

Agnieszka Stachowicz

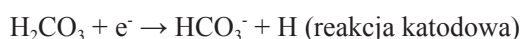
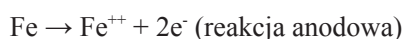
Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Korozja rur wydobywczych odwiertów gazowych z zawartością CO₂

Wprowadzenie

Dwutlenek węgla jest jednym z ważniejszych czynników determinujących korozję w systemach produkcyjnych. Na podstawie badań, skupiających się na mechanizmach reakcji zachodzących na powierzchniach metali stykających się z wodą zawierającą rozpuszczony CO₂, opracowano ogólnie przyjęte założenia, według których anodowe rozpuszczanie żelaza jest mechanizmem zależnym od wartości pH, a proces katodowy jest sterowany przez bezpośrednią redukcję niezdisocjowanego kwasu węglowego.

Reakcje te zachodzą według równań:



Ogólne równanie reakcji przedstawia się następująco:

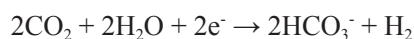


Ilość jonów węglanowych może wzrastać ze wzrostem pH roztworu – do momentu, gdy osiągnięte zostaną warunki promujące wytrącanie węglanu żelaza, prowadząc do reakcji:



Rozpuszczalność węglanu żelaza (która zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury) i w konsekwencji jego wytrącanie się jest znaczącym wskaźnikiem oceny korozyjności. Dwutlenek węgla łatwo łączy się z wodą, tworząc kwas węglowy.

Podczas korozji wywołanej obecnością rozpuszczonego CO₂ zachodzi następująca reakcja:



Po rozpuszczeniu w wodzie CO₂ oddziałuje jak kwas, dlatego wraz ze wzrostem jego ciśnienia cząstkowego

wzrasta kwasowość roztworu i szybkość korozji. Dwutlenek węgla jest obecny w wodzie jako:

- CO₂ w postaci jonów węglanowych,
- CO₂ konieczny do przekształcania węglanów w wodorowęglany,
- CO₂ potrzebny do utrzymania wodorowęglanów w roztworze,
- nadwyżka (nadmiar) CO₂.

Każda nadwyżka dwutlenku węgla występuje jako agresywny CO₂ i jest najbardziej korozyjną formą tego gazu w roztworze.

Rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie – zgodnie z prawem Henry'ego – zależy od ciśnienia i temperatury; im ciśnienie wyższe, tym rozpuszczalność CO₂ rośnie – i odwrotnie: im większa temperatura, tym rozpuszczalność CO₂ w wodzie spada (przy czym temperatura ma znacznie większy wpływ na rozpuszczalność CO₂ niż ciśnienie).

Rozpuszczony CO₂ wpływa na rozpuszczalność węglanów magnezu i wapnia. Czasami sole te wytrącają się na powierzchni metalowego rurociągu, tworząc powłokę ochronną. Woda zawierająca agresywny dwutlenek węgla nie dopuszcza do osadzania się tej ochronnej powłoki. Sole rozpuszczone w wodzie mogą oddziaływać jak bufory – zapobiegając osiągnięciu wystarczająco niskiej wartości pH, przy której może zachodzić poważna korozja.

W zależności od rodzaju odwiertu, uszkodzenia korozyjne wywołane CO₂ umiejscowione są:

- w odwiertach ropnych – w dolnej części ich uzbrojenia,
- w odwiertach gazowych – w górnej części ich uzbrojenia.

Na ryzyko wystąpienia tego rodzaju korozji szczególnie narażone są „młode” odwierty gazowe pracujące pod wysokim ciśnieniem [1, 2, 3, 4, 5].

Testy korozyjne

Podstawa normatywna

Badania i obliczenia szybkości korozji przeprowadzono zgodnie z normami:

- ASTM G1-03 *Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens*,
- ASTM G31-72(2004) *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*,
- ASTM G111-97(2006) *Standard Guide for Corrosion Tests in High Temperature or High Pressure Environment, or Both*,
- NACE Standard TM0169-2000 Item No. 21200 *Laboratory Corrosion Testing of Metals*,
- PN-76/H04602 *Korozja metali. Badanie laboratoryjne w cieczach i roztworach w temperaturze podwyższonej*,
- PN-H-04610:1978 *Korozja metali. Metody oceny badań korozyjnych*.

Wybór mediów korozyjnych

Do badań wytypowano kopalnie „R” i „T-I”. Zawartości CO₂ w wydobywanym w nich gazie wynoszą odpowiednio 0,6% i 5%. Wybór kopalni R uwarunkowany był wykryciem tam w ostatnich latach, w szeregu odwiertów, nieszczelności w instalacji wydobywczej, natomiast kopalnię T-I wybrano ze względu na fakt, iż wydobywany w niej gaz ziemny charakteryzuje się najwyższą w kraju zawartością dwutlenku węgla. Ze względu na możliwości przeprowadzenia poboru próbek gazu związane z przestojami na kopalni R, próbki do testów zostały pobrane na głowicy odwiertu R-44. Na kopalni T-I poboru dokonano ze zbiornika zbiorczego za instalacją do odsiarczania – aby wyeliminować H₂S, którego obecność zafałszowałaby otrzymane wyniki szybkości korozji. Oprócz ww. gazów, w każdym teście dodawano 5-procentowy roztwór NaCl.

Określenie poddanych badaniom gatunków stali

Rury wydobywcze odwiertu R-44 wykonane są z gatunków stali J-55 oraz L-80, z 13-procentową zawartością chromu (oznaczane w dalszej części opracowania jako L-80 13Cr), natomiast rury wydobywcze odwiertów kopalni T-I – z gatunku stali L-80. W związku z tym do badań użyto kuponów metalowych wykonanych z ww. odmian wytrzymałościowych. W celu wygładzenia i ujednolicenia powierzchni, próbki szlifowano na papierach ściernych, czyszczono, odtłuszczano, suszono i ważono z dokładnością 0,0001 g. Po zakończeniu badań kupony odtłuszczono, oczyszczono chemicznie oraz zważono z dokładnością do 0,0001 g.

Wytypowanie inhibitorów do badań

Z prośbą o zaproponowanie najbardziej odpowiednich inhibitorów do zabezpieczenia antykorozyjnego wyposażenia odwiertów eksploatujących złoża gazu z wysoką zawartością CO₂ zwrócono się do trzech działających na rynku firm, w wyniku czego w testach korozyjnych zastosowano środki o następujących symbolach: A-7, B-2, C-8.

Na podstawie doświadczeń własnych (konsultując je z zaleceniami producenta), dawkę inhibitorów dobrano na poziomie 0,2% obj.; biorąc pod uwagę również względy ekonomiczne ich późniejszego zastosowania.

Procedura prowadzenia testów

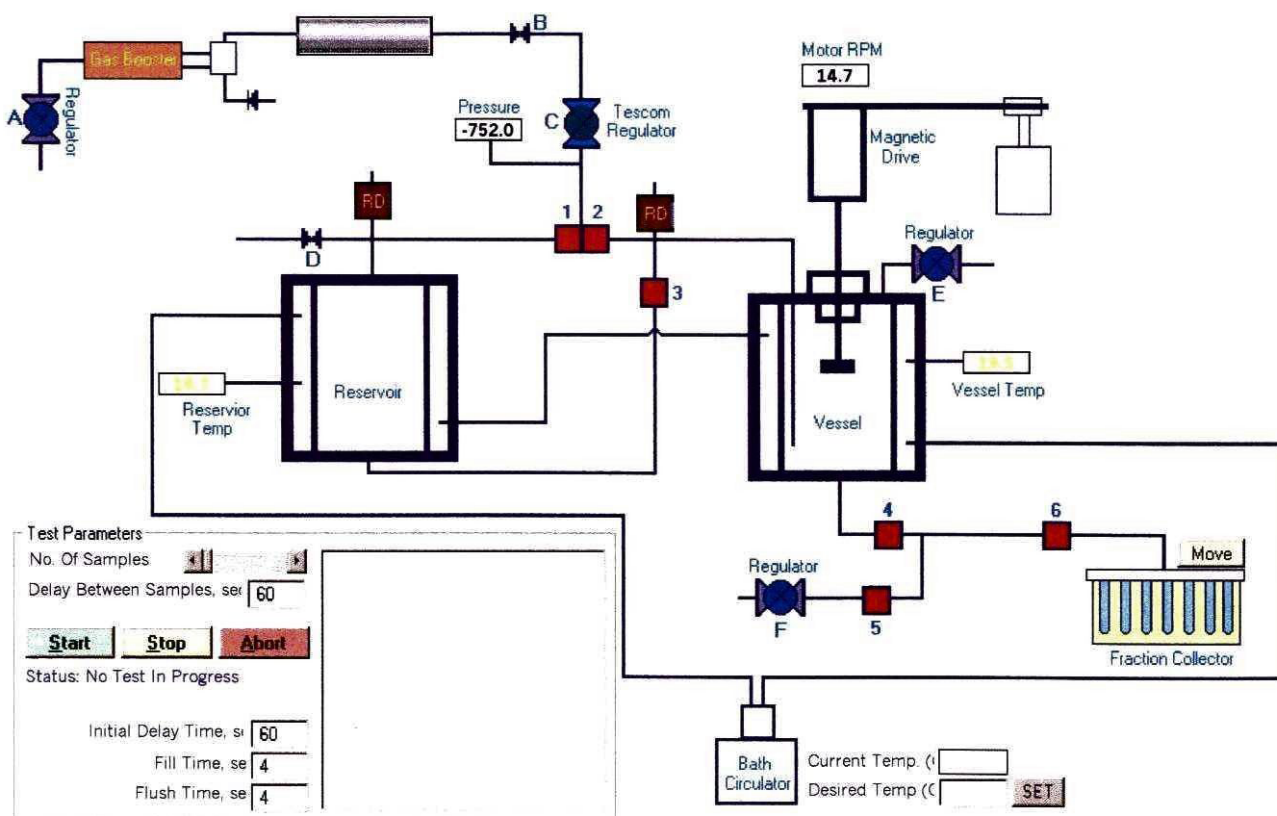
Procedury prowadzenia testów korozyjnych ustalono na podstawie analizy rzeczywistych warunków panujących podczas eksploatacji odwiertów, uwzględniając możliwości poboru prób (takie jak np. konieczność pobierania gazu z kopalni T-I za instalacją do odsiarczania – a zatem maksymalne ciśnienie pobranego gazu równe 3 MPa) oraz sprzętowe (jak np. konieczność wykonania wszystkich testów z jednej butli – co skutkuje potrzebą obniżenia ciśnienia testowego). W związku z powyższym, testy na gazie pobranym z kopalni T-I prowadzono pod ciśnieniem 3 MPa w temperaturze 80°C, natomiast testy na gazie pobranym z kopalni R – pod ciśnieniem 9 MPa w temperaturze 80°C. Dodatkowo wykonano także jeden test pod ciśnieniem 3 MPa, w celu sprawdzenia różnic w szybkości korozji pod ciśnieniem 9 MPa oraz 3 MPa. Czas trwania jednego testu wyniósł 96 h (4 doby).

Aparatura

Do przeprowadzenia testów korozyjnych używano aparatu wirujący dysk RDA-100, który pozwala na pomiary pod ciśnieniem maks. 20,7 MPa i w temperaturze w zakresie od –40°C do +121°C. Urządzenie to sterowane jest komputerowo za pomocą programu RDA, który umożliwia ustawienie warunków prowadzenia testu, jego automatyczne wykonanie oraz zapis. Schemat aparatu RDA-100 przedstawiono na rysunku 1.

W skład aparatu wchodzi:

- komora pomiarowa (*vessel*),
- magnetyczny zespół napędowy (*magnetic drive*),
- system dodatkowego sprężania gazu (*gas booster*),
- autosampler (*fraction collector*),
- zespół zaworów pneumatycznych (1, 2, 3, 4, 5, 6),
- regulator ciśnienia gazu (*tescom regulator*),
- zasobnik na medium korozyjne (*reservoir*),



Rys. 1. Schemat aparatu RDA-100

- cyrkulacyjny zespół chłodzenia i ogrzewania (*bath circulator*),
- wyświetlacze cyfrowe (*motor rpm, pressure, reservoir temperature, vessel temperature*).

Omówienie wyników badań

Szybkość korozji gatunków stali J-55 i L-80 13Cr w środowisku gazu pobranego z głowicy odwiertu R-44, o zawartości ok. 0,6% CO₂ (bez dodatku inhibitora korozji), wynosiła 0,47578 mm/rok dla stali J-55 oraz 0,07498 mm/rok dla stali L-80 13Cr (tablica 1). Wskazuje to na ponad 6-krotnie mniejszy ubytek materiału w przypadku stali L-80 13Cr. Na kuponach obydwu stali stwierdzono także korozję wżerową, jednak bardziej zaawansowane wżery zaobserwowano na kuponach wykonanych ze stali L-80 13Cr – co tłumaczy ogólnie mniejszy ubytek masy. Na kuponach J-55 są to zaczątki korozji wżerowej; stal ta koroduje bardziej równomiernie (ogólnie większy ubytek masy) i w warunkach testowych jest w większym stopniu odporna na korozję wżerową.

Po zastosowaniu inhibitorów korozji dla stali J-55, szybkość korozji w każdym z przypadków uległa obniżeniu. Wszystkie inhibitory chronią także przed korozją wżerową. Najlepszym inhibitorem okazał się C-8, natomiast najmniej skutecznym – B-2. Zastosowanie inhibitora C-8

dla stali J-55 obniżyło szybkość korozji ponad 100-krotnie, ponadto okazał się on ponad 5-krotnie bardziej skuteczny niż A-7 oraz ponad 80-krotnie bardziej skuteczny niż inhibitor B-2, który osiągnął najgorszy wynik. Najmniej skuteczny inhibitor (B-2) zmniejszyła szybkość korozji zaledwie o 1,3-krotność wyniku uzyskanego bez użycia inhibitora.

Również dla stali L-80 13Cr najbardziej skutecznym inhibitorem okazał się C-8 – po jego zastosowaniu zaobserwowano ponad 8-krotne zmniejszenie szybkości korozji. Następny z kolei inhibitor A-7 obniża szybkość korozji 1,3-krotnie. W przypadku inhibitora B-2 zaobserwowano 10-krotny wzrost szybkości korozji w porównaniu do testu bez użycia inhibitora. Inhibitor ten, podobnie jak inne, spowodował zatrzymanie korozji wżerowej, jednak w warunkach testu dla stali L-80 13Cr okazał się być raczej promotorem korozji. Wynik ten znajduje potwierdzenie także w kolejnych testach przeprowadzonych na stali L-80, omówionych w dalszej części opracowania. Jedyne w te-

ście z użyciem stali J-55 wynik dla ww. środka jest zbliżony do wyniku testu bez użycia inhibitora. Ponieważ testy na gazie zbiorczym z kopalni T-I, ze względu na techniczne uwarunkowania poboru gazu odsiarczonego, musiały być prowadzone pod obniżonym ciśnieniem (3 MPa), w ramach realizacji niniejszej pracy przeprowadzono także badania zależności szybkości korozji od ciśnienia testowego. Testy prowadzono na gazie pobranym z odwiertu R-44: najpierw pod ciśnieniem 9 MPa, a następnie w tych samych warunkach (stal, temperatura, czas trwania testu), lecz pod ciśnieniem 3 MPa. W wyniku ww. testów, tj. 3-krotnego zmniejszenia ciśnienia testowego, uzyskano następujące rezultaty (rysunek 3):

- dla stali J-55 szybkość korozji zmniejszyła się ponad 20-krotnie,

- dla stali L-80 13Cr szybkość korozji zmniejszyła się niemal 6-krotnie.

Na kuponach badanych pod ciśnieniem 9 MPa zaobserwowano wyraźne wżery, podczas gdy kupony badane pod ciśnieniem 3 MPa miały jedynie zaczątki korozji wżerowej.

Na podstawie testów porównawczych określono rząd wielkości zmian szybkości korozji w zależności od ciśnienia testowego, dla konkretnego przypadku. Testy miały na celu jedynie określenie w przybliżeniu o jaką wielkość należy zwiększyć wartość szybkości korozji uzyskanej przy ciśnieniu 3 MPa, aby była ona adekwatna do ciśnienia 9 MPa. Dla dokładnego określenia przebiegu krzywej konieczne są wielokrotne testy skokowe ciśnienia. Wykazano, że dla stali J-55 zależność szybkości korozji od ciśnienia

Tablica 1. Szybkość korozji gatunków stali J-55 oraz L-80 13 Cr w środowisku gazu pobranego z głowicy odwiertu R44, zawierającego ok. 0,6% CO₂: bez i z dodatkiem inhibitorów korozji, pod ciśnieniem 9 MPa, w temperaturze 80°C

Gatunek stali Inhibitor	Nr próbki	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]	Δm_{sr} [g]	I [g/cm ² · rok]	I [mm/rok]	Uwagi
J-55 Brak inhibitora	1	30,53529	30,41241	0,12288	0,11803	0,37397	0,47578	Wżery
	2	30,56899	30,45554	0,11345				
	3	30,08056	29,96280	0,11276				
J-55 A-7	1	30,19131	30,18580	0,00551	0,00556	0,01761	0,02241	
	2	29,64476	29,63919	0,00557				
	3	29,95833	29,95273	0,00560				
J-55 B-2	1	30,37871	30,28767	0,09104	0,08949	0,28354	0,36074	
	2	30,61156	30,52412	0,08744				
	3	30,83718	30,74719	0,08999				
J-55 C-8	1	30,08181	30,08074	0,00107	0,00107	0,00339	0,00431	
	2	30,43378	30,43266	0,00112				
	3	30,06910	29,06808	0,00102				
L80 13Cr Brak inhibitora 9 MPa	1	29,83850	29,81354	0,01896	0,01860	0,05893	0,07498	Wżery
	2	29,97749	29,95790	0,01959				
	3	29,51580	29,49854	0,01726				
L80 13Cr A-7	1	29,73201	29,71690	0,01511	0,01461	0,04628	0,05888	
	2	30,09199	30,07714	0,01485				
	3	29,24780	29,23394	0,01386				
L80 13Cr B-2	1	29,37257	29,35820	0,01437	0,01508	0,60353	0,76785	
	2	29,70371	29,68800	0,01571				
	3	29,59080	29,57565	0,01515				
L80 13Cr C-8	1	29,14395	29,14195	0,00200	0,00224	0,00710	0,00903	
	2	29,78491	29,78267	0,00224				
	3	30,10736	30,10489	0,00247				

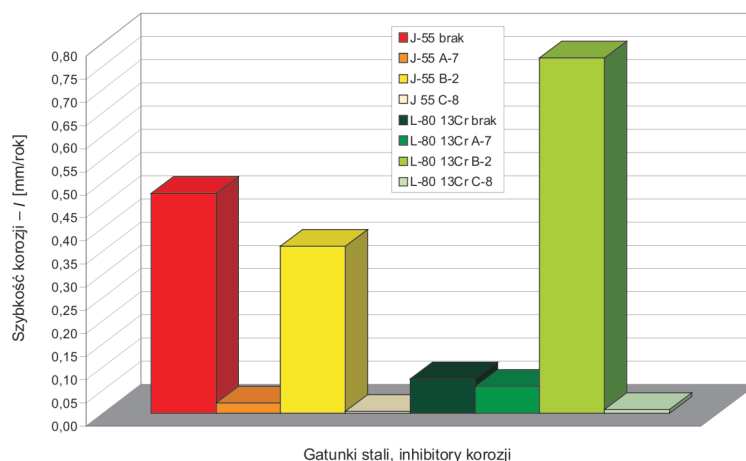
jest silniejsza niż w przypadku stali L-80 13Cr. Realne wartości szybkości korozji wyposażenia w głębokie odwiertów będą większe, ze względu na wyższe ciśnienia rzeczywiste w porównaniu z ciśnieniem testu. Ma to związek z rozpuszczalnością CO₂ w wodzie oraz zwiększającą się – wraz ze wzrostem ciśnienia – kwasowością. Po rozpuszczeniu w wodzie CO₂ oddziałuje jak kwas, dlatego też wraz ze wzrostem jego ciśnienia cząstkowego wzrasta kwasowość roztworu i szybkość korozji. Rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie, zgodnie z prawem Henry'ego, zależy od ciśnienia i temperatury. Im wyższe ciśnienie, tym rozpuszczalność CO₂ rośnie.

Wcześniejsze badania przeprowadzone w Instytucie Nafty i Gazu wykazały, że spadki pH przy przechodzeniu o kolejne, równe 6 MPa, kroki ciśnienia testowego w górę (co daje także równe kroki ciśnienia cząstkowego CO₂ dla poszczególnych gazów) wynosiły 0,1÷0,2 jednostki pH. Uzyskane w badaniach wartości pH mieściły się w przedziale od 3,8 (dla 5% zawartości CO₂ w temperaturze 20°C i przy ciśnieniu testowym 25 MPa) do 4,7 (dla 0,1% zawartości CO₂ w temperaturze 80°C, przy ciśnieniu testowym 6 MPa) [7].

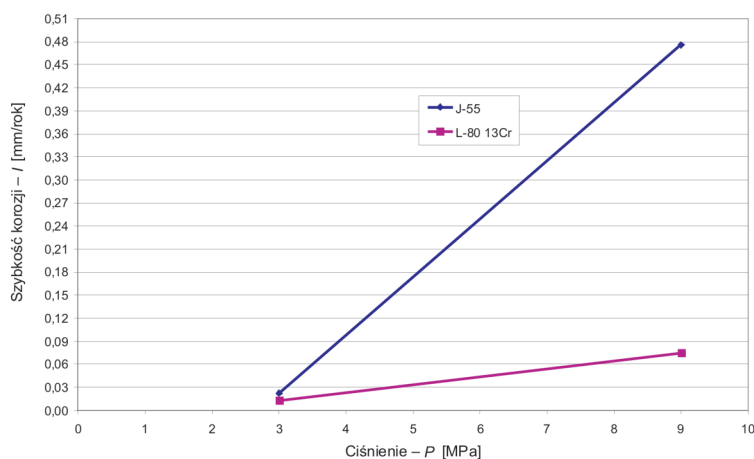
Kolejne testy prowadzono dla stali L-80, pod ciśnieniem 3 MPa, w temperaturze 80°C, na gazie zbiorczym z kopalni T-I (rysunek 4). Szybkość korozji stali bez użycia inhibitora wynosiła 0,00846 mm/rok.

Podobnie jak w poprzednich testach, najbardziej skutecznym inhibitorem korozji wśród testowanych środków okazał się inhibitor C-8. Jego zastosowanie ponad 2-krotnie zmniejszyło szybkość korozji. W warunkach testu, inhibitor B-2 po raz kolejny okazał się być promotorem korozji, zwiększając jej szybkość 1,6-krotnie w porównaniu z testem bez inhibitora. Ponadto na kuponach po użyciu B-2 zaobserwowano zaczątki korozji wżerowej.

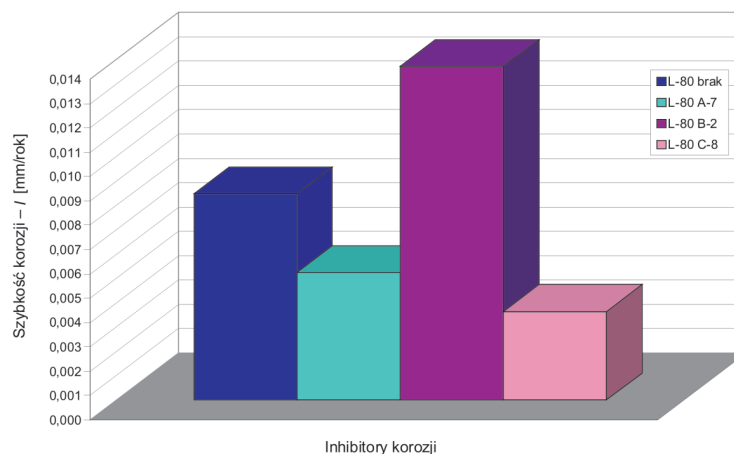
Na podstawie wszystkich przeprowadzonych testów można stwierdzić, że w przypadku wyposażenia odwiertów eksploatujących złoża z wysoką zawartością CO₂ w gazie ziemnym użycie inhibitora B-2 jest niewskazane – szczególnie gdy zastosowano stal L-80. Zwiększenie zawartości chromu w stali także nie poprawia zaistniałej sytuacji.



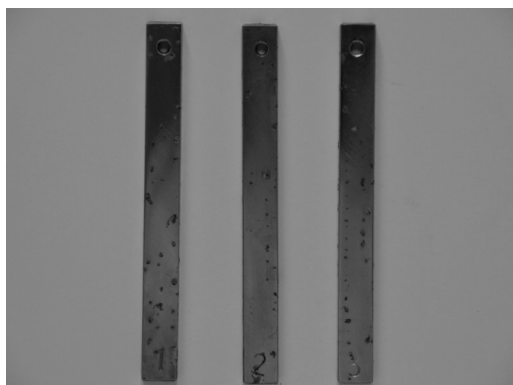
Rys. 2. Szybkość korozji gatunków stali J-55 oraz L-80 13Cr w środowisku gazu pobranego z głowicy odwiertu R-44, zawierającego ok. 0,6% CO₂ bez i z dodatkiem inhibitorów korozji, pod ciśnieniem 9 MPa, w temperaturze 80°C



Rys. 3. Szybkość korozji gatunków stali J-55 oraz L-80 13Cr w środowisku gazu pobranego z głowicy odwiertu R-44, zawierającego ok. 0,6% CO₂ (bez dodatku inhibitorów korozji), pod ciśnieniem 9 MPa oraz 3 MPa, w temperaturze 80°C



Rys. 4. Szybkość korozji gatunku stali L-80 w środowisku gazu zbiorczego pobranego z kopalni T-I, zawierającego ok. 5% CO₂ bez i z dodatkiem inhibitorów korozji, pod ciśnieniem 3 MPa, w temperaturze 80°C



Fot. 1. Próbki wykonane ze stali L80 13Cr, po teście korozyjnym pod ciśnieniem 9 MPa w temperaturze 80°C, w środowisku gazu pobranego z głowicy odwiertu R-44



Fot. 2 Próbki wykonane ze stali L80 13Cr, po teście korozyjnym pod ciśnieniem 9 MPa w temperaturze 80°C, w środowisku gazu pobranego z głowicy odwiertu R-44, z dodatkiem inhibitora korozji C-8

Wnioski z przeprowadzonych pomiarów

1. Szybkość korozji w środowisku gazu pobranego z głowicy odwiertu R-44 (0,6% CO₂) wynosiła 0,47578 mm/rok dla stali J-55 oraz 0,07498 mm/rok dla stali L80 13Cr, przy ciśnieniu 9 MPa, w temperaturze 80°C.
2. Stal J-55 jest bardziej odporna na korozję wżerową wywołaną CO₂ od stali L-80 13Cr, natomiast wykazuje ona 6-krotnie większe ubytki masy.
3. Szybkość korozji stali L-80 w środowisku gazu zbiorczego z kopalni T-I pod ciśnieniem 3 MPa i w temperaturze 80°C wynosi 0,00846 mm/rok.
4. Najlepszym inhibitorem korozji we wszystkich testach okazał się C-8, który obniża jej szybkość nawet 100-krotnie, w porównaniu z testem bez inhibitora.
5. Podczas wszystkich przeprowadzonych testów najmniej skutecznym inhibitorem okazał się inhibitor B-2, który w większości przypadków był promotorem korozji.
6. W przypadku wyposażenia odwiertów z wysoką zawartością CO₂ w gazie ziemnym, szczególnie w przypadku stali L-80, użycie inhibitora B-2 jest niewskazane.
7. Dla stali J-55 zależność szybkości korozji od ciśnienia jest silniejsza niż w przypadku stali L80 13Cr.
8. Realne wartości szybkości korozji wyposażenia wglębnego odwiertów mogą być nawet 20-krotnie większe, ze względu na wyższe ciśnienie rzeczywiste w porównaniu z ciśnieniem testowym.

Artykuł nadesłano do Redakcji 15.11.2010 r. Przyjęto do druku 8.03.2011 r.

Recenzent: prof. zw. dr hab. inż. Józef Raczkowski

Literatura

- [1] Brier B.B., Bowman R.W., Rose G., Perkins A.J.: *Corrosion Monitoring in Sour Gas Production System-Principles. Practice and Field Experience*, SPE.
- [2] Browning D.R.: *CO₂ Corrosion in the Andarko Basin*. SPE 12608, USA 1984.
- [3] Crolet Jean-Luis, Bonis M.R.: *Prediction of the Risks of CO₂ Corrosion in Oil and Gas Wells*. SPE 20835, USA 1991.
- [4] Crolet Jean-Luis: *Acid Corrosion in Wells (CO₂, H₂S): Metallurgical Aspects*. SPE 10045, USA 1982.
- [5] Newton Jr. L.E., Mc Clay R.A.: *Corrosion and operational Problems, CO₂ Project, Sacroc Unit*. SPE 6391.
- [6] Stachowicz A.: *Badania korozji rur wydobywczych odwiertów o wysokiej zawartości CO₂ w gazie ziemnym*. Praca INiG na zlecenie MNiSW, Krosno 2010.
- [7] Stachowicz A.: *Ograniczenie procesów korozji urządzeń napowierzchniowych i wglębnych w złożach gazu zawierającego CO₂*. Praca INiG na zlecenie PGNiG S.A. w Warszawie, Krosno 2006.



Mgr inż. Agnieszka STACHOWICZ – absolwentka wydziału GGiŚ Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Zatrudniona w Instytucie Nafty i Gazu Oddział Krosno na stanowisku starszego specjalisty badawczo-technicznego, zajmuje się realizacją prac naukowo- i usługowo-badawczych związanych z zagadnieniami korozji urządzeń wglębnych i napowierzchniowych w przemyśle górnictwa naftowego.