

# KOROZIJSKA ZAŠČITA NA PODROČJU PRIDOBIVANJA ENERAGENTOV

Matjaž Finšgar

STROKOVNI ČLANEK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

## POVZETEK

Čeprav se poskuša najti alternativo fosilnim gorivom, se potrebe po tej vrsti energije še povečujejo. Nafta in plin pomenita sedaj 60 % svetovne potrebe po energiji. Tako tudi ni pričakovati, da bi se pridobivanje fosilnih goriv na konvencionalen način ustavilo v naslednjih desetletjih. Pri tem postopku včasih pride do nezaželenih izpustov raztopin kislin v okolje. Tako bo skrb za manjše onesnaževanja okolja pri tem postopku in varnost osebja, ki so vključeni v proces pridobivanja energentov, tudi v bližnji prihodnosti izrednega pomena.

**Ključne besede:** visokotemperaturna korozija, korozija, korozijski inhibitor, mešanice korozijskih inhibitorjev

## Corrosion control in the drilling industry

### ABSTRACT

The use of fossil fuels is still growing, even though alternatives to such energy sources are currently being sought. Oil and natural gas currently represent 60 % of all global human energy needs. Therefore, the conventional method of extracting fossil fuels will not disappear within the next few decades. Accidental discharges of the necessary acidizing fluids into the environment sometimes occur in this process. Thus, concerns regarding environmental pollution and the safety of personnel in the drilling industry will remain for the foreseeable future.

**Keywords:** high-temperature corrosion, corrosion, corrosion inhibitor, corrosion inhibitor formulation

## 1 UVOD

Za povečanje proizvodnje nafte in plina se izvede stimulacija kamnin (kjer je naravni izvir) in kasnejše čiščenje vrtin. Oboje se poimenuje kislinski postopek. Ta lahko povzroči zelo korozivno okolje za jekla, ki so konstrukcijski material za izdelavo vrtin. Kislinski postopek se izvede tako, da se kisline pod visokim tlakom vnesejo skozi vrtino v pore kamnin, kjer kemijsko reagirajo z njimi in jih raztopijo (pogosto kalcit, apnenec in dolomit). To poveča pretočne kanale ali ustvari nove kanale do vrtine. Kot je že omenjeno, se kisline uporablja tudi za čiščenje vrtin, torej za odstranjevanje oborin na ceveh ali odstranjevanje ostankov pri vrtanju, preden se vrtino uporabi za proizvodnjo. Kislinski postopek se pogosto ponovi in vedno pride do vnosa kisline skozi sistem jeklenih cevi.

V globokih vrtinah je lahko temperatura višja od 150 °C. Med kislinskim postopkom lahko pridejo kovinski materiali v stik s H<sub>2</sub>S in CO<sub>2</sub> pri povišani temperaturi. Vsi ti vplivi so zelo korozivno okolje za jekla, če le-ta niso primerno zaščitena. Tako je v kislinskem postopku potrebna visoka stopnja korozijske zaščite cevovodov. V industriji pridobivanja ener-

gentov se za korozijsko zaščito jeklenih cevovodov uporablja korozijske inhibitorje.

V vrtinah prihaja H<sub>2</sub>S iz sulfatov, ki jih reducirajo bakterije, in zaradi razpada organskih snovi. CO<sub>2</sub> prihaja iz zemeljskega plina, surove nafte in okoljske atmosfere. Prisotnost H<sub>2</sub>S in CO<sub>2</sub> v vrtini povzroča tako imenovano kislino in sladko korozijo. Nastanek kisle korozije se kaže v nastanku več oblik sulfidnega prenapetostnega pokanja in vodikove krhkosti, kar povzroči neuporabnost materiala pri obremenitvah, nižjih od običajne. Posledice sladke korozije so nastanek jamic, splošne (enakomerne) korozije in transgranularnega pokanja. Ne obstaja še noben teoretičen način za napovedovanje korozijskega pokanja [1].

V industriji pridobivanja energentov je korozija cevovodov in druge opreme velik strošek in potencialna nevarnost za prisotno osebje. Tako je ključna izbira inhibirana kislina. Korozijski inhibitor je kemijska snov (pogosto organska spojina), ki se doda določenemu korozivnemu mediju. Korozijski inhibitor se adsorbira na kovinsko površino in na določen način upočasni hitrost korozije kovinskega materiala. Same organske molekule, ki se uporabljajo kot korozijski inhibitorji v industriji pridobivanja energentov, po navadi niso dovolj učinkovite. Za doseganje višje učinkovitosti proti koroziji je treba zasnovati primerno mešanico, kjer se korozijskim inhibitorjem doda ojačevalce, surfaktante, topila in sotopila. Ta mešanica se potem imenuje mešanica korozijskih inhibitorjev (MKI).

## 2 ZAHTEVE NA PODROČJU KOROZIJSKE ZAŠČITE VRTIN

Večina razvitih korozijskih inhibitorjev ali njihovih mešanic ne izpolnjujejo zahtev komisije OSPARCOM (angl. *Oslo Paris Commision, Fourth North Sea Minister's Conference Esbjerg*, Norveška, 8.–9. junija, 1995) [1, 2], ker so lahko njihove sestavine nevarne, če pride do izpusta v okolje. Cilj OSPARCOM je zamenjati ali opustiti vse okoljsko nevarne kemikalije do leta 2020. To je velik problem za MKI, ki so bile razvite predvsem za HCl. Industrija se bo morala zahtevam OSPARCOM prilagoditi in sedanje MKI reformulirati ali zamenjati.

Cilj preiskav je predstaviti zanesljive korozijske podatke o okoljsko sprejemljivih MKI podjetjem, ki se ukvarjajo s pridobivanjem energentov. Ta podjetja bodo kasneje izvedla poskuse v sistemu večjega

**Tabela 1:** Indeks jamičasti

Opis	Indeks jamičasti
Brez jamic, površina je enaka kot pred preizkusom	0
Intergranularna korozija na robu vzorca, kar daje valovit videz. Nič jamic na večini površine.	1
Majhne, plitve jamice na meji, kjer je bil vzorec izrezan. Brez jamic na večini površine.	2
Razpršene in zelo plitve jamice, manj kot 25 jamic na obeh straneh, spredaj in zadaj	3
Več kot 25 jamic indeksa 3 na obeh straneh	4
Deset ali manj jamic, od 0,8 mm do 1,6 mm (od 1/32 do 1/16 inča) širokih, od 0,4 mm do 0,8 mm (od 1/64 do 1/32 inča) globokih	5
Od 11 do 25 jamic indeksa 5	6
Več kot 25 jamic indeksa 5	7
Jamice večje kot 1,6 mm (1/16 inča), vendar manj kot 3,2 mm (1/8 inča) v premer in globlje od 0,8 mm (1/32 inča), 100 ali manj jamic.	8
Večje jamice in tudi večjo število kot pri indeksu 8	9

Indeks jamičasti od 1 do 4 se po navadi ne ocenjuje kot nevaren [3].

obsega (v dejanski vrtini). Potrebno je poudariti, da so ta podjetja zelo zainteresirana za uporabo varnejših in okoljsko sprejemljivih alternativ, kot se sedaj uporabljajo, še posebej zato, da zadostijo zahtevam OSPARCOM. Največkrat sprašujejo po rešitvah pri 150 °C, korozijski hitrosti manjši od 0,243 kg/m<sup>2</sup>(med preizkusom) oz. 0,05 lb/ft<sup>2</sup> (med preskusom), in indeksu jamičasti, ki ne sme biti večji od 3 (**tabela 1**).

Splošno še velja, da mora MKI ustrezati številnim merilom pred njegovo uporabo. Kot kislinski inhibitor mora biti MKI stabilen (disperziven – nesepariran) v kislini vsaj 24–72 h, kar je čas skladiščenja kisline (MKI) na mestu pred njegovo uporabo. Nadalje, MKI mora biti tekoč v širokem temperaturnem območju za uporabo v hladnih in toplih področjih sveta. Ne sme imeti težav s separacijo in zgoščevanjem. Mora biti tekoč vsaj pri –20 °C in mora imeti rok uporabe vsaj 1 leto. Učinkovitost glede na ceno MKI je tudi zelo pomemben faktor pri odločitvi za njegovo uporabo.

### 3 KOROZIJSKI INHIBITORJI

Da bi preprečili ali upočasnili hitrost korozije, se v kisline doda korozijski inhibitor (po navadi organska spojina). Korozijski inhibitor je kemijska snov, ki je učinkovita pri zelo majhni koncentraciji. Vendar pa so korozijski inhibitorji učinkoviti samo za določen kovinski material v določenem okolju. Že majhna sprememba sestave materiala ali raztopine lahko pomembno vpliva na učinkovitost inhibicije. Ker mehanizmi delovanja korozijskih inhibitorjev po navadi niso znani, se kljub nekaterim predlaganim modelom za napovedovanje učinkovitosti korozijskih inhibitorjev empiričnim poizkusom še vedno ne moremo izogniti [2].

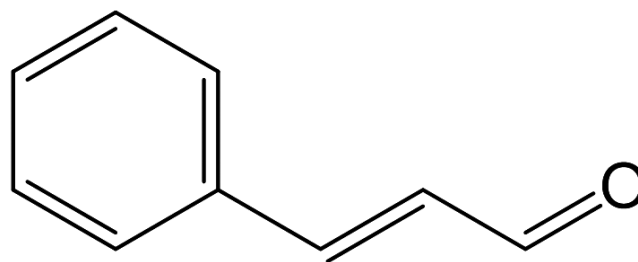
Številne organske spojine lahko delujejo kot korozijski inhibitorji med kislinskim postopkom, kot so acetilenski alkoholi, aromatski aldehidi, alkenilfenoni [4–8], amini [9], amidi, dušik vsebujoči heterocikli

(npr. na osnovi imidazolina [10–12]), nitrili, iminijeve soli, triazoli, piridin in njegovi derivati ali soli [13–15], derivati kinolina, derivati tiouree, tiosemikarbazidi, tiocianati, kvarterne soli [13–15] in kondenzacijski produkti karbonilov in aminov ([16–20] in reference, navedene v tej literaturi).

Za molekule, ki vsebujejo dušik in acetilenske alkohole, trdijo, da tvorijo plast na površini kovin in da lahko zato zmanjšajo hitrost raztapljanja kovine (anodna reakcija) ter izločanje vodika (katodna reakcija) [21]. Propargil alkohol je topen v kislinah, ampak topnost drugih acetilenskih alkoholov se zmanjšuje z večanjem dolžine stranske verige. Vendar je mogoče topnost acetilenskih alkoholov povečati z dodatkom kvarternih amonijevih surfaktantov [21]. Acetilenski alkoholi se pogosto uporabljajo, saj so zelo učinkoviti glede na svojo ceno. Propargil alkohol se pogosto uporablja kot standardni korozijski inhibitor v kislinskem postopku [17] in ima mnogokrat sinergistični učinek z drugimi snovmi. Kot korozijski inhibitor ali iniciator polimerizacije določenih korozijskih inhibitorjev se v korozijski zaščiti pogosto uporablja tudi cimetov aldehyd (**slika 1**).

### 4 MEŠANICE KOROZIJSKIH INHIBITORJEV

Smith in Dollarhide [3] sta leta 1978 predstavila celovito študijo o tem, kako je treba zasnovati MKI. Nadalje je Schmitt leta 1984 [18] objavil zelo po-



**Slika 1:** Struktura cimetovega aldehida

memben pregledni članek o uporabi korozijskih inhibitorjev v kislih medijih.

Spodaj je navedeno nekaj zgledov, kako so raziskovalci zasnovali MKI za raztopine kislin:

1) Beale in Kucera [22] sta preizkušala različne kombinacije acetilenskih alkoholov kot MKI za jeklo C1010 v HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sulfonski, fosforni in očetni kislini pri 93,3 °C. Te kombinacije so omogočile uporabo manjše količine inhibitorjev za doseg istega učinka. Poročata, da je prednost uporabe mešanic več kot dveh komponent in da je največji učinek, kadar se uporabi ista količina različnih snovi. Največji učinek je, kadar se uporabi snov z manjšo molsko maso (3–6 ogljikovih atomov) in snov z večjo molsko maso (7–11 ogljikovih atomov).

2) Gao s sodel. [23] je pokazal, da različne  $\alpha,\beta$ -nenasičene karbonilne spojine (cimetov aldehyd, benzalacetone in fenil stiril keton), zmešane s propargilnim alkoholom, delujejo kot zelo učinkoviti MKI za jeklo N80 v 20-odstotni raztopini HCl pri 90 °C. Ti avtorji trdijo, da je glavni razlog za visoko učinkovitost inhibicije pri povišanih temperaturah polimerizacija in adsorpcija teh spojin na površino jekla. Nadalje, Sastri [24] je poudaril, da komercialni MKI vedno vsebujejo acetilenske alkohole za uporabo pri visokih temperaturah. Visoko inhibicijsko učinkovitost propargil alkohola pripisujejo nastanku železovega kompleksa, ki katalizira nastanek zaščitne polimerne plasti, še posebej pri visokih temperaturah.

3) Ali s sodel. [25] je razkril mešanico za železo vsebujoče materiale v mineralnih kislinah, viskoelastično površinsko želirno sredstvo in sistem korozijskih inhibitorjev, ki vsebuje vsaj eno spojino: alkenil fenon ali  $\alpha,\beta$ -nenasičen aldehyd (cimetov aldehyd ali njegov derivat sta se izkazala za posebej učinkovita), nenasičen keton ali nenasičen aldehyd, ki je različen od alkenil fenona ali  $\alpha,\beta$ -nenasičenega aldehyda, disperzivno snov (kot so organski amini [13]), jod in alkoholno topilo. Ta MKI lahko vsebuje tudi mešanice ojačevalcev CuI in CuCl. Kot viskoelastično površinsko želirno sredstvo so predlagali surfaktant erucilamidopropil betain. Ta MKI je bil zasnovan, da se izogonejo uporabi mravljinčne kisline kot ojačevalca, ki lahko povzroči korozijo cevovodov.

4) Baddini [16] poroča o zasnovi MKI na podlagi cimetovega aldehyda, benzalacetona in finil stiril ketona s propargil alkoholom, ki je zelo učinkovit za zmanjšanje korozije jekel v 20-odstotni HCl pri 90 °C.

5) Hill in Romijn [26] sta predlagala naslednje snovi za zasnovo MKI:

- mešanico fenil vinil ketonov in acetilenskih alkoholov z dodatkom kalijevega jodida in mravljinčne kisline za jekla J55, N80 in L80 pri temperaturi do 149 °C;

- mešanico na osnovi kvarternih aminov in cimetovega aldehyda (to je potrdil tudi Growcock s sodel. [27]) z dodatkom kalijevega jodida in mravljinčne kisline ter etoksiliranega nonilfenola ali etoksiliranega linearnega alkohola, ki se uporabi kot surfaktant pri temperaturi do 121 °C;
- mešanica fenil vinil ketonov s kalijevim jodidom in mravljinčno kislino ter surfaktantom na osnovi etoksiliranega nonilfenola in toluena za jeklo 13Cr;
- kinolinijeve in piridinijeve soli z antimonijevim kloridom [8, 9];

Mannichovi kondenzacijski produkti ali kvarterne soli z acetilenskimi alkoholi, kot so propargil alkohol, 1-heksil-3-ol (priporoča ga tudi Schmitt [18] in Sastri [28]) in 4-etil-1-oktin-3-ol, čeprav sta prva dva zelo toksična za kožo. Mannichove baze se sintetizirajo s kondenzacijo aminov (večino primarni amini), aldehydov (večinoma formaldehyd) in ketonov [29].

6) Sastri [28] in Schmitt [3] predlagata uporabo naslednjih snovi: a) mešanice dušik vsebujočih snovi, acetilenskih snovi, in surfaktantov, b) kondenzacijskih produktov aminov in aldehydov, c) C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-primarnih aminov, cikloheksilamina, anilina, metilanilinov, alkilpiridinov, benzimidazola in smol aminov s formaldehydom, in č) acetilenskih inhibitorjev z ioni Fe.

Pomembna dela na predlaganem področju raziskav so objavili tudi Keeney in Johnson [30], Growcock, Frenier in Jesinski [5, 7, 8, 27, 31–34], Williams s sodel. [13–15, 35], Coffey s sodel. [36], Walker [9, 37, 38], Barmatov s sodel. [21], Fischer in Parker [39], Nasr-El-Din s sodel. [40] in Singh in Dey [41].

V laboratoriju je pri zasnovi MKI treba upoštevati temperaturo v globini vrtine, tlak, čas izpostavitve, metalurgijo jekla, vrsto in koncentracijo kisline ter surfaktanta. Tako se simulirajo razmere v vrtini med kislinskim postopkom. Razvoj MKI je zahtevna naloga. Po navadi se to izvede s preizkušanjem učinkovitosti inhibicije mnogih posameznih snovi. Če delujejo kot dokaj učinkoviti korozijski inhibitorji, se kasneje uporabijo (enega ali več) za razvoj kompleksne mešanice skupaj z drugimi kemikalijami. Cilj je izboljšati učinkovitost inhibicije MKI v primerjavi s posameznimi korozijskimi inhibitorji. V mnogih primerih se to preizkušanje izvede z metodo poskušanja in napake na podlagi predhodnega znanja.

## 5 CILJI RAZISKAV

Podatki o okoljsko sprejemljivih korozijskih inhibitorjih za HCl že obstajajo, vendar je bila analiza po večini izvedena pri sobni temperaturi [2]. Po drugi strani pa raziskovalci redko poročajo o procesu inhibicije korozije v kislinah pri povišani temperaturi, še posebej pa redko poročajo o razvoju učinkovitih

mešanic korozijskih inhibitorjev za preprečevanje korozije naftnih in plinskih cevovodov. Še redkeje (če sploh) je v literaturi mogoče pridobiti podatke o učinkovitih mešanicah korozijskih inhibitorjev pri povišani temperaturi, ki bodo morale biti uporabljene po letu 2020 zaradi zahtev OSPARCOM.

Odkritje zelenih MKI za različne materiale v kislinah bo pomenilo izboljšano varnost za okolje in ljudi, ki so pri tem procesu prisotni. Tehnologija, razvita v industriji pridobivanja energentov, je uporabna tudi za druga industrijska področja, kot so pretakanje kislin, jedkanje, industrijsko čiščenje in odstranjevanje oborin, in tudi druga področja, kjer je potrebna zaščita jeklenih materialov s korozijskimi inhibitorji. Treba je poudariti, da so ta področja po navadi osnova nadaljnjim industrijskim procesom in številna podjetja nas sprašujejo po teh tehnoloških rešitvah.

## 6 SKLEP

Korozijski inhibitorji so snovi, ki v korozijskem mediju ščitijo kovinske materiale pred korozivnim propadanjem. Po drugi strani pa po navadi pri povišani temperaturi posamezne snovi kot korozijski inhibitorji niso več učinkovite za korozijsko zaščito jekel, zato je treba zasnovati posebne mešanice korozijskih inhibitorjev. Te mešanice pogosto vsebujejo korozijske inhibitorje, surfaktante, topila in ojačevalce ter se uporabljajo v cevovodih vrtin za pridobivanje nafte in plina. Cilj sedanjih raziskav je razvoj mešanic, ki so okoljsko sprejemljive, saj so v industriji pridobivanja energentov nenamerni izpusti v okolje pogosti.

## 7 LITERATURA

- [1] Fourth North Sea Minister's Conference, Esbjerg, June 8–9, 1995
- [2] M. Finšgar, J. Jackson, *Corrosion Science*, 86 (2014), 17–41
- [3] C. F. Smith, F. E. Dollarhide, N. B. Byth, *Journal of Petroleum Technology*, 30 (1978), 737–746
- [4] F. B. Growcock, *Corrosion*, 45 (1989), 393–401
- [5] W. W. Frenier, F. Growcock, V. R. Lopp, B. Dixon, US patent 5.013.483, (1990)
- [6] W. W. Frenier, F. B. Growcock, V. R. Lopp, *Corrosion*, 44 (1988), 590–598
- [7] W. W. Frenier, US patent 5.096.618, (1992)
- [8] R. J. Jasinski, W. W. Frenier, US patent 5.120.471, (1992)
- [9] M. L. Walker, US patent 5.366.643, (1994)
- [10] G. Zhang, C. Chen, M. Lu, C. Chai, Y. Wu, *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2007), 331–340
- [11] P. C. Okafor, X. Liu, Y. G. Zheng, *Corrosion Science*, 51 (2009), 761–768
- [12] M. A. Quraishi, R. Sardar, *Corrosion*, 58 (2002), 103–107
- [13] D. A. Williams, P. K. Holifield, J. R. Looney, L. A. McDougall, US patent 5.002.673, (1991)
- [14] D. A. Williams, P. K. Holifield, J. R. Looney, L. A. McDougall, US patent 5.200.096, (1993)
- [15] D. A. Williams, P. K. Holifield, J. R. Looney, L. A. McDougall, US patent 5.209.859, (1993)
- [16] A. L. d. Q. Baddini, S. P. Cardoso, E. Hollauer, J. A. d. C. P. Gomes, *Electrochimica Acta*, 53 (2007), 434–446
- [17] M. A. Quraishi, D. Jamal, *Materials Chemistry and Physics*, 68 (2001), 283–287
- [18] G. Schmitt, *British Corrosion Journal*, 19 (1984), 165–176
- [19] M. A. Quraishi, D. Jamal, *Corrosion*, 56 (2000), 983–985
- [20] M. A. Quraishi, D. Jamal, *Corrosion*, 56 (2000), 156–160
- [21] E. Barmatov, J. Geddes, T. Hughes, M. Nagl, Research on Corrosion Inhibitors for Acid Stimulation, in: NACE, 2012, pp. C2012-0001573
- [22] A. F. Beale, C. H. Kucera, US patent 3.231.507, (1966)
- [23] J. Gao, Y. Weng, S. Salitanate, L. Feng, H. Yue, *Petroleum Science*, 6 (2009), 201–207
- [24] V. S. Sastri, Corrosion inhibitors: Principles and Applications, John Wiley&Sons, Chichester, 2001, p. 747
- [25] S. Ali, J. S. Reyes, M. M. Samuel, F. M. Auzerais, US patent 2010/0056405 A1, (2010)
- [26] D. G. Hill, H. Romijn, *Corrosion*, (2000), Paper No. 00342
- [27] F. B. Growcock, W. W. Frenier, P. A. Andreozzi, *Corrosion*, 45 (1989), 1007–1015
- [28] V. S. Sastri, Corrosion inhibitors: Principles and Applications, John Wiley&Sons, Chichester, 2001, p. 759
- [29] V. S. Sastri, Corrosion inhibitors: Principles and Applications, John Wiley&Sons, Chichester, 2001, p. 739
- [30] B. R. Keeney, J. W. Johnson, US patent 3.773.465, (1973)
- [31] W. W. Frenier, F. B. Growcock, US patent 4.734.259, (1988)
- [32] F. B. Growcock, W. W. Frenier, *Journal of the Electrochemical Society*, 135 (1988), 817–822
- [33] F. B. Growcock, V. R. Lopp, *Corrosion*, 44 (1988), 248–254
- [34] F. B. Growcock, *Corrosion*, 45 (1989), 1003–1007
- [35] D. A. Williams, P. K. Holifield, J. R. Looney, L. A. McDougall, US patent 5.089.153, (1992)
- [36] M. D. Coffey, M. Y. Kelly, W.C. Kennedy, US patent 4.493.775, (1985)
- [37] M. L. Walker, US patent 4.498.997, (1985)
- [38] M. L. Walker, US patent 4.552.672, (1985)
- [39] E. R. Fischer, J. E. Parker, *Corrosion*, 53 (1997), 62–64
- [40] H. A. Nasr-El-Din, A. M. Al-Othman, K. C. Taylor, A. H. Al-Ghamdi, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 43 (2004), 57–73
- [41] D. D. N. Singh, A. K. Dey, *Corrosion*, 49 (1993), 594–600