociągi

Warunki prowadzenia testów korozyjnych

Do przeprowadzania testów używano aparatu wirujący dysk RDA-100, który pozwala na pomiary pod ciśnieniem maksymalnym 20,7 MPa i w temperaturach w zakresie od $-40^\circ C$ do $121^\circ C$. Urządzenie jest sterowane komputerowo za pomocą programu RDA, umożliwiającego ustawienie warunków prowadzenia testu, jego automatyczne wykonanie i zapis.

Próbki testowe wycięto z rury ze stali odmiany wytrzymałościowej R-35, która używana jest do budowy rurociągów kopalń. Próbki szlifowano na papierach ściernych, następnie odtłuszczano, suszono i ważono z dokładnością do 0,0001 g.

Procedurę prowadzenia testów korozyjnych dobrano na podstawie następujących norm:

- NACE Standard TM0169-2000,
- ASTM G111-97,
- ASTM G-31-72,
- ASTM G1-90,
- NACE International Publication 1D 196.

Badania przeprowadzono w środowiskach korozyjnych: gazowym i ropnym, pod ciśnieniem 16 MPa, w temperaturze $60^\circ C$. Czas trwania jednego testu wynosił 120 h. Medium korozyjne stanowił gaz pobrany z głowicy odwiertu M-3 lub ropa naftowa pobrana przy głowicy od-

wiertu B-12. Dawki poszczególnych inhibitorów zostały dobrane według ustaleń ze Zleceniodawcami badań. Dla obydwu środowisk najpierw wykonano próby tła korozyjnego – przedstawiające maksymalną szybkość korozji stali w danym środowisku bez zastosowania ochrony inhibitorowej. Po zakończeniu badań powierzchnia pró-

bek została poddana obserwacjom makroskopowym. Następnie próbki odtłuszczono, oczyszczono chemicznie oraz zważono. Szybkość korozji oraz efektywność ochrony antykorozyjnej poszczególnych inhibitorów określono na podstawie ubytków masy, zgodnie z normą PN-78/H-04610 [10, 12].

Omówienie wyników badań

Szybkość korozji w środowisku gazowym bez zastosowania ochrony inhibitorowej wynosi 0,2892 mm/rok, natomiast w środowisku ropy jest 1,5-krotnie mniejsza i wynosi 0,1979 mm/rok. Najlepszym inhibitorem do stosowania w odwiertach gazowych kopalń, w świetle przeprowadzonych badań, jest B-97, a następnie B-1063, którego dawka była jednak 8-krotnie większa. Na uwagę zasługuje fakt, iż inhibitor B-62 wykazuje niewiele mniejszą ochronę; przy 3-krotnie mniejszej dawce od B-97 oraz 25-krotnie mniejszej od B-1063. Najlepsze inhibitory zmniejszają szybkość korozji ponad 50-krotnie, w porównaniu z próbą odniesienia bez inhibitora. Inhibitory B-06, B-849 oraz B-29 i B-94 zapewniają 2–2,5-krotnie mniejszą ochronę od najlepszych. Skuteczność inhibitorów B-47, B-81 i B-430B znacznie odbiega od pozostałych. Posiadają one odpowiednio 8, 12 i 85,5-krotnie mniejszą skuteczność ochrony antykorozyjnej od najlepszego inhibitora. Inhibitor B-430B należy wycofać ze stosowania, gdyż jego właściwości ochronne budzą kontrowersje. Prawdopodobnie warunki eksploatacji nie odpowiadają zakresowi jego działania.

Najlepszym inhibitorem do stosowania w odwiertach ropnych jest B-62. Niewiele gorzej wypadł inhibitor B-97, jednak jego dawka była 3-krotnie większa. Inhibitor D-2/3 wykazuje niewiele mniejsze właściwości antykorozyjne; przy dawce prawie 1,5-krotnie mniejszej od B-62 i ponad 4-krotnie mniejszej od B-97. Najlepsze inhibitory ponad 30-krotnie zmniejszają szybkość korozji w porównaniu ze ślepą próbą bez inhibitora. Inhibitory B-55 i D-2/1 zapewniają 4-krotnie mniejszą ochronę od najlepszych.

Ochrona zapewniana przez inhibitory B-430A, B-81, B-430B oraz D-2/2 jest mniejsza od pozostałych. Posiadają one odpowiednio 6; 7; 9,7 i 19-krotnie mniejszą skuteczność antykorozyjną od najlepszego inhibitora.

Inhibitory B-62, B-97, B-81 oraz B-430B zostały przetestowane zarówno w środowisku gazowym, jak i ropnym. W obydwu środowiskach poszczególne inhibitory wykazywały podobną ochronę na tle innych badanych inhibitorów, tj. inhibitory B-97 i B-62 były najlepsze, a B-81 oraz B-430B – najmniej skuteczne. Ogólnie lepsze wyniki osiągane były w środowisku ropy. Inhibitory B-97 i B-62 są uniwersalne, gdyż ich stosowanie, w świetle przeprowadzonych testów korozyjnych, daje dobre re-

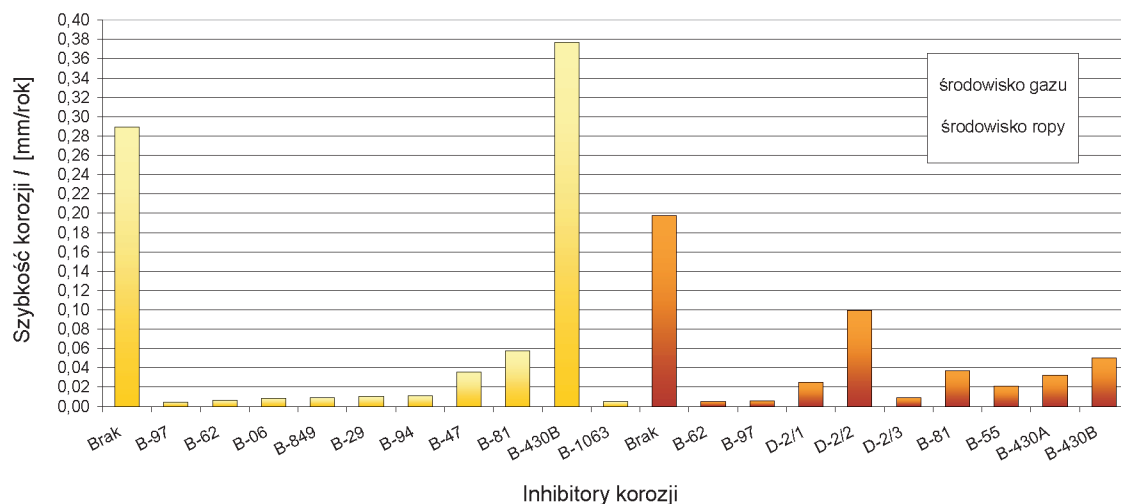
Tablica 4. Wyniki testów inhibitorów korozji

Nazwa inhibitora	Środowisko korozyjne	Dawka inhibitora [ml]	Średni ubytek masy Δm_{sr} [g]	Szybkość korozji I [g/cm ² /rok]	Szybkość korozji I [mm/rok]
Brak	Gaz	0,000	0,1154	0,2277	0,2892
B-97	Gaz	1,620	0,0018	0,0035	0,0044
B-62	Gaz	0,540	0,0025	0,0049	0,0063
B-06	Gaz	0,540	0,0033	0,0065	0,0083
B-849	Gaz	0,540	0,0035	0,0069	0,0088
B-29	Gaz	0,680	0,0040	0,0079	0,0100
B-94	Gaz	0,540	0,0044	0,0087	0,0110
B-47	Gaz	0,540	0,0143	0,0282	0,0358
B-81	Gaz	0,540	0,0230	0,0454	0,0577
B-430B	Gaz	2,700	0,1504	0,2967	0,3768
B-1063	Gaz	13,500	0,0019	0,038	0,0048
Brak	Ropa	0,000	0,0771	0,1557	0,1979
B-62	Ropa	0,540	0,0021	0,0041	0,0052
B-97	Ropa	1,620	0,0022	0,0043	0,0055
D-2/1	Ropa	0,378	0,0097	0,0196	0,0249
D-2/2	Ropa	0,378	0,0386	0,0780	0,0991
D-2/3	Ropa	0,378	0,0035	0,0070	0,0089
B-81	Ropa	0,540	0,0144	0,0292	0,0371
B-55	Ropa	0,540	0,0081	0,0164	0,0209
B-430A	Ropa	1,620	0,0127	0,0256	0,0325
B-430B	Ropa	2,700	0,0196	0,0397	0,0504

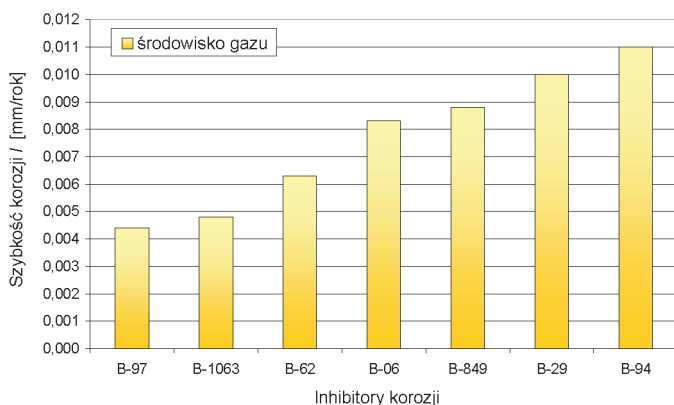
zultaty, zarówno w odwiertach gazowych, jak i ropnych, zmniejszając ponad 40-krotnie tempo korozji.

Wyniki testów korozyjnych przedstawiono w formie tabelarycznej (tablica 4), za pomocą wykresów (rysunki 2, 3

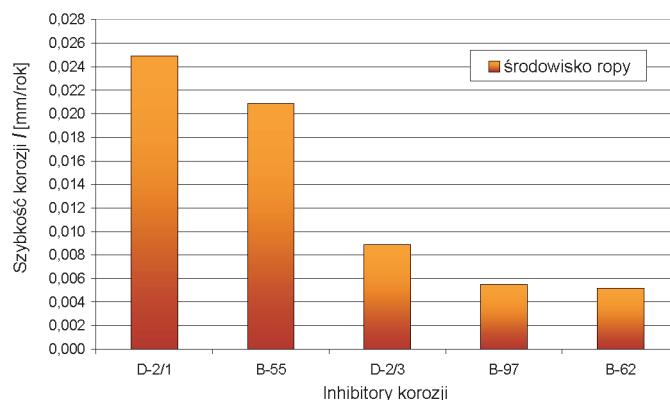
i 4) obrazujących szybkość korozji z użyciem poszczególnych inhibitorów korozji oraz zdjęć mikroskopowych (powiększenie 60-krotne) powierzchni próbek – po teście wyjętych i oczyszczonych chemicznie (fotografie 1, 2, 3, 4, 5).



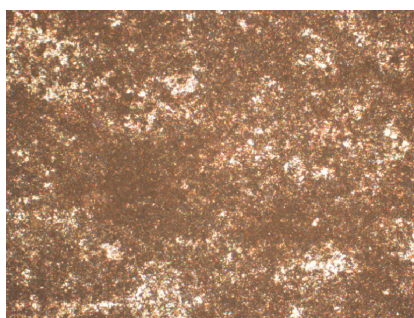
Rys. 2. Szybkość korozji gatunku stali R-35 w środowisku gazowym i ropnym; bez oraz z dodatkiem inhibitorów korozji



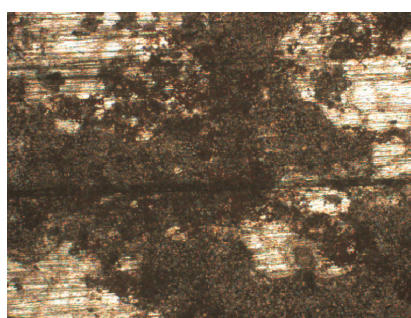
Rys. 3. Porównanie skuteczności ochrony antykorozyjnej najlepszych inhibitorów w środowisku gazu



Rys. 4. Porównanie skuteczności ochrony antykorozyjnej najlepszych inhibitorów w środowisku ropy



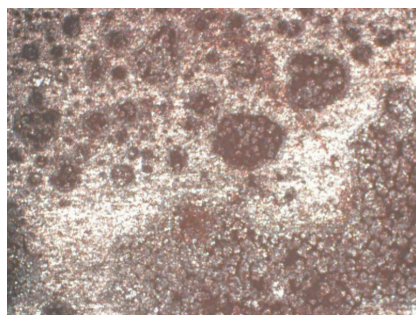
Fot. 1. Próba odniesienia – gaz



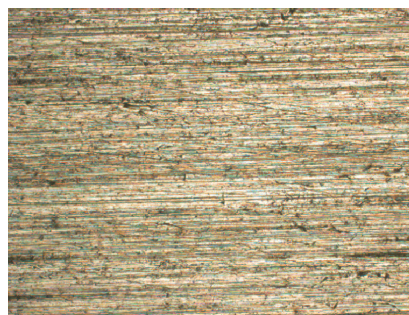
Fot. 2. Inhibitor B-430B – gaz



Fot. 3. Inhibitor B-97 – gaz



Fot. 4. Próba odniesienia – ropa



Fot. 5. Inhibitor B-62 – ropa

Wnioski

- Szybkość korozji w środowisku gazowym bez zastosowania ochrony inhibitorowej wynosi 0,2892 mm/rok, natomiast w środowisku ropy jest 1,5-krotnie mniejsza i wynosi 0,1979 mm/rok.
- Najlepszym inhibitorem do stosowania w odwiertach gazowych jest B-97, natomiast inhibitor B-62 wykazuje niewiele mniejszą ochronę, przy 3-krotnie mniejszej dawce.
- Inhibitor B-430B należy wycofać ze stosowania w odwiertach gazowych, ze względu na najslabszą skuteczność.
- Lepsze rezultaty ochrony antykorozyjnej inhibitory osiągały w środowisku ropy.
- Najlepszym inhibitorem do stosowania w odwiertach ropnych jest B-62.
- Skuteczność inhibitorów B-47, B-81 i B-430B znacznie odbiega od pozostałych.
- Stosowanie inhibitorów B-97 i B-62 daje dobre rezultaty zarówno w środowisku ropnym jak i gazowym, ponad 40-krotnie zmniejszając tempo korozji.

Artykuł nadesłano do Redakcji 15.05.2009 r. Przyjęto do druku 18.12.2009 r.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski

Literatura

- [1] ASTM G111-97, *Standard Guide for Corrosion Tests in High Pressure Environment or Both*.
- [2] ASTM G1-90, *Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test*.
- [3] ASTM G-31-72, *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*.
- [4] Brier B.B, Bowman R.W., Rose G., Perkins A.J.: *Corrosion Monitoring in Sour Gas Production System – Principles, Practice and Field Experience*. SPE 1823, 1988.
- [5] Crolet J.L., Bonis M.R.: *Prediction of the Risks of CO₂ Corrosion in Oil and Gas Wells*. SPE, 1991.
- [6] Crolet J.L.: *Acid Corrosion in Wells (CO₂, H₂S) Metallurgical Aspects*. SPE, 1983.
- [7] NACE International Publication 1D 196 Laboratory Test Methods for Evaluating Oilfield Corrosion Inhibitors.
- [8] NACE Standard TM0169-2000 Item No. 21200 Laboratory Corrosion Testing of Metals.
- [9] Norma PN-78/H-04610, *Korozja metali. Metody oceny badań korozyjnych*.
- [10] Praca zbiorowa pod redakcją J. Flisa: *Wodorowe i korozyjne niszczenie metali*. PAN, 1979.
- [11] Stachowicz A.: *Projektowanie ochrony urządzeń eksploatacyjnych i przesyłowych poprzez dobór inhibitorów korozji*. Praca INiG na zlecenie Brenntag Polska Sp. z o.o., Krosno 2003.
- [12] Toporowski R., Stachowicz A.: *Ochrona przed korozją wyposażenia wglębnego instalacji napowierzchniowych, sposób monitoringu, dobór inhibitorów i ocena zastosowanych materiałów*. Praca INiG na zlecenie PGNiG, Krosno 2002.



Mgr inż. Agnieszka STACHOWICZ – absolwentka wydziału GGilŚ Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Pracuje w Instytucie Nafty i Gazu Oddz. Krosno na stanowisku asystenta, zajmując się realizacją prac naukowo- i usługowo-badawczych związanych z zagadnieniami korozji urządzeń wglębnych i napowierzchniowych w przemyśle górnictwa naftowego.