

Korozija - Ključni izazovi ispitivanja utjecaja utiskivanja CO₂ na projektu EOR Ivanić i Žutica

Corrosion - The Main Challenge Implementing CO₂ Injection in EOR Ivanić and Žutica Project

dr.sc. Jasmina Jelić Balta
INA d.d., Zagreb
jasmina.jelic-balta@ina.hr



Tihomir Borko, dipl. ing. kem. tehnol.
INA d.d., Zagreb
tihomir.borko@ina.hr

Ključne riječi: korozija, ugljikov dioksid, Stručec, Žutica, inhibitori korozije, šaržno tretiranje

Key words: Corrosion, Carbon Dioxide, Stručec, Žutica, Corrosion Inhibitor, Batch treatment

ispitivanja i simulacijskih studija, kao prvi kandidat za primjenu metode povećanja iscrpka nafte utiskivanjem ugljik dioksida (CO₂), određeno naftno polje Ivanić. U radu će biti prikazani rezultati opsežnih korozijskih ispitivanja i interpretacija podataka.

Sažetak

Vremenski tijek proizvodnje nafte na nekom naftnom polju sastoji se od primarne, sekundarne i tercijarne faze. U cilju zaustavljanja daljnjeg smanjenja proizvodnje nafte uslijed starosti naših naftnih polja, geoloških karakteristika i petrofizikalnih svojstava ležišne stijene, fizikalno-kemijskih svojstava nafte, režima iskorištavanja naftnih ležišta, tehnoloških karakteristika proizvodnje nafte i cijene nafte na tržištu, stekli su se uvjeti za primjenu tercijarnih metoda povećanja iscrpka nafte i u Hrvatskoj (EOR – „Enhanced Oil Recovery“). Ovisno o geološkim pokazateljima za pojedino ležište u svakoj fazi može se s obzirom na ukupnu količinu u ležištu proizvesti određeni postotak nafte. Utiskivanjem ugljik dioksida (CO₂) oslobađa se jedan dio nafte koja ostaje u ležištu nakon sekundarne faze. U INA d.d. je nakon provedenih laboratorijskih

Abstract

Oil and gas production time period at some oil field is divided into primary, secondary and tertiary phase production. In order to stop further reduction of oil and gas production due to age of our oil fields, geological characteristics and petro-physical properties of reservoir rock, physical and chemical properties of oil, reservoirs exploitation regime, technological characteristics of oil production and due to oil price on the market, the conditions for application of tertiary methods (EOR – Enhanced Oil Recovery) of oil production in Croatia have been achieved. Depending on the geological indicators, for each phase production it is possible to produce a certain percentage of oil, considering the total quantity in the reservoir. By injection of carbon dioxide gas (CO₂) into the reser-

voir after the secondary phase, one part of the oil that remains in the reservoir is released. In INA d.d., after the conducted laboratory tests and simulation studies, Ivanić's oil field was chosen as the first candidate for the application of the method of increasing the oil production by the injection of carbon dioxide (CO₂). The paper presents the results of extensive corrosion testing and interpretation of data.

1. Uvod

Pokusno istiskivanje nafte ugljik dioksidom, pilot projekt na polju Ivanić započelo je 2001., dok se s utiskivanjem ugljik dioksida (CO₂) u sklopu EOR projekta Ivanić započelo 2014. Jedan od većih problema koji su vezani za sve EOR projekte jest taj što pokazuju visok stupanj osjetljivosti na prirodan čimbenik koji se ne može promijeniti, a to je korozija. Utiskivanjem ugljik dioksida (CO₂) u ležište, u cilju povećanja iscrpka nafte, na proizvodnim bušotinama dolazi do porasta sadržaja ugljičnog dioksida u kaptažnom plinu, a time i u slojnoj vodi. Kako je ugljik dioksid (CO₂) kad se otopi u vodi izuzetno korozivan, potrebno je provesti odgovarajuću inhibiciju njegovog djelovanja smanjenjem brzine korozije. Suhi ugljik dioksid (CO₂) bez prisutnosti vode nije korozivan, ali postaje vrlo korozivan kada je otopljen u vodi. U naftnom rudarstvu korozija uzrokovana ugljik dioksidom otopljenim u vodi naziva se „slatka korozija“ (sweet corrosion). Otopljeni CO₂ u vodi uzrokuje nastajanje karbonatne kiseline koja povećava kiselost vode, a pH-vrijednost vode ponajviše ovisi o temperaturi i parcijalnom tlaku CO₂. Korozija se kao problem javlja ponajprije u bušotinama u kojima postoji određeni udio vode u proizvodnom fluidu. Proces korozije nastupa u prisutnosti vode, dok nafta i/ili plin sami po sebi nisu korozivni. Brzine korozije u neinhibiranim sustavima s visokim koncentracijama otopljenog CO₂ u slojnoj vodi iznose i do 10 mm/god.

Uz opću (uniformnu) koroziju, kod prisutnosti CO₂ u kritičnom području temperature, dolazi i do lokalne („pitting“) korozije koja je izražena malim gubitkom mase, često se teško zamjećuje, nepredvidiva je i manifestira se u obliku rupica, pukotina i na kraju lomova. Što je veći udio CO₂ u plinskoj fazi to se više povećava njegova koncentracija u vodenoj fazi, ovisno o tlaku, temperaturi i koncentraciji soli. Ugljični i niskolegirani čelici podložni su općoj ili ravnomjernoj koroziji u temperaturnom području od 20 do 70°C. Pri višim temperaturama od 70°C pojavljuje se

lokalna korozija, često nazvana „mesa corrosion“ dok pri temperaturama većim od 120°C nastali produkt korozije FeCO₃ može imati značajna zaštitna svojstva.

U sklopu projekata EOR Ivanić i Žutica provedena je Studija utjecaja utiskivanja CO₂ i povećanja brzine korozije kao posljedica utiskivanja CO₂. Utrošeno je puno vremena i provedena su mnogobrojna laboratorijska i terenska ispitivanja na osnovu kojih su dobiveni konkretni rezultati i donesena određena rješenja i preporuke. Studija utjecaja utiskivanja CO₂ i povećanja brzine korozije kao posljedica utiskivanja CO₂ odnosi se ponajprije na povećanje brzine korozije u proizvodnom fluidu. Svrha studije jest pronalaženje što učinkovitije i ekonomski najprihvatljivije zaštite proizvodnih bušotina i ostale opreme od korozije uzrokovane utiskivanjem CO₂. U studiji se najviše bavilo problemom zaštite bušotina od korozije pomoću inhibitora korozije. Također, doneseni su i zaključci vezani za izbor materijala, kao jednom od načina zaštite od korozije. Zbog nemogućnosti primijene kontinuiranog tretmana inhibitorima korozije u studiji je puno pozornosti posvećeno šaržnom tretmanu proizvodnih bušotina, provedeno je detaljno istraživanje šaržnih tretmana i doneseni su korisni i konkretni zaključci koji se primjenjuju na terenu. Potvrđeno je postojanje djelotvornih inhibitora korozije za šaržne i kontinuirani tretmane.

2. Šaržno inhibiranje korozije s uljno-topivim inhibitorima korozije

Kod izbora inhibitora korozije vrlo je važno znati i mogućnosti njegove primijene na terenu. Pod time se misli da li je u sustav koji se želi štititi, inhibitor korozije moguće dozirati kontinuirano ili je zbog nemogućnosti adekvatnog kontinuiranog doziranja inhibitor moguće primijeniti jedino šaržno. Taj oblik inhibiranja se u pravilu u praksi izbjegava, ako postoji mogućnost kontinuiranog doziranja. U pravilu, kada je riječ o CO₂ koroziji, za šaržne tretmane koriste se uljno-topivi inhibitori, dok se za kontinuirane tretmane koriste vodo-topivi inhibitori korozije.

Na određenim proizvodnim bušotinama zbog nemogućnosti izvedbe adekvatnog kontinuiranog tretmana s inhibitorom korozije potrebno je primijeniti šaržno inhibiranje s uljno-topivim inhibitorom korozije. To se prvenstveno odnosi na bušotine s dubinskim sisaljka, čiji je prstenasti prostor između proizvodnog i zaštitnog niza bušotina do određenog nivoa popunjen proizvodnim fluidom, a popunjeni dio prstenastog prostora nemoguće je tretirati kontinuirano.

nim doziranjem inhibitora korozije. U tom slučaju da bi se zaštitila vanjska stjenka proizvodnog (tubing) i unutrašnja stjenka zaštitnog (casing) niza proizvodnih bušotina potreban je nekontinuirani šaržni (*eng. batch*) tretman s uljno-topivim inhibitorom korozije, s naglaskom na prioritet integriteta zaštitnog niza bušotina.

U tu svrhu rađena su i laboratorijska ispitivanja učinkovitosti uljno-topivih inhibitora korozije. Laboratorijskim ispitivanjima pronađen je vrlo djelotvoran uljno-topivi inhibitor korozije koji se koristi na polju Ivanić i Žutica. Ime proizvođača i naziv inhibitora korozije neće biti spominjan u članku. Inhibitori korozije koji se koriste za šaržne tretmane u pravilu su uljno-topivi jer za razliku od vodo-topivih inhibitora korozije koji se češće koriste za kontinuirana doziranja, stvaraju deblje i postojanije filmove na površini metala, što im u slučaju nemogućnosti adekvatnog kontinuiranog doziranja daje prednost pred vodo-topivim inhibitorima korozije. Sva korozijska ispitivanja učinkovitosti inhibitora korozije rađena su na način da se pokušao simulirati šaržni tretman, koji bi se kasnije koristio na terenu. Princip svih ispitivanja jest uroniti ispitni metalni kupon u određenu koncentraciju uljno-topivog inhibitora te nakon toga uroniti taj isti metalni kupon u ispitni fluid i pratiti postojanost filma na površini metala preko vrijednosti brzina korozije, kroz određeno vremensko razdoblje. Sva ispitivanja rađena su u slojnoj vodi s polja Ivanić, dok su metalni kuponi na kojima su vršena ispitivanja izrađeni od originalnog materijala izrezanog iz proizvodnog i zaštitnog niza proizvodnih bušotina.

Provedena su sljedeća laboratorijska ispitivanja:

- Gravimetrijska ispitivanja postojanosti filma inhibitora korozije u staklenim reaktorima, u slojnoj vodi polja Ivanić pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C.
- Gravimetrijska ispitivanja postojanosti filma inhibitora korozije u autoklavu, u slojnoj vodi polja Ivanić pri tlaku od 100 bar (30 bar CO₂/100 bar N₂) i temperaturi od 80°C.
- Elektrokemijska ispitivanja postojanosti filma inhibitora korozije u elektrokemijskoj ćeliji, u slojnoj vodi polja Ivanić pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C.

Treba naglasiti da se šaržni oblik inhibiranja u pravilu u praksi izbjegava ako postoji mogućnost kontinuiranog doziranja. Kontinuirani tretmani su pouzdaniji u odnosu na šaržne tretmane koji sa sobom nose određene rizike. Najveći nedostatak šaržnih tretmana u odnosu na kontinuirane jest u tome je što inhibi-

tor korozije nije prisutan u fluidu koji uzrokuje koroziju i na taj način ne dolazi do površine metala, već se inhibitor nalazi samo na površini metala. Kod šaržnih tretmana ne postoji mogućnost nadograđivanja filma inhibitora korozije na površini metala sa inhibitorom korozije iz fluida, tako da u slučaju bilo kakvog oštećenja filma inhibitora sva korozija bude fokusirana na oštećena mjesta i postoji mogućnost pojave uznapredovale lokalne korozije. Da bi se izbjegao taj problem potrebno je što češće ponavljati šaržne tretmane. Također postojanost filma šaržnog inhibitora korozije na površini metala ima svoj vijek trajanja te se nakon određenog vremena šaržni tretman mora ponoviti kako bi se obnovio film inhibitora na površini metala. Treba napomenuti da se laboratorijski rezultati ispitivanja postojanosti filma inhibitora ne moraju slagati sa stvarnom postojanošću filma inhibitora u bušotinama, iz razloga što je u laboratoriju nemoguće simulirati identične uvjete koji vladaju u proizvodnim bušotinama, tu se ponajprije misli na strujanja i turbulencije, kavitacije plinova, strujanje plinova kroz tekuću fazu, prisutnost H₂S u vodi i plinu, prekorođirano stanje površine metala, itd.

Uz laboratorijska ispitivanja potrebno je provesti i određena terenska ispitivanja brzine korozije i postojanosti filma inhibitora korozije, kako bi se sa određenom sigurnošću moglo utvrditi da šaržni tretman djeluje, tako da učinci primjene šaržnog tretmana budu pozitivni usprkos nedostacima u odnosu na kontinuirani tretman. Također, jako je bitan i adekvatan način primjene šaržnog tretmana na terenu, ponajviše u pogledu da se osigura dovoljno vrijeme kontakta šarže inhibitora korozije i površine metala koji se misli štiti od korozije.

2.1 Gravimetrijska ispitivanja učinkovitosti i postojanosti filma inhibitora korozije u staklenim reaktorima pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C

Gravimetrijska ispitivanja učinkovitosti i postojanosti filma inhibitora korozije u staklenim reaktorima pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C dala su dobre rezultate za sustav u kojem su metalni kuponi 30 minuta bili uronjeni u 100% koncentraciji šarže inhibitora korozije. Učinkovitost inhibitora u najgorem slučaju iznosi visokih 97.13%. Vizualnim pregledom moglo se zaključiti da je postojanost filma inhibitora korozije bila dobra prvih 7 dana. Osmi dan kuponi već pokazuju znakove nepostojanosti filma na površini metala. Uranjanjem kupona u otopinu bakar sulfata područja površine metala na kojima više nema filma inhibitora pocrvene u kontaktu s bakar sulfatom. (Slika 8.)

2.2 Gravimetrijska ispitivanja učinkovitosti i postojanosti filma inhibitora korozije u autoklavu pri tlaku od 100 bar (30 bar CO₂ / 100 bar N₂) i temperaturi od 80°C

Gravimetrijska ispitivanja učinkovitosti i postojanosti filma inhibitora korozije u autoklavu pri tlaku od 100 bar (30 bar CO₂ / 100 bar N₂) i temperaturi od 80°C dala su nešto lošije, ali još uvijek dobre rezultate za sustav u kojem su metalni kuponi 60 minuta bili uronjeni u 40% koncentraciji šarže inhibitora korozije. Učinkovitost inhibitora u najgorem slučaju iznosi također visokih 87.37%. Kod ispitivanja u sustavu bez zaštite sa šaržom inhibitora korozije na metalnim kuponima vidi se prisutnost lokalnog oblika korozije (Slika 6.). Kod sustava u kojem je korišten inhibitor korozije, nakon četiri dana ispitivanja na površini metala nije uočen oblik lokalne korozije (Slika 7). Lokalna korozija nije prisutna ili još nije dovoljno uznapredovala da bi se uočila golim okom. Uranjanjem kupona u otopinu bakar sulfata na donjim dijelovima kupona pojavila su se crvena područja, što znači da film inhibitora korozije na tim područjima nakon osam dana ispitivanja više nije postojan, te da se počeo polagano odstranjivati s površine metala.

2.3 Elektrokemijska ispitivanja učinkovitosti i postojanosti filma inhibitora korozije u elektrokemijskoj ćeliji pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C

Elektrokemijska ispitivanja učinkovitosti i postojanosti filma inhibitora korozije u elektrokemijskoj ćeliji pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C dala su odlične rezultate za sve ispitane sustave (Tablica 3.) Učinkovitosti inhibitora su odlične, a prisutnost pitting korozije metodom cikličke polarizacije nije zabilježena. U slučaju elektrokemijskih ispitivanja postojanost filma se ne određuje vizualnim pregledom nakon uranjanja u otopinu bakar sulfata već impedancijskom metodom, mjerenjem kapaciteta samog filma inhibitora na površini metala. Prema mjerenim kapacitetima, film inhibitora korozije na površini metala pokazuje odličnu postojanost u svim slučajevima, bilo da se radi o 25%, 40% ili 100% koncentraciji šarže inhibitora korozije.

2.4 Vizualni pregled proizvodnog niza (tubing) bušotine Iva-X

Uz korozijska ispitivanja u laboratoriju i na terenu jedan od najvažnijih pokazatelja djelovanja korozije na bušotine jest učestalost remontnih radova pokrenutih zbog korozijskih oštećenja te izgled same opreme nakon remonta bušotine. Remontni radovi na proizvodnoj

bušotini Iva-X jesu pokazatelj stanja opreme na jednoj proizvodnoj bušotini koja nije bila šaržno ili kontinuirano tretirana djelotvornim inhibitorom korozije.

Iva-X je proizvodna bušotina na kojoj su odrađeni remontni radovi u razdoblju od 15. 3. 2016. do 18. 3. 2016., nakon što je prošlo kratkih pet i pol mjesec od prošlih remontnih radova. Bušotina je proizvodila cca 4,6 m³ nafte, 91,4 m³ vode i 3000 m³ plina, udio CO₂ u plinu bio je 36,5%. U pet i pol mjeseci proizvodnje bez inhibiranja korozije proizvodni niz cijevi bušotine izrazito je oštećen djelovanjem CO₂ korozije. Izgled oštećenja prikazan je na slikama ispod (Slika 1.,2.,3.,4.), a prema slikama radi se o tipičnoj CO₂ koroziji. Vizualnim pregledom dijelova cijevi proizvodnog niza vidljiva je promjena debljine stjenke cijevi, intenzitet i tip napredovanja korozije. Na određenim dubinama bušotine korozija je izrazito visoka i ravnomjerna (Slika 1.).

S promjenom tlaka, a samim time i promjenom koncentracije otopljenog CO₂ u vodi, tip korozije se mijenja i korozija prelazi u neravnomjernu, ali i dalje intenzivnu (Slika 2.,3.), takozvanu „Mesa“ koroziju. »MESA« korozija je uobičajeni oblik korozije lokalnog tipa u CO₂ sredini na nisko legiranim čelicima pri blago povišenim temperaturama. Na površini čelika dolazi do stvaranja naslaga željezo-karbonata koji se usljed strujanja fluida ošteti i otklanja sa površine te se proces korozije nastavlja na golom čeliku. Kada se takav proces ponovi u više navrata nastaje »Mesa« oblik korozije, takozvana korozija u obliku visoravni. Daljnjim smanjenjem tlaka i koncentracije CO₂ u vodi, prema vrhu bušotine korozija prelazi u područje slabog djelovanja. Prema izgledu cijevi, pri vrhu bušotine stanje korozije je puno bolje zbog viših pH vrijednosti i stvaranja kamenca, kamenca se ne stvara puno, ali dovoljno da cijevi izgledaju puno bolje. Naime, kako fluid ide prema površini, on se otplinjava, pada tlak i pH vrijednost vode raste, samim time voda prelazi u područje blagog stvaranja kamenca. (Slika 4.).

2.5 Prikaz laboratorijskih rezultata ispitivanja djelotvornosti uljno-topivog inhibitora korozije

2.5.1 Gravimetrijska ispitivanja postojanosti filma inhibitora korozije u staklenim reaktorima

Ispitivanja su provedena u staklenim reaktorima (Slika 5.), u slojnoj vodi polja Ivanić, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C. Temperatura u reaktorima namještena je pomoću vodene kupelji. Zbog što bolje simulacije uvjeta na terenu ispitni fluid (slojna voda) je



Slika 1. i 2. Izgled proizvodnog niza s bušotine Iva X.



Slika 3. 4. Izgled proizvodnog niza s bušotine Iva-X.



Slika 5. Stakleni reaktori.

prvo zasićen sa CO_2 , a kasnije za vrijeme ispitivanja je kroz fluid cijelo vrijeme propuštao CO_2 , kako bi se spriječio ulazak kisika u staklene reaktore. pH vrijednost radnog fluida namještena je pomoću octene kiseline na pH vrijednost od 4,4, koju bi slojna voda Ivanić imala pri parcijalnom tlaku CO_2 od 70 bar. Do vrijednosti pH od 4,4 došlo se računski. Ispitivanje je rađeno na način da se prvo kuponi ispitnog materijala (dva komada / tubing ili casing) urone u određenu koncentraciju šarže uljno-topivog inhibitora korozije, na određeno vrijeme. Inhibitor korozije ispitivao se pri koncentraciji šarže od 25%, 40% 100%.. Vremena urona metalnih kupona u određenoj koncentraciji šarže inhibitora korozije iznose 30 ili 60 minuta, ovisno o koncentraciji inhibitora, što se smatra dovoljno za stvaranje postojanog filma na površini metala. Razrjeđenja inhibitora korozije na koncentracije od 25% i 40% rade se sa dizelom. Nakon što su ispitni kuponi proveli određeno vrijeme u šarži inhibitora korozije, isprani su u destiliranoj vodi i postavljeni u ispitni fluid, u staklene reaktore. Ispitivanja su se paralelno radila u četiri staklena reaktora, a metalni kuponi su se nakon određenog broja dana vadili iz reaktora kako bi se kroz vrijeme izlaganja u ispitnom fluidu pratila brzina korozije i postojanost filma inhibitora na metalnim kuponima.

Uvjeti ispitivanja:

- Koncentracije šarže inhibitora korozije: 25%, 40% i 100%;
- Vrijeme izlaganja metalnih kupona u šarži inhibitora korozije: 60 min;
- Vrijeme izlaganja metalnih kupona ispitnom fluidu: Od 2 dana do 8 dana;

- Temperatura: 80°C ;
- Tlak: Atmosferski;
- Miješanje: 300 RPM uz konstantno lagano uvođenje CO_2 u ispitni fluid;
- Volumen ispitnog fluida: 1200 mL;
- Namještanje pH vrijednosti na 4,4: Octena kiselina, 4,30 mL;
- Metalni kuponi: Proizvodni niz (tubing, N80) i zaštitni niz (casing, J55);
- Inhibitor korozije: xxx.

U Tablici 1. prikazani su rezultati ispitivanja u slojnoj vodi polja Ivanić pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C , pri pH vrijednosti od 4,4, (pH vrijednost kod parcijalnog tlaka CO_2 od 70 bar).



Slika 6. Izgled kupona nakon 3 dana ispitivanja u sustavu slojne vode polja Ivanić, bez prethodnog izlaganja kupona šarži inhibitora korozije. (Slijepa proba, stakleni reaktori)

Tablica 1: Rezultati ispitivanja u slojnoj vodi polja Ivanić pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C, pri pH vrijednosti od 4,4.

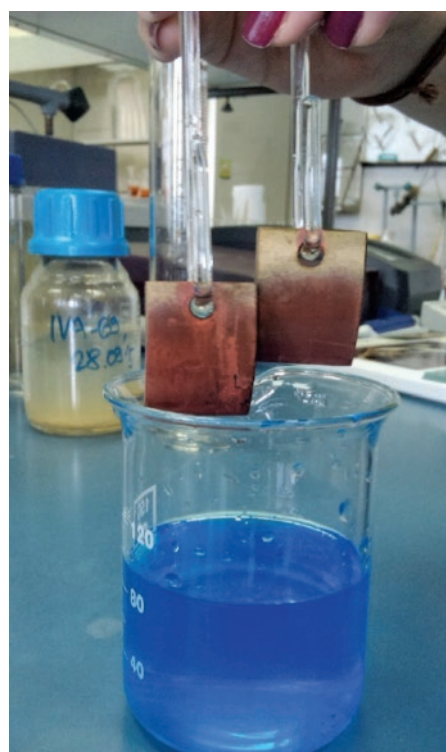
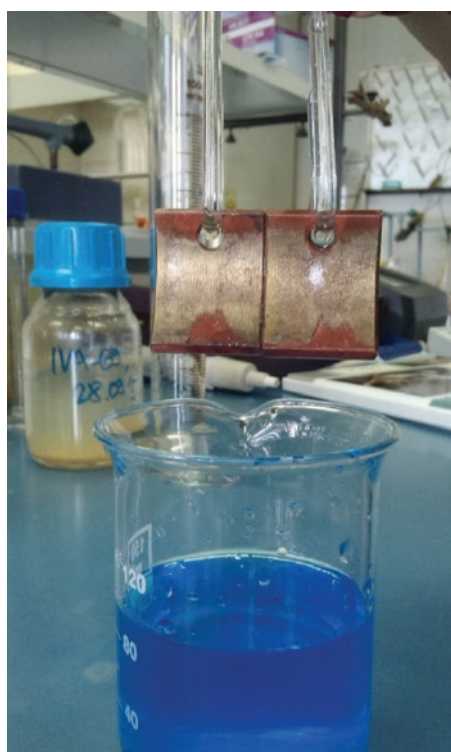
Vrijeme izlaganja metalnih kupona ispitnom fluidu	Koncentracija šarže inhibitora korozije	Vrijeme izlaganja metalnih kupona u šarži inhibitora korozije	Brzina korozije, mm/god	Učinkovitost inhibitora korozije, %
Stakleni reaktori: Ispitivanje 2. Metalni kuponi: casing, J55, pH vrijednost: 4,4				
3 dana, reaktor 5	slijepa proba, 0%	0 minuta	6,216	--- (Slika 6.)
4 dana, reaktor 4	100%	30 minuta (Slika 6.)	0,096	98,45 (Slika 7.)
7 dana, reaktor 3			0,100	98,39 (Slika 8.)
8 dana, reaktor 2			0,178	97,13 (Slika 9.)



Slika 7. Izgled kupona nakon 4 dana ispitivanja u sustavu slojne vode polja Ivanić, uz prethodno izlaganje kupona 100% šarži inhibitora korozije.

2.5.2 Gravimetrijska ispitivanja postojanosti filma inhibitora korozije u autoklavu

Ispitivanja su provedena u autoklavu (Slika 9.) u slojnoj vodi polja Ivanić pri tlaku od 100 bar i temperaturi od 80°C. Tlak u autoklavu dignut je prvo sa CO₂ na 30 bar te je nakon toga pomoću N₂ namješten ispitni tlak od 100 bar. Radi što bolje simulacije uvjeta na terenu ispitni fluid (slojna voda) je prije ispitivanja zasićen sa CO₂. pH vrijednost radnog fluida nije namješтана pomoću octene kiseline na neku određenu vrijednost iz razloga što je u autoklavu namješten parcijalni tlak CO₂ od 30 bar, što odgovara pH vrijednost od oko 5,0. Do vrijednosti pH od 5,0 došlo se računski. Ispitivanje je rađeno na način da se prvo



Slika 8. Izgled kupona koji su zbog utvrđivanja postojanosti filma inhibitora korozije, nakon 8 dana ispitivanja u slojnoj vodi bili uronjeni u otopinu bakar-sulfata (Stakleni reaktori: Ispitivanje 2.).

kuponi ispitnog materijala (dva komada / tubing ili casing) urone u određenu koncentraciju šarže uljnotopivog inhibitora korozije, na određeno vrijeme. Inhibitor korozije ispitivao se u koncentraciji šarže od 40%. Vrijeme urona metalnih kupona u koncentraciji šarže od 40% inhibitora korozije iznosilo je 60 minuta, što se smatra dovoljno za stvaranje postojanog filma na površini metala. Razrjeđenja inhibitora korozije na koncentraciju od 40% rađena su sa dizelom. Nakon što su ispitni kuponi proveli određeno vrijeme u šarži inhibitora korozije, isprani su u destiliranoj vodi i postavljeni u ispitni fluid, u autoklav. Metalni kuponi su se nakon tri dana vadili iz autoklava kako bi se kroz vrijeme izlaganja u ispitnom fluidu izračunala brzina korozije i zabilježila postojanost filma inhibitora na metalnim kuponima.

Uvjeti ispitivanja:

- Koncentracija šarže inhibitora korozije: 40%;
- Vrijeme izlaganja metalnih kupona u šarži inhibitora korozije: 60 min;
- Vrijeme izlaganja metalnih kupona ispitnom fluidu: 3 dana;
- Temperatura: 80°C;
- Tlak: 30 bar CO₂/100 bar N₂;
- Miješanje: 0 RPM;
- Volumen ispitnog fluida: 1700 mL;
- pH vrijednost: 5,0;
- Metalni kuponi: Proizvodni niz (tubing, N80);
- Inhibitor korozije: ×××

U Tablici 2. prikazani su rezultati ispitivanja u slojnoj vodi polja Ivanić pri tlaku od 100 bar (30CO₂/100N₂) i temperaturi od 80°C, pri pH vrijednosti od 5,0 (pH vrijednost kod parcijalnog tlaka CO₂ od 30 bar).



Slika 9. Autoklav proizvođača Sotelem



Slika 10. Izgled kupona nakon 3 dana ispitivanja u sustavu slojne vode polja Ivanić, bez prethodnog izlaganja kupona šarži inhibitora korozije (Autoklav, Ispitivanje 1.)

Tablica 2. Rezultati ispitivanja u slojnoj vodi polja Ivanić pri tlaku od 100 bar (30CO₂/100N₂) i temperaturi od 80°C, pri pH vrijednosti od 5,0.

Vrijeme izlaganja metalnih kupona ispitnom fluidu	Koncentracija šarže inhibitora korozije	Vrijeme izlaganja metalnih kupona u šarži inhibitora korozije	Brzina korozije, mm/god	Učinkovitost inhibitora korozije, %
Autoklav: Ispitivanje 1. Metalni kuponi: N80, Miješanje: 0 RPM				
3 dana, kupon 1.	slijepa proba, 0%	0 minuta	1,631	--- (Slika 12.)
3 dana, kupon 2.			1,172	
3 dana, kupon 1.	40%	60 minuta	0,127	92,21 (Slika 13.)
3 dana, kupon 2.			0,148	90,92 (Slika 13.)



Slika 11. Izgled kupona koji su zbog utvrđivanja postojanosti filma inhibitora, nakon 3 dana ispitivanja u slojnoj vodi bili uronjeni u otopinu bakar-sulfata (gore). Izgled kupona nakon 3 dana ispitivanja u sustavu slojne vode polja Ivanić, uz prethodno izlaganje kupona 40% šarži inhibitora korozije (dolje).

2.5.3 Elektrokemijska ispitivanja postojanosti filma inhibitora korozije u elektrokemijskoj ćeliji

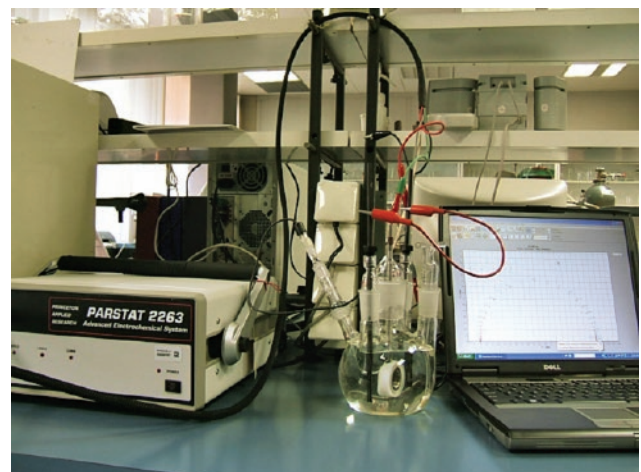
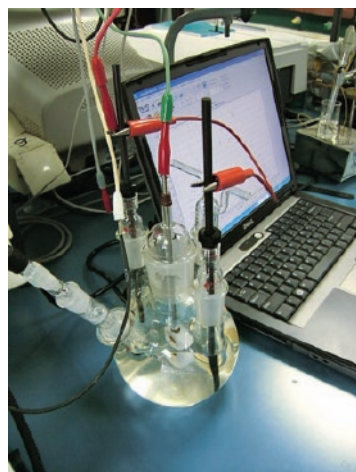
Ispitivanja su provedena u elektrokemijskoj ćeliji pomoću uređaja „Parstat 2263“ (Slika 12.), u slojnoj vodi polja Ivanić pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C. Temperatura u ćeliji je namještena pomoću vodene kupelji. Radi što bolje simulacije uvjeta na terenu ispitni fluid (slojna voda) je prvo zasićen sa CO₂, a kasnije za vrijeme ispitivanja je kroz fluid cijelo vrijeme propušan CO₂, kako bi se spriječio ulazak

kisika u ćeliju. pH vrijednost radnog fluida namještena je pomoću octene kiseline na pH vrijednost od 4,4, vrijednost koju bi slojna voda Ivanić imala pri parcijalnom tlaku CO₂ od 70 bar. Do vrijednosti pH od 4,4 došlo se računski. Ispitivanje je rađeno na način da je prvo radna elektroda s kuponom ispitnog materijala bila uronjena minimalno 24 h u slojnoj vodi, kako bi se razvili produkti korozije na površini metala. Na taj način pokušali su se simulirati uvjeti na terenu u kojima je površina metala prije tretmana inhibitorom korozije već prekrivena produktima korozije, što može i ne mora utjecati na učinkovitost šarže inhibitora korozije. Nakon početnih 24 h boravka u slojnoj vodi, radna elektroda s kuponom ispitnog materijala uronjena je u određenu koncentraciju šarže uljno-topivog inhibitora korozije, na određeno vrijeme. Inhibitor korozije ispitivao se u koncentracijama šarže od 25%, 40% i 100%. Vremena urona radne elektrode u određenoj koncentraciji šarže inhibitora korozije iznosila su 30 ili 60 minuta, ovisno o koncentraciji inhibitora, što se smatra dovoljno za stvaranje postojanog filma na površini metala. Razrjeđenja inhibitora korozije na koncentraciju 25% ili 40% rađena su sa dizelom. Nakon što je radna elektroda s ispitnim kuponom provela određeno vrijeme u šarži inhibitora korozije, elektroda je isprana u destiliranoj vodi i ponovno postavljena u slojnu vodu, u elektrokemijsku ćeliju. Od tog trenutka, na dnevnoj bazi pratila se brzina korozije i postojanost filma inhibitora korozije na površini metala radne elektrode.

Uvjeti ispitivanja:

- Koncentracije šarže inhibitora korozije: 25%, 40% i 100%;
- Vrijeme izlaganja metalnih kupona u šarži inhibitora korozije: 30 min i 60 min;

Slika 12. Elektrokemijska ćelija (lijevo); Elektrokemijski uređaj Parstat 2263 (desno)



Tablica 3: Rezultati ispitivanja u slojnoj vodi polja Ivanić pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C, pri pH vrijednosti od 4,4.

Vrijeme izlaganja metalnih kupona ispitnom fluidu	Koncentracije šarže inhibitora korozije	Vrijeme izlaganja metalnih kupona u šarži inhibitora korozije	Brzina korozije, mm/god	Učinkovitost inhibitora korozije, %
Elektrokemijska ćelija: Ispitivanje 2. Metalni kupon: casing J55, pH vrijednost: 4,4				
2. dan	slijepa proba, 0%	0 minuta	1,670	---
2. dan	100%	30 minuta	0,124	92,57
3. dan			0,090	94,61
4. dan			0,084	94,97
5. dan			0,084	94,97
6. dan			0,083	95,02
Elektrokemijska ćelija: Ispitivanje 3. Metalni kupon: casing J55, pH vrijednost: 4,4				
2. dan	slijepa proba, 0%	0 minuta	2,030	---
2. dan	25%	60 minuta	0,204	89,95
3. dan			0,072	96,45
4. dan			0,075	96,30
5. dan			0,099	95,12
6. dan			0,123	93,94
7. dan			0,156	92,31
8. dan			0,208	89,75
Elektrokemijska ćelija: Ispitivanje 4., Metalni kupon: casing J55, pH vrijednost: 4,4				
2. dan	slijepa proba, 0%	0 minuta	1,48	---
2. dan	40%	60 minuta	0,218	85,27
3. dan			0,050	96,62
4. dan			0,052	96,48
5. dan			0,069	95,33

- Vrijeme izlaganja metalnih kupona ispitnom fluidu: Do 8 dana;
- Temperatura: 80°C, Tlak: Atmosferski;
- Miješanje: 300 RPM uz konstantno lagano uvođenje CO₂ u ispitni fluid;
- Volumen ispitnog fluida: 900 mL;
- Namještanje pH vrijednosti na 4,4: Octena kiselina, 3,23 mL;
- Metalni kuponi: Zaštitni niz (casing, J55);
- Inhibitor korozije: ×××

U Tablici 3. prikazani su rezultati ispitivanja u slojnoj vodi polja Ivanić pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C, pri pH vrijednosti od 4,4, (pH vrijednost kod parcijalnog tlaka CO₂ od 70 bar).

3. Kontinuirano inhibiranje korozije na proizvodnim bušotinama

Do danas je u svijetu izdano tisuće materijala vezanih za zaštitu od CO₂ korozije u naftnoj industriji. Što se tiče primjene inhibitora korozije, zaključak je sljedeći: Kontinuirano doziranje inhibitora korozije je učinkovitije i pouzdanije u odnosu na šaržne tretmane inhibitorima korozije. Ako je negdje u procesu potrebna zaštita od korozije i ako tehničke mogućnosti to dozvoljavaju, za zaštitu od korozije trebao bi se koristiti kontinuirani tretman inhibitorom korozije. Glavna prednost kontinuiranih tretmana u odnosu na šaržne jest u tome što je inhibitor korozije konstantno prisutan u fluidu koji uzrokuje koroziju, na taj način dolazi do površine metala i omogućeno je nadograđi-

vanje filma inhibitora korozije na površini metala, u slučaju njegovog oštećenja.

U studiji je dosta pozornosti posvećeno šaržnom tretmanu proizvodnih bušotina, međutim najveću pozornost potrebno je posvetiti pronalazaženju najučinkovitijih inhibitora korozije za kontinuirani tretman u proizvodnim bušotinama. Zbog specifičnosti slučaja, nemogućnosti primijene kontinuiranog tretmana te zbog prve takve primjene zaštite od korozije na našim bušotinama, bilo je neophodno napraviti detaljno istraživanje šaržnih tretmana i sve to dokumentirati.

Dakle, ako je negdje u procesu potrebna zaštita od korozije, prvo je potrebno pokušati pronaći rješenja u kontinuiranom doziranju inhibitora korozije.

Izbor materijala također ima velik značaj u zaštiti od korozije. Iz prijašnjih laboratorijskih i terenskih iskustva vezanih za CO₂ koroziju može se reći da je najbolje rješenje za zaštitu proizvodnih bušotina, zaštita postojećih materijala pomoću inhibitora korozije ili zamjena postojećih materijala s visoko legiranim duplex čelicima s visokim postotkom kroma. Rješenja temeljena na zamjeni materijala s nedovoljno visokim postotkom kroma nisu do sad dovoljno ispitana i predstavljaju opasnost za napredovanje izrazitih lokalnih i „pitting“ korozija. Treba napomenuti da bi eventualnim izborom duplex čelika CO₂ korozija u uvjetima koji vladaju u našim proizvodnim bušotinama bila svedena na nulu. Pitanje je samo isplativosti takvog izbora zaštite od korozije.

S obzirom na sve navedeno, kontinuirano doziranje inhibitora korozije radi zaštite postojeće opreme proizvodnih bušotina nameće se kao najlogičnije rješenje. Dijelovi bušotina koje nije moguće obuhvatiti kontinuiranim doziranjem inhibitora biti će potrebno zaštititi boljim izborom materijala opreme.

Danas u svijetu ima jako puno proizvođača inhibitora korozije koji na tržištu nude svoje proizvode. Problemi s CO₂ korozijom nisu novost u naftnoj industriji i na tržištu postoji pregršt djelotvornih inhibitora CO₂ korozije. Na nama je da izaberemo najdjelotvorniji inhibitor korozije.

Do sada je napravljeno dosta korozijskih ispitivanja koja su nam potvrdila da su brzine korozije postojećeg materijala, u ne inhibiranim sustavima, u ležišnim uvjetima na proizvodnim bušotinama, izrazito visoke u odnosu na uvijete koji vladaju na vrhu proizvodnih bušotina. U uvjetima parcijalnog tlaka CO₂ od 60 bar, ukupnog tlaka od 100 bar i temperaturi od 80°C brzine korozije na proizvodnom nizu (tubing N80) kreću se od 5 do 10 mm/god., ovisno o tome da li je ispitivanje rađeno u sintetskoj ili terenskoj slojnoj vodi.

Napredovanje CO₂ korozije najbolje se vidi na primjeru proizvodne bušotine Iva-X (vidi poglavlje 3.1. Vizualni pregled proizvodnog niza (tubing) bušotine Iva-X). Uz korozijska ispitivanja u laboratoriju i na terenu jedan od najvažnijih pokazatelja djelovanja korozije na bušotine jest vizualni pregled bušotine nakon remontnih radova te vrijeme između remontnih radova ako je uzrok remontnih radova djelovanje korozije.

Prema brzinama korozija dobivenim u laboratoriju na proizvodnim bušotinama neophodna je zaštita od korozije kontinuiranim doziranjem inhibitora. Što je veći udio CO₂ u proizvodnom fluida, odnosno što je veći parcijalni tlak CO₂ u plinu brzine korozije su veće.

Određeni inhibitori korozije ispitani u laboratoriju pokazuju zadovoljavajuće učinkovitosti u uvjetima parcijalnog tlaka CO₂ od 60 bar, ukupnog tlaka od 100 bar i temperaturi od 80°C na proizvodnom nizu (tubing N80).

Uvjeti ispitivanja pri parcijalnom tlaku CO₂ od 60 bar, ukupnom tlaku od 100 bar i temperaturi od 80°C, uzeti su kao najgori mogući uvjeti kojima proizvodni niz cijevi bušotine može biti izložen tokom proizvodnje. Samim time, ako se neki inhibitor korozije u takvim uvjetima pokaže djelotvoran, za očekivati je da će i u blažim uvjetima biti djelotvoran.

Dakle laboratorijskim ispitivanjem potvrđeno je postojanje djelotvornih inhibitora korozije za kontinuirano doziranje. Pitanje je samo primjene inhibitora korozije na terenu. Da bi inhibitor bio djelotvoran na terenu kao i u laboratoriju svakako treba biti što adekvatnije primijenjen u praksi. Prilikom doziranja inhibitor korozije ne smije se miješati s drugim kemikalijama koje se doziraju u proizvodni sustav, da ne bi došlo do reakcije između doziranih kemikalija, a time do gubitka učinkovitosti inhibitora korozije. Inhibitori korozije ispitani u laboratoriju nisu ispitani u kombinaciji s drugim kemikalijama i ne zna se utjecaj drugih kemikalija na djelotvornost inhibitora korozije i zbog toga najbolje ih je odvojeno dozirati. U suprotnom biti će potrebno ponoviti sva ispitivanja. Inhibitor korozije može biti kompaktan s drugom kemikalijom, a da ona svejedno utječe na njegovu djelotvornost. Kompaktnost kemikalija, odnosno to što one međusobno ne reagiraju ili se golim okom ne vidi da su međusobno reagirale ne znači da kemikalije ne bi mogle izgubiti svoja primarna svojstva djelovanja zbog međusobnog kontakta.

Jednom kad se inhibitor počinje dozirati u sustav vrlo je važno da se on dozira kontinuirano bez prestanka. To je vrlo važno iz razloga što bilo kakvi

zastoji u doziranju inhibitora mogu napraviti više štete nego što je korist od samog doziranja inhibitora. Inhibitor mora stalno biti prisutan u sustavu koji se štiti od korozije. U slučaju diskontinuiranog doziranja doći će do napredovanja korozije lokalnog tipa, mjesta gdje film inhibitora korozije neće biti na vrijeme nadograđen inhibitorom iz proizvodnog fluida biti će izrazito izložena korozijskom djelovanju. U takvim slučajevima korozija će sav svoj potencijal fokusirati na ta eventualna nezaštićena žarišta i u tom slučaju brzine korozije na takvim mjestima biti će izrazito visoke, više od brzina korozija izmjerenih u ne inhibiranim sustavima. To isto vrijedi za sva područja na površini materijala koja bi mogla trajno ili na duže vrijeme ostati nezaštićena filmom inhibitora, primjerice zbog grebanja šipke pumpe o tubing, kavitacije proizvodnog plina po površini koja se štiti inhibitorom, ili možebitnih drugih razloga zbog kojih bi moglo doći do skidanja filma inhibitora korozije s površine metala.

Doziranje inhibitora treba shvatiti vrlo ozbiljno zbog ozbiljnih korozijskih oštećenja koja mogu nastati. Ako se inhibitor ne dozira kontinuirano te ako ga se ne dozira na točno propisan način u točno propisanoj koncentraciji.

Na kraju treba napomenuti da se izbor inhibitora za kontinuirani tretman bazira na laboratorijskim ispitivanjima kojima se najbolje moguće pokušalo simulirati uvjete s terena. Međutim simuliranje uvjeta na terenu nije moguće provesti na način da uvjeti ispitivanja u laboratoriju i na terenu budu 100% identični. Primje-

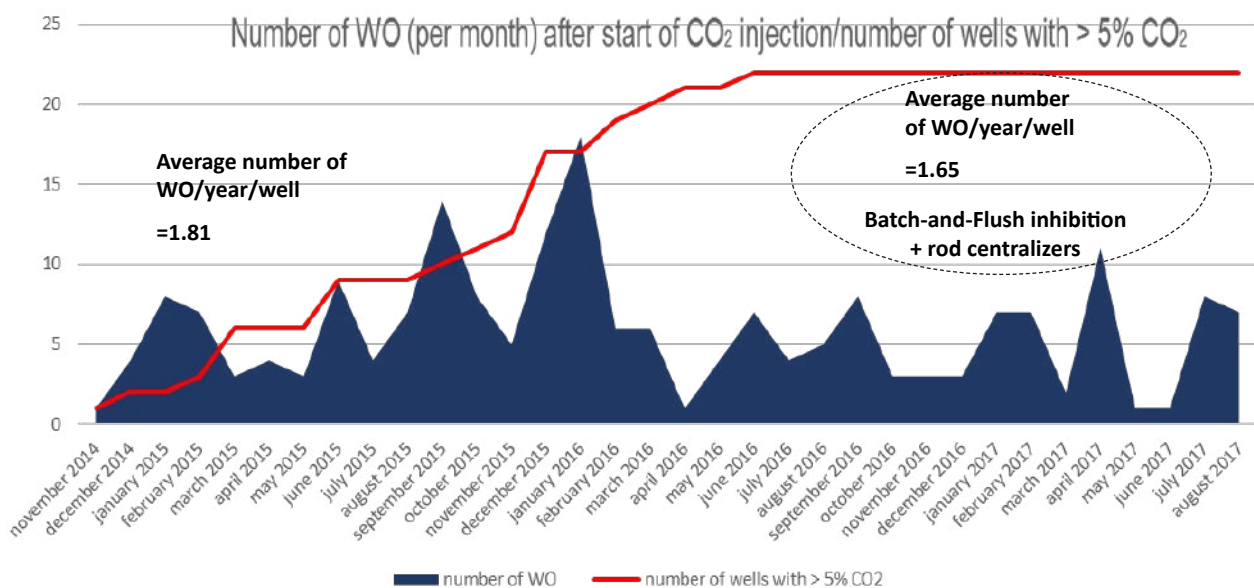
rice nije moguće ispitati utjecaj određene koncentracije otopljenog plina H_2S na CO_2 korozijsko djelovanje, jer je takve uvjete nemoguće postići u laboratoriju. Tu se također misli i na strujanja i turbulencije, kavitacije plinova, strujanje plinova kroz tekuću fazu, prisutnost drugih plinova u vodi i plinu, prekorodirano stanje površine metala, itd. Iz tog razloga postoji mogućnost da se djelotvornost inhibitora korozije dobivena u laboratoriju može razlikovati od djelotvornosti istog inhibitora korozije na terenu, međutim taj nedostatak ne može se eliminirati i treba ga uzeti u obzir.

4. Zaključak

Zaključimo s rezultatima primjene šaržnih tretmana kroz primjer smanjenja broja remontnih radova.

Utrošeno je puno vremena i provedena su mnogobrojna laboratorijska i terenska ispitivanja na osnovu kojih su dobiveni konkretni rezultati i donesena određena rješenja i preporuke koje su kasnije primijenjene na terenu. Nakon određenog vremena dobiveni su i konkretni rezultati primjene šaržnih tretmana na proizvodnim bušotinama polja Ivanić. Na grafičkom prikazu Slika 13. vidi se promjena trenda rasta broja remontnih radova kao posljedica primjene šaržnog inhibiranja proizvodnih bušotina uljno-topivim inhibitorom korozije.

Ispitivanja provedena u sklopu Studije utjecaja utiskivanja CO_2 i povećanja brzine korozije kao



Slika 13. Rezultati primjene šaržnih tretmana kroz primjer smanjenja broja remontnih radova

posljedica utiskivanja CO₂ pokazala su da je u slučaju nemogućnosti primjene kontinuiranog doziranja inhibitora korozije moguće adekvatnim šaržnim inhibitorima korozije do neke određene granice zaštititi ugljični čelik u sustavima s visokim postotkom vode zasićene s CO₂.

Međutim, kontinuirani tretmani inhibitorima korozije, bez obzira na rezultate, imaju prednost pred šaržnim tretmanima te je radi što bolje zaštite od korozije u budućnosti potrebno iznaći rješenje za primjenu adekvatnog kontinuiranog doziranja inhibitora korozije na proizvodnim bušotinama.

Literatura

1. Yong-jun Tan. (B.Eng., M.Eng.) 2004, „Electrochemical Studies on Carbon Dioxide Corrosion and its Inhibition
2. de Waard, D.E. Milliams 1975a, „Carbonic acid corrosion of steel“, Corrosion, vol.31
3. G.Schmitt, B.rothmann 1997, „Studies on the corrosion mechanism of unalloyed steel in oxygen-free carbon dioxide solutions“ CO₂ corrosion in oil and gas production, selected papers, abstracts and references, ed. NACE Task Group T-1-3, Texas 1984
4. V.S. Sastri 2001, „Corrosion inhibitors“ Principles and applications, vol. 1
5. Dunlop 1984, „Fundamental consideration in sweet gas well corrosion“, Advances in CO₂ Corrosion, Hausler, R.H. and Godard, H.P., NACE, Houston, Texas
6. F.Wang 2001, „Study of the inhibition mechanism of imidazoline amide on CO₂ corrosion of Armco iron“
7. T.E.Chamberlain 1985, „Practical application potentiodynamic polarisation curves in oil well corrosion“, Corrosion 85, paper 28, NACE
8. H.J.Choi, R.L.Cepulis 1987, „Inhibitor film persistence measurement in carbon dioxide environments“, SPR Production Engineering, November 1986
9. E.Eriksrud, T.Sontvend 1985, „Effect of flow on CO₂ corrosion rate sin real and syntetic formation waters“, Advances in CO₂ Corrosion, R.H.Hausler, H.P.Godard, NACE, Houston
10. C.A.Palacios, J.R.Shadley 1993, „CO₂ corrosion of N-80 steel at 70 °C in a two phase flow system“, Corrosion, vol.49
11. F.Mansfeld 1993, „Fundamental aspects of the polarization resistance technique—the early days“, Journal of Solid State Electrochemistry, Volume 13, Number 4 / April, 2009
12. European Federation of Corrosion, EFC Publication No. 13, „Prediction of CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry“, The Institute of Metals, London, 1994.
13. C. De Waard, U. Lotz, D.E. Milliams, „Predictive Model for CO₂ Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines“, NACE Corrosion 91, Paper 577.