

Agnieszka Stachowicz

Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Korozja wyposażenia węgelnego oraz skuteczność ochrony inhibitorowej podczas kwasowania odwiertów

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych szybkości procesów korozyjnych zachodzących w rurach wydobywczych odwiertów naftowych na skutek prowadzenia zabiegów kwasowania. Przebadano korozyjność stosowanych obecnie cieczy kwasujących, porównano stopień ochrony inhibitorów korozji i wskazano najbardziej skuteczne. Przeprowadzone zostały korozyjne testy zanurzeniowe z użyciem kuponów metalowych, wykonanych z 3 odmian wytrzymałościowych stali, stosowanych często na materiał rur wydobywczych. Roztwory testowe stanowiły sporządzone laboratoryjnie cieczy kwasujące z dodatkiem inhibitora korozji i środka powierzchniowo-czynnego, których skład wybrano na podstawie przeglądu cieczy wykorzystywanych obecnie w kraju do przeprowadzania zabiegów kwasowania odwiertów.

Corrosion of underground well equipment and inhibitors protection effectiveness for the procedure of acidizing

Issues of laboratory test corrosion processes in tubes as a results of oil wells acidizing were submitted in this article. Corrosivity of acidizing fluids currently use were tested, grades of inhibitors protection were compared and the best inhibitors were indicated. Laboratory tests were performed on immersed metal coupons made of 3 types of steel with different mechanical strength, which were often used on tubulars. The acidizing fluids with additions of corrosion inhibitors and surface-active agents were prepared in the laboratory and their compositions were chosen on the basis of fluids which presently use for the procedure of well acidizing in our country.

Wprowadzenie

Kwasowanie jest jedną z metod intensyfikacji dopływu ropy naftowej lub gazu ziemnego ze złoża do odwiertów. Reakcje zachodzące pomiędzy kwasem a skałą złożową prowadzą do zwiększenia jej porowatości i przepuszczalności. Zabieg kwasowania stosowany jest w celu zwiększenia wydajności złóż już eksploatowanych, wywołania lub zwiększenia przepływu w nowo dowiecanych odwiertach, a także jako zabieg pomocniczy przy stosowaniu wtórnych metod eksploatacji.

W zależności od stosowanej metody stymulacji wydobywania ze złoża, używane są kwasy nieorganiczne, organiczne i ich różne kombinacje równocześnie ze środkami powierzchniowo-czynnymi. Kwasami używanymi do zabiegów kwasowania są:

- kwas solny HCl,
- kwas fluorowodorowy HF w kombinacji z kwasem solnym HCl lub innym kwasem organicznym,
- kwas octowy $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$,
- kwas mrówkowy HCO_2 ,
- kwas amidosulfonowy HSO_3NH_2 ,
- *clay acid*, na bazie kwasu fluoroborowego HBF_4 .

Skuteczność reakcji kwasu ze skałą złożową zależy przede wszystkim od: stężenia kwasu i czasu trwania reakcji, ilości zużytego kwasu w stosunku do odkrytej powierzchni złoża, temperatury, ciśnienia złożowego i ciśnienia zatłaczania kwasu.

Wyróżnia się dwa główne rodzaje kwasowania, w zależności od szybkości i ciśnienia zatłaczania kwasu: kwasowanie matrycy skały (szybkość wtłaczania poniżej ciśnienia szczelinowania) i kwasowanie połączone ze szczelinowaniem (szybkość wtłaczania powyżej ciśnienia szczelinowania).

Kwasowanie może w odwiercie wywołać szereg niekorzystnych zjawisk, takich jak: uwalnianie drobnych cząstek, wytwarzanie osadów, formowanie emulsji, wytwarzanie szlamu i korozję stali. W celu minimalizacji tych zjawisk do cieczy kwasującej dodawane są różne dodatki, takie jak:

- środki powierzchniowo-czynne (redukcją napięcie powierzchniowe i na styku faz, zapobiegają wytwarzaniu emulsji, pozostawiają skałę i drobne cząstki wodorozwilżone w otoczeniu otworu wiertniczego),

- związki stabilizujące (środki blokujące np. związki żelaza, minerały ilaste),
- antyemulgatory (środki zapobiegające wytwarzaniu emulsji ropnej),
- inhibitory korozji (zapobieganie korozji rur i wytrącaniu się związków nierozpuszczalnych),
- alkohol (obniża napięcie powierzchniowe cieczy kwasującej),
- środki żelujące i zmniejszające filtrację płuczki,
- środki opóźniające reakcję kwasu ze skałą złożową (zwiększające penetrację kwasu),
- oczyszczacze (przywracanie przepuszczalności uszkodzonej przez nienaftowe pozostałości organiczne, takie jak żele żywic i polimerów oraz bakterie),
- dodatki specjalnego przeznaczenia (neutralizujące zanieczyszczenia obecne w kwasie, zapobiegające pęcznieniu łożów, rozpuszczające produkty korozji i zanieczyszczenia z płuczki) [1, 2].

Metodyka i warunki prowadzenia testów korozyjnych

Założeniem pracy było:

- zbadanie intensywności procesów korozyjnych zachodzących w rurach wydobywczych odwiertów naftowych na skutek prowadzenia zabiegów kwasowania,
- określenie korozyjności stosowanych obecnie cieczy kwasujących,
- porównanie ochrony antykorozyjnej stosowanych inhibitorów korozji i wskazanie najbardziej skutecznych.

W tym celu przeprowadzone zostały korozyjne testy zanurzeniowe z użyciem kuponów metalowych, wykonanych z odmian wytrzymałościowych stali J-55, N-80, L-80, stosowanych często na materiał rur wydobywczych. Próbkę przed i po teście oczyszczono, odtłuszczono, suszono i ważono z dokładnością do 0,0001 g.

Jako medium korozyjnego użyto wody destylowanej (test odniesienia) oraz sporządzonych laboratoryjnie cieczy kwasujących z dodatkiem inhibitora korozji i środka powierzchniowo-czynnego, których skład wybrano na podstawie przeglądu cieczy stosowanych przez firmy zajmujące się obecnie w Polsce przeprowadzaniem zabiegów kwasowania odwiertów.

Testowano trzy rodzaje cieczy kwasujących, gdzie głównym składnikiem był HCl (w różnych procentach objętościowych) z 0,3% objętościowym dodatkiem czterech inhibitorów korozji (opcjonalnie) oraz 0,2% objętościowym dodatkiem dwóch środków powierzchniowo-czynnych (opcjonalnie).

Poniżej przedstawiono składy roztworów testowych:

- 5% HCl + inhibitor H 1 + środek powierzchniowo-czynny Rec,
- 5% HCl + inhibitor A 35 + środek powierzchniowo-czynny Rec,
- 5% HCl + inhibitor A 13 + środek powierzchniowo-czynny Roc,

- 5% HCl + inhibitor A 25 + środek powierzchniowo-czynny Roc,
- 15% HCl + inhibitor H 1 + środek powierzchniowo-czynny Rec,
- 15% HCl + inhibitor A 35 + środek powierzchniowo-czynny Rec,
- 15% HCl + inhibitor A 13 + środek powierzchniowo-czynny Roc,
- 15% HCl + inhibitor A 25 + środek powierzchniowo-czynny Roc,
- 24% HCl + inhibitor H 1 + środek powierzchniowo-czynny Rec,
- 24% HCl + inhibitor A 350 + środek powierzchniowo-czynny Rec,
- 24% HCl + inhibitor A 13 + środek powierzchniowo-czynny Roc,
- 24% HCl + inhibitor A 25 + środek powierzchniowo-czynny Roc.

Testy prowadzono w temperaturze 50°C przez okres 720 godzin (30 dni).

Badania przeprowadzono zgodnie z normami:

- NACE *Standard TM0169-2000 Item No. 21200 Laboratory Corrosion Testing of Metals*,
- PN-85/H-04640 *Korozja metali. Badania korozyjne przyspieszone. Wytyczne ogólne*,
- PN-76/H04602 *Korozja metali. Badanie laboratoryjne w cieczach i roztworach w temperaturze podwyższonej*.

Stałe warunki testu podczas całego okresu jego trwania utrzymywane były poprzez uzupełnienie roztworu testowego zgodnie z ww. normami.

Szybkość korozji obliczono na podstawie ubytków masy, zgodnie z normą: PN-78/H-04610 *Korozja metali. Metody oceny badań korozyjnych*.

Przedstawienie i omówienie wyników badań

Przykładowe wyniki badań zamieszczono w tablicach 1 i 2 oraz na wykresach 1 i 2. Zdjęcia przykładowych próbek po teście przedstawiają fotografie 1 i 2.

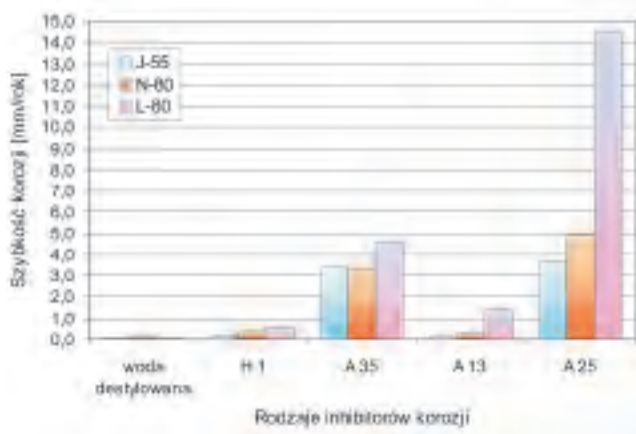
Szybkość korozji w wodzie destylowanej, stanowiąca poziom odniesienia dla dalszych badań, wynosiła dla stali J-55, N-80 i L-80 ok. 0,04 mm/rok. Świadczy to o wyższej

Tablica 1. Szybkość korozji gatunków stali J-55, N-80, L-80 w 5% HCl z dodatkiem inhibitorów H 1 i A 35 oraz środka Rec w 50°C

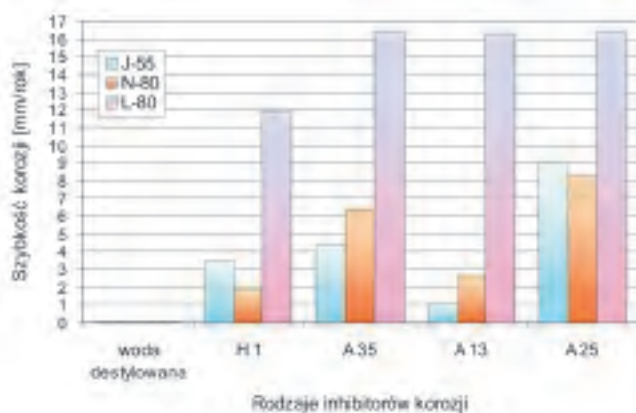
Gat. stali Roztwór Inhibitor	Nr próbki	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]	Δm_0 [g]	I [g/cm ² /rok]	i [mm/rok]
J-55 5% HCl H 1	1	22,9016	22,7552	0,1464	0,1249	0,0731	0,0929
	2	23,1004	22,9859	0,1145			
	3	22,9543	22,8405	0,1138			
N-80 5% HCl H 1	1	21,7029	21,5370	0,1659	0,1711	0,1001	0,1273
	2	21,6365	21,4374	0,1995			
	3	21,7590	21,6130	0,1460			
L-80 5% HCl H 1	1	22,6733	22,5571	0,1162	0,1350	0,0790	0,1005
	2	22,6753	22,5013	0,1740			
	3	22,9246	22,8098	0,1148			
J-55 5% HCl A 35	1	22,9502	22,8514	0,0988	0,1033	0,0604	0,0769
	2	23,2436	23,1381	0,1055			
	3	23,0582	22,9527	0,1055			
N-80 5% HCl A 35	1	22,9002	22,6954	0,2048	0,2556	0,1495	0,1902
	2	22,8640	22,5873	0,2767			
	3	22,8569	22,6715	0,2854			
L-80 5% HCl A 35	1	21,6159	20,8710	0,7449	0,7482	0,4576	0,5568
	2	21,6953	20,9402	0,7551			
	3	21,7790	21,0351	0,7445			

Tablica 2. Szybkość korozji gatunków stali J-55, N-80, L-80 w 5% HCl z dodatkiem inhibitorów A 13 i A 25 oraz środka Rec w 50°C

Gat. stali Roztwór Inhibitor	Nr próbki	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]	Δm_0 [g]	I [g/cm ² /rok]	i [mm/rok]
J-55 5% HCl A 13	1	23,0684	23,0011	0,0673	0,0652	0,0381	0,0485
	2	23,0024	22,9314	0,0710			
	3	23,0772	23,0198	0,0474			
N-80 5% HCl A 13	1	22,8420	22,7360	0,1060	0,0961	0,0562	0,0715
	2	22,4958	22,4067	0,0891			
	3	22,6154	22,5202	0,0952			
L-80 5% HCl A 13	1	21,6160	21,3540	0,2620	0,2923	0,1710	0,2175
	2	21,6642	21,2485	0,3157			
	3	21,6057	21,3064	0,2993			
J-55 5% HCl A 25	1	21,7451	20,1692	1,5759	1,5584	0,9115	1,1597
	2	21,5337	19,9768	1,5569			
	3	21,7800	20,2377	1,5423			
N-80 5% HCl A 25	1	23,0491	21,0056	2,0435	2,0272	1,1858	1,5096
	2	22,7598	20,3387	2,0191			
	3	22,9416	20,9225	2,0191			
L-80 5% HCl A 25	1	22,6441	18,2181	4,4260	4,7506	2,7788	3,5353
	2	22,6823	17,8382	4,8441			
	3	22,7896	17,8078	4,9818			



Rys. 1. Szybkość korozji gatunków stali J-55, N-80 i L-80 w 15% HCl z dodatkiem inhibitorów H 1, A 35, A 13, A 25 oraz w wodzie destylowanej w temperaturze 50°C



Rys. 2. Szybkość korozji gatunków stali J-55, N-80 i L-80 w 24% HCl z dodatkiem inhibitorów H 1, A 35, A 13, A 25 oraz w wodzie destylowanej w temperaturze 50°C



Fot. 1. Próbkki wykonane ze stali N-80 po teście w 15% HCl z dodatkiem inhibitora H 1



Fot. 2. Próbkki wykonane ze stali L-80 po teście w 15% HCl z dodatkiem inhibitora A 25

od średniej odporności badanych stali na wpływ danego środowiska korozyjnego.

Szybkości korozji w cieczach kwasujących z dodatkiem poszczególnych inhibitorów są wielokrotnie większe, w zależności od procentowej zawartości kwasu solnego i stosowanego inhibitora korozji. Są to odpowiednio dla:

- 5% HCl: od 0,09 do 3,5 mm/rok (ok. 2-80 razy większe niż w teście odniesienia),
- 15% HCl: od 0,2 do 14,5 mm/rok (ok. 5-360 razy większe niż w teście odniesienia),
- 24% HCl: od 2 do 16 mm/rok (ok. 50-400 razy większe niż w teście odniesienia).

W badaniach z użyciem cieczy kwasujących bez zastosowania inhibitorów korozji żadna z próbek nie przetrwała 30-dniowego testu, co niezbicie dowodzi konieczności stosowania inhibitorów korozji podczas zabiegów kwasowania odwiertów.

Najbardziej skutecznymi inhibitorami we wszystkich cieczach okazały się H 1 oraz A 13. Szybkości korozji stali przy zastosowaniu tych inhibitorów znajdują się w dolnych przedziałach podanych powyżej dla poszczególnych cieczy i przyjmują wartości od ok. 0,1 mm/rok

w 5% HCl do ok. 2 mm/rok w 24% HCl. Inhibitory te wykazały największą skuteczność ochrony antykorozyjnej odmian wytrzymałościowych stali J-55, N-80 i L-80; zarówno w 5% HCl, 15% HCl, jak i 24% HCl. Jedynie w przypadku stali gatunku L-80 w 24% HCl wszystkie testowane inhibitory osiągają podobne wyniki. Mniejszą skutecznością ochronną, w świetle przeprowadzonych testów, charakteryzuje się inhibitor A 35 (2-7-krotnie), co szczególnie uwidacznia się w cieczach kwasujących z większą zawartością HCl. Inhibitorem o najmniejszej skuteczności ochrony antykorozyjnej okazał się A 25, który zapewnia od 10 do 25 razy mniejszą ochronę od najlepszych inhibitorów. Szybkości korozji stali przy zastosowaniu inhibitora A 25 znajdują się w górnych przedziałach podanych powyżej dla poszczególnych cieczy i przyjmują wartości od ok. 1 mm/rok w 5% HCl do ok. 16 mm/rok w 24% HCl.

Stalą najbardziej odporną okazała się odmiana wytrzymałościowa J-55, gdzie szybkość korozji w 5% HCl przy zastosowaniu inhibitora A 13 wynosiła ok. 0,05 mm/rok i była tylko o 0,01 wyższa niż w wodzie destylowanej. Natomiast w 24% HCl z użyciem tego samego inhibitora szybkość korozji stali J-55 wynosiła ok. 1,1 mm/rok.

Nieco gorsze wyniki uzyskano dla odmiany wytrzymałościowej stali N-80, natomiast zdecydowanie najgorsze wyniki odnotowano dla odmiany L-80 (4-15-krotnie większa szybkość korozji).

Badania z zastosowaniem wszystkich cieczy kwasujących wykazały, że odporność stali L-80 znacznie odbiega od pozostałych. Szybkości korozji stal L-80 w cieczy kwasującej 24% HCl wynoszą ponad 16 mm/rok, pomimo zastosowania inhibitorów korozji. Intensywność procesów korozyjnych jest w tym przypadku bardzo duża i nie zmienia tego użycie żadnego z testowanych inhibitorów.

Wyniki przeprowadzonych testów wykazały, że badane cieczy kwasujące są środowiskami korozyjnymi stwarzającymi duże zagrożenie dla wyposażenia wglębnego odwiertów naftowych. Tylko połowa inhibitorów korozji

stosowanych obecnie podczas zabiegów kwasowania odwiertów zapewnia ochronę wyposażenia na poziomie średnim; są to inhibitory H 1 i A 13. Z punktu widzenia zagrożeń korozyjnych, do zabiegów kwasowania należałoby, w miarę możliwości, stosować cieczy o mniejszej zawartości kwasu solnego. Przeprowadzone w ramach realizacji niniejszej pracy testy pokazały, że należy unikać stosowania cieczy zawierającej 24% HCl, szczególnie w przypadkach gdzie rury wydobywcze wykonane są z gatunku stali L-80. Wskazane byłoby przeprowadzenie dalszych badań z użyciem innych inhibitorów korozji, w celu wytypowania środków zapewniających większą ochronę w sytuacji stosowania mocniejszych cieczy kwasujących, a także dla wyposażenia wglębnego odwiertów wykonanego z mniej odpornych na korozję gatunków stali.

Wnioski

1. Badane cieczy kwasujące są środowiskami korozyjnymi stwarzającymi duże zagrożenie dla wyposażenia wglębnego odwiertów naftowych.
2. Szybkości korozji stali J-55, N-80 i L-80 w poszczególnych cieczach kwasujących, w zależności od zastosowanego inhibitora korozji, wynosiły:
 - 5% HCl: od 0,09 do 3,5 mm/rok,
 - 15% HCl: od 0,2 do 14,5 mm/rok,
 - 24% HCl: od 2 do 16 mm/rok.
3. Najbardziej skutecznymi inhibitorami we wszystkich cieczach okazały się H 1 oraz A 13 (szybkości korozji od ok. 0,1 mm/rok w 5% HCl do ok. 2 mm/rok w 24% HCl).
4. Tylko połowa inhibitorów korozji stosowanych obecnie

5. podczas zabiegów kwasowania odwiertów zapewnia ochronę wyposażenia na poziomie średnim.
5. Inhibitorem o najmniejszej skuteczności antykorozyjnej okazał się A 25 (10-25 razy mniejsza ochrona).
6. Stalą najbardziej odporną okazała się odmiana wytrzymałościowa J-55, a nieco gorsze wyniki osiągnięto dla stali N-80.
7. Odporność stali L-80 we wszystkich cieczach kwasujących odbiega znacznie od pozostałych.
8. W miarę możliwości do zabiegów kwasowania zaleca się używanie cieczy o mniejszej zawartości kwasu solnego oraz unikanie stosowania cieczy zawierającej 24% HCl w przypadkach gdzie rury wydobywcze wykonane są z gatunku stali L-80.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Andrzej Kostecki

Literatura

- [1] Allen T.O., Roberts A.P.: *Production Operations. Well completions, Workover and Stimulation*. Volume 2, Oil & Gas Consultants International, Inc., Tulsa, Oklahoma, USA 1993.
- [2] Jewulski J.: *Metody intensyfikacji wydobywania płynów złożowych*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2007.
- [3] Stachowicz A.: *Badania korozji rur wydobywczych podczas zabiegu kwasowania*. Praca INiG na zlecenie MNiSW, Krosno 2008.
- [4] NACE Standard TM0169-2000 Item No. 21200 Laboratory Corrosion Testing of Metals
- [5] PN-76/H-04601 *Korozja metali. Badanie laboratoryjne w cieczach i roztworach w temperaturze otoczenia*.
- [6] PN-76/H04602 *Korozja metali. Badanie laboratoryjne w cieczach i roztworach w temperaturze podwyższonej*.
- [7] PN-78/H-04610 *Korozja metali. Metody oceny badań korozyjnych*.



Mgr inż. Agnieszka STACHOWICZ – absolwentka wydziału GGiŚ AGH 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 oraz badaniami właściwości mechanicznych metali.