

Agnieszka Stachowicz

Institut Nafty i Gazu

Korozja rur w odwiertach oraz dobór ochrony inhibitowanej w płynach nadpakerowych

W artykule przedstawiono wyniki badań szybkości korozji zachodzącej w rurach okładzinowych i wydobywczych odwiertów naftowych w wyniku działania płynów nadpakerowych oraz zaprezentowano dobór środków ochronnych. Testowano gatunki stali J-55 i L-80 w trzech rodzajach płynów nadpakerowych. Przebadano również skuteczność czterech inhibitorów korozji. Testy prowadzono przez okres 97 dni w temperaturze 80°C. Szybkość korozji oraz efektywność ochrony inhibitorowej określono na podstawie ubytków masy oraz oceny powierzchni kuponów po teście. Na podstawie ww. badań zostały wytypowane inhibitory zapewniające najlepszą ochronę.

Słowa kluczowe: szybkość korozji, ochrona inhibitowana, płyn nadpakerowy.

Corrosion in pipes in oil wells and selection of inhibitor protection used in packer fluids

This paper presents the results of the rate of corrosion occurring in tubings and casings in oil wells as a result of the influence of packer fluids and the selection of inhibitor protection are presented in this article. Two brands of steel J-55 and L-80 in three type of packer fluids and effectiveness of four inhibitors protection were tested. Corrosion tests were run for 97 days at 80°C. Corrosion rate and effectiveness of inhibitor protection were determined based on mass loss and surface evaluation of coupons after test. On the basis of the above mentioned studies the best inhibitors were selected for the most effective protection.

Key words: rate corrosion, inhibitors protection, packer fluid.

Wprowadzenie

W wyniku nieszczelnego zamknięcia lub uszkodzenia głowicy eksploatacyjnej w odwiertach może dojść do niekontrolowanego wypływu ropy naftowej i gazu ziemnego. Jest to szczególnie niebezpieczne, gdy w gazie znajdują się związki toksyczne, jak np. siarkowodór. Do urządzeń zabezpieczających odwiert przed niekontrolowanym wyjściem płynu złożowego należą urządzenia powierzchniowe montowane na głowicy eksploatacyjnej oraz urządzenia wgłębne instalowane w odwiercie w rurach okładzinowych na rurach wydobywczych w celu uniemożliwienia przepływu pionowego płynu złożowego przez uszczelnioną przestrzeń pierścieniową między rurami. Do wgłębnych urządzeń uszczelniających przestrzeń pierścieniową odwiertu zalicza się pakery, które zapinane są w odwiercie na rurach wydobywczych nad poziomem ropno- lub gazonośnym albo

w rurach okładzinowych. Umożliwiają one uszczelnienie przestrzeni pierścieniowej między przewodem wiertniczym a ścianą otworu lub rurami okładzinowymi, a w odwiercie wydobywczym – między rurami wydobywczymi a rurami okładzinowymi. Przestrzeń nad pakerem wypełnia się roztworem o różnej gęstości, w zależności od potrzeb otworowych. Zadaniem cieczy nadpakerowych jest utrzymanie odpowiedniego ciśnienia hydrostatycznego wewnątrz rur okładzinowych, uszczelnienie rur wydobywczych oraz zabezpieczenie przed wytworzeniem się niebezpiecznych ciśnień w kolumnie rur okładzinowych. Ciecz nadpakerowa pozostaje w odwiercie przez długi czas, nawet kilka lat, pod znacznym ciśnieniem, często w wysokiej temperaturze i w obecności gazów kwaśnych, dlatego płynom tym stawiane są wysokie wymagania. Ciecz nadpakerowa powinna charakteryzować

się stabilnością własności przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, utrzymaniem materiału obciążającego, niskimi własnościami reologicznymi, umożliwiającymi swobodne poruszanie rurami wydobywczymi i pakerami w odwiercie, oraz własnościami zabezpieczającymi przed korozją rur okładzinowych i eksploatacyjnych.

Korozja wżerowa spowodowana jest działaniem ogniw galwanicznych tworzących się między spasywowaną powierzchnią metalu a leżącymi na niej wyraźnie zlokalizowanymi strefami, które z różnych przyczyn nie zostały spasywowane. Aby mogła wystąpić korozja wżerowa, musi zostać przekroczony pewien minimalny potencjał, zwany potencjałem przebicia, który leży w obszarze pasywności metalu. Obecność w płynie nadpakerowym agresywnych anionów, charakteryzujących się dużą polaryzacją molową, ułatwia lokalne niszczenie warstewki pasywnej. W obszarach o najmniejszej grubości warstewki pasywnej powstaje bardzo duży spadek potencjału, przyspieszający przenikanie przez warstewkę tlenkową jonów tworzących rozpuszczalne tlenochlorki. Po lokalnym zniszczeniu warstewki pasywnej i odkryciu małych fragmentów metalu podłoża jony metalu przechodzą do płynu. W płynie następuje ich częściowa hydroliza z wytworzeniem zasadowych soli oraz jonów H^+ , które zakwaszają środowisko wżeru. Migrujące z wżeru do roztworu jony metalu wytrącają się pod wpływem jonów Cl^- jako nierozpuszczalne wodorotlenki na powierzchni wżeru. W stalach węglowych korozja wżerowa zachodzi najczęściej w miejscu wytrąceń siarczkowych, które uaktywniają fragmenty powierzchni. Jako że wyższym ciśnieniom tlenu towarzyszy zjawisko pasywacji, w przypadku lokalnego przerwania warstewki pasywnej tworzą się np. w szczelinach ogniwa pasywno-aktywne. Zjawisku temu towarzyszy intensywne korozja wżerowa, zwłaszcza w wyższych temperaturach w obecności jonów halogenowych (fluorki, chlorki, bromki, jodki) lub przy krytycznych stężeniach tlenu (gdy warstewka pasywna zaczyna się równocześnie tworzyć i pękać). Przy dużych stężeniach chlorków warstewka pasywna nie tworzy się w ogóle i w takich środowiskach zwiększenie ciśnienia tlenu powoduje wzrost szybkości korozji. Szybkość korozji ma tendencję wzrostową wraz ze wzrostem temperatury. Rozpuszczony w płynie tlen nie może się z niego wydzielić i przyspiesza korozję na spodzie otworu. W systemach zamkniętych jest ona szybsza niż w systemach otwartych. Gdy rośnie temperatura i ilość wolnego tlenu, szybkość korozji wzrasta. Rozpuszczony tlen jest głównym czynnikiem powodującym korozję w płynach na bazie wody. Nawet śladowe ilości tlenu mogą spowodować wżery i problemy z korozją. Tlen przyspiesza również korozję wywołaną działaniem innych gazów, takich jak H_2S lub CO_2 . Jony Cl^- , podobnie jak inne jony, zwiększają przewodnictwo elektryczne wody, dzięki

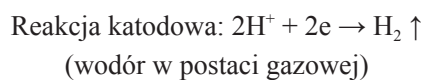
czemu ułatwiony jest przepływ prądu korozyjnego. Wpływają one na zmniejszenie własności warstewek ochronnych, które mogą być nieszczelne względem małych jonów. W wodzie o pH 7,5÷9,0 istnieje tendencja do tworzenia się twardego osadu. Pod osadem może wystąpić korozja podpówłokowa typu ogniwo stężeniowe, która wywołana jest obecnością środowisk o różnych koncentracjach jonów. Powszechnie występuje ona pod warstwą osadów, pod nalotami lub pod protektorami założonymi na przewod.

W przestrzeni pierścieniowej może zachodzić zjawisko podobne do zachodzącego w ogniwie galwanicznym. Obecność katody i anody na tym samym kawałku rury oraz przewodzącego środowiska (ciecz nadpakerowa) spowoduje wystąpienie korozji. Istnieją dwie możliwości zmniejszenia korozji: albo ciecz nadpakerowa będzie płynem niepowodującym korozji, albo rury będą przed nią zabezpieczone cienką warstwą ochronną inhibitora korozji. Szybkość korozji można obniżyć przez zastosowanie bardziej odpornego stopu lub takiego, który nie będzie podatny na nią w środowisku elektrolitu.

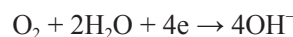
Na anodzie żelazo reaguje z elektrolitem (ubytek masy), ulegając jonizacji, w wyniku czego uwalniają się elektrony.

Reakcja anodowa: $Fe^0 \rightarrow Fe^{+2} + 2e$ (ubytek masy żelaza)

Elektrony przepływają przez metal do katody, gdzie ma miejsce reakcja katodowa.



Drugą reakcją katodową powoduje rozpuszczony tlen:



Wydzielenie się wodoru i redukcja tlenu są najczęściej spotykanymi reakcjami katodowymi.

Proces korozji zachodzi w rurach płuczkowych pomimo tego, że pozornie są one wykonane z jednorodnego metalu, a istniejące w nim różnice potencjału są niewielkie w porównaniu z różnicami potencjału pomiędzy różnymi metalami. Zanieczyszczenia lub domieszki w materiale rur to miejsca, w których powstają ogniska katodowo-anodowe. Wgłębienia, zniekształcenia od uderzeń młota, nacięcia od kluczy maszynowych mogą być przyczyną powstawania różnic w potencjale. Nawet różnice w zawartości elektrolitu mogą inicjować ogniska korozji. Jeżeli na powierzchni metalu pojawi się osad, metal w tym miejscu również może ulec korozji. Powstaje wówczas ogniwo stężeniowe w obszarze, gdzie metal wystawiony jest na działanie środowisk odmiennych niż pozostała jego powierzchnia. Przy rozpuszczonym w płuczce tlenie powierzchnia znajdująca się pod osadem będzie miała kontakt z mniejszą jego koncentracją i w tym miejscu rozpocznie się proces tworzenia wżerów [1, 5, 9, 11, 13].

Ochrona przed korozją rur w odwiertach

Ochrona rur w odwiertach naftowych przed korozją obejmuje szereg różnorodnych działań zmierzających do zmniejszenia bezpośrednich i pośrednich strat wskutek zachodzących procesów korozyjnych, czyli procesów niszczenia struktury materiału rur pod wpływem środowiska.

Sposoby ochrony:

- ochrona przed korozją na etapie projektowania wykorzystująca przemiany zachodzące w metalu (zmiany składu, struktury i stanu naprężeń metalu); dokonanie doboru najbardziej odpowiednich materiałów wykazujących odporność na działanie określonego środowiska korozyjnego i określenie ich prawdopodobnej trwałości w tym środowisku,
- ochrona przed korozją poprzez modyfikację środowiska korozyjnego (usuwanie składników korozyjnych lub dodanie substancji opóźniających procesy korozyjne, takich jak inhibitory korozji); badania skuteczności środków zastosowanych do ochrony przed korozją,
- ochrona przed korozją przez zmianę potencjału elektro-

dowego na granicy faz metal – środowisko korozyjne (ochrona katodowa, anodowa),

- ochrona przed korozją za pomocą powłok ochronnych (metalowe, nieorganiczne, niemetalowe, organiczne).

Niektóre metale wykazują naturalną odporność korozyjną, której podstawą jest zjawisko pasywacji. Pasywnością nazywamy taki stan metalu, w którym zachowuje on odporność chemiczną wobec otaczającego środowiska mimo posiadania potencjalnej termodynamicznej zdolności do reagowania z nim w danych warunkach. Niektóre metale i stopy przybierają stan pasywny w wyniku zetknięcia z powietrzem, inne można spasywować sztucznie przez wystawienie ich na działanie środowiska pasywującego (np. roztwór chromianów, azotanów) albo poprzez anodową polaryzację przy dostatecznie dużych gęstościach prądu. Wiele metali i stopów może być stosowanych w charakterze materiałów konstrukcyjnych tylko dzięki pasywności, a różnego rodzaju inhibitory pozwalają w licznych przypadkach na wzmożenie lub utrwalenie stanu pasywnego metali w zetknięciu z niektórymi środowiskami agresywnymi.

Badania laboratoryjne

Przeprowadzone badania miały na celu określenie szybkości korozji rur wydobywczych i okładzinowych, stosowanych w odwiertach naftowych, zachodzącej w wyniku działania cieczy nadpakerowych oraz przetestowanie skuteczności ochronnej specjalnie dobranych inhibitorów korozji [6].

Metodyka badań

Badania i obliczenia szybkości korozji przeprowadzono zgodnie z normami [2–4, 6–8]:

- 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*.

Warunki prowadzenia testów korozyjnych ustalono na podstawie analizy warunków rzeczywistych. Badania prowadzono w temperaturze 80°C przez okres 97 dni (ponad 3 miesiące).

Jako medium korozyjne wytypowano trzy cieczy nadpakerowe, które sporządzono laboratoryjnie w oparciu o następujące składy [12, 14]:

Ciecz nadpakerowa nr 1
NaCl – 30 kg/m ³
NaOH – 0,5 kg/m ³
Ciecz nadpakerowa nr 2
KCl – 20 kg/m ³
Biostat – 2 kg/m ³
EDTA _{Na} ⁺ – 1 kg/m ³
K ₂ CO ₃ – 2 kg/m ³
Ciecz nadpakerowa nr 3
NaCl – 270 kg/m ³
NaOH – 2 kg/m ³
Polianionowa celuloza wysokolepna – do 7÷9 Pa
Odpieniacz – 5 l/m ³

W testach zanurzeniowych zostały użyte kupony metalowe wykonane ze stali w gatunkach J-55 i L-80. Próbki, w celu wygładzenia i ujednoczenia powierzchni, szlifowano na papierach ściernych, następnie czyszczono, odtłuszczano, suszono i ważono z dokładnością 0,0001 g. Po zakończeniu testu kupony oczyszczono chemicznie i ponownie zważono.

Próbki inhibitorów służących do zabezpieczenia antykorozyjnego wyposażenia odwiertów przed działaniem cieczy nadpakerowych otrzymano od kilku firm, w związku z czym w testach korozyjnych zastosowano środki oznaczone następującymi symbolami: RT, PA, B6, T8. Dawkę inhibitorów dobrano na poziomie 0,2% obj. na podstawie własnych doświadczeń badawczych, konsultując ją z zaleceniami producentów. Wzięto pod uwagę również względy ekonomiczne późniejszego zastosowania.

Omówienie wyników badań

Przykładowe wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tablicy 1 oraz na rysunkach 1 i 2. Wygląd wybranych kuponów po teście przedstawiają fotografie 1 i 2.

Niepewność pomiaru została oszacowana na podstawie odchylenia standardowego z serii pomiarów (wyniki w tablicach 1 i 2).

Szybkość korozji gatunków stali J-55 i L-80, w środowisku cieczy nadpakerowej oznaczonej nr 1 bez dodatku inhibitora korozji, wynosiła 0,09262 mm/rok dla stali J-55 oraz 0,10429 mm/rok dla stali L-80. Wskazuje to na podobny ubytek masy obydwu gatunków materiału. W przypadku cieczy nadpakerowej nr 2 były to wartości zbliżone, odpowiednio 0,05332 mm/rok dla stali J-55 oraz 0,04466 mm/rok dla stali L-80 (tablice 3 i 4). W środowisku cieczy nadpakerowej nr 3 zanotowano następujące szybkości korozji: 0,00407 mm/rok dla stali J-55 oraz 0,00651 mm/rok dla stali L-80. Żadna

spośród trzech cieczy nadpakerowych nie wykazuje dużych różnic między szybkościami korozji dla stali J-55 i L-80, nie są to również wysokie wartości. Najbardziej korozyjnym środowiskiem okazała się ciecz nr 1, gdzie szybkość korozji badanych stali była ok. 2-krotnie większa niż w cieczy nadpakerowej nr 2 oraz około 20-krotnie większa niż w cieczy nr 3.

Po zastosowaniu inhibitorów korozji dla stali J-55, w środowisku cieczy nadpakerowej nr 1, szybkość korozji w większości przypadków uległa obniżeniu. Najlepszym inhibitorem okazał się PA, natomiast najmniej skutecznym – RT, który był promotorem korozji, prawie dwukrotnie zwiększając jej szybkość w porównaniu z testem bez inhibitora. Zastosowanie inhibitora PA dla stali J-55 obniżyło ponad 4-krotnie szybkość korozji, ponadto jest on prawie 3-krotnie bardziej skuteczny niż inhibitor B6 oraz ponad 4-krotnie skuteczniejszy niż inhibitor T8. Przy zastosowaniu inhibitora PA w środowisku cieczy nadpakerowej nr 1 nie zaobserwowano pod osadem korozji podpowłokowej, co miało miejsce w przypadku wszystkich pozostałych inhibitorów. Dla stali L-80, w środowisku cieczy nadpakerowej nr 1, najbardziej skutecznym inhibitorem był B6, natomiast najmniej skutecznym – T8, który okazał się promotorem, zwiększając nieznacznie szybkość korozji w porównaniu z testem bez inhibitora. Generalnie zastosowane środki ochrony stali L-80, w środowisku cieczy nr 1, wykazują jedynie niewielką skuteczność, dlatego wskazane byłoby przetestowanie i wytypowanie jeszcze innego środka antykorozyjnego. Ponadto

Tablica 1. Szybkość korozji dla stali gatunku J-55 w środowisku cieczy nadpakerowej nr 1 bez i z dodatkiem inhibitorów korozji 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	22,98455	22,61094	0,37361	0,40240 ± 0,00299	0,07280	0,09262	A
	2	23,66172	23,26341	0,39831				
	3	23,70579	23,27051	0,43528				
J-55 PA	1	23,69313	23,61762	0,07551	0,09535 ± 0,00028	0,01725	0,02195	C
	2	23,24937	23,13307	0,11630				
	3	23,28577	23,19153	0,09424				
J-55 B6	1	23,39506	23,12049	0,27457	0,25472 ± 0,00026	0,04608	0,05863	A
	2	22,81780	22,58248	0,23532				
	3	23,59802	23,34376	0,25426				
J-55 T8	1	23,16074	22,78337	0,37737	0,39949 ± 0,00028	0,07227	0,09195	B
	2	23,74155	23,33810	0,40345				
	3	23,14991	22,73225	0,41766				
J-55 RT	1	22,70475	22,92414	0,78061	0,75296 ± 0,00071	0,13622	0,17330	A
	2	23,13626	22,42050	0,71576				
	3	23,81651	23,05400	0,76251				

A – czarny, twardy, trudny do usunięcia osad tlenków żelaza, pod którym występuje korozja podpowłokowa
 B – czarny, twardy, trudny do usunięcia osad tlenków żelaza, ślady korozji podpowłokowej
 C – czarny, twardy, trudny do usunięcia osad tlenków żelaza, brak korozji podpowłokowej

Tablica 2. Szybkość korozji dla stali gatunku L-80 w środowisku cieczy nadpakerowej nr 3 bez i z dodatkiem inhibitorów korozji 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
L-80 Brak inhibitora	1	23,35266	23,29464	0,05802	0,02827 ± 0,00050	0,00511	0,00651	D
	2	23,24339	23,23908	0,00431				
	3	23,36509	23,34260	0,02249				
L-80 PA	1	23,33586	23,31572	0,00814	0,00801 ± 0,00000	0,00145	0,00184	F
	2	23,40035	23,40217	0,00618				
	3	23,20545	23,19574	0,00971				
L-80 B6	1	22,99727	22,99742	0,00015	0,00016 ± 0,00000	0,00003	0,00004	F
	2	23,36714	23,36695	0,00021				
	3	23,14014	23,14001	0,00013				
L-80 T8	1	23,46750	23,39742	0,07008	0,07002 ± 0,0001(3)	0,01267	0,01612	E
	2	23,41800	23,36223	0,05577				
	3	23,97023	23,88603	0,08420				
L-80 RT	1	23,44575	23,38807	0,05768	0,05856 ± 0,00015	0,01059	0,01348	D
	2	23,40509	23,33129	0,07380				
	3	23,39990	23,35571	0,04419				

D – lekki osad, łatwy do usunięcia, miejscowo twardszy i pod nim korozja podpowłokowa

E – lekki osad, łatwy do usunięcia, miejscowo twardszy, początki korozji w miejscach uszkodzeń próbki

F – lekki osad, łatwy do usunięcia, miejscowo twardszy, brak korozji podpowłokowej

tylko w przypadku inhibitorów B6 oraz RT pod osadem nie wykryto korozji podpowłokowej.

Najlepszym inhibitorem korozji dla stali J-55, w środowisku cieczy nadpakerowej nr 2, w świetle przeprowadzonych badań, jest T8, którego zastosowanie obniża ponad 5-krotnie szybkość korozji w porównaniu z testem bez inhibitora. Jedynie w tym przypadku nie zaobserwowano na próbkach korozji podpowłokowej. Zastosowanie pozostałych inhibitorów daje porównywalne szybkości korozji stali J-55 jak w teście bez inhibitora. Dla stali L-80, w środowisku cieczy nadpakerowej nr 2, najbardziej skutecznym inhibitorem okazał się również T8, zmniejszając ponad 7-krotnie szybkość korozji. Na kuponach odnotowano ślady korozji podpowłokowej w miejscach uszkodzenia próbek. Natomiast najmniej skutecznym inhibitorem jest RT, który działa jak promotor, prawie 3-krotnie zwiększając szybkość korozji w porównaniu z testem bez inhibitora. Inhibitory PA oraz T8 wykazały bardzo zbliżoną skuteczność, obniżając korozję ogólną prawie 2-krotnie. Jednak inhibitory B6 oraz RT powodują dodatkowo zwiększenie korozji podpowłokowej w porównaniu z testem bez inhibitora.

Na kuponach testowanych w cieczach nr 1 i nr 2, bez użycia inhibitorów, zaobserwowano powstawanie twardych i trudnych do usunięcia osadów tlenków żelaza, pod którymi rozwinęła się korozja podpowłokowa – jej obecność stwarza już większe ryzyko poważnych uszkodzeń rur. Przy użyciu

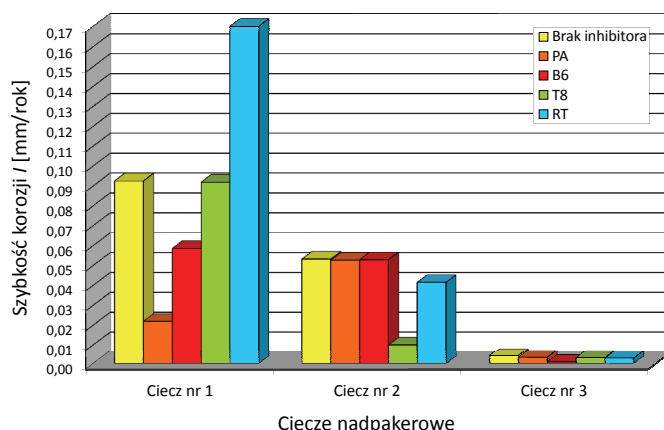
inhibitorów na kuponach również tworzy się twardy, trudny do usunięcia osad, podobny do tego, jaki powstał w teście bez użycia inhibitora. W większości przypadków pod osadem pojawia się także korozja podpowłokowa, której obecność wpływa bardziej niekorzystnie na ocenę skuteczności, niż wyniki działania inhibitorów w zmniejszaniu ogólnej szybkości korozji.

W środowisku cieczy nadpakerowej nr 3 najbardziej skutecznym dla stali J-55 okazał się inhibitor B6, obniżając szybkość korozji ponad 5-krotnie, natomiast najgorszym – inhibitor PA, z 4-krotnie słabszymi rezultatami w porównaniu z najlepszym środkiem. Ponadto przy użyciu inhibitora B6 nie odnotowano korozji podpowłokowej, natomiast w przypadku PA na kuponach widoczne są ślady korozji w miejscach uszkodzeń, podobnie jak w przypadku inhibitora RT. Inhibitory T8 oraz RT uzyskały podobne do siebie wyniki na poziomie 3,5-krotnie gorszym od inhibitora B6, jednak w przypadku inhibitora T8 nie zaobserwowano korozji podpowłokowej. W przypadku stali L-80, w środowisku cieczy nadpakerowej nr 3, również najlepsze wyniki osiągnął inhibitor B6 – z wynikiem ponad 160-krotnego obniżenia szybkości korozji w porównaniu z testem bez użycia inhibitora. W wyniku użycia tego inhibitora nie odnotowano korozji podpowłokowej, podobnie jak w przypadku PA, który ma jednak 50-krotnie gorszą skuteczność w hamowaniu korozji ogólnej. Środki T8 oraz RT ponad 2-krotnie zwiększają szyb-

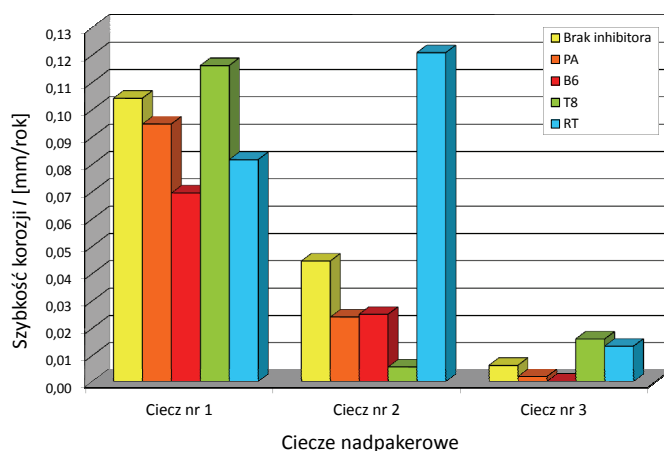
kość korozji w porównaniu z testem bez inhibitora, działając tym samym jak promotory korozji, ponadto RT nie chroni przed korozją podpowłokową.

Generalnie w środowisku cieczy nadpakerowej nr 1 zastosowane inhibitory korozji okazały się skuteczniejsze dla stali gatunku J-55 niż dla stali L-80, z wyjątkiem inhibitora RT. Natomiast w przypadku cieczy nadpakerowej nr 2 inhibitory były 2-krotnie bardziej skuteczne dla stali L-80. W przypadku cieczy nadpakerowej nr 3 szczególnie widoczna jest 4-krotnie lepsza skuteczność inhibitorów T8 oraz RT dla stali J-55 w porównaniu z L-80. Inhibitor PA osiąga najlepsze rezultaty dla stali J-55 w środowisku cieczy nadpakerowej o składzie oznaczonym nr 1 oraz stali L-80 w środowisku cieczy nadpakerowej o składzie oznaczonym nr 3, gdzie nie tylko zmniejsza ogólną szybkość korozji, ale przede wszystkim zapobiega korozji podpowłokowej. Natomiast najgorsze właściwości antykorozyjne środek ten wykazuje w środowisku cieczy nadpakerowej nr 2 dla stali J-55 oraz w środowisku cieczy nadpakerowej nr 3 dla obydwu stali, ze wskazaniem na J-55. Inhibitor B6 osiąga najlepsze rezultaty dla stali L-80 w środowisku cieczy nadpakerowej nr 1 oraz dla obydwu badanych stali w środowisku cieczy nadpakerowej nr 3. Nie wykazuje natomiast wystarczających właściwości ochronnych dla stali J-55 w środowisku cieczy nadpakerowej nr 1 oraz dla obydwu stali w cieczy nadpakerowej nr 2.

Największą skuteczność inhibitora T8 odnotowano dla obydwu stali w cieczy nadpakerowej o składzie oznaczonym nr 2, natomiast najmniejszą dla stali L-80 w cieczy nadpakerowej nr 1. Inhibitor RT wypadł najgorzej spośród wszystkich testowanych środków, w wielu przypadkach działając jako promotor korozji; nie zapobiega on również korozji podpowłokowej. Jedynie w przypadku stali L-80,



Rys. 1. Szybkość korozji stali gatunku J-55 w cieczach nadpakerowych bez i z użyciem inhibitorów korozji w temperaturze 80°C



Rys. 2. Szybkość korozji stali gatunku L-80 w cieczach nadpakerowych bez i z użyciem inhibitorów korozji w temperaturze 80°C

w cieczy nadpakerowej o składzie oznaczonym nr 1, działanie ochronne ww. środka prezentuje zadowalający poziom.



Fot. 1. Próbkki wykonane ze stali J-55 poddane testowi w środowisku cieczy nadpakerowej nr 1 z użyciem inhibitora korozji T8 w temperaturze 80°C



Fot. 2. Próbkki wykonane ze stali L-80 poddane testowi w środowisku cieczy nadpakerowej nr 3 z użyciem inhibitora korozji B6 w temperaturze 80°C

Podsumowanie

1. Szybkość korozji stali J-55 i L-80 w środowisku cieczy nadpakerowej o składzie oznaczonym nr 1 bez użycia inhibitora jest zbliżona i wynosi ok. 0,1 mm/rok.
2. Szybkość korozji stali J-55 i L-80 w środowisku cieczy nadpakerowej oznaczonej nr 2 bez użycia inhibitora jest podobna i wynosi ok. 0,05 mm/rok.

3. Szybkość korozji stali J-55 i L-80, w środowisku cieczy nadpakerowej o składzie oznaczonym nr 3 bez użycia inhibitora, jest rzędu odpowiednio 0,004÷0,006 mm/rok.
4. Ciecz nadpakerowa nr 1 jest najbardziej korozyjna z badanych płynów.
5. Szybkość korozji w środowisku najmniej korozyjnego płynu nadpakerowego nr 3 jest ok. 20-krotnie mniejsza niż w przypadku cieczy nr 1.
6. Na kuponach wykonanych ze stali J-55 i L-80, testowanych w środowisku płynu nadpakerowego nr 1 i nr 2 bez użycia inhibitora, zaobserwowano powstawanie twardych, trudnych do usunięcia osadów tlenków żelaza, pod którymi obecna była korozja podpowłokowa.
7. Pojawienie się korozji podpowłokowej w znaczący sposób zwiększa ryzyko wystąpienia poważnych uszkodzeń rur.
8. W środowisku cieczy nadpakerowych nr 1 i nr 2 w większości przypadków przy zastosowaniu inhibitorów korozji również pojawiają się wyżej wymienione osady oraz korozja podpowłokowa.
9. W środowisku płynu nadpakerowego o składzie oznaczonym nr 1 najbardziej skutecznym inhibitorem – zarówno w obniżaniu korozji ogólnej, jak i zapobieganiu korozji podpowłokowej – dla stali J-55 jest PA, z wynikiem 4-krotnego zmniejszenia szybkości korozji.
10. W środowisku płynu nadpakerowego o składzie oznaczonym nr 1 najbardziej skutecznym inhibitorem dla stali L-80 jest inhibitor B6.
11. Generalnie w przypadku stali L-80, w środowisku płynu nadpakerowego nr 1, wszystkie badane środki wykazują jedynie niewielką skuteczność, dlatego wskazane byłoby wytypowanie jeszcze innego środka antykorozyjnego.
12. W środowisku płynu nadpakerowego o składzie oznaczonym nr 2 najbardziej skutecznym inhibitorem dla obydwu gatunków stali, J-55 i L-80, okazał się T8, obniżając odpowiednio 5- i 7-krotnie szybkość korozji.
13. W środowisku płynu nadpakerowego o składzie oznaczonym nr 3 najbardziej skutecznym inhibitorem dla obydwu gatunków stali, J-55 i L-80, okazał się B6, obniżając odpowiednio 5- i 160-krotnie szybkość korozji.
14. Wytypowane jako najlepsze środki PA, B6 i T8 wykazują największe spośród wszystkich badanych obniżenie szybkości korozji ogólnej, a przy ich zastosowaniu nie odnotowano na kuponach korozji podpowłokowej.
15. W niektórych przypadkach testowane środki okazały się promotorami korozji, szczególnie często dotyczy to inhibitora RT, który okazał się najmniej skutecznym środkiem spośród wszystkich poddanych badaniom.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2013, nr 7, s. 525–531

Artykuł powstał na podstawie pracy: *Dobór i zastosowanie inhibitorów korozji chroniących rury w płynach nadpakerowych* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-75/KS; nr zlecenia: 75/KS/12.

Literatura

- [1] Allen T. O., Roberts A. P.: *Production Operations. Well Completions, Workover and Stimulation*. Oil & Gas Consultants International, Inc., USA 1993.
- [2] ASTM G1-03 *Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens*.
- [3] ASTM G111-97(2006) *Standard Guide for corrosion Tests in High Temperature or High Pressure Environment, or Both*.
- [4] ASTM G31-72(2004) *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*.
- [5] Caenn R., Darley H. C. H., Gray G. R.: *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. GPP Elsevier, USA 2011.
- [6] NACE Standard TM0169-2000 Item No. 21200 *Laboratory Corrosion Testing of Metals*.
- [7] PN-76/H04602 *Korozja metali. Badanie laboratoryjne w cieczach i roztworach w temperaturze podwyższonej*.
- [8] PN-H-04610:1978 *Korozja metali. Metody oceny badań korozyjnych*.
- [9] *Podręcznik inżynierii płuczek wiertniczych*. M-I Drilling Fluids L.L.C., Kraków 1996.
- [10] Stachowicz A.: *Dobór i zastosowanie inhibitorów korozji chroniących rury w płynach nadpakerowych*. Praca INiG na zlecenie MNiSW, Krosno 2012.
- [11] Szostak L., Chrząszcz W., Wiśniowski R.: *Wyposażenie odwiertów wydobywczych ropy naftowej i gazu ziemnego*. Kraków, Wydawnictwo AGH, 1998.
- [12] Uliasz M.: *Wpływ polimerów z I-rzędowymi grupami aminowymi na właściwości inhibitacyjne płuczki wiertniczej*. Nafta-Gaz 2011, nr 1, s. 19–29.
- [13] Wojnar K.: *Wiertnictwo: Technika i technologia*. Kraków, Wydawnictwo AGH, 1997.
- [14] Zima G.: *Wpływ solanek na hydratację polimerów*. Nafta-Gaz 2009, nr 9, s. 692–698.



Mgr inż. Agnieszka STACHOWICZ
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Symulacji Wydobycia Węglowodorów.
Instytut Nafty i Gazu
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: stachowicz@inig.pl