

**Danuta Bielewicz\*, Sławomir Wysocki\*\*, Marta Wysocka\*\***

## **BADANIA KOROZYJNOŚCI CIECZY NADPAKEROWYCH NA BAZIE CHLORKU SODU W WARUNKACH DOPIŁYWU SIARKOWODORU**

### **1. WSTĘP**

Każdy odwiert w przestrzeni międzyrurowej ponad pakerem wypełniony jest specjalną cieczą nazywaną płynem nadpakerowym. Zadaniem tej cieczy jest wytworzenie odpowiedniego ciśnienia hydrostatycznego oddziałującego na rury wydobywcze i okładzinowe w kolumnie eksploatacyjnej. Ponadto, dzięki określonym dodatkom, płyny nadpakerowe powinny posiadać zdolność pochłaniania gazów kwasowych ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ) w przypadku rozszczelnienia się rur wydobywczych i przepłynięcia płynów złożowych do przestrzeni międzyrurowej.

W chwili obecnej w odwiertach Kopalni Dębno są stosowane dwa rodzaje płynów nadpakerowych. Pierwszy z nich o gęstości  $1,18 \text{ g/cm}^3$  jest wodnym roztworem  $NaCl$  i  $NaOH$ . Drugi rodzaj płynu nadpakerowego posiada gęstość  $1,47 \text{ g/cm}^3$  i jest wodnym roztworem węglanu potasu.

Celem badań przedstawionych w niniejszej pracy było doświadczalne określenie korozyjności płynów nadpakerowych na bazie chlorku sodu po nasyceniu siarkowodorem, a także zbadanie wpływu różnych inhibitorów korozji.

Przyjęte warunki pomiarów odzwierciedlają sytuację, jakie występują w odwiertach po przedostaniu się siarkowodoru do płynów nadpakerowych [1, 2].

### **2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA**

#### **2.1. Stanowisko do badania wpływu $H_2S$ na korozyjność cieczy nadpakerowych**

Założenia projektowe zakładały przeprowadzenie badań wpływu siarkowodoru na szybkość korozji stali L80 w cieczach nadpakerowych w dwóch temperaturach ( $60^\circ$ ,  $80^\circ C$ ) przy nasyceniu cieczy siarkowodorem do wartości ok.  $9 \text{ g/l}$ .

---

\* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

\*\* Doktorant Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

Badania wykonano na stanowisku laboratoryjnym, które przedstawiono na rysunku 1.



**Rys. 1.** Stanowisko do badania wpływu siarkowodoru na korozyjność cieczy nadpakerowych

Głównym elementem tak skonstruowanego stanowiska są komory:

- przejściowa,
- korozyjna.

Komory różniły się między sobą tak budową, jak i wyposażeniem.

Główny zestaw pomiarowy składał się z następujących elementów:

- komory przejściowej i komory korozyjnej,
- butli z H<sub>2</sub>S o pojemności 10 l i stężeniu gazu 95% objętościowych,
- przetworników ciśnienia i czujników temperatury,
- data loggera.

## 2.2. Receptury cieczy nadpakerowych do badań

Receptury cieczy nadpakerowych wytypowanych do badań zamieszczono w tabeli 1.

**Tabela 1**  
Receptury cieczy nadpakerowych

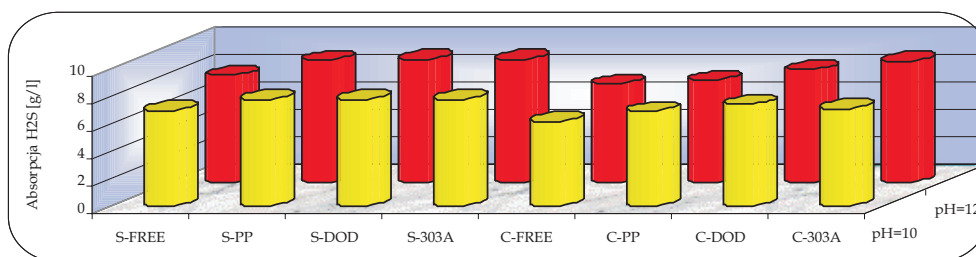
Oznaczenie	S-FREE-10	S-PP-10	S-DOD-10	S-303A-10
Skład cieczy	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml
	chlerek sodu 320 g	chlerek sodu 320 g	chlerek sodu 320 g	chlerek sodu 320 g
		ANTYKOR PP 3 g	DODIGEN 5594 3g	CONQOR 303A 3 g
pH początkowe	10,5	10,5	10,5	10,5
Oznaczenie	S-FREE-12	S-PP-12	S-DOD-12	S-303A-12
Skład cieczy	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml
	chlerek sodu 320 g	chlerek sodu 320 g	chlerek sodu 320 g	chlerek sodu 320 g
	NaOH 5 g	NaOH 5 g	NaOH 5 g	NaOH 5 g
		ANTYKOR PP 3 g	DODIGEN 5594 3g	CONQOR 303A 3 g
pH początkowe	11,7	11,7	11,7	11,7

Tabela 1 cd.

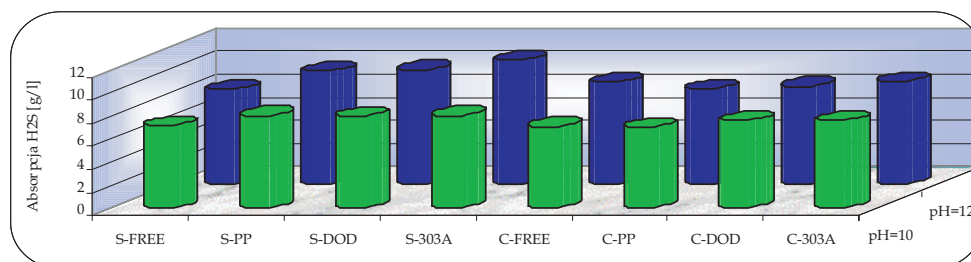
Oznaczenie	C-FREE-10	C-PP-10	C-DOD-10	C-303A-10
Skład cieczy	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml
	Polofix LV 25 g	Polofix LV 25 g	Polofix LV 25 g	Polofix LV 25 g
	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g
		ANTYKOR PP 3 g	DODIGEN 5594 3g	CONQOR 303A 3 g
pH początkowe	10,5	10,5	10,5	10,5
Oznaczenie	C-FREE-12	C-PP-12	C-DOD-12	C-303A-12
Skład cieczy	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml	woda 1000 ml
	Polofix LV 30 g	Polofix LV 30 g	Polofix LV 30 g	Polofix LV 30 g
	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g	chlorek sodu 320 g
	NaOH 5 g	NaOH 5 g	NaOH 5 g	NaOH 5 g
		ANTYKOR PP 3 g	DODIGEN 5594 3 g	CONQOR 303A 3 g
pH początkowe	11,7	11,7	11,7	11,7

### 2.3. Absorpcja siarkowodoru w cieczach nadpakerowych na bazie chlorku sodu

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono ilości siarkowodoru zaabsorbowanego w poszczególnych typach cieczy nadpakerowych.



Rys. 2. Absorpcja siarkowodoru w cieczach nadpakerowych na bazie chlorku sodu w temperaturze 60°C



Rys. 3. Absorpcja siarkowodoru w cieczach nadpakerowych na bazie chlorku sodu w temperaturze 80°C

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że absorpcja siarkowodoru jest większa w cieczach o wyjściowym pH~12 niż w odpowiednich cieczach o niższym pH. Obserwuje się również wzrost absorpcji siarkowodoru ze wzrostem temperatury. Różnica ta jest większa dla cieczy nadpakerowych o początkowym pH~12.

Spośród przebadanych cieczy najwyższą absorpcją siarkowodoru charakteryzują się ciecze: S-303A-12, S-DOD-12 oraz S-PP-12.

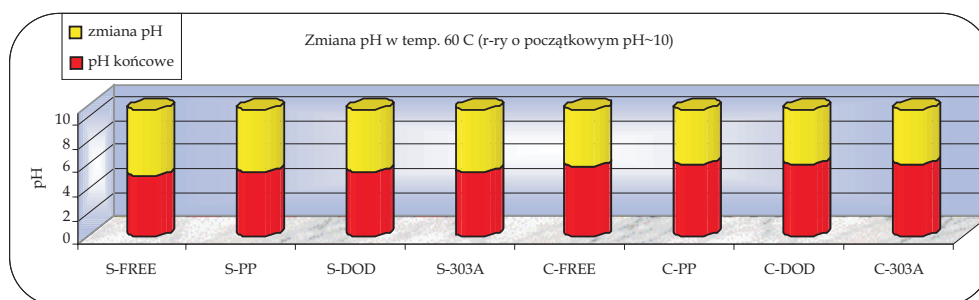
#### 2.4. Zmiana pH cieczy nadpakerowych na bazie chlorku sodu pod wpływem siarkowodoru

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono zmiany pH badanych cieczy nadpakerowych pod wpływem zaabsorbowanego siarkowodoru w zależności od temperatury.

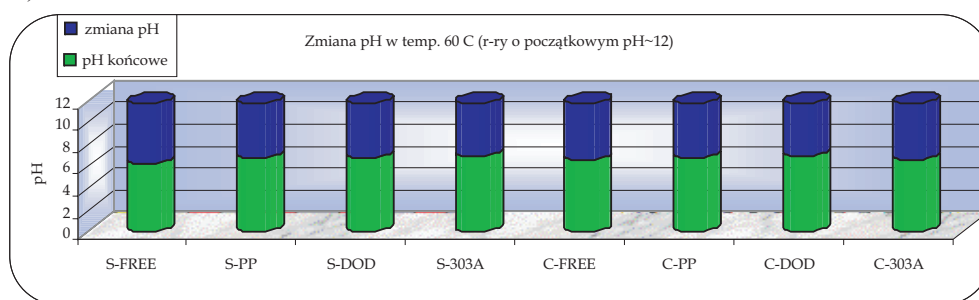
W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że ciecze bez dodatku inhibitora korozji wykazują, po zakończeniu badań, niższe pH niż analogiczne ciecze inhibitowane.

Najniższe wartości końcowe pH zanotowano dla cieczy będących roztworem NaCl o początkowym pH~10 (typ S-x-10), natomiast pH końcowe dla analogicznych cieczy z dodatkiem CMC LV (typ C-x-10) było o ok. 0,7 jednostki wyższe. Końcowe pH inhibitowanych cieczy nadpakerowych o początkowym pH~12 wyniosło ok. 6,7÷6,8 zarówno dla cieczy typu S jak i typu C. Dla cieczy bez dodatku inhibitora odnotowano wartości ok. 0,5 jednostki niższe.

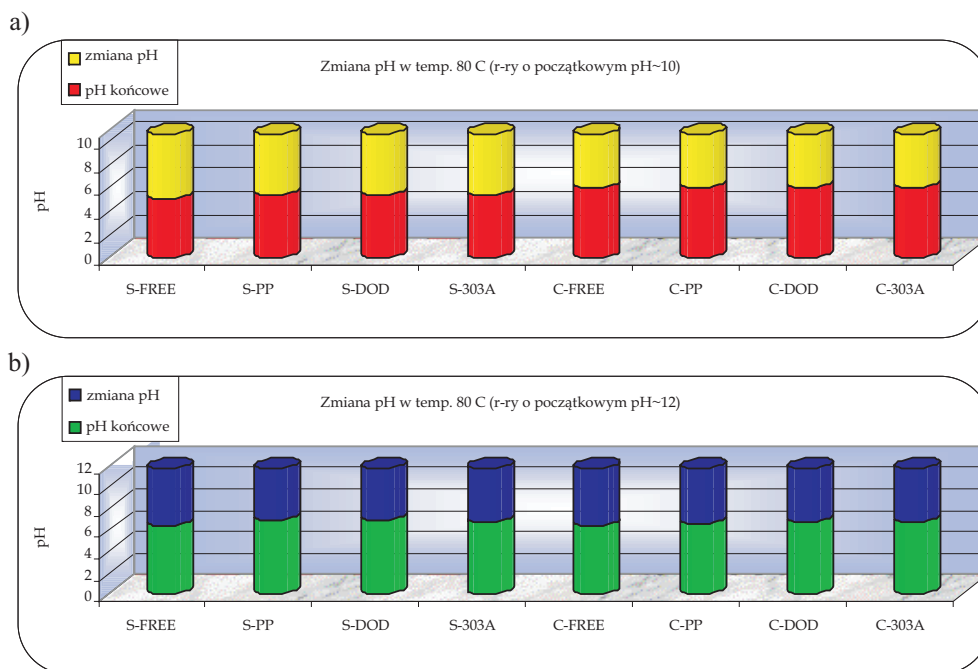
a)



b)



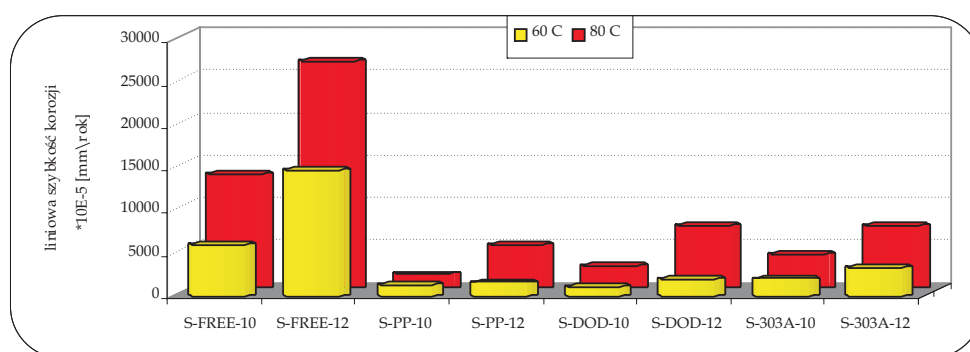
**Rys. 4.** Zmiany pH cieczy nadpakerowych na bazie chlorku sodu pod wpływem siarkowodoru w temperaturze 60°C; początkowy odczyn roztworu: a) pH ~ 10; b) pH ~ 12



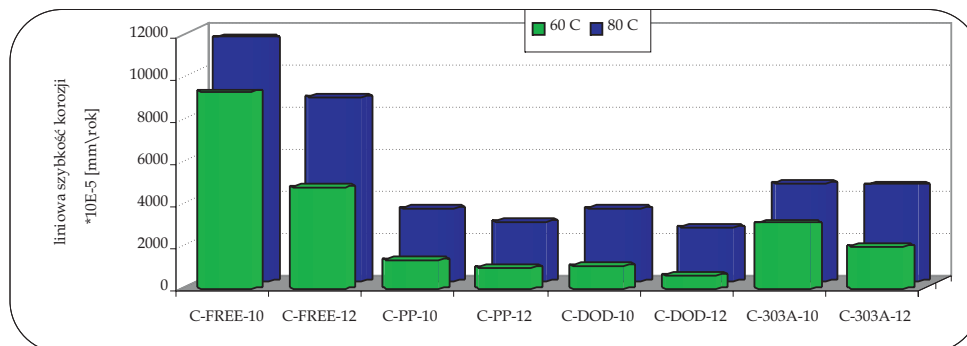
Rys. 5. Zmiany pH cieczy nadpakerowych na bazie chlorku sodu pod wpływem siarkowodoru w temperaturze 80°C; początkowy odczyn roztworu: a) pH ~ 10; b) pH ~ 12

## 2.5. Korozyjność inhibitowanych cieczy nadpakerowych na bazie chlorku sodu nasyconych siarkowodorem

Wyniki badań szybkości korozji cieczy nadpakerowych na bazie chlorku sodu przedstawiono na rysunkach 6 i 7.



Rys. 6. Szybkość korozji stali L80 w cieczach nadpakerowych na bazie chlorku sodu nasyconych siarkowodorem w temperaturze 60°C



**Rys. 7.** Szybkość korozji stali L80 w cieczach nadpakerowych na bazie chlorku sodu nasyconych siarkowodorem w temperaturze 80°C

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w przypadku roztworów chlorku sodu (typ S), ciecze o niższym pH (pH~10) wyjściowym charakteryzują się niższą korozyjnością niż ciecze o początkowym pH~12. Dla cieczy z dodatkiem CMC LV (typ C) mniej korozyjne były ciecze o początkowym pH~12.

Szybkość korozji stali we wszystkich badanych cieczach nadpakerowych wzrasta ze wzrostem temperatury. W temperaturze 60°C najniższą korozyjność wykazał roztwór C-DOD-12, natomiast w temperaturze 80°C najniższą korozyjność wykazał roztwór S-PP-10.

Zdecydowanie niekorzystną właściwością cieczy na bazie chlorku sodu jest powodowanie przez nie korozji typu wżerowego. Ten typ korozji zaobserwowano dla wszystkich typów badanych roztworów. W trakcie badań zaobserwowano dużą ilość produktów korozji oraz duże ilości pęcherzyków gazu powstających w miejscu wżeru. Świadczy to o intensywności procesów korozyjnych zachodzących w tym miejscu

### 3. WNIOSKI

- Nieinhibitowane ciecze nadpakerowe na bazie chlorku sodu poddane działaniu siarkowodoru charakteryzują się stosunkowo wysoką korozyjnością. Wprowadzenie do składu cieczy inhibitorów korozji spowodowało kilkukrotne obniżenie szybkości korozji stali w stosunku do cieczy bez inhibitorów.
- Najniższą korozyjnością w trakcie badań wykazały ciecze: C-DOD-12 (roztwór chlorku sodu i Polofixu LV z dodatkiem inhibitora korozji DODIGEN 5594 o początkowym pH~12) w temperaturze 60°C oraz S-PP-10 (roztwór chlorku sodu z dodatkiem inhibitora korozji ANTYKOR PP o początkowym pH~10) w temperaturze 80°C.
- Najwyższą absorpcją siarkowodoru charakteryzują się ciecze typu S-x-12 (roztwory chlorku sodu o początkowym pH~12).
- Niekorzystną właściwością cieczy na bazie chlorku sodu jest powodowanie przez nie korozji typu wżerowego.

## LITERATURA

- [1] Bielewicz D., Wysocki S., Wysocka M. i in.: *Ocena zjawiska korozji w płynach stosowanych i występujących przy eksploatacji węglowodorów w rejonie BMB*. Praca zrealizowana na zlecenie Zielonogórskiego ZGNiG, Kraków, 2005 (praca niepublikowana)
- [2] Bielewicz D., Wysocki S., Wysocka M. i in.: *Określenie warunków stosowania cieczy nadpakerowej o gęstości  $1,45 \div 1,50 \text{ g/cm}^3$  z użyciem soli: węglanu i mrówczanu potasu przy dopływie  $H_2S$* . Praca zrealizowana na zlecenie Zielonogórskiego ZGNiG, Kraków, 2004 (praca niepublikowana)