



WYDZIAŁ
CHEMICZNY



Imię i nazwisko autora rozprawy: Kinga Domańska

Dyscyplina naukowa: Inżynieria Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim:

SYSTEM MONITOROWANIA KOROZJI W INSTALACJACH WODNYCH PLATFORMY WYDOBYWCZEJ BALTIC BETA.

Tytuł rozprawy w języku angielskim:

CORROSION MONITORING SYSTEM IN THE WATER INJECTION SYSTEMS ON THE BALTIC BETA RIG.

Promotor

podpis

Orlikowski

Dr hab. inż. Juliusz Orlikowski, prof. PG

Gdańsk, rok 2023

OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Kinga Domańska

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam ~~zgode~~^{nie wyrażam zgody*} na bezpłatne korzystanie z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

System monitorowania korozji w instalacjach wodnych platformy wydobywczej Baltic Beta do celów naukowych lub dydaktycznych.¹

Gdańsk, dnia 21.02.2023...

Domańska

.....
podpis doktoranta

Świadomy(a) odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (Dz. U. z 2006 r., nr 90, poz. 631) i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. z 2012 r., poz. 572 z późn. zm.),² a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem dr hab. inż. Juliuszem Orlikowskim.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

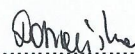
¹ Zarządzenie Rektora Politechniki Gdańskiej nr 34/2009 z 9 listopada 2009 r., załącznik nr 8 do instrukcji archiwalnej PG.

² Ustawa z dnia 27 lipca 2005 r. Prawo o szkolnictwie wyższym: Rozdział 7 Odpowiedzialność dyscyplinarna doktorantów, Art. 226.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami zgodnie z art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

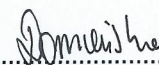
Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia 21.02.2023


.....
podpis doktoranta

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody*~~ na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej, Pomorskiej Bibliotece Cyfrowej oraz poddawania jej procesom weryfikacji i ochrony przed przywłaszczeniem jej autorstwa.

Gdańsk, dnia 21.02.2023


.....
podpis doktoranta

*) niepotrzebne skreślić



WYDZIAŁ
CHEMICZNY



OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: Kinga Domańska

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim:

„System monitorowania korozji w instalacjach wodnych platformy wydobywczej Baltic Beta”.

Tytuł rozprawy w języku angielskim:

„Corrosion monitoring system in the water injection systems on the Baltic Beta rig”.

Język rozprawy doktorskiej: polski

Promotor rozprawy doktorskiej: Dr hab. inż. Juliusz Orlikowski, prof. PG

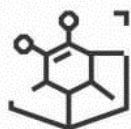
Data obrony:

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim:

monitoring korozji, wydobywanie ropy, LPR, korozja mikrobiologiczna

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim:

corrosion monitoring, oil production, LPR, microbiological corrosion,



WYDZIAŁ
CHEMICZNY



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

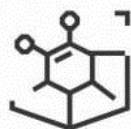
PODZIĘKOWANIA

Serdecznie dziękuję:

Profesorowi Kazimierzowi Darowickiemu, za umożliwienie mi uczestnictwa w projekcie „Doktoraty wdrożeniowe” co przyczyniło się do mojego rozwoju zawodowego, za jego życzliwą pomoc, wsparcie na kolejnych etapach studiów oraz ciekawe i rozwijające rozmowy.

Dr hab. inż. Juliuszowi Orlikowskiemu, prof. PG, za opiekę merytoryczną nad moim doktoratem, dzielenie się swoją olbrzymią wiedzą teoretyczną i praktyczną, za jego zaangażowanie, optymizm i niezłomną wiarę w moje możliwości.

Panu Sławomirowi Sochackiemu, mojemu opiekunowi pomocniczemu ze strony LOTOS Petrobaltic, za wszelką pomoc, przychylność oraz motywowanie mnie do rozwoju.



WYDZIAŁ
CHEMICZNY



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

STRESZCZENIE

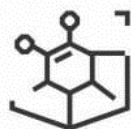
Realizacja doktoratu rozwiązała problemy korozyjne w jednym ze strategicznych obszarów procesu eksploatacji ropy. Polegała na uruchomieniu monitoringu korozji w instalacji zatłaczającej wodę morską do złoża ropy, na platformie wydobywczej firmy LOTOS Petrobaltic.

Wdrożono automatyczny system monitorowania korozji metodą polaryzacji liniowej, oszacowano korozyjność uzdatnionej wody, zidentyfikowano rodzaje korozji występujące w instalacji. Zainstalowano dwa czujniki korozyjne: na odcinku, gdzie realizowane jest chlorowanie i filtracja wody oraz po wieży odtleniającej, gdzie odtleniona woda jest obrobiona dodatkiem inhibitora korozji.

Wskazania automatycznego systemu monitorowania korozji zestawiano z parametrami pracy instalacji oraz wynikami dodatkowych analiz chemicznych i biologicznych uzdatnianej wody. Pozwoliło to zidentyfikować zagrożenia korozyjne oraz określić wpływ parametrów pracy instalacji na szybkość korozji.

Opracowano skuteczną metodę ochrony antykorozyjnej, wybrano najefektywniejszy inhibitor korozji, przeprowadzono jego testy laboratoryjne i polowe bezpośrednio w instalacji. Przyczyniło się to do polepszenia jakości wody zatłaczanej i zmniejszenia ryzyka kolmatacji złoża ropy B3, które mogłoby doprowadzić do zmniejszenia wielkości wydobycia ropy oraz do pogorszenia jej jakości.

Zdobyte doświadczenie będzie w przyszłości wykorzystywane również w innych instalacjach zatłaczających LOTOS Petrobaltic'u.



WYDZIAŁ
CHEMICZNY



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

ABSTRACT

The realization of the doctorate solved problems in one of the strategic areas in the process of oil exploitation. It consisted in starting corrosion monitoring in the sea water injecting installation into the oil formation, on the LOTOS Petrobaltic production rig.

An automatic corrosion monitoring system was implemented using the linear polarization method, the corrosivity of the treated water was estimated, and the types of corrosion in the installation were identified. Two corrosion sensors have been installed: in the section where chlorination and water filtration are carried out, and downstream of the deoxidizing tower, where the deoxygenated water is treated with the addition of a corrosion inhibitor. The indications of the automatic corrosion monitoring system were compared with the operating parameters of the installation and the results of additional chemical and biological analysis. It made it possible to identify corrosion hazards and determine the influence of the installation operating parameters on the corrosion rate.

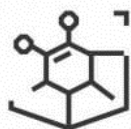
An effective method of anti-corrosion protection was developed, the most effective corrosion inhibitor was selected, and laboratory and field tests were carried out directly in the installation. This contributed to the improvement of the quality of the injected water and the reduction of the risk of rock permeability reduction into B3 field, which could lead to oil production reduction. The experience gained will be used in the future also in the other injection installation of LOTOS Petrobaltic.



SPIS TREŚCI

1	WSTĘP	1
2	PLATFORMA EKSPLOATACYJNA BALTIC BETA	1
3	CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	4
3.1	ZATŁACZANIE WODY JAKO WTÓRNA METODA EKSPLOATACJI ZŁOŻ ROPY NAFTOWEJ.....	4
3.2	ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z ZATŁACZANIEM.....	7
3.3	PRZECIWDZIAŁANIE ZAGROŻENIOM TOWARZYSZĄCYM ZATŁACZANIU WODY DO ZŁOŻA ROPY.....	13
3.4	INSTALACJA UZDATNIANIA WODY ZATŁACZANEJ DO ZŁOŻA B3.....	15
3.5	KOROZJA W INSTALACJACH ZATŁACZANIA WODY DO ZŁOŻA ROPY	21
3.5.1	KOROZJA Z DEPOLARYZACJĄ TLENOWĄ	21
3.5.2	KOROZJA WYWOŁANA OBECNOŚCIĄ CHLORU.....	24
3.5.3	KOROZJA WYWOŁANA OBECNOŚCIĄ DWUTLENKU WĘGLA.....	24
3.5.4	KOROZJA MIKROBIOLOGICZNA (MIC).....	27
3.5.5	MECHANIZM KOROZJI MIKROBIOLOGICZNEJ.....	30
3.6	METODY MONITOROWANIA MIC	33
3.6.1	POMIAR POTENCJAŁU KOROZYJNEGO EKOR	35
3.6.2	METODA POLARYZACJI TAFEL'A	35
3.6.3	ELEKTROCHEMICZNA SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA (EIS).....	36
3.6.4	WOLTAMPEROMETRIA CYKLICZNA	36
3.6.5	ELEKTROCHEMICZNA ANALIZA SZUMÓW (ENA).....	36
3.6.6	POTENCJAŁ REDOX	37
3.6.7	MIKROSENSORY	37
3.6.8	METODA KUPONOWA.....	38
3.6.9	METODA REZYSTANCJI POLARYZACYJNEJ (LPR).....	39
3.6.10	KOROZYMETRIA REZYSTOMETRYCZNA	41
3.6.11	TECHNIKI MIKROSKOPOWE	42
3.6.12	SPEKTROSKOPOWE METODY ANALITYCZNE	43
3.7	KOROZJA MIKROBIOLOGICZNA W INSTALACJI ZATŁACZAJĄCEJ.....	45
3.8	INHIBITORY KOROZJI.....	46
3.8.1	PASYWUJĄCE (ANODOWE) INHIBITORY KOROZJI.....	47

3.8.2	KATODOWE INHIBITORY KOROZJI	48
3.8.3	LOTNE INHIBITORY KOROZJI	48
3.8.4	INHIBITORY KOROZJI TWORZĄCE WARSTWĘ OCHRONNĄ	48
4	CEL PRACY	51
5	CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	52
5.1	METODYKI BADAŃ.....	52
5.1.1	WYZNACZANIE AGRESYWNOŚCI WODY MORSKIEJ.....	52
5.1.2	ANALIZY CHEMICZNE WODY NA POSZCZEGÓLNYCH ETAPACH ZATŁACZANIA	53
5.1.3	ANALIZY BIOLOGICZNE WODY ZATŁACZANEJ	55
5.1.4	ANALIZY BAKTERII W BIOFILMIE	58
5.1.5	POMIARY ELEKTROCHEMICZNE.....	61
5.1.6	BADANIE METODĄ KUPONOWĄ – DOBÓR MATERIAŁÓW KONSTRUKCYJNYCH.....	63
5.1.7	LABORATORYJNE TESTY EFEKTYWNOŚCI DOSTĘPNYCH HANDLOWO INHIBITORÓW KOROZJI.....	65
5.2	PRZEBIEG BADAŃ, WYNIKI I ICH OMÓWIENIE	66
5.2.1	WYNIKI WYLICZEŃ AGRESYWNOŚCI WODY MORSKIEJ W WYBRANYCH MIEJSCACH INSTALACJI.....	66
5.2.2	PARAMETRY CHEMICZNE WODY	67
5.2.3	ZAWARTOŚĆ BAKTERII W WODZIE ZATŁACZANEJ.....	68
5.2.4	WYNIKI ANALIZ ILOŚCI BAKTERII W BIOFILMIE	70
5.2.5	WYNIKI BADAŃ ELEKTROCHEMICZNYCH PRZED URUCHOMIENIEM AUTOMATYCZNEGO SYSTEMU MONITOROWANIA KOROZJI	71
5.2.6	LABORATORYJNE POMIARY KOROZJI STALI W ŚRODOWISKU WODY MORSKIEJ	75
5.2.7	WYNIKI LABORATORYJNYCH TESTÓW EFEKTYWNOŚCI WYBRANYCH INHIBITORÓW KOROZJI.....	80
5.2.8	AUTOMATYCZNY SYSTEM MONITORINGU KOROZJI.....	85
5.2.9	BUDOWA CZUJNIKÓW POMIAROWYCH.....	87
5.2.10	ELEKTRONICZNY UKŁAD POMIARU SZYBKOŚCI KOROZJI	88
5.2.11	LOKALIZACJA I SPOSÓB MONTAŻU CZUJNIKÓW POMIAROWYCH.....	91
5.2.12	WYNIKI TESTOWYCH POMIARÓW KOROZJI PRZY POMOCY AUTOMATYCZNEGO SYSTEMU POMIAROWEGO WRAZ Z OCENĄ WPŁYWU DODATKÓW CHEMICZNYCH ...	95
5.2.13	WYMIANA CZUJNIKÓW POMIAROWYCH.....	99



WYDZIAŁ
CHEMICZNY



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

5.2.14	OCENA WPŁYWU PARAMETRÓW PRACY INSTALACJI NA WYNIKI POMIARÓW SZYBKOŚCI KOROZJI.....	103
5.2.15	KONTROLNE BADANIA POPRAWNOŚCI PRACY CZUJNIKÓW POMIAROWYCH	107
5.2.16	WYNIKI BADAŃ SZYBKOŚCI KOROZJI METODĄ KUPONOWĄ.....	110
5.2.17	KORELACJA GRUBOŚCI ŚCIANEK INSTALACJI Z WYNIKAMI POMIARÓW SZYBKOŚCI KOROZJI.....	112
5.2.18	TESTY POŁOWE INHIBITORA KOROZJI WYTYPOWANEGO W POMIARACH LABORATORYJNYCH	113
5.2.19	WYNIKI DODATKOWYCH ANALIZ CHEMICZNYCH WODY W INSTALACJI ZATŁACZAJACEJ.....	115
6	PODSUMOWANIE	117
7	WYKAZ TABEL.....	120
8	WYKAZ RYSUNKÓW.....	121
9	LITERATURA	124

1 WSTĘP

LOTOS Petrobaltic, jako jedyna firma w Polsce, prowadzi eksploatację ropy z dna Morza Bałtyckiego. W celu zwiększenia produkcji ropy stosowana jest metoda zatłaczania wody morskiej do strefy wodonośnej złoża ^{1,2}. Zatłaczana woda musi posiadać ściśle określone parametry jakościowe, co realizowane jest poprzez jej uzdatnianie w instalacji zatłaczającej BHPS, pracującej na platformie wydobywczej Baltic Beta. Z powodu wysokiej szybkości korozji, zaobserwowano konieczność częstych wymian fragmentów konstrukcji oraz pogorszenie jakości wody. Ze względu na wysokie koszty przestoju oraz bezpośredni wpływ stanu wewnętrznych ścian armatury na jakość wody wtłaczanej do złoża, niezbędne stało się opracowanie strategii ochrony antykorozyjnej instalacji.

Ciągły monitoring korozyjny okazał się najekonomiczniejszym sposobem na zastosowanie środków zaradczych i przedłużenie czasu eksploatacji instalacji. Uruchomienie automatycznych pomiarów szybkości korozji, uzupełnionych o analizy kluczowych parametrów chemicznych wody, jest przedmiotem zrealizowanego doktoratu wdrożeniowego.

2 PLATFORMA EKSPLOATACYJNA BALTIC BETA

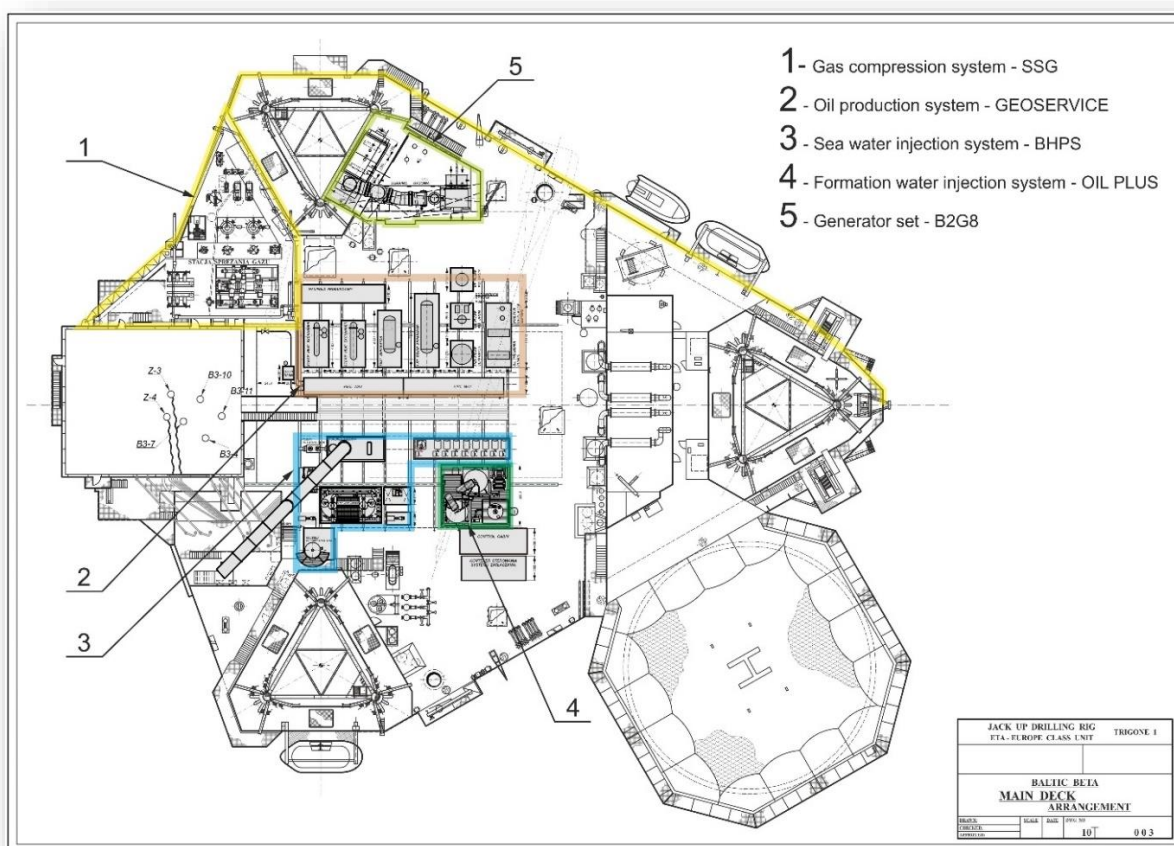
Wydobycie ropy ze złoża B3 odbywa się przy pomocy platformy eksploatacyjnej Baltic Beta. Jest to metalowa konstrukcja, na stałe posadowiona na dnie Bałtyku przy pomocy podnoszonych nóg. Platforma ma formę bryły, której rzut poziomy ma kształt zbliżony do trójkąta równoramiennego o długości dwóch ramion około 71 m i długości boku przeciwległego około 64 m. Wysokość głównej bryły wynosi 8,4 m. Pokład główny jest wyniesiony ponad poziom morza o 22,5 m.

Ponad główną bryłę wznosi się blok biurowo-mieszkalny, który usytuowany jest w południowo-wschodniej części obiektu. Wysokość bloku mieszkalno-biurowego ponad pokład główny wynosi 12,1 m.

Lądowisko dla śmigłowców usytuowane jest po południowej stronie bloku biurowo - mieszkalnego i wznosi się w poziomie jego najwyższej kondygnacji, czyli 9,2 m nad pokład główny.

Z bryły platformy wyodrębnić można również trzy usytuowane w narożnikach platformy trzysłupowe, kratownicowe nogi o długości (wysokości) 133 m każda, z czego ponad pokład główny wystaje około 21,5 m oraz wieżę wiertniczą usytuowaną w zachodniej części platformy, centralnie na jej osi podłużnej.

Wysokość wieży wynosi 58,4 m ponad pokład główny. Na pokładzie głównym znajduje się szereg instalacji i systemów umożliwiających prowadzenie procesu wydobycia ropy. Rysunek 1 obrazuje rozkład instalacji na pokładzie głównym Baltic Bety.

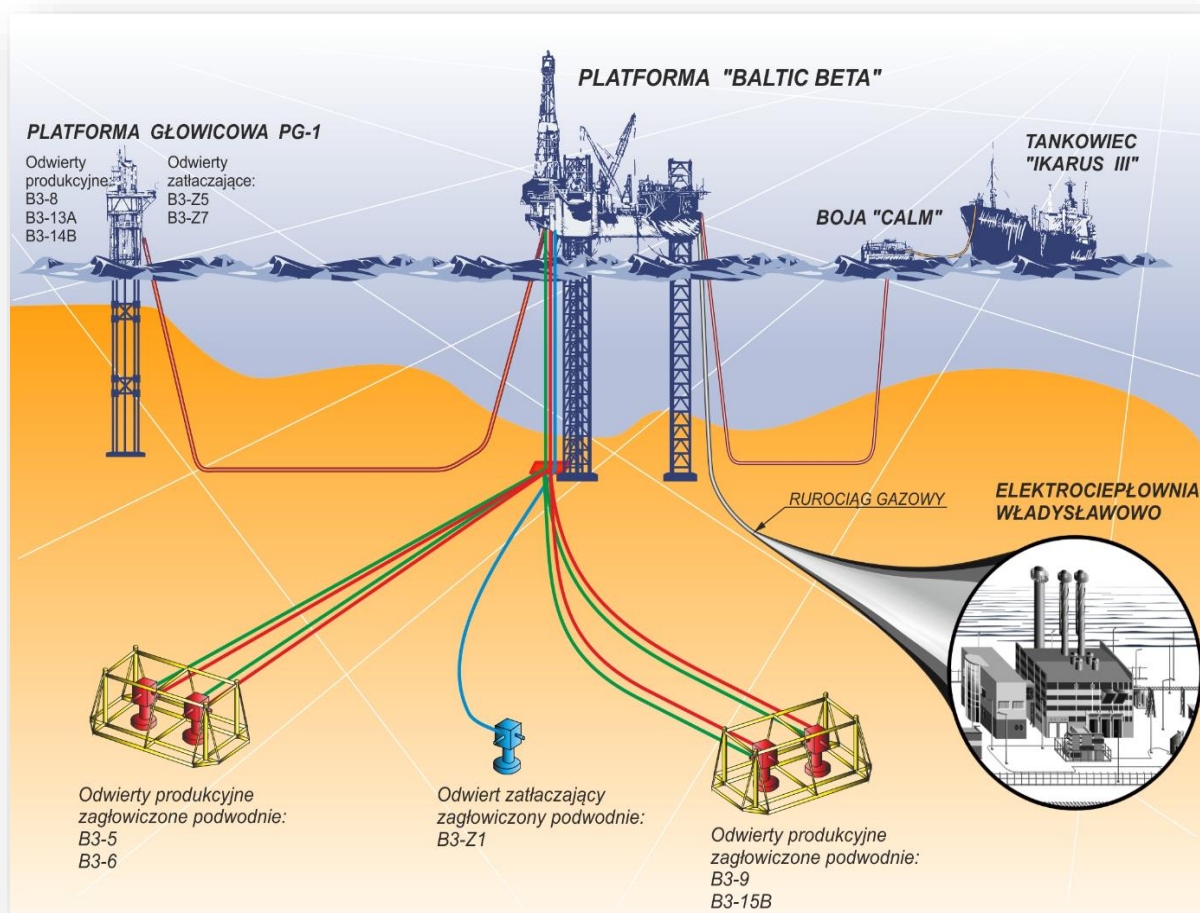


Rysunek 1. Główny pokład platformy ³.

Baltic Beta wydobywa spod dna Bałtyku ropę naftową, gaz ziemny i wodę pochodzącą z formacji. Na początkowym etapie wszystkie trzy płyny są separowane, a każdy z nich kierowany do odrębnego procesu technologicznego. Instalacja odpowiedzialna za proces separacji nosi nazwę GEOSERVICE.

Ropa naftowa jest przesyłana podwodnym rurociągiem do zbiornikowca zacumowanego w pobliżu platformy wiertniczej. Gaz ziemny oddzielony od ropy naftowej jest wykorzystywany na pokładzie Baltic Beta

m.in. do produkcji energii elektrycznej, która zasila samą platformę. Pozostały gaz jest osuszany, filtrowany i sprężany, następnie przesyłany podwodnym rurociągiem do elektrowni we Władysławowie. Woda złożowa jest uzdatniana i oczyszczana w instalacji OIL PLUS, a następnie powtórnie włączana do złoża ropy. Na pokładzie platformy znajduje się również instalacja uzdatniająca i zatlaczająca wodę morską (BHPS), będąca przedmiotem doktoratu. Rysunek 2 obrazuje sposób realizacji procesu wydobywania.



Rysunek 2. Infrastruktura Morskiej Kopalni Ropy B3 ⁴.

3 CZĘŚĆ TEORETYCZNA

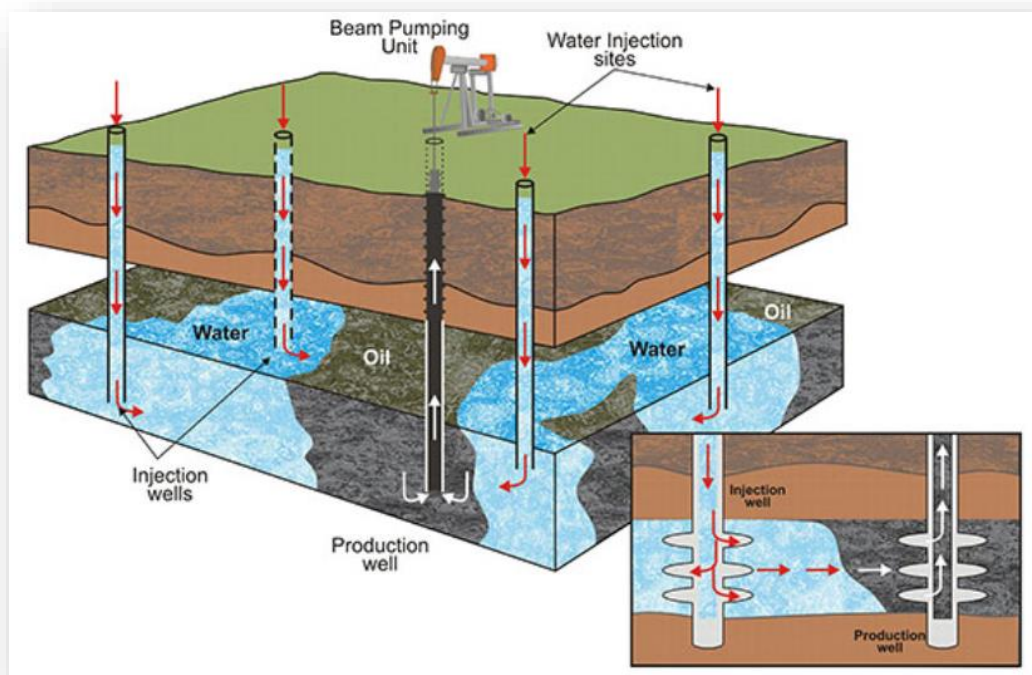
3.1 ZATŁACZANIE WODY JAKO WTÓRNA METODA EKSPLOATACJI ZŁOŻ ROPI NAFTOWEJ

W początkowym okresie eksploatacji złoża ropy, dominuje energia sprężystości skał i płynów złożowych. Źródłem energii służącej wydobyciu ropy jest jedynie rozpuszczony w ropie gaz. Taka samoczynna eksploatacja, zaliczana do tzw. pierwotnych metod wydobycia, wykorzystujących jedynie energię złoża, pozwala uzyskać niewielki stopień szczypania jego zasobów.

Wraz z czasem eksploatacji następuje powolny spadek wydajności i ciśnienia złożowego odwiertów. Rośnie wykładnik gazowy i spada produktywność. Tak też stało się na złożu B3 należącym do LOTOS Petrobaltic. W miarę eksploatacji złoża, jego ciśnienie zbliżało się do ciśnienia nasycenia ropy gazem. Po wydobyciu ok. 5 % zasobów geologicznych, wydobycie zaczęło maleć. W takich sytuacjach, koniecznym staje się wdrożenie wtórnych lub trzecich metod wydobycia, wykorzystujących wypieranie ropy energią i mediami zewnętrznymi.

Jedną z wtórnych metod eksploatacji jest zatłaczanie wody w strefę wodonośną złoża.

Celem zatłaczania wody do złoża jest fizyczne przemieszczanie ropy w kierunku odwiertów produkcyjnych, podtrzymywanie ciśnienia złożowego poprzez wypełnianie pustych przestrzeni w złożu, powstałych po wydobyciu części ropy, podtrzymywanie ciśnienia dynamicznego powyżej ciśnienia nasycenia płynu złożowego. Poglądowe zdjęcie procesu przedstawia rysunek 3.

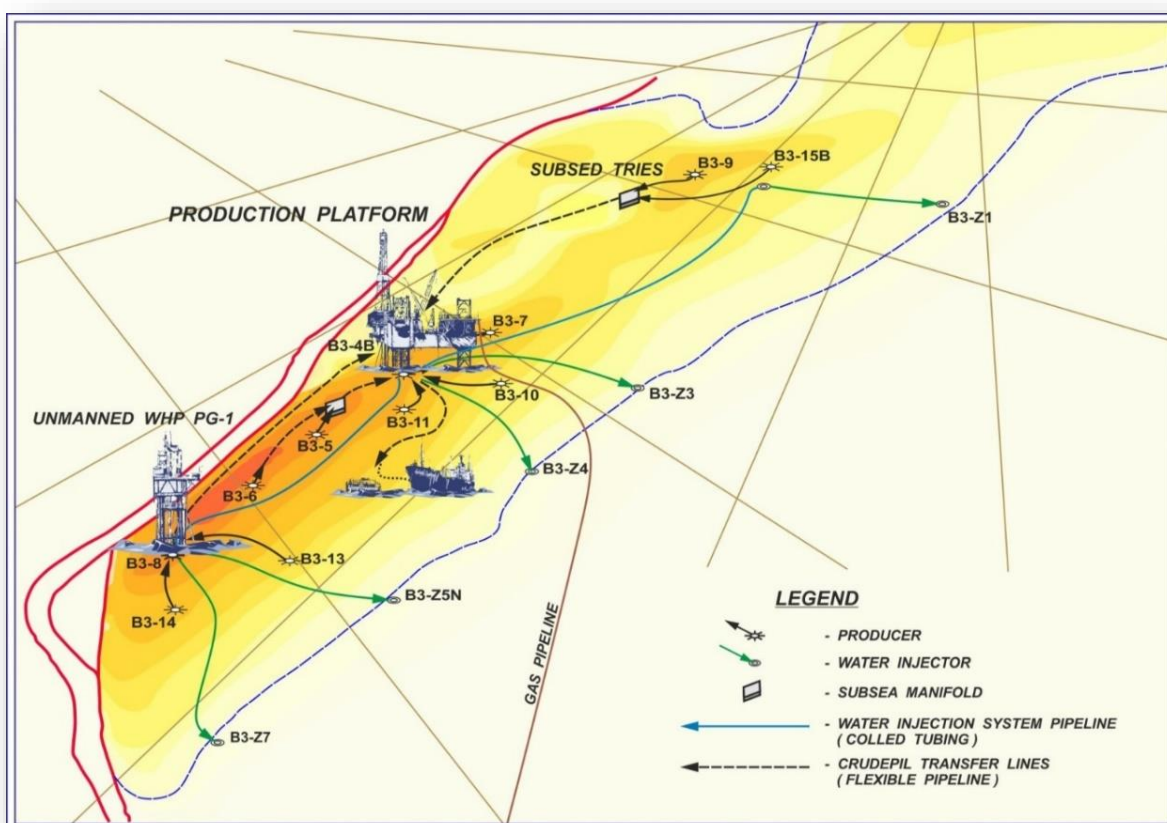


Rysunek 3. Oddziaływanie wody zatłaczanej na złożo ropy ².

Odpowiednio zaprojektowany proces zatłaczania może przyczynić się do zwiększenia wartości złoża poprzez maksymalizację wydobywania ropy, przyspieszenie wydobywania na skutek równomiernego przemieszczania się ropy a nie wody złożowej w kierunku odwiertów produkcyjnych, minimalizację produkcji wody, a co za tym idzie, uniknięcie wysokich kosztów jej obróbki. Ponadto, w przypadku zastosowania ponownego wtłaczania wody produkcyjnej do złoża, poprawia wizerunek środowiskowy przedsiębiorstwa poprzez przeciwdziałanie zanieczyszczeniu środowiska. Wszystko to składa się na pozytywny odbiór firmy w oczach inwestorów, pomaga w uzyskiwaniu kolejnych koncesji poszukiwawczych i wydobywczych ⁵.

Symulacje przeprowadzone przez Akademię Górniczo- Hutniczą na zlecenie LOTOS Petrobaltic wykazały, że przy samoczynnej eksploatacji złoża B3, możliwe byłoby osiągnięcie współczynnika szczypania zasobów jedynie na poziomie 10%. Dlatego też, kiedy po 6 latach eksploatacji złoża zauważono stopniowy spadek produkcji, zaprojektowano i wdrożono projekt nawadniania. Składa się on z uzbrojonych odwiertów zatłaczających, pompy zatłaczającej, instalacji uzdatniania wody morskiej i złożowej, armatury i rurociągów zatłaczających ⁶.

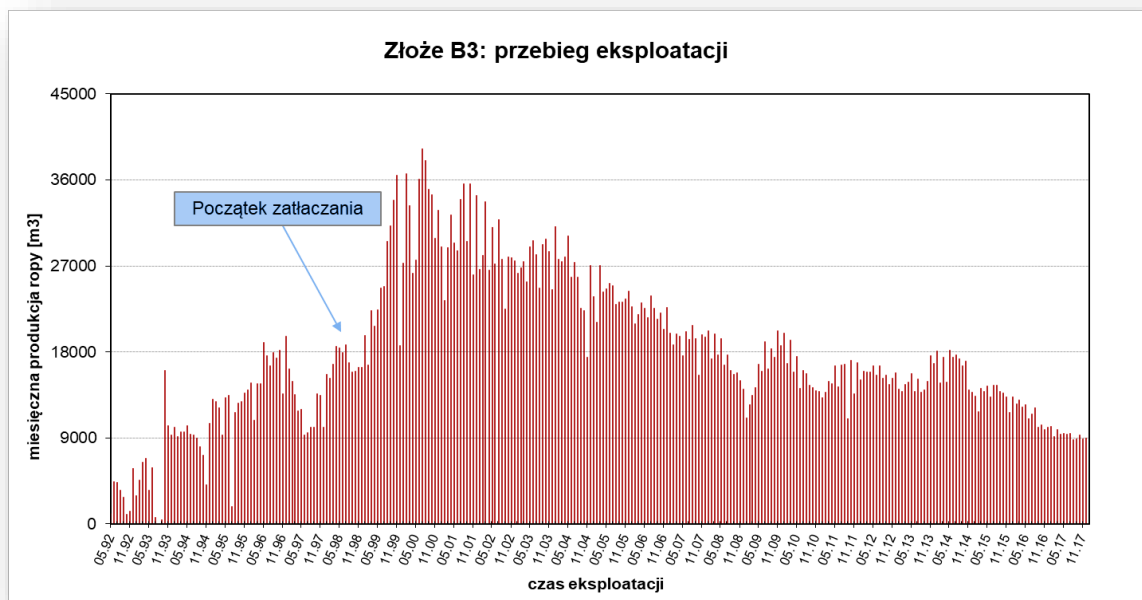
Odwiercono pięć otworów zatłaczających położonych wzdłuż konturu wodonośnego złoża B3. Rozkład odwiertów pokazuje rysunek 4.



Rysunek 4. Struktura złoża B3 ⁷.

System zawadniania złoża umożliwił relatywnie szybką odbudowę ciśnień głowicowych eksploatowanych odwiertów oraz przyczynił się do zwiększenia produkcji ropy ⁸.

Efekty zatłaczania w wybranym przedziale czasowym pokazuje rysunek 5.



Rysunek 5. Wykres eksploatacji ze złoża ropy B3 ⁹.

3.2 ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z ZATŁACZANIEM

Istnieje wiele wyzwań, które należy wziąć pod uwagę przy planowaniu projektu włączania wody do złoża ropy. Mogą one mieć charakter strategiczny, techniczny i, co najważniejsze, ekonomiczny. Konieczne jest uwzględnienie tych czynników i pełne zrozumienie ich wpływu na proces włączania wody ^{10,11}.

Cały proces powinien być zaprojektowany tak, aby uwzględniać specyfikę złoża, jego parametry złożowe, takie jak porowatość skał złożowych, ich przepuszczalność oraz skład chemiczny wody towarzyszącej ropie. Niezbędne jest przeprowadzenie testów na rdzeniach skał złożowych, aby ocenić wpływ wody przeznaczanej do zatłaczania na ich przepuszczalność oraz ocenić tendencję do pęcznienia skał złoża pod wpływem mniej zasolonej, zimnej cieczy ¹².

Główne zagrożenia procesu zatłaczania związane są z niekompatybilnością włączanej wody morskiej i wody towarzyszącej ropie w złożu (tzw. woda złożowa). Woda morska zawiera m.in. duże ilości siarczanów,

woda złożowa jest bardzo mocną solanką, jednak nie zawiera siarczanów, natomiast znajdują się w niej duże ilości jonów baru i strontu. W przypadku wody ze złoża B3 jest to poziom 580 mg/l. Dokładny skład wody morskiej i złożowej B3 pokazuje tabela 1.

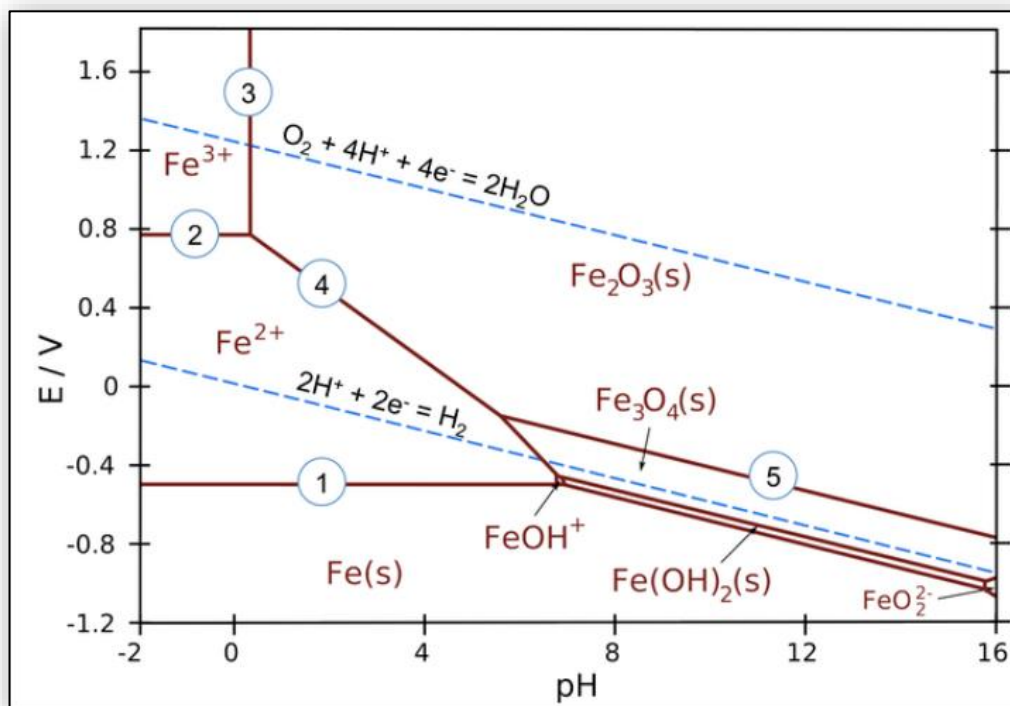
Tabela 1. Skład wody morskiej i wody złożowej ze złoża B3 ¹³.

Table 3.2 Water analyses for treated seawater and treated produced water at final point prior to injection		
Location	Seawater	Produced Water
	Final for Injection	Final for Injection
Date	04/09/2008	02/09/2008
Time	09:00	14:30
Physical Parameters		
pH @ 25°C (pH units)	7.83	5.53
Density @ 23.8°C (kg/l)*	1.0038	1.0986
Anionic Species (mg/l)		
Chloride	4124	87074
Sulphate	581	32
Bromide	14.5	879
Nitrate	< 0.1	< 0.5
Nitrite	0	0
Ammonium as N	0.81	9.3
Phosphate as PO ₄	0.08	6
Bicarbonate	32.6	95
Boron	0.8	< 10
Cl:Br	285	99
Cationic Species (mg/l)		
Sodium	2232	25260
Potassium	83	490
Calcium	107	22451
Magnesium	274	2966
Lithium	< 0.1	13.4
Barium	< 0.1	51
Strontium	1.87	565
Iron	< 0.1	123
Copper	0.3	< 2.2
Zinc	< 0.04	< 2.2
Manganese	< 0.05	22
Aluminium	< 0.3	10
Phosphorus	< 0.3	< 7
Silicon	< 0.5	< 11
VFA's (mg/l)		
Formate	< 0.1	0.8
Acetate	< 0.1	76
Propionate	< 0.1	6.9
Butyrate	< 0.5	< 2.2
iso-Valerate	< 0.5	< 2.2
Total VFA's	< 0.5	90
Dissolved Solids (mg/l)	7539	144964

Mieszanie tak odmiennych wód prowadzi do powstania nierozpuszczalnych osadów siarczanu baru czy też siarczanu strontu. Osady te mogą spowodować pogorszenie przepuszczalności skał złożowych, stanowią również bardzo duży problem na etapie obróbki wody złożowej przed jej ponownym zatłoczeniem do formacji. Ich usuwanie z instalacji jest bardzo trudne, ze względu na niską rozpuszczalność barytu ¹⁴.

Kolejnym wyzwaniem jest zawartość dużej ilości zawiesiny stałej, naturalnie występującej w wodach morskich i słodkich, wykorzystywanych w procesie zatłaczania. Wody takie zawierają zazwyczaj cząstki łu, mułów, krzemiany czy też materię organiczną, taką jak glony, plankton i inne mikroorganizmy. Cząstki te mogą być przechwytywane przez pory skał złożowych, zatykać je i tym sposobem zmniejszać chłonność w okolicach odwiertów zatłaczających. Skutkuje to wzrostem ciśnienia zatłaczania, w ekstremalnych przypadkach- niemożliwością wtłoczenia wody do złoża ¹⁵. Do wzrostu ilości zawiesiny stałej w wodzie zatłaczanej może przyczyniać się również korozja instalacji i jej produkty.

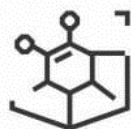
Ważnym parametrem jakościowym wody jest zawartość tlenu. Wtłoczenie natlenionej wody do złoża ropy może przyczynić się do zmiany warunków utleniająco-redukujących wody złożowej, to zaś spowoduje wytrącenie się związków żelaza ¹⁶. Żelazo w wodach morskich występuje w bardzo małych stężeniach, w wodach złożowych natomiast jego ilości są znacznie większe. Występuje ono na dwóch stopniach utlenienia, w zależności od warunków utleniająco-redukujących. Formy występowania żelaza w złożu przedstawia wykres Pourbaix rysunek 6.



Rysunek 6. Wykres Pourbaix form występowania związków żelaza ¹⁷.

Woda morska posiada wyższe pH i wyższy potencjał redox niż wody złożowe, co jest związane z obecnością tlenu i dwutlenku węgla. W złożu występuje żelazo na drugim stopniu utlenienia, obniżające potencjał redox, na którego wartość ma również wpływ nasycenie składnikami ropy i gazu. Gdy natleniona woda morska podniesie potencjał redox w złożu, sole rozpuszczone w solance złożowej mogą się wytrącać, m.in. w postaci $Fe(OH)_2$, który ma tendencję do zaklejania porów skał.

Należy zwrócić również uwagę na ryzyko skażenia złoża bakteriami, co może doprowadzić do produkcji siarkowodoru ¹⁸. W wodzie morskiej występuje szereg bakterii tlenowych i beztlenowych. Bakterie tlenowe do swoich procesów metabolicznych potrzebują tlenu i związków organicznych. Produktami metabolizmu najczęściej są dwutlenek węgla, woda i energia. Bakterie te mają tendencje do tworzenia biofilmu na wewnętrznych ściankach urządzeń instalacji zatłaczającej oraz do łączenia się w większe aglomeraty, mogące pogorszyć przepuszczalność złoża. Dla procesu zatłaczania szczególnie groźne są bakterie redukujące siarczany [SRB]. Te beztlenowe organizmy, w swoich procesach metabolicznych zużywają



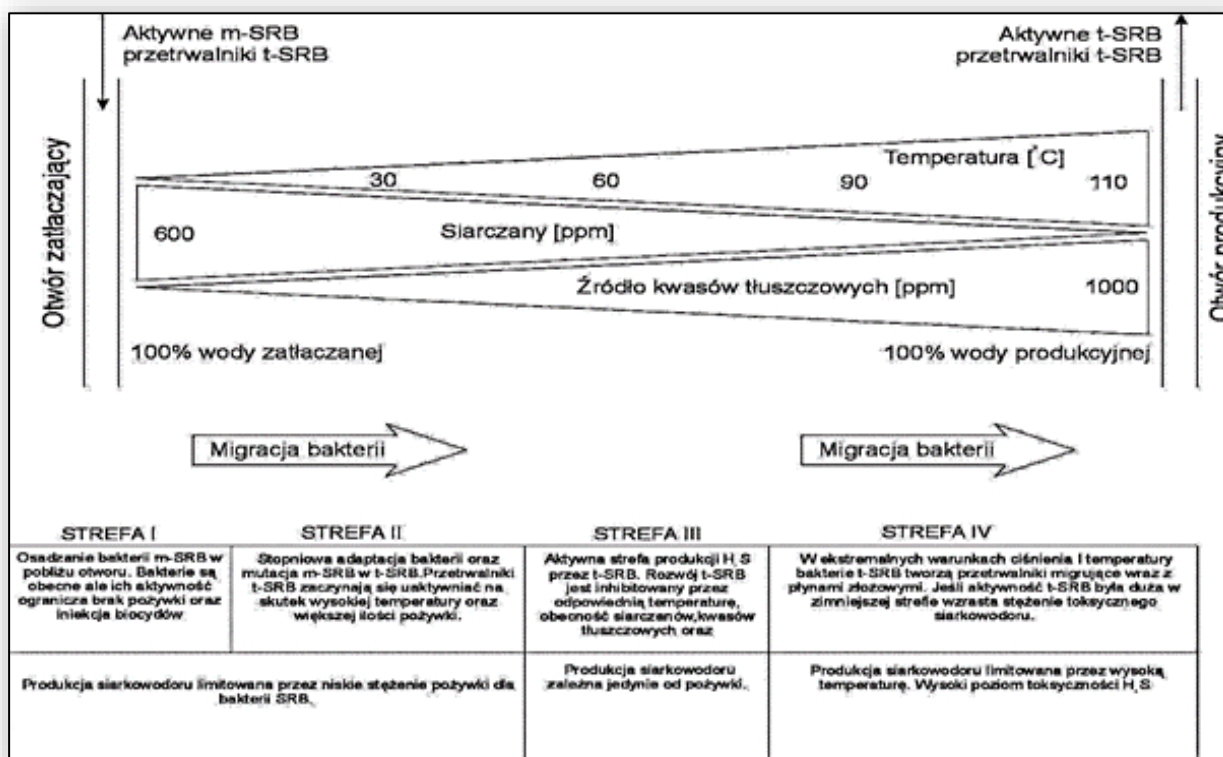
WYDZIAŁ
CHEMICZNY



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

węgiel z krótkich łańcuchów węglowodorowych oraz siarczany (zawarte w wodzie morskiej). Produktem ich metabolizmu (oddychania beztlenowego) jest siarkowodór, dwutlenek węgla i woda ¹⁹.

W wodzie bałtyckiej znajdują się mezofilne bakterie redukujące siarczany [m-SRB] ²⁰, które mogą być aktywne w temperaturach poniżej 45 °C. Kiedy woda morska wraz z bakteriami dostaje się do złoża, początkowo trafia do zimnej strefy przyodwiertowej odwiertu zatłaczającego. Bakterie m-SRB osadzają się na skałach złożowych, jednak ich aktywność jest ograniczona z powodu braku źródła węgla oraz okresowego zatłaczania biocydów w tą strefę. Jeśli biocyd nie ma odpowiedniej efektywności, wtłoczona woda, wraz z bakteriami przesuwa się w kierunku odwiertów produkcyjnych. Temperatura stopniowo rośnie a mezofilne SRB zaczynają adaptować się do tych warunków i przekształcać w termofilną odmianę, t-SRB. Jednakże produkcja siarkowodoru w tym rejonie limitowana jest nadal przez niskie stężenie pożywki dla bakterii. W miarę dalszego przesuwania się wody w kierunku odwiertów produkcyjnych, zwiększa się kontakt z wodą złożową i ropą. Pojawia się źródło węgla. Jest to strefa produkcji siarkowodoru. Zbliżając się do odwiertów produkcyjnych woda wchodzi w rejon wysokiej temperatury. W wodzie wydobywanej wraz z ropą możemy zaobserwować termofilne SRB, a w ropie siarkowodór. Gaz ten w pierwszej kolejności występuje w gazie odseparowanym od ropy. Całość procesu ukazuje rys. 7.



Rysunek 7. Wykres rozwoju bakterii SRB w złożu ¹⁹.

Duża zawartość bakterii w wodzie morskiej przyczynia się również do występowania korozji mikrobiologicznej (MIC), co skutkuje awariami w instalacji oraz pogorszeniem jakości wody na skutek pojawiania się w niej produktów tej korozji ²¹. Bakterie mogą powodować silną korozję na skutek działania wytwarzanego przez nie siarkowodoru. Jeśli system został pierwotnie zaprojektowany do pracy w środowisku obojętnym, siarkowódor wytwarzany przez bakterie może powodować poważne problemy z korozją i pękaniem ścianek urządzeń, stanowi też prawdziwe zagrożenie dla bezpieczeństwa. H₂S jest gazem toksycznym i korozyjnym, który jest odpowiedzialny za szereg zagrożeń środowiskowych i strat ekonomicznych, m.in. z powodu MIC, zakwaszenia złóż ropy i w konsekwencji niskiego wydobycia ropy naftowej w tych miejscach ²². Bakterie redukujące siarczany i tiosiarczany powodują także korozję wżerową. Sama woda morska również oddziałuje na materiały konstrukcyjne instalacji uzdatniających, w których głównym materiałem konstrukcyjnym jest stal węglowa, dlatego należy podejmować kroki w celu ochrony antykorozyjnej.

Korozja stali węglowej może być spowodowana obecnością tlenu, chlorem używanym jako biocyd, dwutlenkiem węgla z gazu używanego do odtleniania oraz występowaniem ogniw galwanicznych.

3.3 PRZECIWDZIAŁANIE ZAGROŻENIOM TOWARZYSZĄCYM ZATŁACZANIU WODY DO ZŁOŻA ROPY

Biorąc pod uwagę opisane wcześniej ryzyka, szczególną uwagę należy poświęcić uzyskaniu odpowiedniej jakości wody wtlaczanej do złoża. Musi ona posiadać ściśle określone parametry jakościowe, co osiągnięte jest poprzez jej uzdatnianie w instalacji zatłaczającej ²³.

Podstawowym zadaniem instalacji uzdatniających wodę zatłaczaną jest jej filtracja. Proces ten realizuje się najczęściej w filtrach pospiesznych, wypełnionych kilkoma warstwami złoża filtracyjnego o odpowiednio dobranej granulacji. Filtrację projektuje się tak, aby złożo filtracyjne zatrzymywało cząstki stałe o średnicy większej niż porowatość skał złoża ropy. Wielkość tego parametru ustala się w czasie testów na rdzeniach skał danego złoża. Typ zastosowanych filtrów oraz rodzaj ich wypełnienia zależy od typu i rozmiarów cząstek stałych zawartych w uzdatnianej wodzie. Mogą być to: filtry siatkowe, filtry o wypełnieniu drobno czy też gruboziarnistym, filtry węglowe, jak również filtry do nano filtracji, wykorzystujące zjawisko odwróconej osmozy. Każdy z wymienionych typów filtrów ma swoją szczególną charakterystykę, która wpłynie na jego wybór. Proces filtracji wspomagany jest poprzez dodatek związków chemicznych: koagulantu i polielektrolitu. Produkty te przyspieszają flokulację i koagulację zawiesiny zatrzymywanej następnie na wypełnieniu filtrów ²⁴.

Ze względu na możliwość występowania korozji tlenowej, rozwój bakterii oraz ryzyko wytrącania w złożu nierozpuszczalnych związków żelaza, wodę poddaje się procesowi odtleniania. Ma to miejsce w wieżach odtleniających próżniowych, bądź na drodze odtleniania fizykochemicznego. Odtlenianie fizykochemiczne polega na przeciwnym przepuszczeniu przez wodę gazu obojętnego. Pęcherzyki gazu przepływając przez wodę porywają ze sobą cząsteczki tlenu ²⁵.

Dodatkowo cały proces uzdatniania wspomaga się dodatkiem odtleniaczy chemicznych, inhibitorów korozji, biocydów oraz inhibitorów osadu, które przeciwdziałają wytrącaniu cząstek stałych podczas mieszania się w złożu wody morskiej i wody złożowej ²⁶.

Jako odtleniacze chemiczne używane są najczęściej wodorosiarczyny sodu lub amonu. Ich efektywność katalizuje dodatek soli kobaltu lub niklu.

Inhibitory osadu są najczęściej polimerami wielkocząsteczkowymi, estrami kwasu fosforowego lub fosfonowego. Hamują one, bądź spowalniają wzrost kryształów osadu poprzez adsorbowanie się na powierzchni powstającego osadu²⁷.

Eliminacja siarczanów z wody daje możliwość kontroli powstawania siarkowodoru, ale jest bardzo kosztowna. Dodatek azotanów do wody złożowej może ograniczyć produkcję H_2S , wymaga jednak powtarzania zabiegów, co wiąże się z wysokimi kosztami chemicznymi. Dodatek azotanów może również zwiększać biomasę mikroorganizmów w produkowanej wodzie, co może powodować zatykanie złoza²⁸.

Obecnie stosowane przemysłowe metody kontroli MIC to połączenie metod chemicznych i mechanicznych. Kontrola chemiczna jest uważana za najbardziej efektywną, zarówno pod względem wydajności, jak i kosztów, jednakże jej skuteczność w przypadku mikroorganizmów w biofilmie jest ograniczona przez naturalne mechanizmy obronne osadzonych bakterii. Chociaż biocydy łatwo niszczą komórki planktoniczne, komórki biofilmu znajdujące się na powierzchniach rurociągu są chronione przez polisacharydową powłokę i odpierają działanie toksycznych środków chemicznych. Najlepiej zatem sprawdza się połączenie dozowania biocydów z okresowym, mechanicznym czyszczeniem ścian instalacji²⁹. Jako biocydy stosowane są m.in. takie związki jak czwartorzędowe ditiokarbaminiany, izotiazole, biguanidyny.

Dobór rodzaju stosowanych chemikaliów, ich dawki oraz miejsc dozowania jest szczególnie istotnym zagadnieniem. Dodatki chemiczne powinny zapewnić uzyskanie odpowiednich parametrów jakościowych wody. Jednocześnie należy zwrócić uwagę na ekonomikę procesu uzdatniania. Doświadczenie pokazuje, iż niejednokrotnie wystarcza zmiana miejsca podawania któregoś z dodatków, aby polepszyć i jednocześnie zoptymalizować finansowo cały proces³⁰. Niektóre z chemikaliów muszą być szczególnie monitorowane, np. odtleniacz na bazie wodorosiarczyny sodu wykazuje działanie korozyjne, nie może zatem być przedozowany³¹. Doświadczenie pokazuje również, że wspólne dozowanie inhibitorów korozji, osadów oraz biocydów podnosi znacznie wydajność tych produktów³².

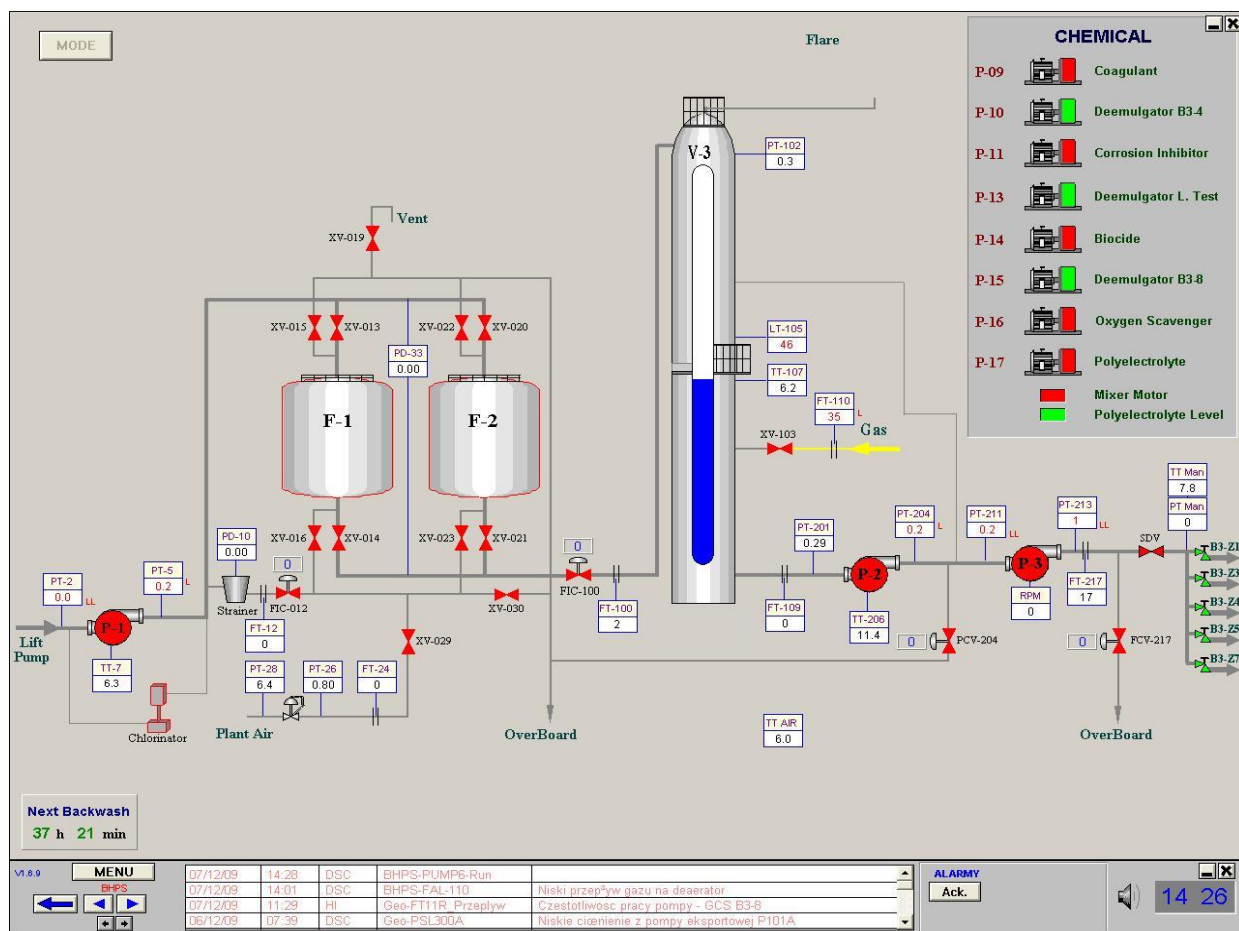
3.4 INSTALACJA UZDATNIANIA WODY ZATŁACZANEJ DO ZŁOŻA B3

Na podstawie wstępnych analiz wody morskiej i wody złożowej, testów przeprowadzonych na rdzeniach skał złoża B3 oraz symulacji komputerowych mieszania wód, ustalono kryteria jakościowe dla wody przeznaczonej do wtlóczenia do złoża B3. Kryteria te przedstawia tabela 2.

Tabela 2. Kryteria jakościowe wody zatłaczanej do złoża B3.

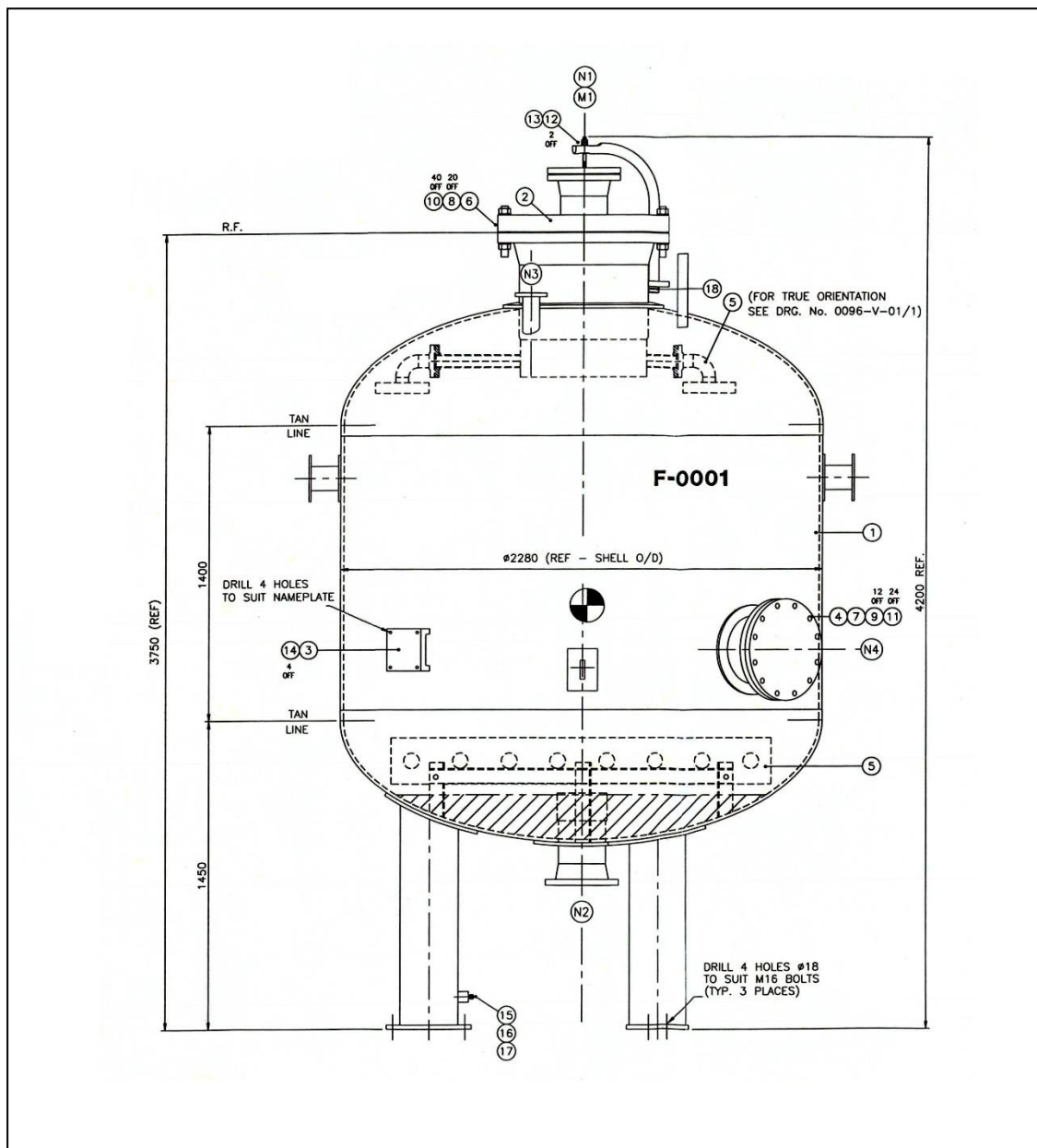
Lp.	Parametr	Zalecana wartość
1.	Tlen	20 ppb
2.	Zawiesina stała (cząstki powyżej 2 μm)	2 ppm
3.	Ogólna liczba bakterii tlenowych	< 10 ⁴ jednostek/ml
4.	Bakterie Redukujące Siarczany	< 5 – 10 jednostek/ml

Parametry te uzyskuje się w instalacji uzdatniającej wodę morską, pracującej na platformie wydobywczej Baltic Beta. Instalacja została zaprojektowana tak, aby uwzględnić w niej wszystkie procesy zmniejszające ryzyka związane z zatłaczaniem wody do złoża ropy. Realizowany jest tu proces chlorowania wody, filtracji, odtleniania oraz obróbki dodatkami chemicznymi. Ogólny schemat instalacji przedstawia rysunek 8.



Rysunek 8. Schemat instalacji uzdatniania wody morskiej załączanej do złoża ropy (BHPS) ³³.

System pobiera wodę morską z głębokości 15 m poniżej lustra wody, za pomocą pompy głębinowej P-1, a następnie kieruje ją na filtry Dual Media (F-1 i F-2), gdzie usuwanych jest 98% cząstek stałych większych od 2µm. Wypełnienie filtrów stanowi hydro-antracyt oraz 3 warstwy żwirku droбноziarnistego o odpowiednio dobranej granulacji. Budowę filtra przedstawia rysunek 9.

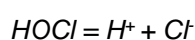
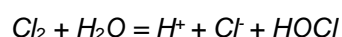


Rysunek 9. Schemat budowy filtra Dual Media ³⁴.

Dla polepszenia skuteczności filtrowania, do strumienia wody dodawane są koagulant i polielektrolit. Jako koagulant stosowany jest produkt oparty na chlorowodoru glinu, który może wykazywać właściwości korozyjne, polielektrolit to poliamina alifatyczna.

W celu usunięcia bakterii na początku instalacji, tuż za pompą zasilającą, dodawany jest chlor gazowy. Chlor wytwarzany jest poprzez elektrolizę wody morskiej w komorze elektrochlorownika.

Chlor zaliczany jest do biocydów utleniających. Po dodaniu do wody hydrolizuje zgodnie z równaniem:



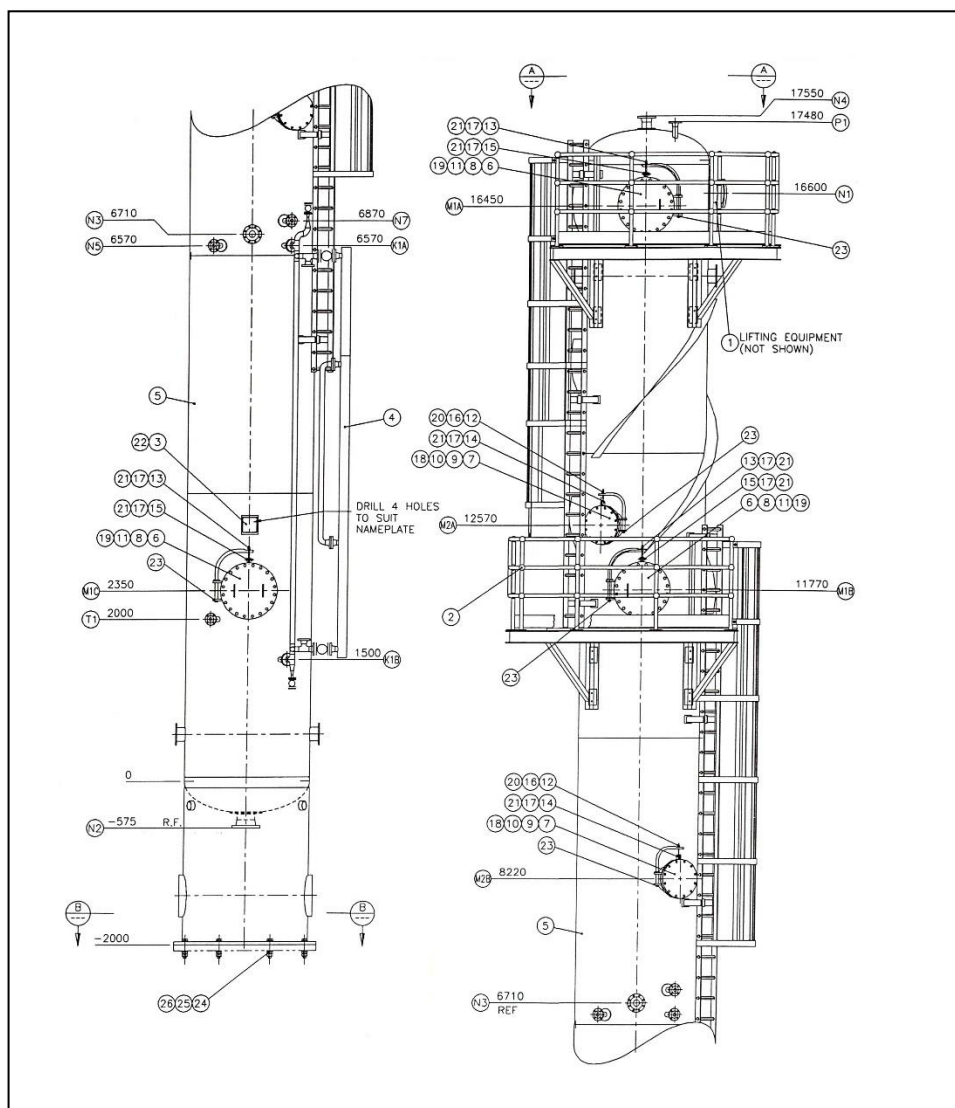
Efektywność chlorowania zależy od pH wody, temperatury, czasu oddziaływania a także zawartości matrycy organicznej w wodzie. Głównym problemem podczas dezynfekcji chlorem jest jego reakcja ze związkami organicznymi, co zmniejsza ilość efektywnego chloru.

Proces chlorowania realizowany jest tak, aby zawartość chloru wolnego w wodzie po filtrach Dual Media mieściła się w przedziale 0,4 - 0,6 ppm. Jest to zakres zapewniający skuteczną dezynfekcję.

W celu zwiększenia skuteczności usuwania bakterii, okresowo stosowane są również dwa różne biocydy organiczne. Są one podawane naprzemiennie, co 5 dni, w dużych, szokowych dawkach. Taki sposób iniekcji biocydów jest efektywniejszy niż stałe dozowanie z niską dawką. Zapobiega on również efektowi uodporniania się bakterii na zastosowany środek chemiczny ³⁵.

Odfiltrowana woda przepływa do kolumny odtleniającej V-3, w celu usunięcia z niej tlenu na drodze strippingu. Woda podawana jest od góry kolumny poprzez zraszacz, w przeciwnym kierunku, od dołu kolumny, przepływa gaz odseparowany wcześniej od ropy. Zbiornik wypełniony jest pierścieniami Raschiga, w celu zwiększenia powierzchni kontaktu pomiędzy fazami. U dołu kolumny dodatkowo stosowany jest również odtleniacz chemiczny, usuwający tlen do poziomu 20 ppb. Jest to produkt bazujący na kwaśnym siarczynie amonu.

Schemat wieży odtleniającej przedstawia rysunek 10.



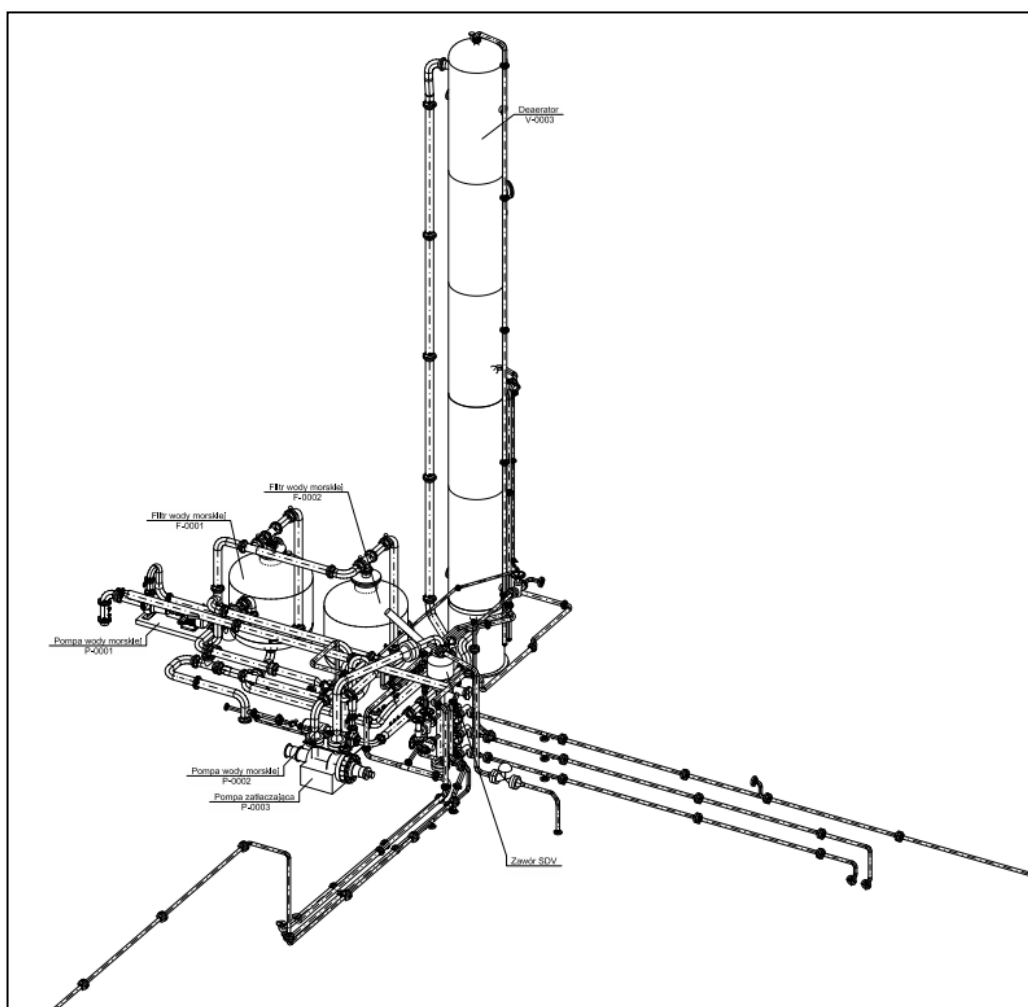
Rysunek 10. Budowa wieży odtleniającej ³⁴.

Tak uzdatniona woda wpływa na ssanie pompy wspomagającej P-2. Pompa P-3 tłoczy wodę poprzez manifold wysokociśnieniowy do odwiertów zatłaczających ³⁶. Całość procesu kontrolowana jest poprzez stosowanie regularnego monitoringu chemiczno-biologicznego.

W celu ochrony armatury zatłaczającej przed korozją, do strumienia wody wchodzącego na pompę wspomagającą P-2 dodawany jest inhibitor korozji. Dotychczas stosowany produkt oparty jest na

pochodnych morfoliny i należy do grupy inhibitorów wytwarzających warstewkę ochronną na ściankach armatury. W tym samym miejscu dodaje się również inhibitor osadu oparty na polimerach wielkocząsteczkowych.

Rysunek 11 przedstawia przestrzenne ułożenie instalacji zatłaczającej.



Rysunek 11. Instalacja zatłaczania wody morskiej do złoża B3 ³⁴.

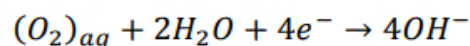
3.5 KOROZJA W INSTALACJACH ZATŁACZANIA WODY DO ZŁOŻA ROPY

Pomimo tego, że proces zatłaczania wody do złoża ropy przyczynia się do znacznego zwiększenia wydobycia tego surowca, niesie on również ryzyko dla samego złoża. W instalacjach zatłaczających zbudowanych ze stali węglowych bardzo często mają miejsce intensywne procesy korozyjne. Zawartość produktów korozji w wodzie zatłaczanej może przyczyniać się do kolmatowania, czyli zapychania porów skał złożowych i powodować konieczność przeprowadzenia kosztownych zabiegów rekonstrukcji odwiertów zatłaczających.

Ze względu na wysokie koszty przestoju oraz bezpośredni wpływ stanu wewnętrznych ścian armatury na jakość wody wtłaczanej do złoża, niezbędne jest dokładne poznanie mechanizmów korozyjnych występujących w instalacji, a także opracowanie strategii jej ochrony przed występowaniem korozji ³⁷.

3.5.1 KOROZJA Z DEPOLARYZACJĄ TLENOWĄ

To typ korozji elektrochemicznej najczęściej występujący w systemach wody morskiej. Jest ona spowodowana obecnością tlenu w wodzie morskiej ³⁸. Dominującą reakcją katodową jest tu reakcja redukcji tlenu, nawet w przypadkach kiedy zawartość tlenu jest na poziomie ppb.



Istnieje wiele modeli opisujących ten typ korozji w różnych gałęziach przemysłu ^{39, 40}. Wszystkie wskazują, że w praktyce szybkość tej korozji zależy od stężenia tlenu w wodzie, temperatury wody oraz od szybkości procesu dyfuzji tlenu w stronę powierzchni metalu, a więc od prędkości przepływu wody w instalacji. Wartość natężenia prądu korozyjnego opisuje wzór ⁴¹ :

$$i_{corr} = i_L = \frac{nFDc_{aq}}{\delta}$$

Gdzie:

n – liczba elektronów biorących udział w reakcji

F - stała Faradaya = 96485 [C/mol]

D – współczynnik dyfuzji tlenu w wodzie [m²/s]

c_{aq} – stężenie tlenu w wodzie [mol/m³]

δ – grubość warstwy dyfuzyjnej [m]

Wzór określa prąd graniczny (*i_L*) występowania korozji, a tym samym prąd korozyjny (*i_{corr}*). Vetter zdefiniował wyrażenie określające prąd korozyjny, zakładając liniowy gradient stężenia tlenu w poprzek powierzchniowej warstwy dyfuzyjnej ⁴². Wynika z niego, że wartość prądu korozyjnego jest wprost proporcjonalna do stężenia tlenu, a odwrotnie proporcjonalna do grubości warstwy dyfuzyjnej przy elektrodzie. Jakkolwiek czynnik zmniejszający grubość warstwy dyfuzyjnej (np. zwiększenie prędkości przepływu wody, obniżenie jej lepkości) będzie powodował wzrost wartości prądu korozyjnego.

Song opisał współczynnik dyfuzji jako funkcję energii aktywacji dyfuzji tlenu oraz temperatury ⁴³.

$$D_{O_2} = A_{O_2} e^{\left(\frac{-\Delta H_{O_2 D}}{RT}\right)}$$

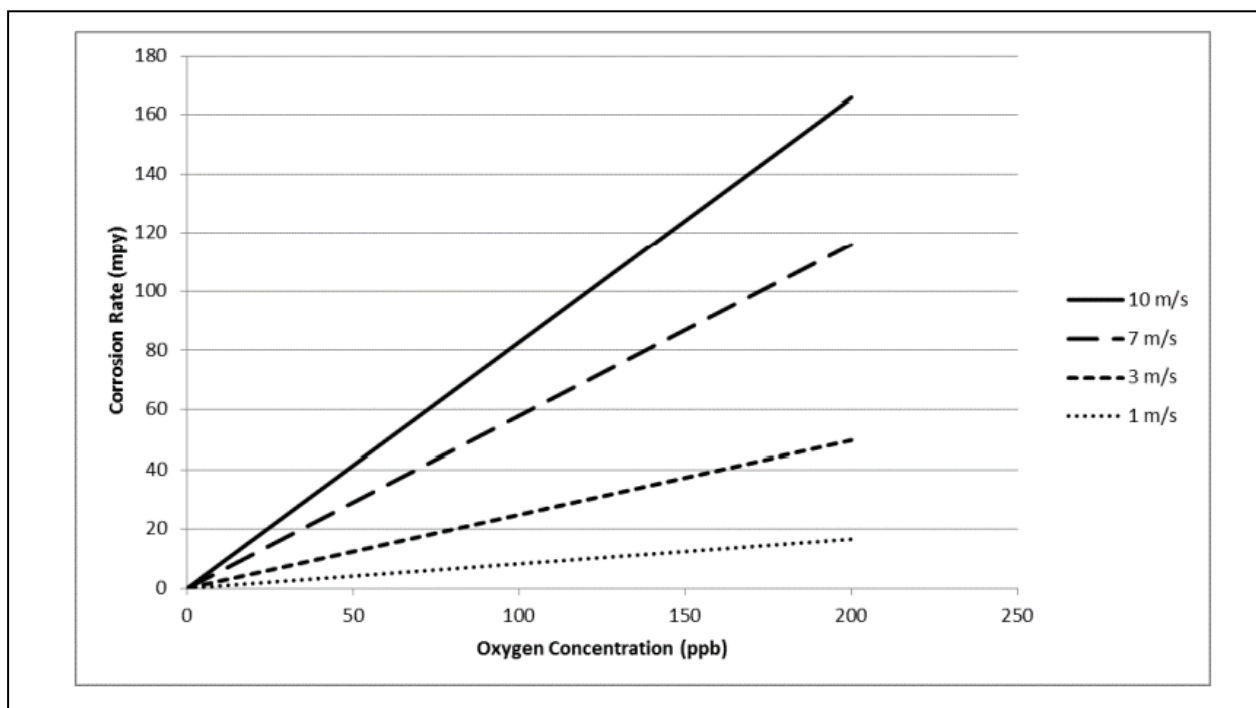
Gdzie:

A_{O₂} - stała szybkości o wartości 1,363 x 10⁻⁶ m²/s,

R - stała gazowa o wartości 8,3144 J/mol K,

T- temperatura w stopniach Kelvina.

To równanie obowiązuje dla czystej wody i zakresu temperatur od 0 do 100 °C. Rysunek 12 pokazuje zależność prędkości korozji od stężenia tlenu, zgodnie z wyżej opisanym modelem.



Rysunek 12. Wykres zależności szybkości korozji od stężenia tlenu, dla różnych prędkości przepływu wody ³⁸.

Poszczególne krzywe odpowiadają różnym prędkościom przepływu wody od 1 do 10 m/s. Są to najczęściej spotykane zakresy przepływu wody w instalacjach zatłaczających. Możemy tu zauważyć dwa trendy zgodne z opisywanym modelem: szybkość korozji stopniowo rośnie wraz ze wzrostem stężenia tlenu w wodzie oraz rośnie wraz ze wzrostem wielkości przepływu wody. Należy zwrócić uwagę na fakt, że dla stężenia tlenu poniżej 10 ppb duży zakres prędkości przepływu jest akceptowalny, nie powoduje on znaczącego wzrostu szybkości korozji. Dla zawartości tlenu powyżej 50 ppb, jakiegokolwiek, najmniejsze nawet wzrosty prędkości przepływu wody spowodują znacząco większą szybkość korozji. Dlatego właśnie normy NACE zalecają usuwanie tlenu do poziomu co najmniej 50 ppb, stosowanie liniowego przepływu wody mniejszego niż 6 m/s ⁴⁴.

Wpływ prędkości przepływu cieczy na szybkości korozji i erozji jest dobrze znany w przemyśle wydobywczym ropy i gazu. Erozja jest formą korozji powodowaną przez przepływające medium, powodującą uszkodzenie zarówno form na powierzchni metalu (osadów, produktów korozji), jak i samego metalu. Mechanizm degradacji jest tu bardzo złożony i wynika z interakcji pomiędzy procesami elektrochemicznymi i mechanicznymi. Metal może zostać uszkodzony zarówno poprzez rozpuszczanie

chemiczne, jak i erozję mechaniczną spowodowaną przepływem płynu lub uderzaniem cząstek stałych o ścianę rury ⁴⁵. Występowanie korozji lokalnej wywołanej zbyt dużymi przepływami, może dramatycznie zmniejszyć czas użytkowania pewnych części instalacji, spowodować awarie i znacząco wpłynąć na całość produkcji. Korozja spowodowana przepływem wody jest limitowana przez parametry chemiczne, fizyczne i hydrodynamiczne, w tym prędkość przepływu ⁴⁶. Chociaż hydrodynamika odgrywa ważną rolę w tym typie korozji, to czynniki takie jak korozyjność płynu powinny być również brane pod uwagę.

Korozja z depolaryzacją tlenową zależy również od obecności i aktywności osadów na powierzchni metalu, nie tylko tlenków żelaza, ale również węglanów i siarczków ^{47, 48, 49}. Powodują one zmniejszenie prędkości dyfuzji tlenu w kierunku powierzchni metalu.

3.5.2 KOROZJA WYWOŁANA OBECNOŚCIĄ CHLORU

Chlor jest stosowany w instalacjach zatłaczających w celu kontroli mikrobiologicznej na odcinkach przed wieżą odtleniającą. Chlor potęguje problemy korozji i erozji. Prędkość erozji można oszacować stosując metody opisane w API RP 14E⁵⁰. Ponadto prace doświadczalne wykazują, że chlor pozostały wolny stwarza warunki, w których szybkość korozji jeszcze mocniej zależy od prędkości przepływu wody i w większości przypadków jest większa niż ta wywołana obecnością tlenu. Jony chlorkowe sprzyjają powstawaniu wżerów i innych form lokalnej korozji, ponieważ mają zdolność niszczenia warstw ochronnych metalu. Przenikają one przez te warstwy, bądź łączą się z nimi chemicznie. Jony chlorkowe potrafią również zmniejszać skuteczność stosowanych inhibitorów korozji.

3.5.3 KOROZJA WYWOŁANA OBECNOŚCIĄ DWUTLENKU WĘGLA

Dwutlenek węgla jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych składników płynów eksploatacyjnych w przemyśle naftowym. Cechuje się bardzo wysoką korozyjnością, odpowiada za tzw. korozję słodką. Taka korozja stali węglowej i stali niskostopowych w przemyśle wydobywczym jest bardzo dobrze opisana w literaturze. Poszukiwanie pełniejszego zrozumienia korozji CO₂ wynika z potrzeby podjęcia skutecznych działań w celu kontroli i zapobiegania korozji ⁵¹.

Obecność tego gazu w instalacji zatłaczającej wodę wynika ze stosowanej technologii odtleniania fizykochemicznego. Pojawia się on w wodzie na odcinku po wieży odtleniającej, w której woda kontaktuje

się z przepływającym w przeciwnym kierunku gazem, odseparowanym wcześniej od ropy. Gaz ten zawiera w sobie dwutlenek węgla. Korozja ta ma charakter równomierny i powierzchniowy. Jej charakterystyczną cechą jest obecność wygładzonych powierzchni rur. Dwutlenek węgla, rozpuszczając się w wodzie, tworzy kwas węglowy H_2CO_3 , który następnie reaguje z żelazem do formy węglanu żelaza $FeCO_3$, tworzy się również gazowy wodór H_2 . Dwutlenek węgla rozpuszczając się w wodzie, obniża jej pH, co dodatkowo powoduje wzrost szybkości korozji. Jednocześnie powstający $FeCO_3$ stanowi warstwę ochronną. $FeCO_3$ wytrąca się gdy jony Fe^{2+} reagują z jonami węglanowymi CO_3^{2-} i wodorowęglanowymi (HCO_3^-). Dlatego do tworzenia się warstw ochronnych konieczne jest wysokie przesycenie Fe^{2+} i CO_3^{2-} / HCO_3^- . Kluczową reakcją jest równowagowa reakcja wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia ⁵²:



W zależności od ilości dwutlenku węgla reakcja ta przesuwana jest w jedną lub drugą stronę. Jeśli mamy nadmiar CO_2 równowaga przesuwana jest w prawo, a więc w kierunku tworzenia wodorowęglanu wapnia. W takim przypadku mamy do czynienia z wodą agresywną. Zmniejszenie ilości CO_2 spowoduje wydzielanie osadu węglanu wapnia, powstawanie warstwy chroniącej powierzchnię przed korozją. Osady takie nie są jednak pożądane w instalacji.

Na szybkość korozji wywołaną dwutlenkiem węgla mają zatem wpływ takie parametry jak: właściwości metalu (skład stopu, mikrostruktura, sposób obróbki cieplnej), parametry fizykochemiczne przepływającej wody (pH, ciśnienie cząstkowe CO_2 , stężenie tlenu, chemia roztworu, np. obecność jonów żelaza) oraz właściwości powstających osadów ochronnych, co jest zależne od temperatury i natężenia przepływu wody ⁵³.

W zakresie temperatur do $60\text{ }^\circ\text{C}$ na powierzchni metalu prawie wcale nie tworzy się węglan żelaza, który w tych temperaturach ma dużą rozpuszczalność. W takich warunkach dominuje korozja ogólna. W systemach gdzie mamy do czynienia z przepływem wody, warstwa ochronna węglanu żelaza może rosnąć miesiącami. Z kolei zatrzymanie przepływu może doprowadzić do wytworzenia się tej warstwy w ciągu zaledwie kilku dni.

W temperaturach powyżej $80\text{ }^\circ\text{C}$, rozpuszczalność $FeCO_3$ maleje, powstaje warstwa ochronna. Warstwa taka stanowi mechaniczną barierę dla czynników powodujących korozję, zapobiegając dalszemu rozpuszczaniu się metalu. W miejscach gdzie nastąpi jej zniszczenie można zauważyć silną korozję miejscową ⁵⁴.

Tworzenie ochronnych warstw $FeCO_3$ zależy również mocno od pH wody. Przy pH powyżej 6.5, osady te wytwarzają się znacznie szybciej, nawet w niższych temperaturach ⁵⁵.

Wzrost wartości pH prowadzi do zmniejszenia szybkości korozji poprzez wpływ na mechanizmy elektrochemiczne i na tworzenie się ochronnych warstw węglanu żelaza⁵⁶. Przy wyższym pH spowalnia katodowa redukcja jonów H^+ , co zmniejsza anodową szybkość rozpuszczania żelaza. Ponadto przy bardzo wysokich wartościach pH na powierzchni tworzą się ochronne osady węglanowe, które znacznie zmniejszają szybkość korozji⁵⁷. Wynika to z efektu zmniejszenia rozpuszczalności węglanu żelaza w roztworze. Stężenie Fe^{2+} ma duży wpływ na szybkość korozji w środowisku CO_2 , zważywszy na wysokie szybkości korozji przy niskich poziomach Fe^{2+} ⁵⁸. Wzrost ilości jonów żelaza powoduje większe przesylenie roztworu, co prowadzi do wytrącania się ochronnych warstw pasywnych⁵⁹.

Kationy takie jak Ca^{2+} i Mg^{2+} reagują z kwasem węglowym i tworzą węglany wapnia i magnezu. To współstrącanie się węglanów metali ziem alkalicznych i żelaza wzmacnia tworzenie się kamienia, a tym samym również zmniejsza szybkość korozji.

Tak więc, nie tylko pH decyduje o ochronnych właściwościach osadów, ale również całościowy skład wody. Nawet niewielkie zmiany w składzie roztworu mogą wpływać na szybkość korozji.

W układzie gdzie znajduje się CO_2 , również obecność tlenu powoduje wzrost szybkości korozji o ok. 0,5 mm/r na każdy ppm tlenu, dla średnich warunków temperatury i przepływu⁶⁰. Dodatkowo sprzyja ona występowaniu korozji lokalnej⁶¹.

Wpływ H_2S w systemach z CO_2 jest szczególnie ważny, ponieważ niskie stężenia H_2S mogą powstawać w słodkich środowiskach, np. w wyniku zakwaszania złoża pod wpływem mikroorganizmów. Siarkowodor znacząco wpływa na korozję CO_2 poprzez wpływ na rodzaj i właściwości warstwy korozyjnej lub działając jako promotor rozpuszczania anodowego poprzez adsorpcję siarczków. W wysokich stężeniach H_2S może również wpływać na pH⁶².

Poniżej granicy wynoszącej 3 mbar H_2S skład warstw korozyjnych zależy od stosunku CO_2 / H_2S , szybkości korozji i temperatury⁶⁰.

Stwierdzono, że obecność niewielkich ilości H_2S ma korzystny wpływ na szybkość korozji stali zawierającej 3%Cr. I tak, zmieszanie CO_2 o ciśnieniu 0,3 MPa z 0,0001 MPa H_2S , obniża szybkość korozji tej stali w sztucznej solance złożowej i temp. 60°C, do 0,2 mm/r (0,7 mm/rok bez siarkowodoru). Jednakże w wyższych temperaturach ten korzystny efekt może przekształcić się w efekt szkodliwy⁶³.

Aby osad spełniał swoją ochronną rolę musi bardzo dobrze przylegać do powierzchni metalu, stąd m.in. znaczenie składu stopu oraz sposobu jego obróbki cieplnej⁶⁴.

Natężenie przepływu wody ma wpływ na prędkość rozpuszczania warstw ochronnych. W obecności tych osadów, intensywność przepływu wody wpływa na transport produktów katodowych w kierunku powierzchni metalu, zwiększając szybkość jego rozpuszczania⁶⁵.

Jednocześnie intensywny przepływ wody może stymulować usuwanie jonów Fe^{2+} z powierzchni stali zmniejszając tym samym ich stężenie, a więc ilość wytrącanych osadów. W podwyższonych temperaturach

krytyczna prędkość przepływu, dla której następuje zniszczenie warstwy ochronnej i zapoczątkowanie korozji miejscowej wywołanej przepływem (Flow Induced Localized Corrosion- FILC) jest wyższa ⁶⁵.

3.5.4 KOROZJA MIKROBIOLOGICZNA (MIC)

Korozja ta jest bezpośrednio związana z aktywnością bakterii. To najczęstsza przyczyna awarii w systemach zatłaczających i produkcyjnych na platformach wydobywczych ^{66,67}.

Ze względu na swoje znaczenie ekonomiczne i środowiskowe, szczególnie dla przemysłu naftowego i gazowego, korozja wywołana czynnikami mikrobiologicznymi (Microbiologically Influenced Corrosion - MIC) była przedmiotem intensywnych badań przez ostatnie pięć dekad a w celu wyjaśnienia mechanizmów rządzących biokorozją zaproponowano kilka modeli ⁶⁸.

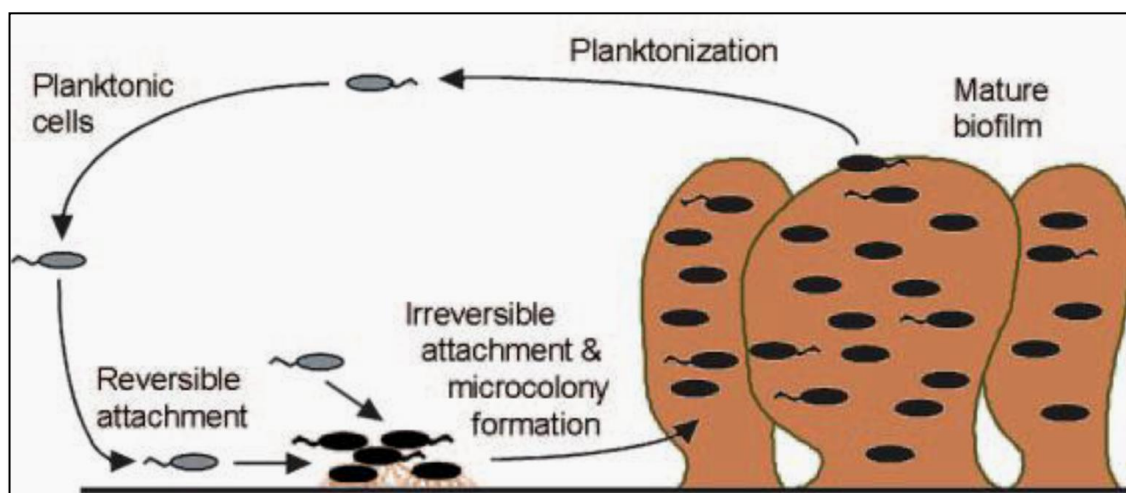
MIC charakteryzuje się tym, że na powierzchni metalu powstają wżery, a dominującym produktem korozji jest siarczek żelaza ⁶⁹.

W systemach wody morskiej najczęściej mamy do czynienia z korozją beztlenową wywołaną przez bakterie redukujące siarczany (SRB)⁷⁰, choć teoria, że to jedynie SRB odpowiadają za korozję mikrobiologiczną jest często podważana i nazywana „mitem MIC” ⁷¹.

Bakterie redukujące siarczany (SRB) czerpią energię z organicznych substancji odżywczych. Są one beztlenowcami, nie potrzebują tlenu do wzrostu i aktywności, jako alternatywę dla tlenu wykorzystują siarczany i w konsekwencji wytwarzają siarczki ⁷². SRB namnażają się w zakresie pH pomiędzy 4,0 a 9,5 ⁷³.

Praktyka pokazuje, że w systemach morskich wewnętrzna powierzchnia urządzeń jest bardzo szybko kolonizowana przez mikroorganizmy, dając początek złożonemu i silnie przylegającemu środowisku mikrobiologicznemu, określanemu jako biofilm. Gromadzenie się biofilmu chroni komórki mikroorganizmów przed środowiskiem zewnętrznym, ale jest też szkodliwe dla podłoża, powodując fizyczną degradację lub biodeteriorację powierzchni metalowej. Wewnątrz biofilmu, na skutek metabolizmu bakterii tlenowych, zaczyna powstawać środowisko beztlenowe. To tu bakterie SRB w swoich procesach metabolicznych zużywają siarczany oraz węgiel aby wytworzyć energię oraz siarkowodór. Związek ten reaguje z materiałem rur.

Model rozwoju biofilmu przedstawiono na rysunku 13:



Rysunek 13. Etapy tworzenia się biofilmu ⁷⁴.

Pojedyncze komórki planktoniczne mogą przyczepić się bezpośrednio do powierzchni metalu lub być na nią przeniesione w sposób pasywny. Początkowy kontakt komórek z powierzchnią jest często odwracalny, ale jeśli czynniki środowiskowe sprzyjają przyleganiu do powierzchni, wówczas komórki przyczepiają się nieodwracalnie za pomocą wydzielanych zewnątrzkomórkowych substancji polimerycznych (EPS). Te zaadsorbowane makrocząsteczki modyfikują właściwości powierzchni podłoża poprzez zmianę ładunku powierzchniowego, zmianę zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej, co skutkuje zwiększoną korozją lub inhibicją korozji ⁷⁵. Siłami odpowiedzialnymi za adhezję mikroorganizmów są oddziaływania elektrostatyczne i siły van der Waalsa. Początkowe przyleganie komórek jest kontrolowane przez fizyczną adhezję pomiędzy mikroorganizmem a podłożem. Jest to tzw. adsorpcja, kiedy to początkowi koloniści przyczepiają się do powierzchni poprzez słabe, odwracalne wiązania (które są nieco silniejsze niż elektrostatyczne siły odpychające), jak również poprzez wiązania wodorowe. Nieodwracalne przyleganie jest osiągnięte poprzez wydzielanie kolejnych EPS, które tworzą gąbczastą matrycę. Ten materiał adhezyjny trwale wiąże mikroorganizmy między sobą i zbiorowo z powierzchnią ⁷⁶.

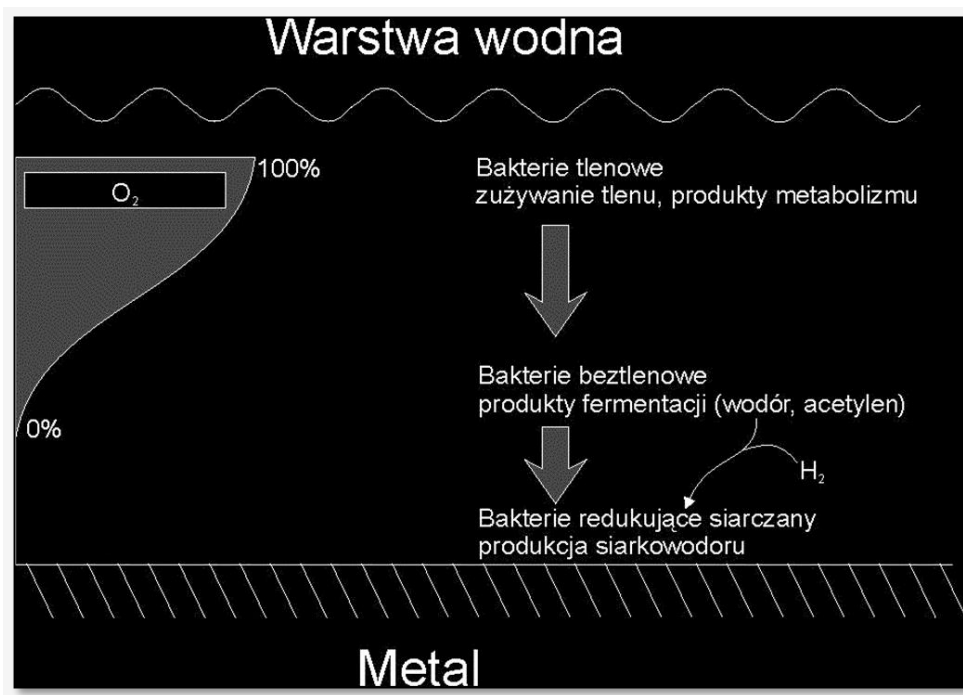
Dzielenie się komórek, kontakty pomiędzy komórkami i wzrost populacji, prowadzą do powstania mikrokolonii. Dojrzałe biofilmy często posiadają charakterystyczną architekturę, w której mikrokolonie otoczone są siecią kanałów wodnych, umożliwiających przepływ substancji odżywczych do wnętrza biofilmu. Hydrodynamika, jak również cząsteczki przekazujące sygnały pomiędzy komórkami, odgrywają regulacyjną rolę w rozwoju architektury biofilmu.

Tworzenie się biofilmów na materiale zanurzonym w środowisku wodnym jest zatem połączonym działaniem adhezji organicznych i/lub nieorganicznych makrocząsteczek, produkcji substancji egzopolimerycznych (EPS), wzrostu mikroorganizmów i erozji hydrodynamicznej.

EPS działa jak klej, zapewnia mikrokomom "bezpieczne życie" w obrębie biofilmu, gdzie mogą bezpiecznie rosnąć, rozmnażać się, wydzielać metabolity i są w stanie komunikować się ze sobą i z innymi mikroorganizmami ⁷⁷.

Niektóre komórki mikrokolonii mogą być uwolnione do fazy wodnej, powodując tym samym zajęcie nowych nisz. Uwolnienie komórek następuje w wyniku fizycznego oderwania spowodowanego siłami ścinającymi, lub w wyniku zaprogramowanego zestawu zdarzeń kontrolowanych przez cząsteczki sygnalizacyjne i prowadzących do lokalnej hydrolizy matrycy EPS.

Rozkład zawartości tlenu oraz rodzaju bakterii w biofilmie pokazuje rys.14.



Rysunek 14. Struktura biofilmu ⁷⁷.

To właśnie w wewnętrznej warstwie biofilmu ma miejsce korozja mikrobiologiczna powodowana przez występujące tam bakterie redukujące siarczany.

3.5.5 MECHANIZM KOROZJI MIKROBIOLOGICZNEJ

Pomimo tego, iż dobrze wiadomo, że to mikroorganizmy są główną przyczyną korozji rur metalowych, nadal nie wiadomo z całą pewnością, ile gatunków mikroorganizmów przyczynia się do korozji, jak wiarygodnie wykryć ich obecność przed wystąpieniem korozji lub jak szybko ocenić skuteczność biocydów i procedur zapobiegających MIC ⁷⁸.

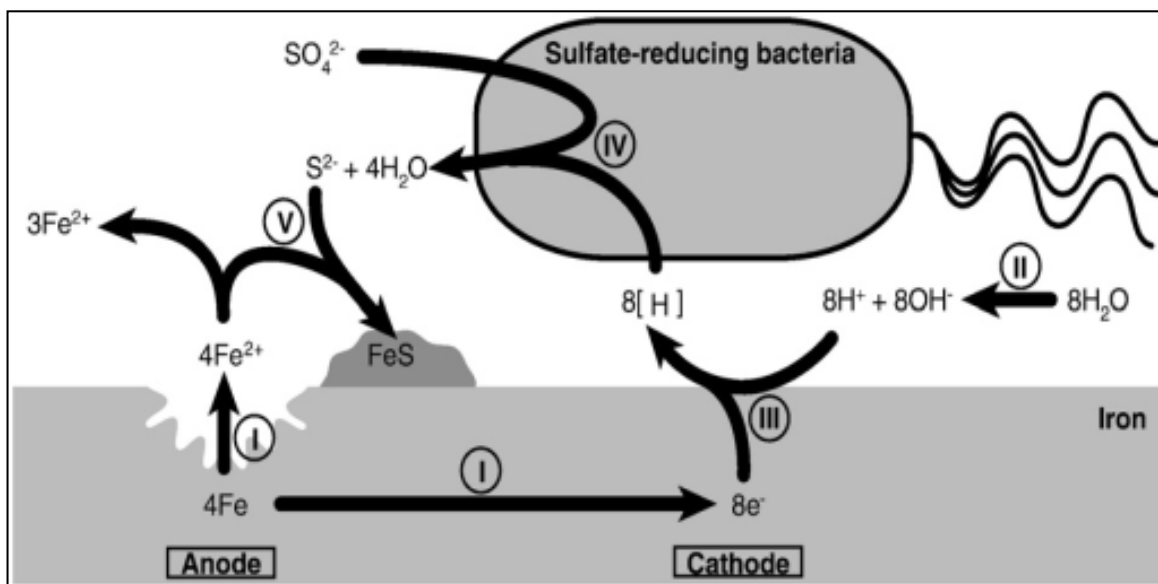
Istnieje kilka mechanizmów wyjaśniających przebieg MIC, wszystkie mają trzy punkty wspólne ⁷⁹:

1. MIC jest procesem elektrochemicznym,
2. Mikroorganizmy są w stanie wpływać na zakres, nasilenie i przebieg korozji,
3. Oprócz obecności mikroorganizmów, aby zainicjować MIC musi być również obecne źródło energii (na przykład źródło węgla), donor elektronów, akceptor elektronów i woda

Mechanizm MIC zależy od rodzaju mikroorganizmów w biofilmie, od ich metabolitów, składu EPS i ich egzoenzymów. Wielokulturowe kolonie mikroorganizmów powodują znacznie większą szybkość korozji niż czyste kultury mikroorganizmów istotne z punktu widzenia korozji.

Najważniejszą reakcją jest anodowe rozpuszczanie metalu i redukcja na katodzie. Aby zrozumieć interakcję metal-mikroby, trzeba wziąć pod uwagę, że w różnych warunkach mogą tworzyć się różne osady. Mikroorganizmy beztlenowe wytwarzają jony siarczkowe, co prowadzi do powstania nierozpuszczalnego siarczku żelaza. W przypadku obecności tlenu, mikroorganizmy tlenowe wytwarzają stałe tlenki/wodorotlenki metali.

Von Wolzong, Kühr i Van Der Vlugt jako pierwsi zaproponowali teorię wyjaśniającą mechanizm leżący u podstaw MIC. Zaproponowali oni teorię depolaryzacji katodowej, która opiera się na zużyciu wodoru przez bakterie redukujące siarczany ⁸⁰, co pokazuje rysunek 15. Zgodnie z tą hipotezą, na powierzchni metalu tworzy się anoda (obszar o dodatnim potencjale elektrycznym) i katoda (obszar o ujemnym potencjale elektrycznym). Na anodzie powstają jony Fe^{2+} i elektrony (reakcja I), katoda natomiast zużywa elektrony wytworzone w reakcji anodowej. W warunkach beztlenowych, elektrony na katodzie redukują jony H^+ z wody (reakcje II i III), a na powierzchni metalu tworzy się film wodoru. Wodór katodowy jest zużywany przez bakterie redukujące siarczany, a katoda ulega depolaryzacji ułatwiając transfer elektronów z anody do katody (reakcja IV). Końcowy produkt metabolizmu bakterii redukujących siarczany (S^{2-}) odkłada się w postaci FeS (reakcja V). Zgodnie z tą teorią, ciągłe usuwanie warstwy wodoru przez bakterie redukujące siarczany sprzyja rozpuszczeniu żelaza.

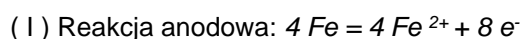


Rysunek 15. Schemat korozji beztlenowej przez bakterie siarkowe. I – rozpuszczanie żelaza, II- dysocjacja wody; III- redukcja wodoru; IV-depolaryzacja mikrobiologiczna, V- wytrącanie siarczków⁸⁰.

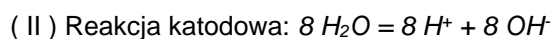
Podsumowując, mechanizm postulowany przez teorię klasyczną zakłada, że bakterie wykorzystują wodor katodowy poprzez jego konsumpcję przez enzym zwany hydrogenazą. Głównym oddziaływaniem SRB na korodujący metal jest zatem usuwanie wodoru z powierzchni metalu za pomocą hydrogenazy i katalizowanie odwracalnej aktywacji wodoru.

Sekwencje reakcji w teorii klasycznej, można podzielić na trzy kategorie: metal, roztwór i mikroorganizm⁸¹:

Metal:



Roztwór:



Mikroorganizm:



$3 \text{Fe}^{2+} + 6 \text{OH} = 3 \text{Fe(OH)}_2$ produkt korozji

Reakcja sumaryczna: $4 \text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} = 3 \text{Fe(OH)}_2 + \text{FeS} + 2 \text{OH}$

Z teorii tej wynika więc, że wszelkie beztlenowe mikroorganizmy zużywające wodór mogą powodować korozję beztlenową żelaza. Teoria ta została jednak zakwestionowana⁸². Wykazano, że tylko niektóre, a nie wszystkie mikroorganizmy zużywające wodór powodują MIC⁸³. Zgodnie z hipotezą przeniesienia elektronu, przeniesienie elektronu może nastąpić poprzez EPS z metalu do akceptora elektronu. Enzymy wbudowane w biofilm, jak również jony metali związane z EPS bakterii mogą zatem również katalizować reakcję katodową. Przez długi czas uważano, że jedynie enzymy zużywające wodór zwiększają szybkość korozji. Obecnie jest oczywiste, że istnieją również inne enzymy (np. katalizatory komórkowe), które wpływają na MIC.

Ważnym zagadnieniem jest skład chemiczny materiałów konstrukcyjnych, gdyż decyduje on o podatności metali na korozję chemiczną i mikrobiologiczną. Powierzchnia podłoża metalicznego odgrywa istotną rolę we wczesnej fazie EPS oraz akumulacji/dystrybucji komórek⁸⁴.

Trudno jest z góry przewidzieć miejsce, w którym rozpoczyna się ubytek metalu. Zależy to nie tylko od składu stopów, rodzaju i liczby mikroorganizmów ale również od warunków ogólnych (temperatura, składniki odżywcze dla bakterii, pH, zawartość soli, itp.).

King i Miller w 1971 roku zaproponowali inny ciekawy mechanizm⁸⁵. Podkreślili oni, że stały siarczek żelaza jest absorberem molekularnego wodoru. Obszar pokryty siarczkiem żelaza stanowi katodę, a biofilm zachowuje się jak anoda. Prowadzi to do wysokiej szybkości korozji galwanicznej przy zwiększonym rozpuszczaniu żelaza.

Romero w 2005 roku opracował mechanizm działania bakterii redukujących siarczany w MIC żelaza⁸⁶. Zgodnie z jego teorią, najpierw następuje adsorpcja bakterii i produkcja siarczku żelaza, a następnie utworzenie celki mikro galwanicznej przez powierzchnię metaliczną i siarczek żelaza. W drugim etapie bakterie i substancje nieorganiczne są w równowadze. Trzeci etap jest kontrolowany przez lokalne pH, paryt jest zredukowany i rozpoczyna się silna korozja lokalna. Korozja galwaniczna powstaje pomiędzy anodowym metalem i katodowym siarczkiem żelaza o różnym składzie (bez przenikania wodoru z powodu efektu bariery EPS). Jest to charakterystyczne dla mikroorganizmów w okresie ekspansywnego wzrostu, co powoduje powstanie znaczącej ilości jonów siarkowodorowych. Najważniejszymi etapami są tworzenie i stabilizacja biofilmu z przenikaniem wodoru, tworzenie siarczku żelaza i zlokalizowana korozja galwaniczna.

Zgodnie z niedawno opisanym mechanizmem MIC na stali nierdzewnej w obecności biofilmu utworzonego przez bakterie redukujące siarczany, utlenianie żelaza zachodzi na zewnątrz komórek, podczas gdy wykorzystanie elektronów uwolnionych w procesie utleniania, do redukcji siarczanów, zachodzi w cytoplazmie komórki bakteryjnej. W tym przypadku transfer elektronów przez ścianę komórkową odbywa się poprzez biofilm. Jest oczywiste, że najważniejszym etapem w MIC jest transfer elektronów. Zarówno ryboflawina, jak i dinukleotyd flawinowo-adeninowy, dwa powszechne mediatory elektronów zwiększają transfer elektronów i przyspieszają korozję wżerową ⁸⁷.

W najnowszym przeglądzie dotyczącym mechanizmów MIC omówiono także koncepcję bioenergetyki, teorie przeniesienia elektronów i rodzaje oddychania komórkowego. Gdy w środowisku brakuje źródła węgla i innych donorów elektronów, które są niezbędne dla metabolizmu energetycznego, mikroorganizmy mogą wykorzystywać żelazo lub inne metale energetyczne jako donory elektronów. Prowadzi to do powstania MIC. Dwa główne typy beztlenowego MIC na metalach są klasyfikowane zgodnie z rodzajami oddychania mikrobiologicznego. Jednym z nich jest zewnątrzkomórkowy transfer elektronów MIC (EET-MIC), a drugim metaboliczny MIC (M-MIC). Wyjaśnienia te pokazują, w jaki sposób zachodzą procesy MIC i jak są one zależne od warunków środowiskowych. Charakterystyka mechanizmów EET-MIC i M-MIC zapewnia użyteczny wgląd w MIC powodowany przez bakterie redukujące siarczany, redukujące azotany i produkujące kwasy, które dominują w beztlenowych procesach MIC ⁸⁸.

3.6 METODY MONITOROWANIA MIC

Do oceny MIC potrzebna jest współpraca wielu ekspertów. Korozja pod wpływem mikroorganizmów powinna być badana metodami mikrobiologicznymi, w celu zidentyfikowania mikroorganizmów, które biorą udział w degradacji korozyjnej. Następnym krokiem jest połączenie badań mikrobiologicznych z metodami analizy powierzchniowej, jak również z badaniami elektrochemicznymi ⁸⁹.

Techniki wykorzystywane do wykrywania i monitorowania MIC obejmują konwencjonalne elektrochemiczne metody stałoprądowe (DC), zmiennoprądowe (AC), elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS), mikroskopię optyczną i elektronową, mikroskopię sił atomowych (AFM), spektrometrię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), skaningowe mapowanie elektrodą wibracyjną (SVEM), rentgenowską spektroskopię fotoelektronową (XPS) i spektroskopię elektronów Augera (AES) ⁹⁰.

Do oszacowania tego typu korozji mogą być wykorzystane takie techniki pomiaru jak metoda kuponowa, metody elektrochemiczne: pomiar techniką wyznaczania krzywych Tafel'a, metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, polaryzacja liniowa ⁹¹. Pomiary techniką krzywych Tafel'a bardzo dobrze pokrywają się z wynikami otrzymywanymi metodą kuponową ^{92, 93}.

W czasie pomiarów ważne są również parametry operacyjne: natężenie przepływu wody przez instalację, temperatura, ciśnienie, historia obróbki chemicznej oraz fizykochemia i skład chemiczny wody.

Wszystkie metody polaryzacji prądu stałego, tj. polaryzacja Tafel'a, woltamperometria cykliczna, polaryzacja liniowa, wykorzystują potencjał do badań środowiska, które w przypadku badań MIC jest środowiskiem mikrobiologicznym. Zastosowanie zmian potencjału może jednak wpłynąć na mikroorganizmy. Wydaje się, że metodą wykazującą najmniej niekorzystny wpływ na bakterie jest pomiar potencjału korozyjnego. Obecnie ogólny trend wśród badaczy wydaje się preferować tą metodę i metodę szumu elektrochemicznego (EPN) jako najbezpieczniejsze metody elektrochemicznej kontroli MIC, ponieważ nie wywierają one wpływu na kolonie mikroorganizmów. Metody elektrochemiczne stosowane w badaniach MIC można podzielić na 3 główne grupy ⁹⁴ :

- metody, w których nie stosuje się sygnału zewnętrznego - np. pomiar potencjału redox (E_{r-o}) lub potencjału korozyjnego (E_{kor}), a także elektrochemiczna analiza szumu (ENA);
- z zastosowaniem niewielkich zmian potencjału lub prądu - np. rezystancja polaryzacyjna (R_p) i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS));
- w których potencjał jest skanowany w szerokim zakresie (np. krzywe polaryzacji anodowej i katodowej, woltamperometria cykliczna).

Elektrody stosowane we wszystkich technikach elektrochemicznych mierzą prąd i/lub napięcie w celu oszacowania szybkości korozji. Powierzchnia elektrody zmienia się w trakcie przeprowadzania pomiarów z powodu tworzenia się podwójnej warstwy elektrycznej na powierzchni elektrody. Dodatkowo, w obecności mikroorganizmów, komórki budują biofilm, którego grubość zmienia się w sposób ciągły. Jest to powodem równoległego stosowania kilku różnych technik elektrochemicznych w celu uzyskania bardziej precyzyjnych wyników dotyczących reakcji powierzchniowych, które pomagają wyjaśnić mechanizm MIC ⁹⁵.

3.6.1 POMIAR POTENCJAŁU KOROZYJNEGO E_{kor}

Monitorowanie potencjału korozyjnego jest najprostszym badaniem elektrochemicznym. Potencjał korodującego metalu jest tu mierzony poprzez określenie różnicy napięć między metalem zanurzonym w środowisku korozyjnym a odpowiednią elektrodą odniesienia, która jest zwykle nasyconą elektrodą kalomelową. Jest to metoda pozwalająca oszacować procesy korozyjne ale nie szybkość korozji. Daje ona najmniej informacji na temat mechanizmu MIC, ponieważ elektroda referencyjna nie jest stabilna z powodu ciągłego tworzenia się biofilmu. Nie jest łatwo zinterpretować wyniki pomiaru E_{kor} ⁹⁶. Występowanie dużych oscylacji potencjału świadczy o obecności MIC.

Zaletą tej metody jest jej prostota, dlatego jest wykorzystywana w badaniach MIC od wielu lat. Może być stosowana zarówno w laboratorium, jak i na złożu. Wadą jest fakt, że mierzy jednocześnie procesy anodowe i katodowe i ocenia tylko trendy w szybkości korozji.

3.6.2 METODA POLARYZACJI TAFEL'A

Pomiar metodą polaryzacji Tafel'a służy wyznaczaniu współczynników Tafel'a, niezbędnych do obliczenia wartości prądu korozyjnego. W metodzie tej wyznaczana jest zależność potencjału elektrody od logarytmu gęstości prądu. Powstałe krzywe przecinają się w punkcie reprezentującym potencjał korozyjny i gęstość prądu korozyjnego. W pobliżu potencjału korozyjnego zmierzone krzywe logarytmiczne prądu względem potencjału odbiegają od liniowości, natomiast dla wyższych wartości polaryzacji występują zakresy liniowe (zakresy Tafelowskie). Zaletą metody jest fakt, że może być stosowana w laboratorium lub w terenie, ze względu na łatwą interpretację danych. Metoda ta pozwala na wyznaczenie szybkości korozji, która będzie rosła w przypadku wystąpienia MIC. Wadą jest to, że pomiar prądu korozyjnego zależy zarówno od stałego potencjału korozyjnego, jak i od zdolności do identyfikacji liniowego obszaru Tafel'a. Z uwagi na znaczne wartości polaryzacji anodowych i katodowych, pomiar jest niszczący i nie nadaje się do ciągłego monitorowania. Elektrolity, w których zachodzi więcej niż jedna reakcja redukcji lub zachodzi polaryzacja stężenia, wykazują mniej wyraźne regiony liniowe. Duże polaryzacje mogą zmieniać warunki elektrochemiczne na powierzchni metalu i mogą być szkodliwe dla mikroorganizmów w biofilmie. Dla układów takich, jak niektóre stale nierdzewne w wodzie morskiej, w których potencjał korozyjny dryfuje lub zmienia się z czasem, polaryzacja Tafel'a jest mało użyteczna^{97, 98}.

3.6.3 ELEKTROCHEMICZNA SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA (EIS)

Technika EIS należy do technik zmiennoprądowych. Rejestruje dane impedancyjne w funkcji częstotliwości sygnału przyłożonego do ustalonego potencjału elektrody. Układ pomiarowy pobudza się sinusoidalnym sygnałem napięciowym, i następnie rejestruje się prąd zmienny. Na ogół badany jest duży zakres częstotliwości generowanego sygnału pobudzającego⁹⁹. Badanie realizuje się etapowo (częstotliwość po częstotliwości), oddzielnie dla każdej częstotliwości. Wyniki pomiaru przedstawiają wykresy Nyquista lub Bode'go¹⁰⁰. Technika ta dostarcza informacji o właściwościach (zwartość, porowatość) warstwy utworzonej na powierzchni elektrody poprzez analizę wartości rezystancji polaryzacyjnej, co informuje o wpływie mikroorganizmów. Za pomocą metody EIS możliwe jest także wyznaczenie szybkości korozji na podstawie analizy rezystancji przeniesienia ładunku, bez występowania składowej IR.

3.6.4 WOLTAMPEROMETRIA CYKLICZNA

Metoda, w której potencjał metalu jest zwiększany i wykreślany w stosunku do logarytmu prądu. Dla danego metalu potencjał korozyjny i prąd korozyjny są wyznaczane przez punkt, w którym krzywa katodowa przecina krzywą anodową. Jedną z głównych zmiennych eksperymentalnych, którymi można manipulować, jest skok potencjału. Wysokie prędkości zmian (około 60 V / h) są wykorzystywane do wskazania obszarów, w których prawdopodobne jest intensywne działanie anodowe. Wolniejsze szybkości zmian potencjału (1 V / h) są stosowane do identyfikacji obszarów, w których prawdopodobna jest względna bezczynność, takich jak stabilne warunki powierzchni metalu. Zaleta metody: przydatna do przewidywania zachowania korozyjnego metali pasywnych w środowiskach biotycznych¹⁰¹.

3.6.5 ELEKTROCHEMICZNA ANALIZA SZUMÓW (ENA)

W elektrochemicznej analizie szumu mierzone są jednocześnie fluktuacje potencjału i prądu. Nie są stosowane żadne zewnętrzne sygnały, które mogłyby wpływać na tworzenie się biofilmu i jego właściwości. Technika ta daje najdokładniejsze i najbardziej realistyczne informacje o korozji powodowanej przez mikroorganizmy, ale interpretacja uzyskiwanych zależności nie jest łatwa¹⁰².

3.6.6 POTENCJAŁ REDOX

Pomiar potencjału redukcyjno- utleniającego (redox) jest związany z potencjałem względnym reakcji elektrochemicznej bez przepływu prądu elektrycznego (warunki równowagi). Ogólnie potencjał redoks jest miarą siły utleniającej środowiska. Zmiana potencjału wstępnie pasywowanej elektrody platynowej w kierunku dodatnim, jest konsekwencją wzrostu stężenia tlenu lub spadku wartości pH.

Mikroorganizmy, poprzez swoją obecność lub aktywność metaboliczną, mogą drastycznie zmienić lokalny stan fizykochemiczny na styku metalu i środowiska, co jest odpowiedzialne za inicjację i przyspieszenie korozji lokalnej.

Zaletą tej techniki jest to, że może być ona stosowana zarówno w badaniach laboratoryjnych, jak i terenowych. Metoda ta nie daje jednak liczbowej informacji o szybkości korozji. Dodatkowo czas zanurzenia ma wpływ na wynik. Zdarzają się przypadki gdy czasy zanurzenia elektrody pomiarowej nie jest starannie dobrany i dochodzi do kolonizacji drobnoustrojowej na jej powierzchni. Zmierzona wartość odpowiada wtedy chemii na elektrodzie pod biofilmem, a nie w środowisku.

Metoda wymaga jednoczesnego pomiaru pH, ponieważ wpływa ono na dokładność pomiarów, jak i interpretację uzyskanych danych. Ponadto pomiary potencjału redoks muszą być wykonywane w warunkach równowagi, które zwykle w warunkach rzeczywistych są mało prawdopodobne.

3.6.7 MIKROSENSORY

Mikrosensory są ważnymi narzędziami w badaniach biofilmu, ponieważ informują o lokalnych środowiskach i mierzą w mikroskali lokalne interakcje z wysoką rozdzielczością przestrzenną.

W biofilmie obecność i aktywność metaboliczna mikroorganizmów powoduje wytwarzanie związków chemicznych. Profile ich stężenia dostarczają użytecznych informacji o aktywności mikroorganizmów oraz o transporcie masy.

Większość mikroczytników stosowanych w badaniach biofilmu to mikroczytniki amperometryczne, które mogą mierzyć stężenie rozpuszczonych gazów, jonów oraz cząsteczek organicznych i nieorganicznych. Ważnymi cechami mikrosensorów są średnice końcówek, powierzchnie czujników (dla optymalnej rozdzielczości przestrzennej), poziom szumów, stabilność, selektywność ¹⁰³.

3.6.8 METODA KUPONOWA

Wykorzystanie metody kuponowej w przemyśle wydobywczym i wiertniczym opisuje norma NACE RP0775-99, nr 21017 ¹⁰⁴. Metoda polega na ekspozycji niewielkiej próbki metalu (kuponu) na badane środowisko, wodne lub wielofazowe (jak w przypadku rurociągów z ropą i wodą). Ekspozycja taka odbywa się przez określony czas i pozwala ocenić wpływ danego medium na badany metal. Kupony umieszcza się bezpośrednio w instalacji, lub w skonstruowanej pętli pomiarowej. Metoda opisuje sposób ich przygotowania i instalacji , a także postępowanie z kuponem po jego odinstalowaniu.

Instalowane kupony muszą być nowe, sposób obróbki ich powierzchni musi być tak dobrany aby nie zmienił struktury metalu. Mogą być wstępnie oczyszczone poprzez polerowanie papierem ściernym o małym uziarnieniu. Należy unikać zanieczyszczenia kuponu przez ropę, składniki potu czy inne materiały. Kupon należy wyczyścić rozpuszczalnikiem organicznym, wysuszyć, zważyć, obliczyć powierzchnię ekspozycji, zanotować numer seryjny. Do czasu instalacji przechowywać w szczelnym pojemniku z absorberem wilgoci, zawinięte w papier nasączony inhibitorem korozji.

Kupony instalowane są najczęściej w parach aby umożliwić ich naprzemienne usuwanie i pomiar średniej utraty masy. Miarą średniej szybkości korozji w danym okresie czasu jest pomiar ubytku masy kuponu. Informacje o zmianach szybkości korozji mogą być uzyskane poprzez zainstalowanie wielu kuponów w tym samym czasie, a następnie usuwanie kolejnych kuponów w określonych przedziałach czasowych.

Podczas usuwania kuponu z instalacji należy zarejestrować jego dokładną lokalizację, czas ekspozycji, zaobserwowany stan powierzchni , obecność osadów, zmiany przepływów w instalacji w okresie ekspozycji, zmiany obróbki chemicznej. Kupony powinny być sfotografowane i zabezpieczone na czas transportu poprzez usunięcie wilgoci, zapakowanie w papier nasączony inhibitorem korozji i umieszczenie w szczelnym pojemniku ¹⁰⁴.

W laboratorium kupony są początkowo ważone i oceniane wizualnie. Następnie umieszcza się je w rozpuszczalnikach organicznych aby usunąć zanieczyszczenia parafinowe, suszy i ponownie waży. Aby usunąć zanieczyszczenia mineralne stosuje się 15 % kwas solny wraz z dodatkiem inhibitorów korozji kwaśnego trawienia oraz łaźnie ultradźwiękowe. Kwas solny jest następnie neutralizowany, kupon omywany wodą destylowaną. Czasem konieczne jest zastosowanie mechanicznego usuwania produktów korozji.

Po usunięciu osadów, wysuszeniu, metal jest ważony.

Średnia roczna szybkość korozji wyliczana jest ze wzoru:

$$CR = W \times 365 \times 1000 / ATD$$

Gdzie:

CR – średnia roczna szybkość korozji [mm/rok]

W – utrata masy [g]

A - początkowa powierzchnia ekspozycji kuponu [mm²]

T – czas ekspozycji [dni]

D – gęstość metalu, z którego wykonany jest kupon [g/cm³]

Ważne jest też wykonanie pomiaru grubości ewentualnych wżerów, analiza składu usuniętych produktów korozji oraz innych osadów.

Metoda kuponowa pozwala ocenić przydatność różnych metali do budowy instalacji z określonym medium, ocenić skuteczność stosowanych metod ochrony antykorozyjnej. Należy pamiętać, że uzyskujemy tu jedynie informacje o średniej szybkości korozji w czasie ekspozycji. Metoda ta nie rejestruje chwilowych zmian szybkości korozji, a tym samym nie dostarcza informacji o okresowo występujących czynnikach wpływających na procesy korozyjne. W układach wielofazowych jej korelacja z rzeczywistymi szybkościami korozji może być słaba.

Aby uzyskać całościowy obraz narażenia korozyjnego metodę kuponową należy uzupełnić ciągłym monitoringiem korozji.

3.6.9 METODA REZYSTANCJI POLARYZACYJNEJ (LPR)

Metoda ta znana jest też pod nazwą polaryzacji liniowej. Polaryzuje się w niej badaną elektrodę i odczytuje zmiany wartości prądu przez nią płynącego. Nachylenie zależności potencjał/ prąd określane jest pojęciem „rezystancja polaryzacyjna”. Określa ono opór przewodzenia prądu przez elektrolit, który występuje z powodu zachodzenia reakcji elektrochemicznej. Mierząc rezystancję polaryzacyjną R_p można w sposób ciągły monitorować szybkość korozji dowolnego metalu.

W pobliżu potencjału korozyjnego panuje równowaga pomiędzy procesem katodowym i anodowym. Przy niskiej polaryzacji, zależność pomiędzy prądem i potencjałem jest liniowa. Jeśli stosowane potencjały znajdują się w granicach ± 10 mV potencjału korozyjnego nachylenie krzywej potencjał/ prąd jest w przybliżeniu liniowe i ma jednostki rezystancji. W takich warunkach szybkość korozji wyznaczana jest z użyciem równania Sterna i Gearego¹⁰⁵ :

$$i_{kor} = \frac{b_a \times b_k}{2,3(b_a + b_k)R_p}$$

gdzie: i_{kor} – prąd korozyjny [$A\ cm^2$], b_a , b_k – anodowy i katodowy współczynnik Tafel'a [V], R_p – rezystancja polaryzacyjna [$\Omega\ cm^2$].

Dokładne obliczenie i_{kor} wymaga jednoczesnego pomiaru R_p oraz anodowych i katodowych współczynników Tafela (b_a i b_k). Podczas pomiaru wielkość polaryzacji zwykle nie przekracza 10mV. Wielkość współczynników Tafel'a wyznacza się w niezależnym pomiarze z wykorzystaniem metody ekstrapolacji krzywych Tafel'a. Można też przyjąć do obliczeń wartości literaturowe^{106, 107, 108}.

Istnieje kilka metod wyznaczania współczynników Tafela b_a , b_k :

- techniką krzywych Tafela,
- w pomiarach grawimetrycznych,
- zakładając, że wartość współczynnika B - 20-30mV lub wyliczając ten współczynnik z zależności $B = \frac{\beta_a}{2,3} 10^9$, dla sytuacji gdy występuje kontrola katodowa,
- stosując pomiary w zakresie nieliniowym dla polaryzacji +/- 30mV (metoda Oldhama–Mansfelda)¹¹⁰.

Wykonywane pomiary mają zatem za cel wyznaczenie prądu korozyjnego. Nowoczesne przyrządy są w stanie wyznaczyć bardzo dokładne wartości i_{kor} . Jego wielkość jest wprost proporcjonalna do monitorowanej szybkości korozji, a ta z kolei jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości rezystancji polaryzacyjnej:

$$V_{kor} = k \times \frac{1}{R_p} = k \times \frac{\Delta I}{\Delta E}$$

gdzie: k – współczynnik proporcjonalności [V], R_p – rezystancja polaryzacyjna [Ω/cm^2], ΔI – prąd polaryzacji [mA], ΔE – potencjał [mV].

Wartość współczynnika k może być wyznaczona doświadczalnie dla danego układu w wyniku przeprowadzenia równoległych pomiarów szybkości korozji metodą wagową i pomiarów rezystancji polaryzacyjnej. Można go też wyliczyć znając współczynniki Tafel'a, tzn. nachylenia krzywych polaryzacji anodowej i katodowej w obszarze, gdzie te krzywe mają przebieg prostoliniowy w układzie współrzędnych E-log I.



Pomiar polaryzacji liniowej może być realizowany w różnych wariantach. Wyszczególnione systemy do pomiarów elektrochemicznych najczęściej stosują pomiar wielopunktowy (3 punktowy, zaproponowany przez Barnartt'a ¹¹¹, czy też 4 punktowy, jak u Juchniewicza i Jankowskiego¹¹²). Takie pomiary mogą być w łatwy sposób zautomatyzowane i nie wymagają wyznaczania współczynnika Tafel'a do wyznaczenia prądu korozyjnego. Dla układów ulegających korozji wżerowej często obserwowane są znaczne wahania R_p . Zatem mają one zastosowanie głównie w przypadku korozji ogólnej lub równomiernej, a nie w przypadku korozji lokalnej, w tym MIC. Zaletą metody rezystancji polaryzacyjnej jest szybka i łatwa interpretacja jej wyników. Wykazują one dobrą korelację z wynikami uzyskanymi metodą grawimetryczną.

Kolejnymi zaletami są: nieniszczący charakter pomiarów, punktowy pomiar szybkości korozji, prosta budowa sondy o niewielkich rozmiarach elektrod, krótki czas pomiarów (najczęściej kilka minut), możliwość pomiarów niewielkich szybkości korozji, nieuchwytnych metodami klasycznymi. Istnieje również możliwość automatyzacji pomiarów i dokonywania odczytów bezpośrednio w jednostkach szybkości korozji (np. mm/rok). Dodatkowymi atutami są szybka i łatwa interpretacja wyników, dobra korelacja wyników z metodą kuponową. Do wad metody zaliczyć można: ograniczenie zastosowania do badań środowisk elektrolitycznych (uwaga na przepływy burzliwe), pomiar jedynie korozji równomiernej (wyniki ilościowe). W metodzie uzyskiwane są również informacje odnośnie korozji lokalnej (wyniki półilościowe) jednak istnieje konieczność właściwego dobrania i umieszczenia elektrod (np. unikanie ekranowania, niepełnego zanurzenia itp.). LPR jest nieprzydatna do oceny korozji miejscowej. Obecność biofilmu komplikuje interpretację wyników ze względu na występowanie dodatkowych reakcji elektrochemicznych, które mogą prowadzić do nieliniowego zachowania polaryzacji ^{113, 114}.

W pomiarach automatycznych, gdzie czas ekspozycji czujnika na badane środowisko jest długi, na powierzchni elektrody powstają nierozpuszczalne produkty korozji, co powoduje zmiany powierzchni badanej elektrody i znaczny błąd wyznaczania szybkości korozji.

3.6.10 KOROZYMETRIA REZYSTOMETRYCZNA

Metoda polega na umieszczeniu w środowisku korozyjnym sondy korozymetrycznej, wyposażonej w czujnik wykonany z badanego metalu. Szybkość korozji obliczana jest na drodze pomiarów rezystancji elektrycznej, a nie ubytków masy. Zalety tej metody to: małe wymiary czujnika rezystancyjnego i związana z tym łatwość jego instalacji, możliwość zastosowania dłuższych przewodów i dokonywania pomiarów z większej odległości, prostota i łatwość pomiaru, uzyskiwanie wyniku w krótkim czasie, zastosowanie do praktycznie wszystkich środowisk korozyjnych, w tym nieprzewodzących prądu elektrycznego (gazy lub pary),

możliwość obsługiwaną jednym przyrządem wielu sond korozyjnych rozmieszczonych w instalacji przemysłowej. Wady metody: ograniczenie zastosowania do przypadków korozji równomiernej (korozja lokalna czujników prowadzi do uzyskania błędnych rezultatów pomiarów), konieczność wykonania co najmniej dwóch pomiarów w określonym czasie, trudność zastosowania w środowiskach zbyt silnie przewodzących, tj. pow. 10mS/cm (stopione sole, metale), jednorazowy charakter sond nie nadających się do regeneracji ¹¹⁵.

3.6.11 TECHNIKI MIKROSKOPOWE

Mikroskopia (optyczna, elektronowa i skaningowa) ma zalety i wady, chociaż w ostatnich dziesięcioleciach metody mikroskopowe są udoskonalane w zakresie interakcji mikroorganizmów z powierzchniami.

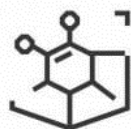
Obserwacja mikroorganizmów nie jest łatwa, ponieważ w trakcie namnażania zmieniają one swoją wielkość i postać, wydalają substancje chemiczne. Charakter ich powierzchni ulega ciągłym zmianom, co związane jest z produkcją EPS. W badaniach MIC stosuje się głównie trzy techniki mikroskopowe. Konfokalna mikroskopia laserowa, skaningowa mikroskopia elektronowa wraz ze skaningową mikroskopią elektronową środowiskową oraz mikroskopia sił atomowych; wszystkie pozwalają na wizualizację mikroorganizmów i obserwację formowania biofilmu w czasie rzeczywistym. Istnieją również inne techniki mikroskopowe opracowane w celu wizualizacji MIC ¹¹⁶.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), skaningowa mikroskopia elektronowa środowiska (ESEM):

SEM tworzy obrazy próbki poprzez skanowanie jej zogniskowaną wiązką elektronów. Tradycyjny SEM może wytwarzać obrazy poprzez wsteczne rozpraszanie elektronów i/lub elektrony wtórne; dodatkowo, rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego może informować o składzie chemicznym powierzchni ciała stałego.

Chociaż SEM dostarcza informacji fotograficznych o próbce, nie może ilościowo scharakteryzować jej powierzchni. SEM działa w warunkach wysokiej próżni, co stanowi istotną wadę w badaniach MIC, ze względu na odwodnienie mikroorganizmów i otaczającego je EPS.

ESEM został opracowany poprzez istotną zmianę SEM, kiedy to tylko część elektronów skanuje próbkę, co pozwala na pomiar w mniejszej próżni (przy wyższym ciśnieniu). Dzięki temu próbki są mierzone przez ESEM w ich naturalnym stanie, co pomaga w wizualizacji próbek biologicznych w naturalnej postaci. ESEM



WYDZIAŁ
CHEMICZNY



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

jest użytecznym narzędziem do demonstracji rzeczywistej struktury biofilmów, komórek osadzonych w macierzach pozakomórkowych na powierzchniach stałych ¹¹⁷.

Mikroskopia sił atomowych (AFM):

Mikroskopia sił atomowych opiera się na pomiarze oddziaływań atomowych pomiędzy końcówką skanującą a badaną powierzchnią próbki. Z punktu widzenia MIC najczęściej wykorzystuje się obrazowanie 3D, dostarczające ważnych informacji o kształcie, długości, szerokości, zewnętrznej części komórek drobnoustrojów oraz pomiar siły ¹¹⁸.

W przeciwieństwie do SEM, zaletą AFM jest wyższa rozdzielczość, a przede wszystkim to, że nie wymaga wysokiej próżni. Pomiar odbywa się w trybie kontaktowym lub bezkontaktowym. AFM jest zdolny do obrazowania topograficznego bakterii, biofilmu i skorodowanych powierzchni stalowych w wysokiej rozdzielczości, a także do ilościowego określania zlokalizowanej korozji poprzez tzw. analizę przekroju ¹¹⁹.

Laserowa mikroskopia konfokalna (CLM):

CLM jest szeroko stosowana w naukach biologicznych. Światło lasera dostarcza intensywne, spójne, skoncentrowane światło niezbędne do penetracji grubej próbki. Światło lasera wzbudza fluorofory. Obrazy w płaszczyźnie x-y (równoległej do powierzchni) są zbierane automatycznie, gdy sterowany komputerowo silnik zmienia wymiar z (głębokość). CLM dostarcza struktur 3D w zakresie mikrometrów i pokazuje architekturę biofilmu ¹²⁰.

3.6.12 SPEKTROSKOPOWE METODY ANALITYCZNE

W odniesieniu do problemów związanych z MIC, warto omówić dwie metody: Spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera oraz Spektroskopię fotoelektronów z promieniowaniem rentgenowskim.

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR):

Możliwość zastosowania FTIR w badaniach biofilmów została doceniona już ponad 20 lat temu, kiedy zdano sobie sprawę, że za pomocą tej techniki można w sposób nieinwazyjny zidentyfikować mikroorganizmy jak odciski palców mikroorganizmów.

Długość fali przydatna w badaniu MIC mieści się w przedziale od 2,5 do 20 μm (w zakresie fal średniej podczerwieni). Pasma adsorpcji wyrażone w falowodach są proporcjonalne do zaabsorbowanej energii.

W widmie grupy funkcyjne reprezentowane są w zakresie 4000 i 1500 cm^{-1} , a drgania deformacyjne znajdują się poniżej 1500 cm^{-1} . Zakres ten może być "odciskiem palca" cząsteczek.

W komorze przepływowej analizowano mechanizmy adhezji między biofilmem a powierzchnią stałą i udowodniono, że proces wiązania jest inicjowany przez EPS. Mikroorganizmy mogły być analizowane same lub zatopione w EPS ¹²¹.

Wadą techniki FTIR w analizie MIC jest to, że nie może ona rozróżnić żywych i martwych komórek, a wysoka zawartość wody w biofilmie zaburza widmo.

Spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (XPS):

Próbki umieszczane są w komorze ultra-wysokiej próżni i napromieniowane promieniami X, co prowadzi do powstania fotoelektronów. Te fotoelektrony o charakterystycznych energiach reprezentują atomy. Intensywności widm są proporcjonalne do stężenia atomów i wskazują na ich stany utlenienia. Widmo XPS daje zatem informacje o składzie powierzchni i o jej stanach chemicznych ¹²².

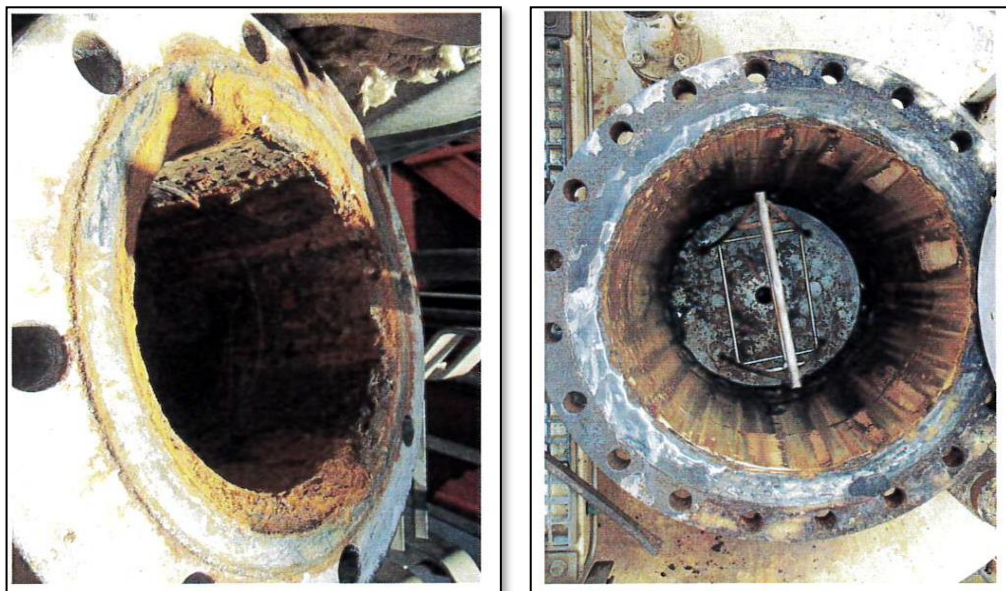
XPS może również informować o składzie biofilmu, wykrywając głównie trzy grupy: polisacharydy, peptydy i związki węglowodorowe. Pomiar XPS na beztlenowych biofilmach SRB wykazały obszary zubożone w tlen, gdzie redukcja siarczanów doprowadziła do powstania jonów siarczkowych przez SRB, co spowodowało zainicjowanie ataku wżerowego¹²³. Wadą techniki XPS w badaniach MIC jest to, że wymaga ona ultra-wysokiej próżni, w której uwodnione próbki zostają odwodnione, nie ma ona również zastosowania w warunkach przemysłowych.

3.7 KOROZJA MIKROBIOLOGICZNA W INSTALACJI ZATŁACZAJĄCEJ

Pod względem zagrożeń korozją mikrobiologiczną, instalację pracującą na platformie Baltic Beta można podzielić na dwa obszary:

- odcinek przed wieżą odtleniającą, z pompą podającą oraz filtrami- to obszar z wysoką zawartością tlenu (12,5 ppm w okresie jesiennym do 16 ppm w okresie zimy) i chloru wolnego w wodzie (0,4-0,6 ppm). Chlorowanie wody zabezpiecza ten odcinek biologicznie, jednakże nie jest metodą o 100 % efektywności. Można zatem spodziewać się tu występowania bakterii tlenowych. Duża powierzchnia wypełnienia zbiorników filtracyjnych sprzyja powstawaniu biofilmu, pod którym następuje rozwój bakterii beztlenowych takich jak bakterie redukujące siarczyn (SRB). To generuje ryzyko wystąpienia korozji mikrobiologicznej, aczkolwiek rozwój bakterii beztlenowych jest tu ograniczony niewielką ilością pożywki organicznej. Należy przypuszczać, że na tym odcinku korozja mikrobiologiczna nie będzie dominującym typem korozji.
- odcinek od wieży odtleniającej do manifoldu zatłaczającego - gdzie zawartość tlenu i chloru wolnego spada do zera, występuje natomiast agresywny dwutlenek węgla pochodzący z gazu używanego w procesie odtleniania (3,3 ppm). Wieża odtleniająca jest elementem szczególnie sprzyjającym rozwojowi beztlenowych bakterii SRB, ze względu na wysoką temperaturę w wieży, beztlenowe warunki oraz obecność węglowodorów stanowiących pożywkę dla tych bakterii. Ten odcinek instalacji jest chroniony poprzez dozowanie biocydów organicznych.

Obydwa obszary instalacji wymagają stałego monitoringu szybkości korozji, w celu dokładniejszej oceny mechanizmów korozji oraz zastosowania środków zaradczych. Jest to szczególnie istotne ze względu na fakt, że obecność produktów korozji w wodzie włączanej do złoża ropy może przyczynić się do zakolmatowania strefy przyodwiertowej odwiertów zatłaczających, zwiększyć ciśnienie tłoczenia, finalnie pogorszyć przepuszczalność złoża oraz zmniejszyć produkcję ropy. Praktyka pokazała, że na odcinku przed odtlenianiem częściej następowała konieczność wymiany fragmentów instalacji. Stan wewnętrznej powierzchni włączów zbiorników filtracyjnych przedstawia rysunek 16.



Rysunek 16. Zdjęcie wewnętrznej powierzchni włączów, zrobione w czasie remontu zbiorników filtracyjnych.

3.8 INHIBITORY KOROZJI.

Inhibitory korozji to produkty, których zadaniem jest ochrona materiału przed korozją, poprzez spowolnienie procesów korozyjnych, mechaniczną ochronę powierzchni metalu, czy też zmianę agresywności korozyjnej środowiska. Ich działanie zależy od wielu czynników, takich jak zastosowana dawka, temperatura, charakter chemiczny środowiska, prędkość przepływu medium.

Produkty te można podzielić na następujące kategorie ¹²⁴:

- pasywujące (anodowe),
- katodowe,
- występujące w fazie parowej lub lotnej,
- tworzące film ochronny.

3.8.1 PASYWUJACE (ANODOWE) INHIBITORY KOROZJI

Działanie inhibitorów anodowych polega na spowalnianiu przez nie korozyjnych reakcji anodowych. Pasywujący inhibitor korozji prowadzi do utworzenia na metalu niereaktywnej, cienkiej warstwy powierzchniowej, która zatrzymuje dostęp korozyjnego medium do powierzchni materiału, hamując dalszą korozję. Niektóre inhibitory pasywujące wymagają obecności tlenu. Należą do nich:

- Fosforany PO_4^{3-} i polifosforany. Wytwarzają one warstwę ochronną składającą się z węglanu wapnia, tlenku żelaza i małej ilości ortofosforanów. Działają lepiej w wodzie o odpowiednio wysokiej twardości.
- Wolframiany WO_4^{2-}
- Krzemiany SiO_3^{2-} . Alkalizują środowisko. Przemieszczając się w kierunku obszaru anodowego tworzą z kationami wapniowymi nierozpuszczalne związki. Stosowane przeważnie w ochronie aluminium w środowiskach wodnych.

Inhibitory, które nie wymagają obecności tlenu to m.in.

- Chromiany CrO_4^{2-} . Utleniają produkty korozji, tworzą warstwę chromianów i tlenków chromu.
- azotyny NO_2^- . Chronią metal poprzez utlenianie produktów korozji do trudniej rozpuszczalnych związków. Działają niezależnie od stopnia twardości wody. Używane są często w przemyśle naftowym, w miejscach gdzie mamy do czynienia z obecnością w ropie wysoko zasolonej wody złożowej.
- molibdeniany MoO_4^{2-}
- meta-, orto- i pirowanadany (odpowiednio NaVO_3 , Na_3VO_4 i $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$)¹²⁵.

Inhibitory anodowe działają najlepiej w zastosowaniach o niskiej zasadowości, takich jak użytkowe systemy wody słodkiej lub kondensatu. Produkty te mają też pewne ograniczenia. Chromian jest rakotwórczy i dlatego obecnie nie jest zalecany do stosowania. Fosforany lub polifosforany są nietoksyczne, ale z powodu ograniczonej rozpuszczalności fosforanu wapnia, trudno jest utrzymać odpowiednie stężenie inhibitora korozji podczas jego używania. Molibdeniany natomiast działają zarówno w warunkach beztlenowych, jak i w obecności tlenu¹²⁶. Azotyny są kolejnym dobrym inhibitorem anodowym. Używane są m.in. do zmniejszenia korozji w instalacjach gorącej wody gorącej¹²⁷. Wanadany w mieszkankach z siarczanem 2,4-diamino-6-merkaptopyrymidyny okazały się dobre jako inhibitor korozji H_2S na stali węglowej.

Gdy inhibitory anodowe są używane w zbyt niskim stężeniu, mogą w rzeczywistości pogorszyć korozję wżerową, ponieważ tworzą niejednorodną warstwę i miejscowe obszary anodowe.

3.8.2 KATODOWE INHIBITORY KOROZJI

Inhibitory te wpływają na reakcję katodową, przesuwając potencjał korozyjny w kierunku ujemnym. Są to często związki o właściwościach redukcyjnych. Zmniejszają one ilość tlenu w środowisku, wpływają na szybkość depolaryzacji tlenowej (Na_2SO_3 , NH_4). Przykładem inhibitora katodowego są jony cynku(II) w tlenku cynku, które opóźniają korozję poprzez hamowanie redukcji wody do gazowego wodoru. Mogą nimi również być kationy metali takie jak: Sb^{3+} , As^{3+} , bądź jon Ca^{2+} tworzący ochronną warstwę węglanów.

Inhibitory katodowe mają tę przewagę nad inhibitorami anodowymi, że działają również dodane nawet w niewielkich ilościach.

3.8.3 LOTNE INHIBITORY KOROZJI

Inhibitory korozji w fazie lotnej (VpCl) są związkami organicznymi, które mają wystarczające ciśnienie pary w warunkach atmosferycznych otoczenia, aby przemieszczać się do powierzchni metalu poprzez dyfuzję gazów i fizyczną adsorpcję na powierzchni metalu ¹²⁸. Przykładami są azotyn dicykloheksyloaminy, węglan dicykloheksyloaminy, fosforan dietyloaminy, małe lotne aminy, takie jak trimetyloamina, benzotriazol.

W obecności wilgoci cząsteczka VpCl ulega polaryzacji i różne jej części są przyciągane do anody i katody metalu. Na przykład, azotyn cykloheksyloaminy tworzy kation cykloheksyloamoniowy i anion azotynowy. Kation adsorbuje się na metalu, a hydrofobowa część cząsteczki tworzy barierę ochronną dla zanieczyszczeń, takich jak tlen, woda, chlorki i inne czynniki przyspieszające korozję. Anion działa również jako inhibitor korozji.

3.8.4 INHIBITORY KOROZJI TWORZĄCE WARSTWĘ OCHRONNĄ

Inhibitory korozji tworzące film ochronny są szczególnie przydatne w zapobieganiu korozji chlorkowej, CO_2 i H_2S . Typowe dawki aktywnych składników FFCl mieszczą się często w zakresie 10-100 ppm.

Produkty te pokrywają zarówno obszary katodowe jak i anodowe, tworzą warstwę ochronną, która fizycznie zapobiega przenikaniu korozyjnych substancji chemicznych, takich jak woda i jony chlorkowe, do

powierzchni metalu ¹²⁹. Badania wykazały, że działanie FFCI jest częściowo zależne od siły adsorpcji na powierzchni metalu lub powierzchni zgorzeliny żelaznej, takiej jak syderyt czy węgiel żelaza.

FFCI mogą być małymi cząsteczkami lub polimerami. Jednakże, wiele FFCI to organiczne surfaktanty z polarną grupą główną i hydrofobowym podstawnikiem.

Główne cząsteczki są zaprojektowane tak, że oddziałują z atomami żelaza na powierzchni, a hydrofobowe podstawniki przyciągają ciekłe węglowodory tworząc oleistą warstwę, która dodatkowo zapobiega przenikaniu korozyjnej fazy wodnej do powierzchni metalu ¹³⁰. Jeśli podstawnik jest długi, tworzy się podwójna warstwa ochronna z surfaktantu i kosurfaktantu lub rozpuszczalnika.

Istnieje również pewna liczba inhibitorów korozji, zarówno małych cząsteczek jak i polimerów, które adsorbują się na powierzchniach metali, ale nie mają dużych ogonów hydrofobowych, a zatem nie przyciągają ciekłej fazy węglowodorowej do powierzchni metalu. Tak więc, "film" składa się prawdopodobnie z samego inhibitora, co jednak nadal daje dobrą inhibicję korozji.

Jeśli chodzi o strukturę FFCIs, większość zawiera heteroatomy w jednej lub więcej grupach głównych, które wiążą się poprzez wolne pary elektronowe z atomami żelaza na powierzchni metalu. Zazwyczaj występują w nich atomy azotu, fosforu, siarki i atomy tlenu w grupie głównej.

Najbardziej powszechne kategorie surfaktantów FFCI to:

- estry fosforanowe
- różne związki azotowe
- związki siarki często z innymi heteroatomami, takimi jak azot.

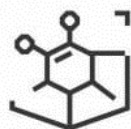
W obszarach wrażliwych ekologicznie stosowane są również biodegradowalne i niskotoksyczne poliaminokwasy.

Inhibitory zawierające związki azotowe to:

- sole aminowe kwasów (poli)karboksylowych
- czwartorzędowe sole amoniowe i betainy
- amidoaminy i imidazoliny
- polihydroksy i etoksyloowane aminy/amidoaminy
- amidy
- pozostałe heterocykliczne aminy takie jak alkilodiaminy tłuszczowe i poliaminy z hydrofobowymi ogonami

¹³¹.

Skuteczność działania tych inhibitorów zależy głównie od trwałości wiązania pomiędzy aminami a metalem, jak również od rozpuszczalności amin. Im większa rzędowość amin, tym lepsze działanie inhibitora. Do



WYDZIAŁ
CHEMICZNY



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

najślabszych zalicza się aminy czwartorzędowe. Oprócz właściwości błonotwórczych, aminy pomagają neutralizować korozyjny kwas węglowy (H_2CO_3) i siarkowodór (H_2S) w fazie wodnej.

Możliwe jest wiele innych formuł inhibitorów korozji zawierających dwie lub więcej klasy FFCI. Potencjalnie tanie i przyjazne dla środowiska inhibitory korozji oparte są na produktach naturalnych, takich jak ekstrakt z tytoniu, melasa oraz ekstrakty z liści¹³².

4 CEL PRACY

Doktorat zrealizowano w ramach rządowego programu *Doktorat Wdrożeniowy*. Jego celem było opracowanie i uruchomienie systemu automatycznego monitorowania korozji, poszerzonego o kontrolę kluczowych parametrów chemicznych, sygnalizujących podwyższone ryzyko korozyjne. Monitoring obejmował instalację uzdatniania wody morskiej, załączanej do złoża ropy B3. Ze względu na zmieniające się tryby prowadzenia nawadniania złoża, mnogość czynników mogących wpływać na szybkość korozji, warunki morskie oraz atmosferę wybuchową panującą na platformie, system musiał być rozwiązaniem dopasowanym do specyfiki branży wydobywczej, ułatwiającym kontrolę procesów korozyjnych w zmieniających się warunkach eksploatacji złoża ropy, pozwalającym mierzyć na bieżąco szybkość korozji, a także szacować zagrożenie korozją mikrobiologiczną. Głównymi zadaniami zastosowanego monitoringu korozyjnego były:

- ocena wielkości zmian korozyjnych w zależności od intensywności narażenia korozyjnego,
- dobór metod i warunków ochrony przeciwkorozyjnej,
- kontrola efektywności zastosowanych metod ochrony,
- sygnalizowanie o zakłóceniach prowadzących do uszkodzeń,
- ocena czasu dopuszczalnej eksploatacji i okresu remontów.

5 CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5.1 METODYKI BADAŃ

5.1.1 WYZNACZANIE AGRESYWNOŚCI WODY MORSKIEJ

Prace przygotowawcze rozpoczęto od oszacowania agresywności wody morskiej, uzdatnianej w instalacji zatłaczającej. Do wstępnej oceny wykorzystano klasyczne metody wyznaczania agresywności korozyjnej wody, opierające się na badaniach analitycznych jakości wody. Oznaczano następujące parametry chemiczne:

- pH
- twardość węglanową wody (może być zastąpiona poprzez parametr zasadowości ogólnej wody)
- przewodnictwo wody
- zawartość tlenu

Do oceny właściwości agresywnych i korozyjnych wód wykorzystano indeksy określające stan równowagi węglanowo – wapniowej badanej wody¹³³.

Najczęściej stosowanym indeksem jest indeks Langelier'a:

$$I_L = pH - pH_S$$

Gdzie: I_L – indeks Langerier'a, pH – odczyn badanej wody, pH_S – odczyn badanej wody po nasyceniu węglanem wapnia, czyli wartość pH jaką ma badana woda w stanie równowagi węglanowej.

$$pH_S = \log L - \log K_2 - \log [Ca^{2+}] - \log [HCO_3^-]$$

L – współczynnik rozpuszczalności $CaCO_3$

K_2 – druga stała dysocjacji kwasu węglowego

$[Ca^{2+}]$ – twardość wapniowa wody

$[HCO_3^-]$ – zasadowość ogólna wody w przypadku wody o $pH < 8$

W praktyce korzysta się z uproszczonej metody określającej wartość pH_S zgodnie z poniższym wzorem:

$$pH_S = (9.3 + A + B) - (C+D)$$

A - wartość określona na podstawie zawartości substancji rozpuszczonych

$A = (\log[\text{TDS}]-1)/10$ gdzie: TDS - Zawartość substancji rozpuszczonych

B - wartość określona na podstawie temperatury

$B = -13.12\log(T+273)+34,55$ gdzie: T – temperatura w °C

C - wartość określona na podstawie oznaczonej zawartości wapnia,

$C = \log[\text{mgCa}^{2+}/\text{dm}^3] - 0,4$

D - wartość określona na podstawie oznaczonej zasadowości ogólnej

$D = \log[\text{CaCO}_3 \text{ uzyskany z zasadowości ogólnej}]$

Z takiej właśnie uproszczonej metody skorzystano przy szacowaniu agresywności wody morskiej uzdatnianej w instalacji zatłaczania.

Oszacowano również spodziewaną szybkość korozji stali węglowej w wodzie morskiej w oparciu o normę API581¹³⁴, stosując wzór:

$$CR = 0,1318 + 0,3108 V_a - 0,0579 V_a^2 + 0,01208 V_a^{2,5}$$

Gdzie V_a – aktualna prędkość przepływu wody w [m/s]

5.1.2 ANALIZY CHEMICZNE WODY NA POSZCZEGÓLNYCH ETAPACH ZATŁACZANIA

W celu znalezienia przyczyn występowania korozji, przeanalizowano konstrukcję instalacji zatłaczającej wodę morską oraz procesy technologiczne w niej zachodzące, pod kątem ich wpływu na procesy korozyjne. Wykonano szeroki zakres analiz chemicznych i biologicznych wody morskiej wejściowej oraz uzdatnionej na kolejnych etapach procesu technologicznego. Analizy wykonywane były w ramach wewnętrznej umowy ramowej Grupy LOTOS, przez akredytowane laboratorium LOTOS Lab, na zlecenie LOTOS Petrobaltic. LOTOS Lab posiada akredytację m.in. w zakresie badań chemicznych wody, nr AB 474.

Pobór próbek wykonywany był przez pracowników platformy eksploatacyjnej Baltic Beta, zgodnie z wytycznymi zawartymi w poszczególnych metodykach pomiarowych.

Pomiar zawartości tlenu rozpuszczonego oraz chloru pozostałego wolnego w wodzie, odbywał się bezpośrednio na platformie, przez pracowników obsługujących instalację. Do tego celu wykorzystano terenowy kolorymetr firmy HACH, DR 900. Analizy wykonywano zgodnie z fabrycznymi metodykami urządzenia.

Do analizy chloru wykorzystywano metodę z N,N-dietylo-1,4-fenylendiaminą jako odczynnikami wytwarzającym barwny kompleks chloru, zgodną z europejską normą PN-EN ISO 7393-1:2011.

W analizach zawartości tlenu odczynnikami tworzącym barwny kompleks był disulfonian sodu indygotyny (ang. indigo carmine). Do poboru próbki na badania zawartości tlenu stosowano lejek przelewowy, aby zapobiec natlenieniu wody przed wykonaniem pomiaru. Taki sposób poboru pozwalał oznaczać bardzo niskie poziomy tlenu, poniżej 20 ppb.

Tabela 3 przedstawia wykonane pomiary oraz metody analityczne, stosowane w ich oznaczaniu. Są to metodyki znormalizowane i akredytowane.

Tabela 3. Wykaz oznaczanych parametrów wody wraz z metodykami pomiaru.

Lp.	Parametr	Metoda
1	pH	PN-EN ISO 10523:2012
2	Chlorki	PN-EN ISO 10304-1:2009+AC:2012
3	Wapń	PN-ISO 6058:1999
4	Magnez	PN-C-04554-4:1999
5	Siarczany	PN-EN ISO 9280-2002
6	Siarkowódór	CTM 5-2
7	Agresywny dwutlenek węgla	PN-74/C-04547/03
8	Tlen	Pomiar kolorymetryczny przyrządem HACH DR900
9	Chlor pozostały wolny	Pomiar kolorymetryczny przyrządem HACH DR900
10	Zawiesina	PN-EN 872:22007+ Ap1:2007
11	Siarczki	M703 Pb-1/wyd.2/13.09.2013
12	Żelazo z mineralizacją	PN-90/C-04586.04

Część z wymienionych oznaczeń, wdrożono do stałego wykonywania, w ramach rozszerzenia monitoringu szybkości korozji o parametry wpływające na procesy korozyjne. Ustalając plan monitoringu kierowano się znajomością procesów technologicznych oraz zagrożeń korozyjnych na poszczególnych odcinkach instalacji.

Pomiary takie jak zawartość chloru wolnego w wodzie po zbiornikach filtracyjnych, zawartość tlenu w wodzie po wieży odtleniającej, pH wody, wykonywane są na bieżąco przez nadzór instalacji, metodami wymienionymi wcześniej w tabeli 3 i umieszczane w plikach na portalu produkcyjnym LOTOS Petrobaltic'u. Tabele te zawierają również dodatkowe dane, takie jak wydatek przepływu wody przez instalację, przepływ gazu w kolumnie odtleniającej, wydatki dozowania każdego ze stosowanych środków chemicznych.

Stała analiza uzyskiwanych wyników pozwala oszacować aktualne ryzyko korozji oraz podjąć działania korygujące. W przypadku zawartości chloru wolnego poza zakresem 0,4- 0,6 ppm, dokonuje się korekty natężenia prądu na elektrodach elektrochloratora, zmieniając w ten sposób ilość wytworzonego chloru gazowego. Gdy poziom zawartości tlenu w wodzie po wieży odtleniającej zbliża się do wartości 20 ppb, obsługa instalacji zwiększa dawkę stosowanego odtleniacza chemicznego. Dozowanie tego środka wymaga szczególnej ostrożności i optymalizacji, ze względu na jego korozyjny charakter. Jego przedozowanie może bowiem prowadzić do zwiększenia ryzyka awarii w instalacjach wglębnych.

Raz na 2 tygodnie pobierane są również dodatkowe próbki wody z instalacji zatłaczającej, a następnie wysyłane do laboratorium LOTOS Lab, w celu wykonania analiz na zawartość żelaza, siarczków, zawiesiny stałej. Zawartość żelaza i siarczków w wodzie służy do oszacowania stopnia zaawansowania korozji mikrobiologicznej. Zawiesina stała stanowi czynnik zwiększający procesy korozyjne. Jej ilość w wodzie można regulować poprzez zmianę dodatków chemicznych usprawniających proces filtracji- koagulantu i polielektrolitu. Takie zalecenia są na bieżąco opracowywane przez specjalistę ds. technologii chemicznej.

5.1.3 ANALIZY BIOLOGICZNE WODY ZATŁACZANEJ

Wszystkie odcinki instalacji zagrożone są występowaniem korozji mikrobiologicznej, dlatego pomiary chemiczne uzupełniano analizami na zawartość bakterii w wodzie. Badano zawartość bakterii redukujących siarczany (SRB) oraz ogólną liczbę bakterii tlenowych (GAB). Próbki wody pobierane były do jałowych woreczków, przez pracowników platformy wydobywczej, początkowo raz w tygodniu, na dalszym etapie raz na dwa tygodnie.

Natychmiast po poborze, próbki transportowano helikopterem do laboratorium na lądzie, w którym przeprowadzono analizy biologiczne. Oznaczenia wykonywano techniką kolejnych rozcieńczeń, opisaną w metodyce NACE TM0194-94¹³⁵, wykorzystując pożywki specyficzne dla danego rodzaju bakterii.



Rysunek 17. Testy na obecność bakterii GAB, pożywka z czerwienią fenolową.



Rysunek 18. Testy na obecność bakterii SRB, pożywka Postgate z solami żelaza.

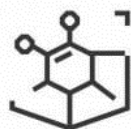
Analizy biologiczne wdrożono do stałego stosowania, jako uzupełnienie monitoringu korozji. Całość monitoringu biologiczno-chemicznego wody uzdatnianej w instalacji zatłaczającej przedstawia tabela 4.

Tabela 4. Plan monitoringu biologiczno-chemicznego wody załaczanej.

Rodzaj analizy	Miejsce poboru	Częstotliwość	Metodyka	Pojemnik	Utrwalenie	Wysyłka
Bakterie GAB	1,2,3,5	1/tydzień	Laboratoryjnie- LOTOS Lab	Jałowy woreczek	brak	Wysłać do 2h po pobraniu. Analiza do 24 h po pobraniu
Bakterie SRB	1,2,3, 5	1/tydzień	Laboratoryjnie- LOTOS Lab	Jałowy woreczek	brak	Wysłać do 2h po pobraniu. Analiza do 24 h po pobraniu
Chlor pozostały wolny	2	1/12 godzin oraz po każdej zmianie parametrów pracy instalacji	Kolorymetrycz nie, zgodnie z metodyką urządzenia DR 900 firmy HACH	-	-	-
Tlen rozpuszczony	5	1/12 godzin oraz po każdej zmianie parametrów pracy instalacji	Kolorymetrycz nie, zgodnie z instrukcją DR900	-	-	-
Zawiesina ogólna	2	1/tydzień	Laboratoryjnie- LOTOS Lab	Pojemnik plastikowy poj. 2,5 l	brak	Zacienione miejsce. Analiza do 24 h po pobraniu
Żelazo ogólne	2, 5	1/tydzień	Laboratoryjnie -LOTOS Lab	Butelka plastik (PE-HD, PTFE; PFA i FEP)	1 ml stężonego kwasu azotowego cz.d.a.	Zacienione miejsce. Analiza do miesiąca po pobraniu
Siarczki	5	1/tydzień	Laboratoryjnie - LOTOS Lab, zgodnie z adekwatnym zamówieniem	Butelka plastik, poj. 0,5 l	2 ml 10% octanu cynku cz.d.a.	Zacienione miejsce. Analiza do 7 dni po pobraniu
pH	5	1/12 godzin	pH- metr laboratoryjny/ papierek wskaźnikowy	-	-	-
Korozja	2, 5	On-line	Automatyczny system pomiaru korozji	-	-	-

Oznaczenie punktów poboru:

1-punkt przed filtrami Dual Media, woda morską



WYDZIAŁ
CHEMICZNY



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

2- punkt po filtrach Dual Media, woda morska

3-punkt po lampie UV

5- po wieży odtleniającej, woda morska

5.1.4 ANALIZY BAKTERII W BIOFILMIE

Liczba bakterii swobodnie unoszących się w strumieniu wody jest wyznacznikiem potencjału wody do tworzenia biofilmu. Aby oszacować wielkość biofilmu, a co za tym idzie zagrożenie korozją mikrobiologiczną, zakres wykonywanych analiz poszerzono o pomiary ilości bakterii w biofilmie osadzonym na ściankach instalacji.

Do badań wykorzystano specjalnie skonstruowany bocznik biologiczny, wyposażony w kupony pomiarowe, na których osadzały się bakterie zawarte w uzdatnianej wodzie. Urządzenie zamontowano na odcinku po wieży odtleniającej. Bocznik ma kształt cylindra, przez który przepływa zatłaczana woda, z taką samą prędkością liniową jak w instalacji (ok 0,4 m/s). Po bokach bocznika znajdują się gniazda pomiarowe z kuponami zamontowanymi w taki sposób, aby ich powierzchnia była eksponowana na przepływającą wodę. Są one wykonane z tego samego materiału co instalacja. Konstrukcję urządzenia przedstawia rysunek 19.



Rysunek 19. Bocznik biologiczny oraz gniazdo pomiarowe z kuponem

Wszystkie kupony umieszczono w boczniku jednocześnie, w dniu rozpoczęcia pomiarów. Co miesiąc pobierano kolejny kupon do fiolki z jałowym roztworem słonej wody (rysunek 20), w celu oznaczenia zawartości bakterii redukujących siarczany (SRB) oraz ogólnej liczby bakterii tlenowych (GAB). W ten sposób możliwe było monitorowanie ilości bakterii w biofilmie w miarę upływu czasu.



Rysunek 20. Pobór kuponów pomiarowych.

Natychmiast po poborze, próbki transportowano helikopterem do laboratorium, w którym wykonywano analizy biologiczne osadu usuniętego z powierzchni kuponu.



Rysunek 21. Sposób przenoszenia osadu z powierzchni osadu do roztworu.

Osad usuwano z kuponów mechanicznie oraz ultradźwiękowo. Tak, jak w przypadku bakterii wolno pływających, analizy wykonywano techniką kolejnych rozcieńczeń, opisaną w metodyce NACE TM0194-94, wykorzystując pożywki specyficzne dla danego rodzaju bakterii.

5.1.5 POMIARY ELEKTROCHEMICZNE

Na wstępnym etapie projektowania systemu monitoringu korozji, dokonano kilku kontrolnych pomiarów szybkości korozji metodami polaryzacji liniowej, spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz metodą krzywych Tafel'a. Metody te zostały opisane szerzej w części teoretycznej rozprawy.

Pomiary były wykonane czterokrotnie, w odstępach kwartalnych, za pomocą komputerowego systemu do pomiarów elektrochemicznych Gamry Instruments, Reference 600 .

Badania wykonywano za pomocą czujników zainstalowanych w instalacji. Na rysunku 22 przedstawiono zdjęcie czujnika.



Rysunek 22. Czujnik monitorowania korozji.

Elektrody czujnika były wykonane ze stali niestopowej typu S235JR i miały powierzchnię 1cm^2 .

Badano 4 punkty instalacji zatłaczających. Dwa punkty w instalacji zatłaczającej wodę złożową oraz dwa w instalacji wody morskiej, będącej przedmiotem badań związanych z realizacją doktoratu. Czujniki 3 i 4 realizują pomiary w instalacji wody morskiej. Czujnik nr 3 – system wody morskiej przed wieżą odtleniającą i dozowaniem inhibitora, czujnik nr 4 – system wody morskiej za strefą dozowania inhibitora. Wykorzystane techniki pomiarowe zostały opisane w części teoretycznej pracy.

Pomiar polaryzacji liniowej pozwolił określić poziom zagrożenia korozyjnego badanego układu. Metoda ta opiera się na twierdzeniu, że wraz ze wzrostem nachylenia zależności prąd/ potencjał zmniejsza się rezystancja polaryzacyjna, która jest odwrotnie proporcjonalna do szybkości korozji. Pomiar realizowano z szybkością zmian potencjału $0,125\text{mV/s}$ w zakresie $\pm 20\text{mV}$ względem potencjału korozyjnego.

Pomiar spektroskopii impedancyjnej, podobnie jak pomiar polaryzacji liniowej, pozwalał na wyznaczenie rezystancji polaryzacyjnej. W przypadku niskich wartości rezystancji (najmniejsza wielkość widma) obserwowano największą szybkość korozji.

Parametry prowadzenia pomiaru EIS:

- zakres częstotliwości pomiarowych: 10kHz – 0,01Hz
- amplituda sygnału pobudzającego 10mV

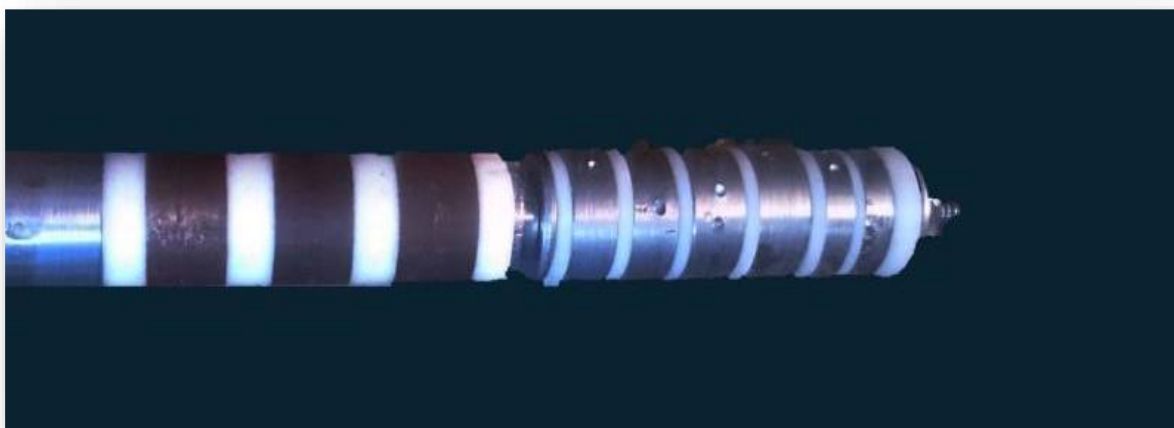
Pomiar metodą krzywych Tafel'a pozwalał natomiast na bezpośrednie wyznaczenie szybkości korozji oraz ocenę współczynników reakcji anodowej i katodowej. Pomiar realizowano z szybkością zmian potencjału 1mV/s w zakresie +/- 250mV względem potencjału korozyjnego.

5.1.6 BADANIE METODĄ KUPONOWĄ – DOBÓR MATERIAŁÓW KONSTRUKCYJNYCH

W celu weryfikacji wyników systemu monitorowania korozji oraz doboru materiałów konstrukcyjnych, pod kątem budowy przyszłych instalacji na platformach LOTOS Petrobaltic'u, wykonano badania monitorowania korozji metodą kuponową.

W instalacji zatłaczającej, na odcinku przed wieżą odtleniającą, zamontowano czujnik z opcją pomiaru kuponowego. Zastosowano 3 grupy kuponów (razem 9 kuponów). Były to powszechnie dostępne materiały,

używane w różnych gałęziach przemysłu. Przed montażem kupony zostały przygotowane i zważone w laboratorium. Budowę czujnika z zamontowanymi kuponami pokazuje rysunek 23.



Rysunek 23. Czujnik z opcją pomiaru kuponowego.

Skład chemiczny badanych materiałów konstrukcyjnych przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Skład chemiczny kuponów zainstalowanych w punkcie przed wieżą odleniającą.

Oznaczenie	C	Cr	Mo	Ni	Mn	Si	Cu
1.7362 AISI501	0,15	5	0,5	----	0,5	0,5	-----
1.5415	0,12-0,2	0,3	0,5	0,3	0,6	0,35	0,3
1.008 S235J	0,17-0,2	----	----	----	do 1,4	----	do 0,55

Po okresie 6 miesięcznej eksploatacji kupony zostały zdemontowane i poddane badaniom grawimetrycznym.

5.1.7 LABORATORYJNE TESTY EFEKTYWNOŚCI DOSTĘPNYCH HANDLOWO INHIBITORÓW KOROZJI

Przeprowadzone pomiary szybkości korozji pokazały, że niezbędne jest wdrożenie dodatkowej ochrony antykorozyjnej na odcinku przed wieżą odtleniającą. Konieczne stało się znalezienie odpowiedniego inhibitora korozji, kompatybilnego z pozostałymi dodatkami chemicznymi stosowanymi na tym odcinku instalacji. Wykonano zatem laboratoryjne badania szybkości korozji stali niestopowej w środowisku wody morskiej (woda pobrana z morza Bałtyckiego) z dodatkami dostępnych handlowo inhibitorów korozji. Ich efektywność oceniano za pomocą metody LPR, stosując czujniki trójelektrodowe oraz urządzenie Gamry Reference 600. Badania wykonano dla 5 inhibitorów przeznaczonych do ochrony przeciwkorozyjnej stali w środowisku wody morskiej, każdy z nich sprawdzono z dwiema różnymi dawkami, zalecanymi przez producenta.

Przygotowano roztwory produktów w wodzie morskiej o odpowiednim stężeniu, zanurzono w nich czujniki elektrochemiczne do pomiaru metodą LPR, następnie wykonywano pomiary elektrochemiczne po 2, 6, 10, 12 godzinach.

Pomiary metodą LPR wykonywano w układzie trójelektrodowym, elektrodą badaną była stal niestopowa typu S235JR o powierzchni 1cm², elektrodą odniesienia – elektroda chlorosrebrowa, elektrodą pomocniczą – siatka platynowa

Poniżej podano badane inhibitory wraz z dawkami zalecanymi przez producentów:

1. Produkt I – produkt na bazie wysokowrzących pochodnych morfoliny, mieszany inhibitor korozji - zastosowane dawki : 25ppm, 100 ppm.
2. Produkt II - mieszany inhibitor korozji na bazie 3,3'- metylenobis [5- metylooksazolidyna] – dawki 25 ppm i 500 ppm
3. Produkt III – mieszanina kopolimeru kwasu maleinowego (anodowy inhibitor korozji oraz inhibitor osadu) z kwasem hydroksyfosfonoctowym (katodowy inhibitor korozji) – dawki: 25 ppm, 80 ppm

4. Produkt IV - katodowy inhibitor korozji na bazie kwasu hydroksyfosfonoctowego, dawki: 25 ppm, 100 ppm
5. Produkt V - mieszany inhibitor korozji na bazie N-oleoilosarkozyny – dawki : 25 ppm, 2000 ppm

5.2 PRZEBIEG BADAŃ, WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

5.2.1 WYNIKI WYLICZEŃ AGRESYWNOCI WODY MORSKIEJ W WYBRANYCH MIEJSCACH INSTALACJI

Pomiary wykonano w okresie jesiennym. Parametry chemiczne oraz obliczone indeksy Langelier'a zawiera tabela 6.

Tabela 6. Agresywność wody morskiej w poszczególnych punktach instalacji BHPS

Parametr	Woda przed filtrami Dual Media	Woda po filtrach Dual Media	Woda po wieży odtleniającej
pH	8	7,9	7
TDS [mg/l]	9 653	9 403	13 157
Wapń [mg/l]	114	108	111
Zasadowość ogólna [mg/l CaCO ₃]	82	83	78
Temperatura [°C]	12	12	16
Wyliczony indeks Langelier'a	- 0,39	- 0,48	-1,33

W przypadku gdy:

$I_L < 0$ – woda ma właściwości agresywne , czyli jest nienasycona CaCO₃, jeżeli indeks ten jest niższy niż 2 wodę uważa się za wysoce korozyjną,

$I_L = 0$ – woda jest stabilna, czyli nie ma skłonności do wytwarzania ochronnych warstw CaCO₃ ale jednocześnie nie ma charakteru agresywnego,

$I_L > 0$ – woda jest nieagresywna, czyli ma potencjał do wytwarzania osadów CaCO_3 , jeżeli wartość indeksu jest powyżej 2 oznacza wodę niekorozyjną.

Wyliczone indeksy Langerier'a wskazują zatem, że uzdatniana woda ma właściwości agresywne, jest nienasycona w stosunku do węglanu wapnia. W punkcie po wieży odtleniającej jej agresywność jest szczególnie wysoka, wynika to zapewne z obecności agresywnego dwutlenku węgla.

5.2.2 PARAMETRY CHEMICZNE WODY

Średnie wartości wyników, uzyskanych we wstępnych analizach chemicznych, zestawiono w tabeli 2. Analizy wody wykonywano w certyfikowanym laboratorium LOTOS Lab, metodami określonymi w Polskich Normach. Przedstawione wartości są średnią z 6 serii wyników, wykonanych w 2019 r, z częstotliwością raz na 2 miesiące.

Tabela 7. Wyniki analiz chemicznych wody morskiej na poszczególnych etapach uzdatniania.

Lp.	Parametr	Jednostka	Po pompie podającej	Po filtrach Dual Media	Po wieży odtleniającej
1	pH		8	7,9	7
2	Chlorki	mg/l	4200	4400	4400
3	Wapń	mg/l	117,8	108	110
4	Magnez	mg/l	261,2	276	296
5	Siarczany	mg/l	710	585	568
6	Siarkowodór	mg/l	<1	<1	<1
7	Agresywny dwutlenek węgla	mg/l	1,0	1,1	3,3
8	Tlen	mg/l	12,5	12,5	0,01
9	Chlor pozostały wolny	ppm	2,8	0,6	0
10	Zawiesina	mg/l	4,5	0,2	0,2
11	Siarczki	mg/l	<0,02	<0,02	<0,02

Uzyskane wyniki wykazały, że pod względem zagrożeń korozyjnych, instalację można podzielić na dwa obszary:

- odcinek przed wieżą odtleniającą, z pompą podającą oraz filtrami, to obszar z wysoką zawartością tlenu (średnio 12,5 ppm, do 16 ppm w okresie zimy) i chloru wolnego w wodzie (0,4- 0,6 ppm). Te czynniki mogą powodować, że szybkość korozji będzie zależała od wielkości przepływu oraz temperatury wody. Ponadto chlor wolny może zwiększać problemy z erozją instalacji. Po zbiornikach filtracyjnych zmniejsza się lekko zawartość siarczanów w wodzie. Może to być spowodowane m.in. aktywnością bakterii redukujących siarczany, osadzonych na powierzchni wypełnienia filtrów. Bakterie te zużywają siarczany w swoich procesach metabolicznych. Z drugiej jednak strony taka aktywność powodowałaby obecność siarkowodoru, spadek pH wody oraz produkcję siarczku żelaza, jako wyniku korozji mikrobiologicznej (a więc zwiększoną obecność siarczków). Tego w uzyskanych wynikach nie widać. Drugą przyczyną może być osadzanie się nierozpuszczalnych siarczanów w filtrach. Zawartość zawiesiny stałej po filtrach gwałtownie maleje, co świadczy o dobrej efektywności filtracji.
- odcinek od wieży odtleniającej do manifoldu zatłaczającego, w którym zawartość tlenu i chloru wolnego spada prawie do zera, występuje natomiast agresywny dwutlenek węgla pochodzący z gazu używanego w procesie odtleniania (3,3 ppm). W wodzie pobranej na tym odcinku widzimy również niewielki spadek ilości siarczanów.

Obydwa obszary instalacji wymagają stałego monitoringu szybkości korozji, w celu dokładniejszej oceny mechanizmów korozji oraz zastosowania środków zaradczych. Jest to szczególnie istotne ze względu na fakt, że obecność produktów korozji w wodzie włączanej do złoża ropy może przyczynić się do zakolmatowania strefy przyodwiertowej odwiertów zatłaczających, zwiększyć ciśnienie tłoczenia, finalnie pogorszyć przepuszczalność złoża oraz zmniejszyć produkcję ropy.

5.2.3 ZAWARTOŚĆ BAKTERII W WODZIE ZATŁACZANEJ

Zawartość bakterii w wodzie, początkowo oznaczoną w poszczególnych punktach instalacji, pokazuje tabela 8. Wyniki są średnią analiz z 3 ostatnich miesięcy roku (próbki pobierane co tydzień). Badania objęły też punkt po lampie UV, którą zainstalowano po pewnym okresie eksploatacji instalacji zatłaczającej.

Tabela 8. Średnia zawartość bakterii w poszczególnych punktach systemu załaczania w okresie październik-grudzień 2018 r.

Parametr	Jednostka	Po pompie podającej	Po filtrach Dual Media	Po lampie UV	Po wieży odtleniającej
SRB	jdk/ml	347	450	3	11
GAB	jdk/ml	840	1100	95	223

Możemy zaobserwować wzrost liczby bakterii po zbiornikach filtracyjnych. Duża powierzchnia wypełnienia zbiorników filtracyjnych sprzyja powstawaniu biofilmu, a w nim rozwoju bakterii beztlenowych takich jak bakterie redukujące siarczany (SRB). Kolonie bakterii są okresowo odrywane od powierzchni stali i skażają wodę. Wyniki wskazują na wysoką skuteczność oddziaływania promieniowaniem UV na odcinku przed wieżą odtleniającą..

Po wieży odtleniającej ilość bakterii SRB oraz GAB rośnie, co może świadczyć o wytworzeniu biofilmu w tym urządzeniu i ponownym skażeniu wody. Wieża odtleniająca jest elementem szczególnie sprzyjającym rozwojowi bakterii SRB ze względu na wyższą temperaturę w tym urządzeniu i obecność pożywki organicznej z gazu odseparowanego od ropy. Okresowo, z dużymi, szokowymi dawkami na wieżę i po niej, podawane są naprzemiennie dwa biocydy organiczne. Uzyskane wyniki pomiarów biologicznych wykazały jednak niedostateczną skuteczność stosowanej strategii ochrony chemicznej.

Analizy zawartości bakterii w wodzie załaczanej wdrożono do stałego stosowania.

Poniżej tabela z wynikami za rok 2021:

Tabela 9. Średnia zawartość bakterii w wodzie z instalacji załaczającej w roku 2021.

Parametr	Jednostka	Po pompie podającej	Po filtrach Dual Media	Po lampie UV	Po wieży odtleniającej
SRB	jdk/ml	300	6,7	0,4	25
GAB	jdk/ml	650	1100	45	90

Zawartość bakterii SRB jest dużo niższa niż w 2018 roku ponieważ w międzyczasie przeprowadzono czyszczenie chemiczne instalacji oraz króćców poborowych. Zmienił się też tryb prowadzenia procesu

załączania na załączanie ciągle. Nadal widać jednak, że woda jest ponownie skażona po przejściu przez wieżę odtleniającą.

Należy zauważyć, że powyższe tabele zawierają jedynie wyniki zawartości bakterii planktonicznych, wolno pływających. Nie jest to miarą grubości biofilmu oraz korozji mikrobiologicznej, może jedynie świadczyć o sprzyjających warunkach do rozwoju biofilmu a pod nim tego typu korozji. Duża zawartość bakterii planktonicznych pokazuje potencjał wody do tworzenia warstwy biologicznej na ściankach instalacji. Możemy mieć też duże wahania wyników, ze względu na to, że pobierając próbkę możemy natrafić na oderwane fragmenty biofilmu.

5.2.4 WYNIKI ANALIZ ILOŚCI BAKTERII W BIOFILMIE

Poniżej przedstawiono wyniki oznaczeń ilości bakterii w biofilmie osadzonym na kuponach bocznika biologicznego. Uzyskane wyniki zestawiono z wynikami monitoringu szybkości korozji, co pokazuje tabelka 10. Zestawienie dotyczy analiz przeprowadzanych w punkcie po wieży odtleniającej i po punkcie dozowania inhibitora korozji. Szybkość korozji mierzono w nowo zainstalowanym czujniku korozji.

Tabela 10. Korelacja pomiędzy ilością bakterii SRB w biofilmie a szybkością korozji.

Czas ekspozycji kuponu [miesiące]	1	2	3	4	5	6	7	8
Bakterie SRB w biofilmie [jdk/cm ²]	4,5	2,5 x 10 ¹	4 x 10 ²	9,5 x 10 ²	1,5 x 10 ³	2,0 x 10 ³	3,0 x 10 ³	4,0 x 10 ³
Szybkość korozji [mm/rok]	0,068	0,094	0,648	0,733	0,85	1,057	1,06	1,087

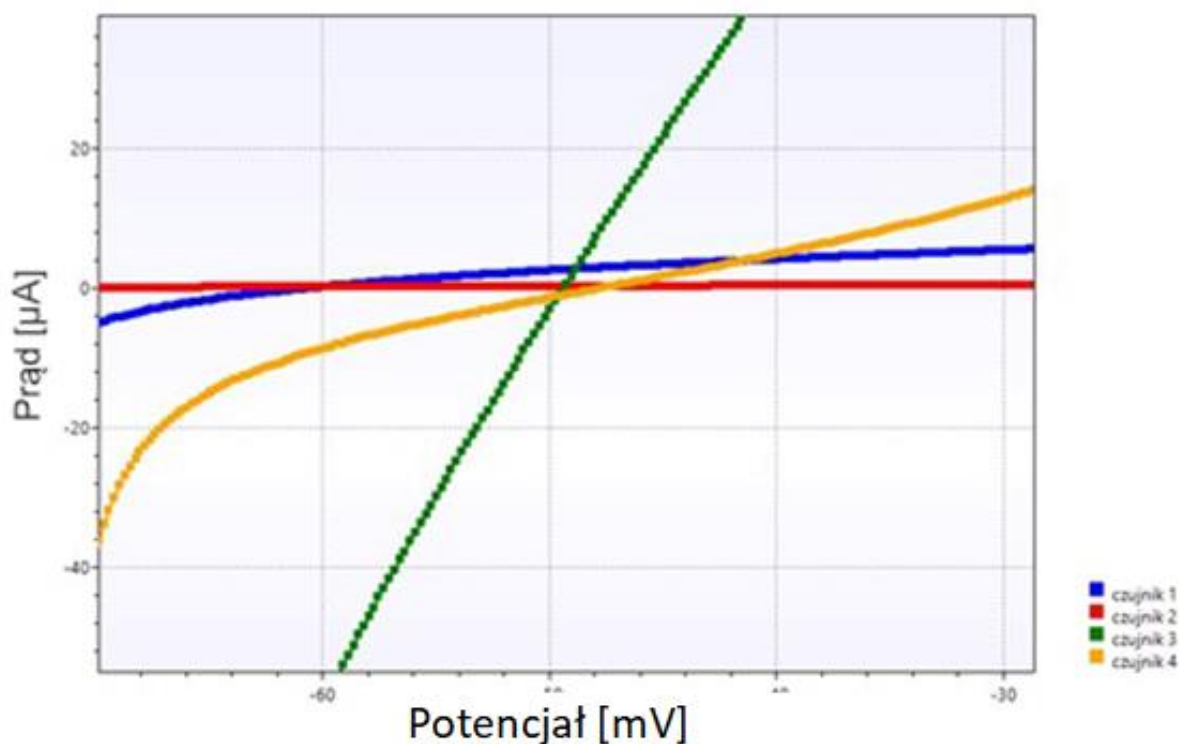
Analizy potwierdziły wysoki poziom zawartości bakterii redukujących siarczany SRB w biofilmie osadzonym na kuponach. Ich liczba zwiększała się w miarę wydłużania czasu ekspozycji kuponów na działanie przepływającej wody. Pokrywało się to ze stopniowym wzrostem szybkości korozji w instalacji, co jest dowodem wpływu osiadłych bakterii SRB na szybkość korozji mikrobiologicznej. Zdecydowano o wdrożeniu stałego monitoringu bakterii w biofilmie, co będzie stanowiło rozszerzenie monitoringu korozyjnego.

5.2.5 WYNIKI BADAŃ ELEKTROCHEMICZNYCH PRZED URUCHOMIENIEM AUTOMATYCZNEGO SYSTEMU MONITOROWANIA KOROZJI

Poniżej przedstawiono przykładowe rezultaty badań elektrochemicznych, wykonanych jeszcze przed pełnym uruchomieniem automatycznego systemu pomiarowego.

Czujniki 3 i 4 pokazują pomiary w instalacji wody morskiej. Czujnik nr 3 – system wody morskiej przed wieżą odtleniającą i dozowaniem inhibitora korozji, czujnik nr 4 – system wody morskiej za strefą dozowania inhibitora korozji.

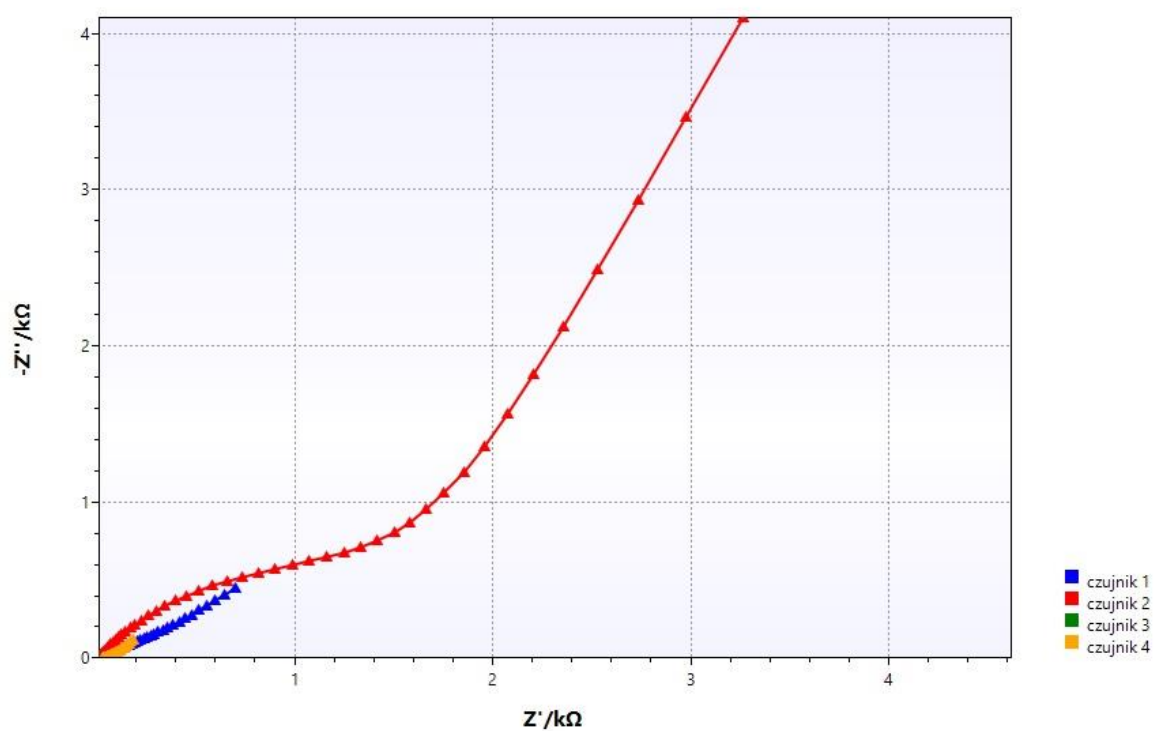
Badania polaryzacji liniowej:



Rysunek 24. Wyniki badań polaryzacji liniowej.

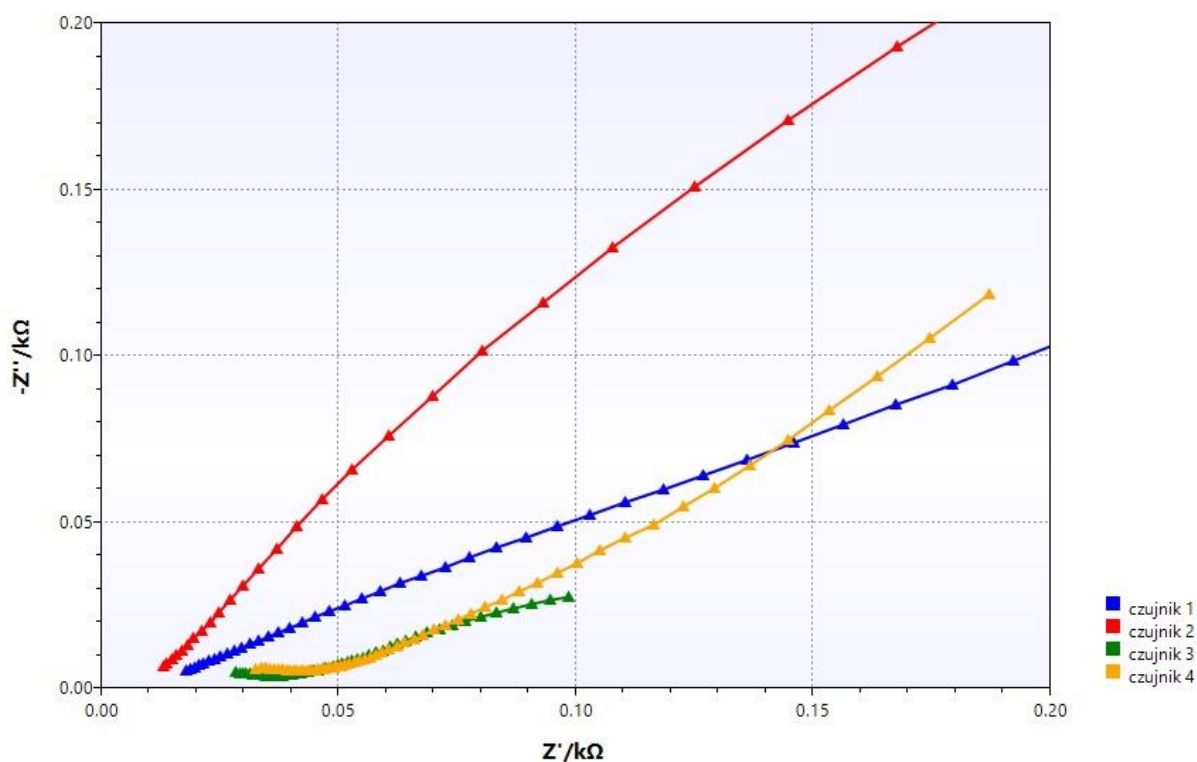
Jak widać na rysunku 20 największe nachylenie (tym samym największa szybkość korozji) występuje w przypadku pomiaru w układzie wody morskiej przed punktem dozowania inhibitora korozji (czujnik 3).

Badania spektroskopii impedancyjnej:



Rysunek 25. Wyniki badań spektroskopii impedancyjnej.

Powiększony zakres wyników dla niskich zakresów impedancji przedstawiono na Rys. 26.



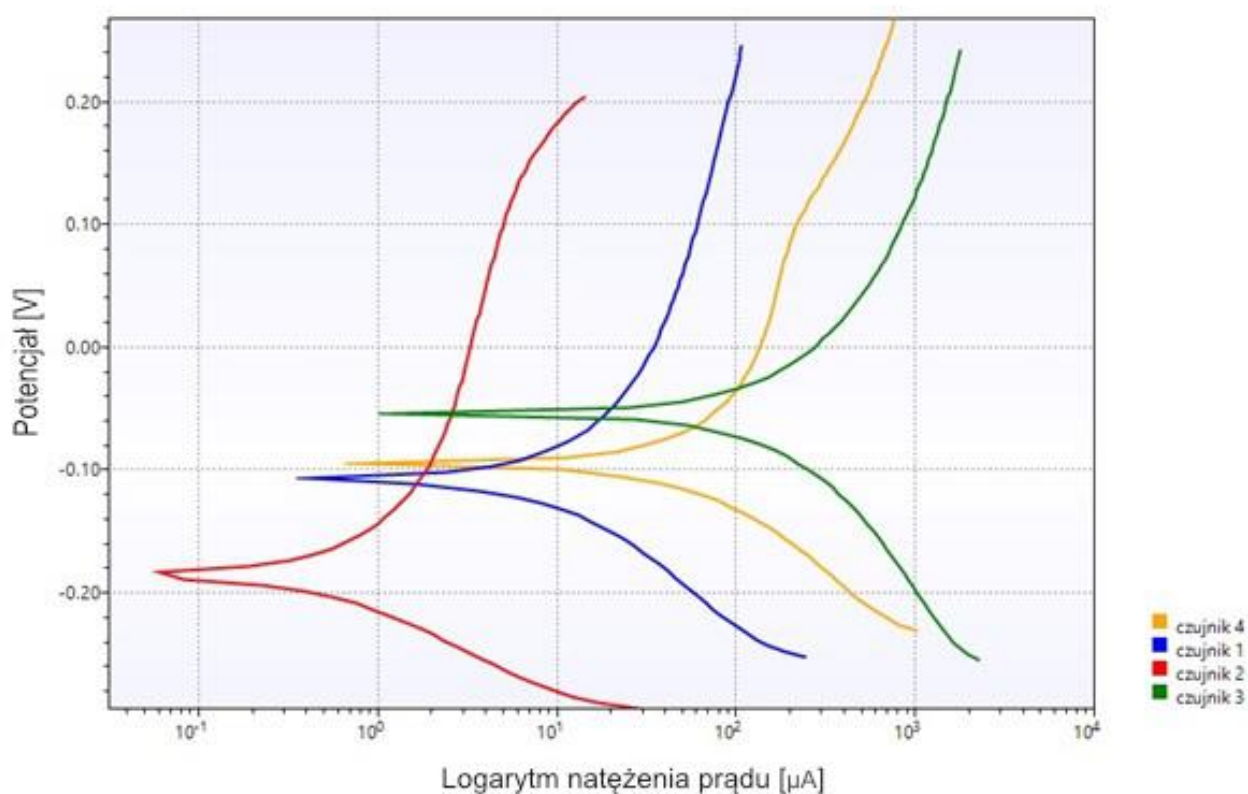
Rysunek 26. Wyniki badań spektroskopii impedancyjnej – powiększenie dla niskich rezystancji.

Pomiary wykazały, że szybkość korozji kształtuje się w następującej kolejności od największej do najmniejszej szybkości korozji : system wody morskiej przed dozowaniem inhibitora – system wody morskiej za strefą dozowania inhibitora

Na rysunku widać wyraźnie, że wartość impedancji czujnika nr 4 jest większa niż czujnika nr 3 , co świadczy o mniejszej szybkości korozji (większa wartość rezystancji polaryzacyjnej). Wykresy tych czujników mają dwie stałe czasowe. W zakresie wysokich częstotliwości występująca stała czasowa może świadczyć o występowaniu biofilmu lub osadów na powierzchni elektrody badanej czujnika.

Badania krzywych Tafel'a:

Wyniki badań krzywych Tafel'a przedstawiono na rysunku 27 oraz w tabeli 11.



Rysunek 27. Wyniki badań metodą krzywych Tafel'a.

Tabela 11. Wyniki analizy pomiarów metodą krzywych Tafel'a.

Czujnik	1	2	3	4
Potencjał korozyjny, V	-0,110	-0,189	-0,052	-0,099
Prąd korozyjny, μA	9,998	0,474	164,9	65,05
Gęstość prądu korozyjnego, A/cm^2	8,927E-6	4,234E-7	1,472E-4	5,808E-5

Rezystancja polaryzacyjna, Ω	3282	45240	252,0	603,1
Anodowy współczynnik Tafel'a, V	0,212	0,158	0,198	0,351
Katodowy współczynnik Tafel'a, V	0,117	0,072	0,185	0,122
Szybkość korozji, mm/rok	0,113	0,025	1,858	0,733

Zmierzone prędkości korozji (1,858 mm/rok na odcinku przed wieżą odtleniającą oraz 0,733 mm/rok po punkcie dozowania inhibitora korozji) znacznie przekraczają bezpieczny poziom wynoszący 0,1 mm/rok. Wskazywało to na konieczność podjęcia szybkich działań prewencyjnych.

5.2.6 LABORATORYJNE POMIARY KORozJI STALI W ŚRODOWISKU WODY MORSKIEJ

Po zanotowaniu wysokich wskazań szybkości korozji stali w instalacji zatłaczającej, wykonano laboratoryjne badania szybkości korozji tej stali w środowisku wody morskiej z morza Bałtyckiego, pobranej z miejsca jej pompowania do instalacji zatłaczającej.

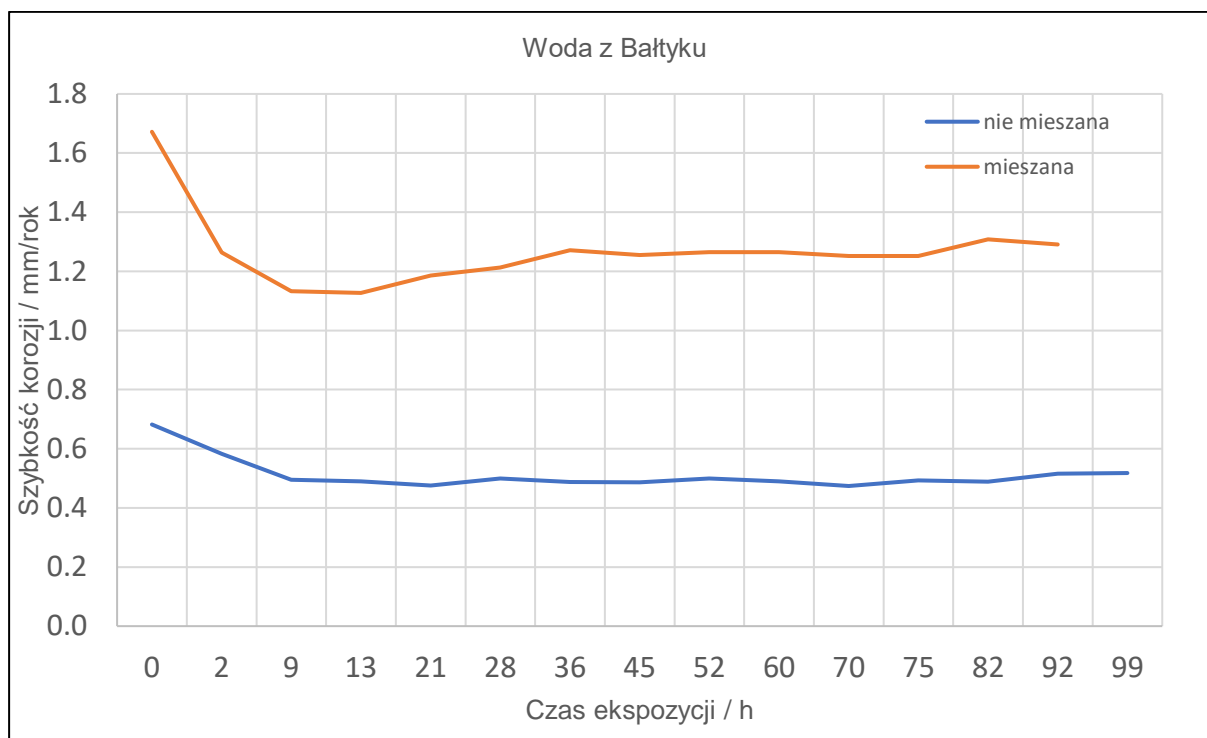
Pomiary wykonywano metodą polaryzacji liniowej (LPR) oraz spektroskopii impedancyjnej (EIS), wyznaczono też krzywe Tafel'a. Wykorzystano laboratoryjne urządzenie do pomiarów elektrochemicznych Gamry Reference 600. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej, wykorzystano mieszadło magnetyczne, zapewniając tym samym burzliwy przepływ wody. Pomiary wykonywano w układzie trójelektrodowym, za pomocą czujnika monitorowania korozji, elektrodą odniesienia była elektroda chlorosrebrowa, elektrody badane i pomocnicze były wykonane ze stali niestopowej o powierzchni 0,5cm². Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 12.

Tabela 12. Szybkość korozji stali w wodzie morskiej mieszanej.

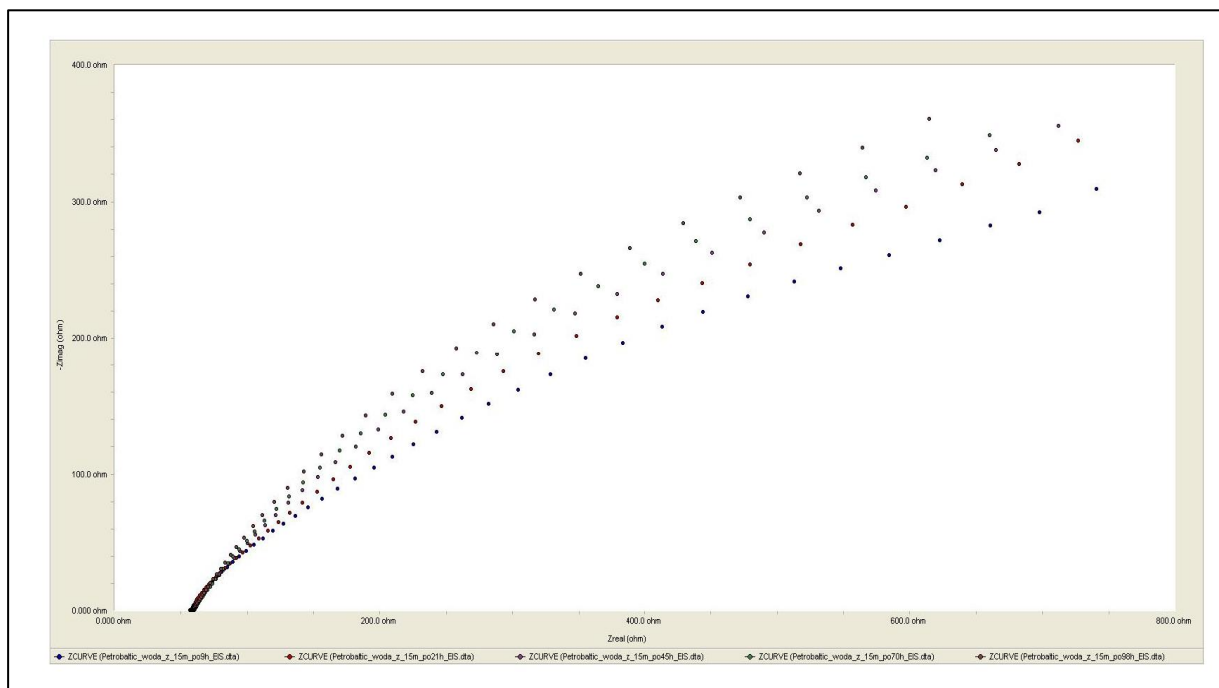
Czas [h]	Szybkość korozji [mm/rok]	Czas [h]	Szybkość korozji [mm/rok]
0	0,682	0	1,672
2	0,583	3	1,264
9	0,495	9	1,133

13	0,49	19	1,127
21	0,476	31	1,186
28	0,499	42	1,213
36	0,487	50	1,271
45	0,486	57	1,255
52	0,499	66	1,265
60	0,49	74	1,265
70	0,474	80	1,252
75	0,493	88	1,252
82	0,489	96	1,308
92	0,516	104	1,291
99	0,518		

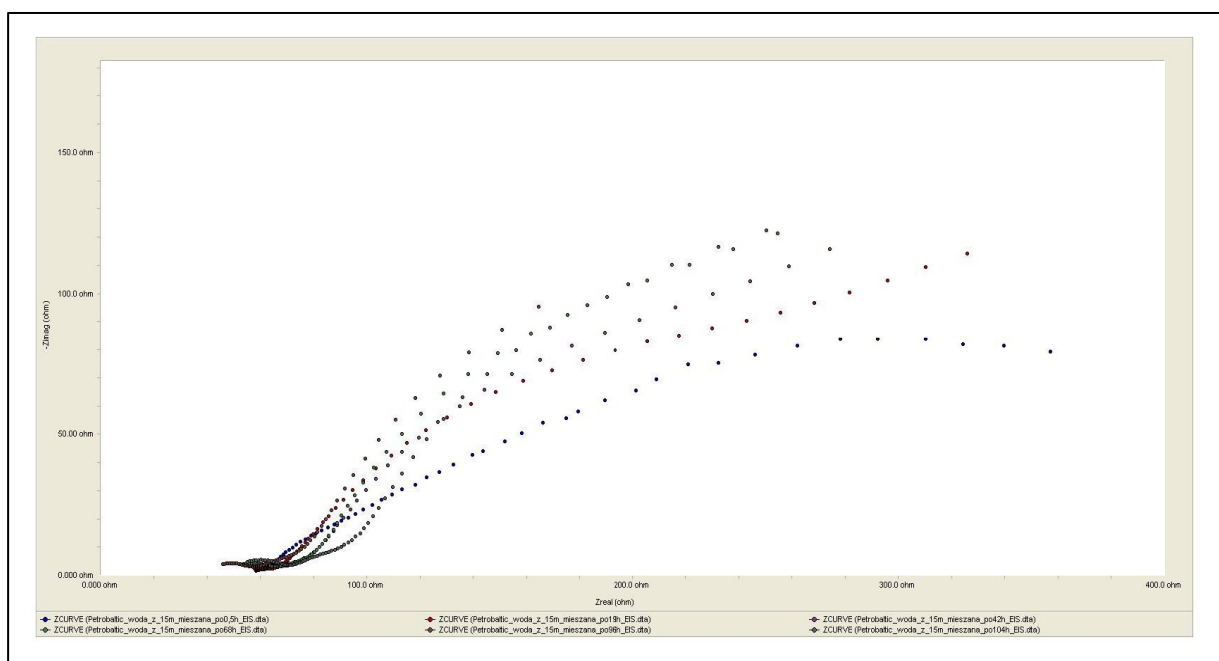
Poniższe wykresy pokazują przebieg pomiarów:



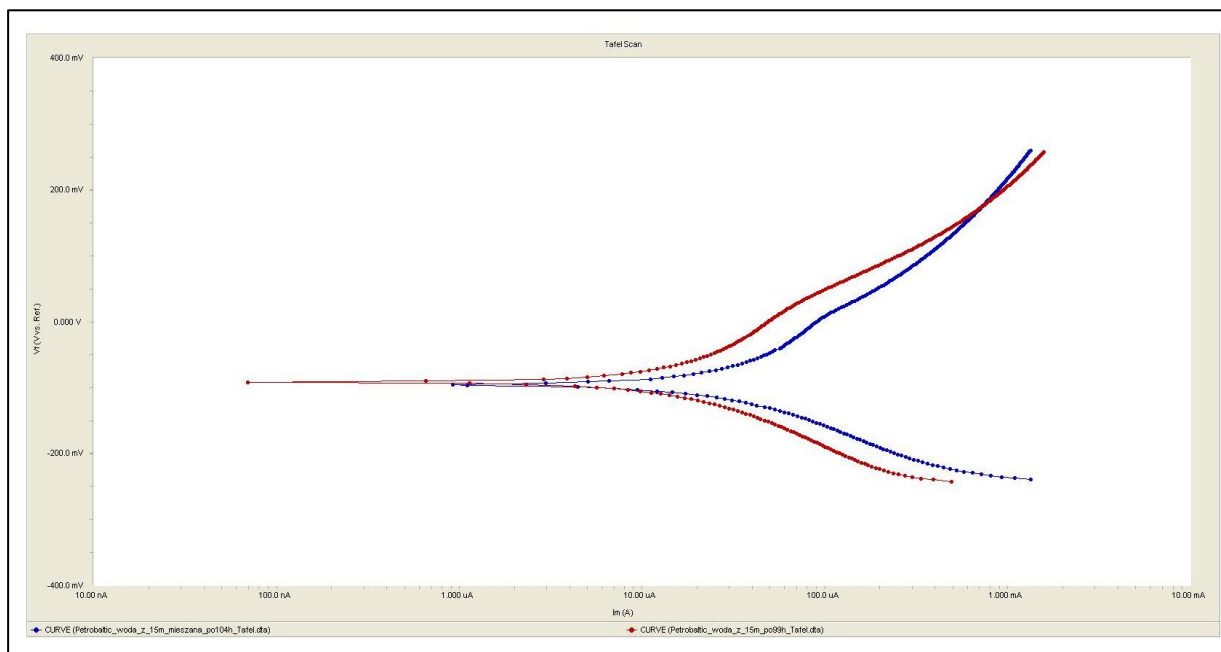
Rysunek 28. Pomiary szybkości korozji metodą LPR.



Rysunek 29. Pomiary szybkości korozji metodą EIS, w warunkach stacjonarnych.



Rysunek 30. Pomiary szybkości korozji metodą EIS, w warunkach mieszania.



Rysunek 31. Pomiar metodą krzywych Tafel'a.

Podczas testów zauważono znacznie mniej produktów korozji na czujnikach zanurzonych w wodzie nie mieszanej. W wodzie poddawanej mieszaniu tych produktów było więcej, jak również można było zaobserwować pod nimi korozję lokalną. Obrazują to zdjęcia zamieszczone poniżej.



Rysunek 32. Zdjęcie kuponu z wody w przepływie.



Rysunek 33. Zdjęcie kuponu z wody stojącej.

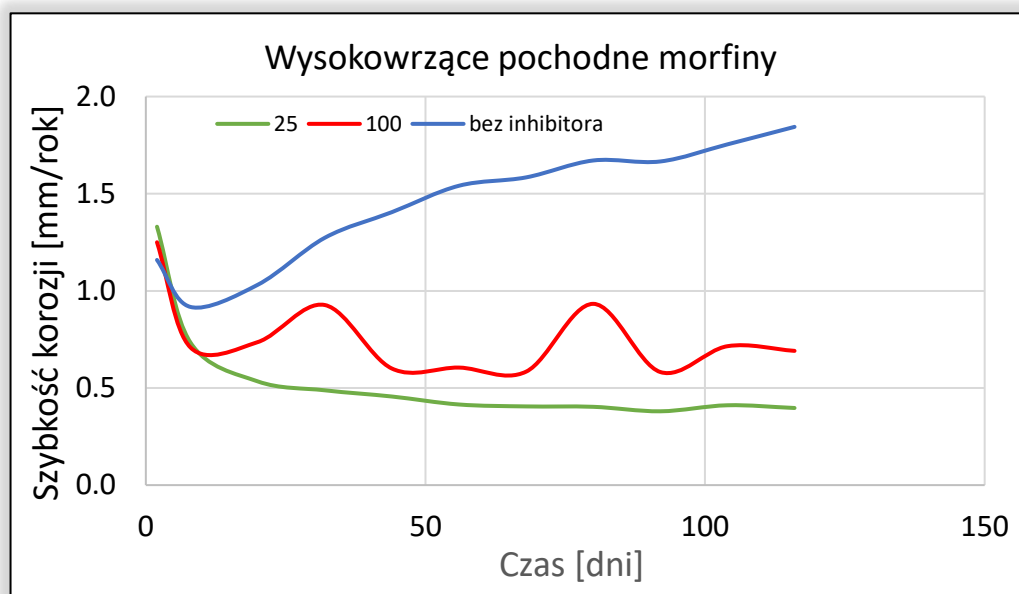
W obydwu przypadkach widać, że początkowa szybkość korozji jest większa. Po pewnym czasie, wraz z tworzeniem się ochronnej warstewki produktów korozyjnych, szybkość korozji maleje.

Próby prowadzono na wodzie natlenionej. Ich wyniki możemy zatem przyrównać do wyników uzyskiwanych w początkowej części instalacji zatłaczającej, przed jej odtlenianiem.

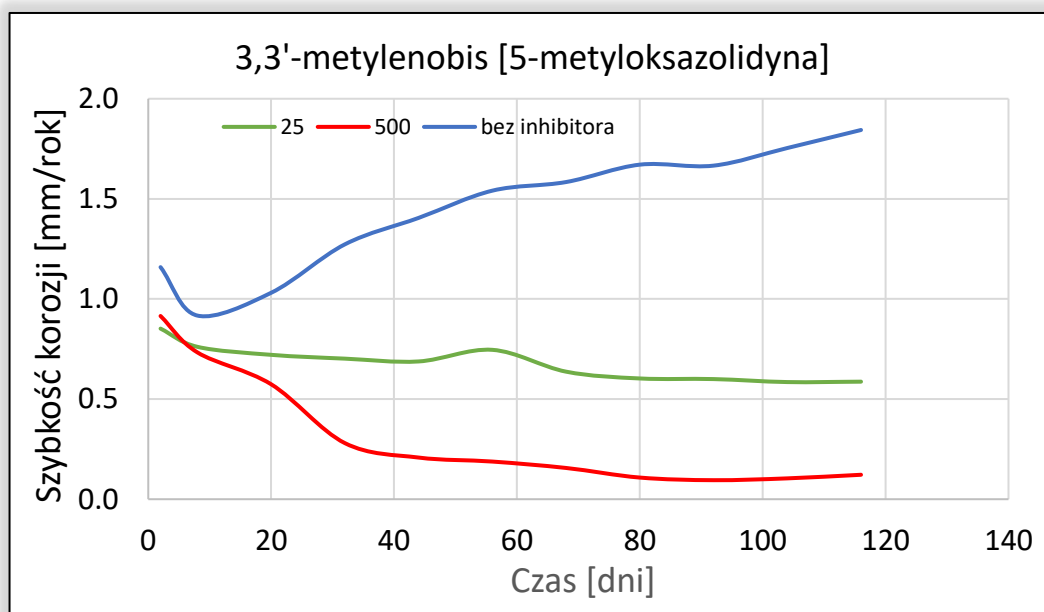
Prędkość przepływu wody, symulowana poprzez jej mieszanie w laboratorium, była nieco inna niż ta występująca w instalacji, jednakże otrzymane wyniki pokazują, że sam proces uzdatniania nie wpływa znacząco na dynamikę procesów korozyjnych. Uzyskane wyniki są zbliżone do notowanych przez system pomiarowy w warunkach rzeczywistych i wskazują na to, że sama woda morska jest medium bardzo korozyjnym.

5.2.7 WYNIKI LABORATORYJNYCH TESTÓW EFEKTYWNOŚCI WYBRANYCH INHIBITORÓW KOROZJI

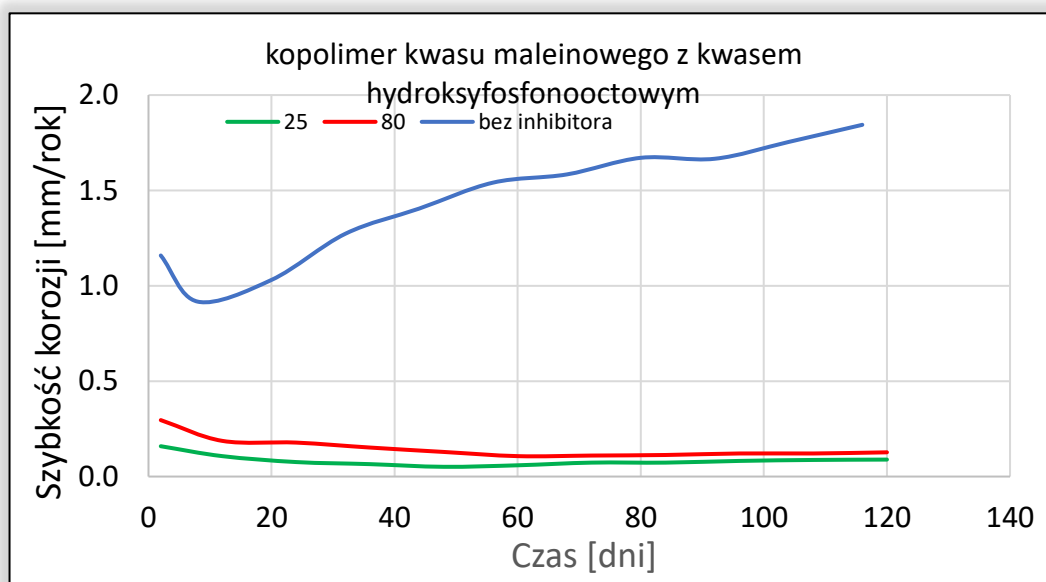
Poniżej znajdują się wykresy pomiarów szybkości korozji dla kilku, dostępnych handlowo inhibitorów korozji. Na wykresach przedstawiono wyniki pomiarów szybkości korozji metodą LPR w okresie 120 godzin ekspozycji w wodzie mieszanej, w odniesieniu do szybkości korozji bez inhibitora korozji. Inhibitory podpisano nazwą składnika aktywnego.



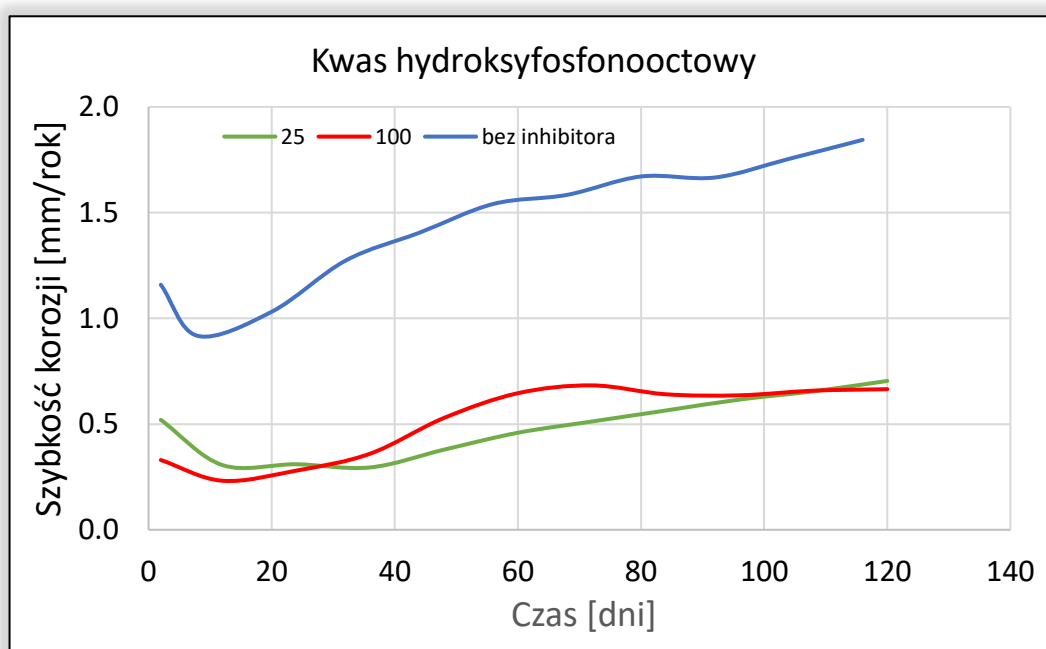
Rysunek 34. Krzywa szybkości korozji w wodzie z dodatkiem inhibitora korozji Brentacorr 6020.



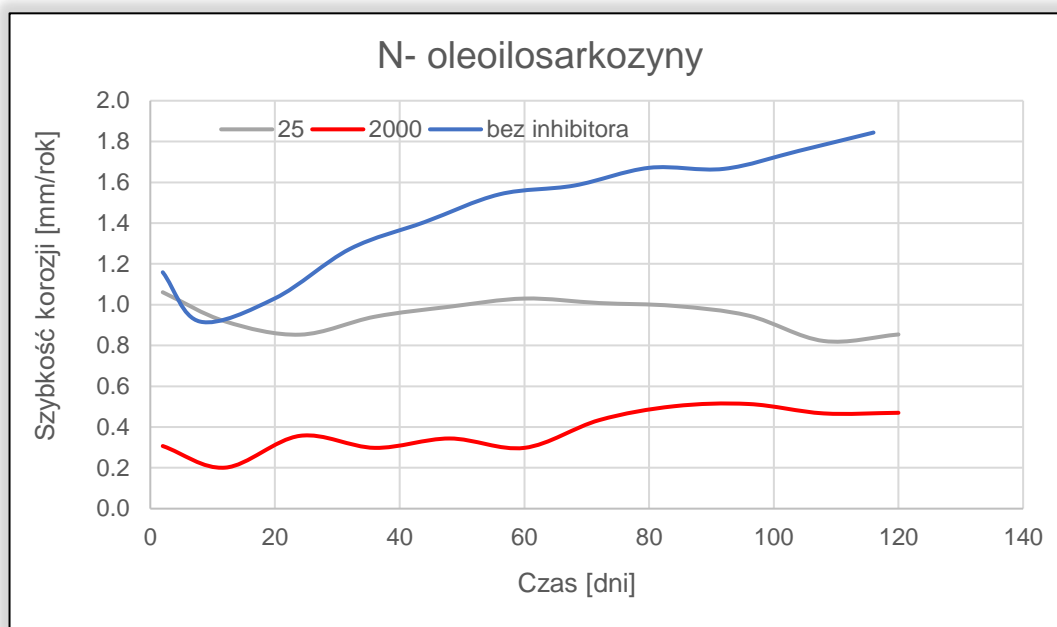
Rysunek 35. Krzywa szybkości korozji w wodzie z dodatkiem inhibitora korozji Grotan OX.



Rysunek 36. Krzywa szybkości korozji w wodzie z dodatkiem inhibitora korozji Petrosperse 3263 C.

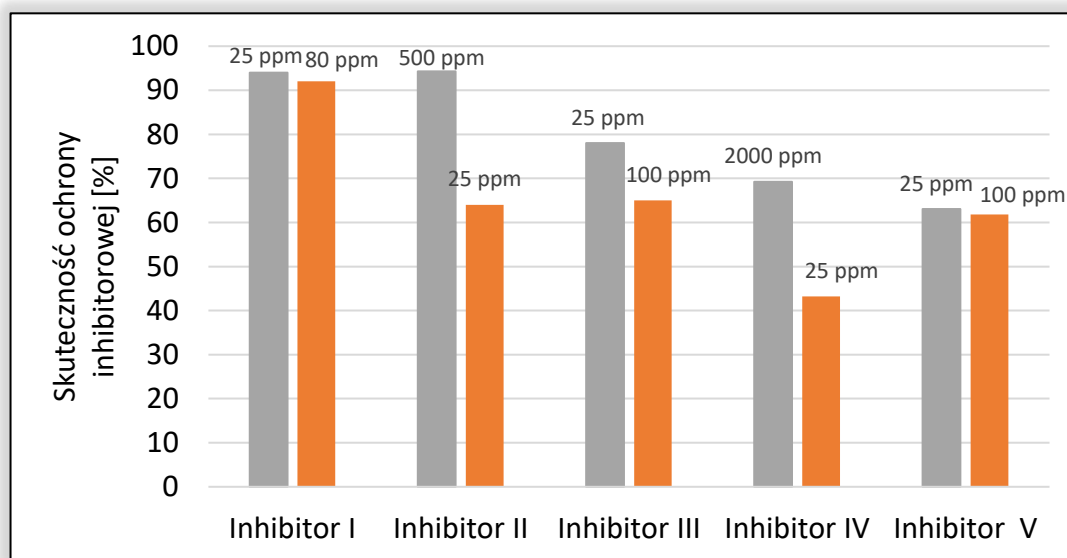


Rysunek 37. Krzywa szybkości korozji w wodzie z dodatkiem inhibitora korozji Petrocorr 300B.



Rysunek 38. Krzywa szybkości korozji w wodzie z dodatkiem inhibitora korozji Iscorr 3 WS.

Wszystkie zastosowane inhibitory korozji wpływają na ograniczenie szybkości korozji stali niestopowej w wodzie morskiej. Działanie jest zróżnicowane w zależności od wielkości dawki. Poniżej przedstawiono wykres skuteczności badanych produktów.



Rysunek 39. Zestawienie efektywności badanych produktów.

Zależności zielone przedstawiają najkorzystniejszą dawkę dla której uzyskano najlepszy efekt inhibicyjny. Najefektywniejszym inhibitorem okazał się Inhibitor I - Petrosperse 3262 C, już przy stosunkowo niskiej dawce 25 ppm. Jest to produkt stanowiący połączenie inhibitora korozji z inhibitorem osadu. Próby laboratoryjne wykazały, że nie reaguje z pozostałymi dodatkami chemicznymi, stosowanymi w instalacji zatłaczania. Możliwe zatem będzie przeniesienie jego dozowania w miejsce przed wieżę odtleniającą, co będzie stanowiło ochronę początkowego, tak problematycznego do tej pory, odcinka instalacji zatłaczającej. Zastosowanie tego produktu przyniesie też oszczędności finansowe, ze względu na możliwość zastąpienia nim dwóch dotychczas stosowanych produktów. Inhibitor wytypowano do przetestowania bezpośrednio w instalacji zatłaczającej.

Obiecujące rezultaty otrzymano również w przypadku Inhibitora II - Grotanu OX. Produkt ten jest jednocześnie inhibitorem korozji i biocydem. Wysoką efektywność inhibicji zanotowano przy dawce 500 ppm. Zastosowanie tego produktu na odcinku przed wieżą odtleniającą stanowiłoby ochronę zarówno przed korozją, jak i tworzeniem biofilmu. Ze względu jednak na wysoką dawkę, ciągłe dozowanie Grotanu OX byłoby bardzo kosztowne.

Inhibitor IV okazał się produktem bardzo czułym na dawkę. Efektywność inhibicji w jego przypadku spadła znacząco przy dawce 25 ppm.

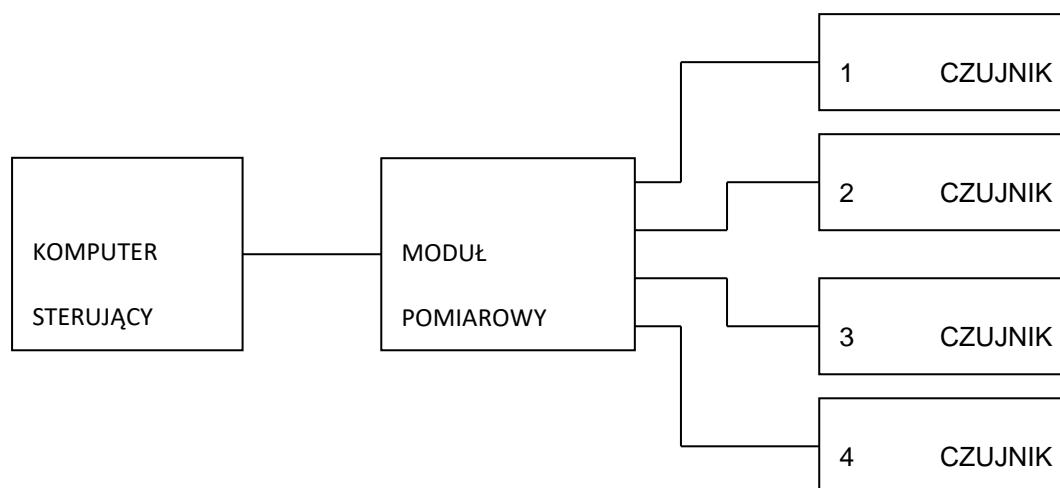
Najsłabszym inhibitorem korozji okazał się Petrocorr 300B.

5.2.8 AUTOMATYCZNY SYSTEM MONITORINGU KOROZJI

Ze względu na fakt, że w instalacji załączania na platformie Baltic Beta możemy mieć do czynienia z różnymi typami korozji, jak również częstymi zmianami warunków eksploatacji instalacji, jako technikę stanowiącą podstawę automatycznego systemu monitorowania wytypowano metodę polaryzacji liniowej (LPR – Linear Polarisation Resistance). Pozwala ona na bieżąco rejestrować szybkości korozji będące odpowiedzią na pojawiające się czynniki korozyjne, jest łatwa w automatyzacji, ma możliwość pomiarów bardzo małych szybkości korozji, nieuchwytnych metodami klasycznymi.

Kompletny system monitorowania składa się z trójelektrodowych czujników przeznaczonych do pomiarów metodą polaryzacji liniowej, modułu kondycjonowania sygnału, okablowania oraz oprogramowania zainstalowanego w komputerze pomiarowym, realizującego pomiary korozji oraz transmitującego dane.

Schemat całego urządzenia pomiarowego zaprezentowano na rysunku 40.

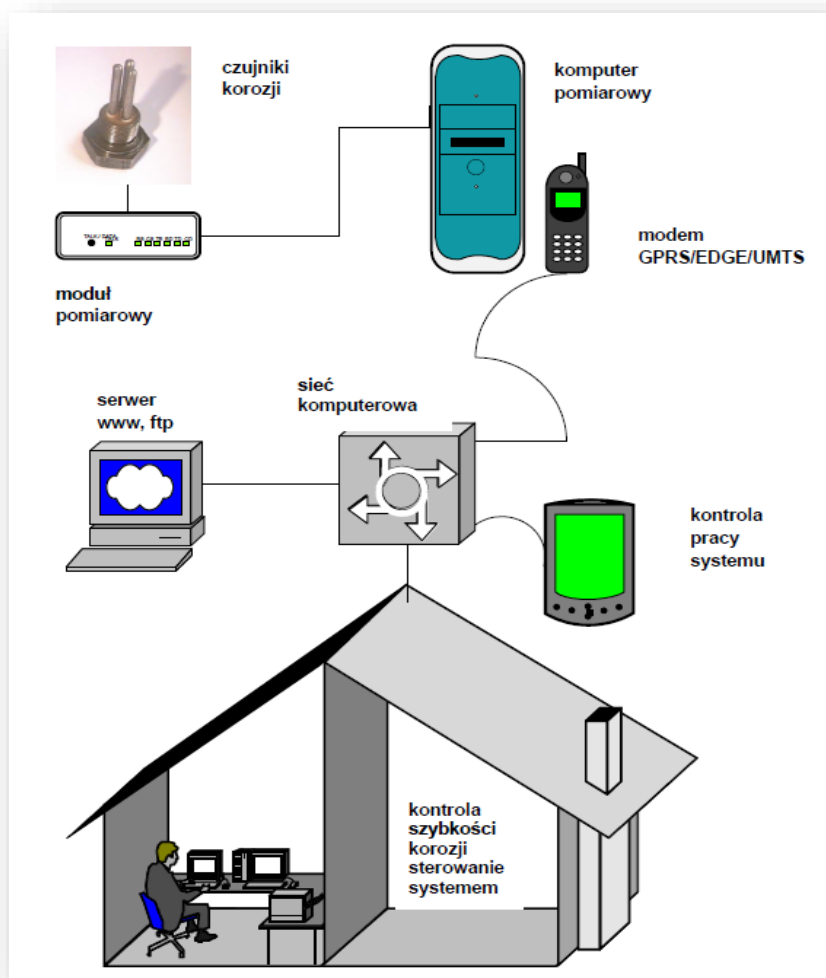


Rysunek 40. Schemat realizacji pomiarów monitorowania korozji

- Komputer sterujący steruje pomiarem, zbiera i obrabia wyniki, przedstawia wyniki w odpowiedniej formie.
- Moduł pomiarowy realizuje polecenia komputera sterującego, generuje sygnały sterujące dla czujników korozyjnych, dokonuje pomiarów z czujników korozyjnych, realizuje separację galwaniczną czujników korozyjnych, zapewnia zgodność systemu z normami ATEX.

- Czujniki korozyjne – zespoły trzech lub czterech elektrod umieszczonych w zbiorniku wody.

Ogólny schemat realizowania pomiarów pokazuje rysunek 41.



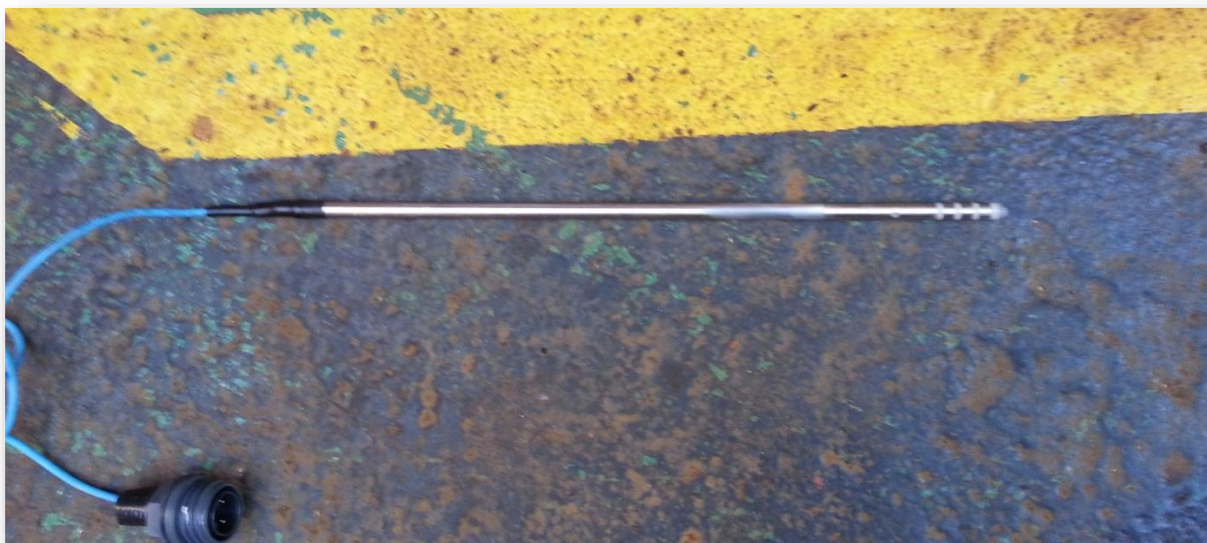
Rysunek 41. Ogólny schemat budowy systemu.

5.2.9 BUDOWA CZUJNIKÓW POMIAROWYCH

Zaprojektowano i wykonano partię 4 sensorów do pomiarów metodą polaryzacji liniowej (LPR). Stanowią one część systemu monitorowania korozji.

Kompletny czujnik wykonano ze stalowej obudowy ze stali nierdzewnej. W obudowie zamontowano dławicę, w której umieszczono stalowy pręt będący przewodnicą dla kabla. Od strony rurociągu czujnik zaopatrzony jest w trzy elektrody służące do właściwej polaryzacji. Elektrody wykonano ze stali typu S236JR, posiadają one połączenie elektryczne z przewodem. Pustą przestrzeń wypełniono materiałem kompozytowym firmy Belzona.

Zdjęcie części czynnej jednego z czujników zaprezentowano na rysunku 42.



Rysunek 42. Czujnik do pomiarów szybkości korozji metodą LPR w wykonaniu antywybuchowym ATEX

Czas eksploatacji czujnika określono na podstawie zmierzonych wcześniej szybkości korozji w instalacji. Zastosowano elektrody o grubości 5 mm co pozwoli na 3-4 lata eksploatacji czujnika.

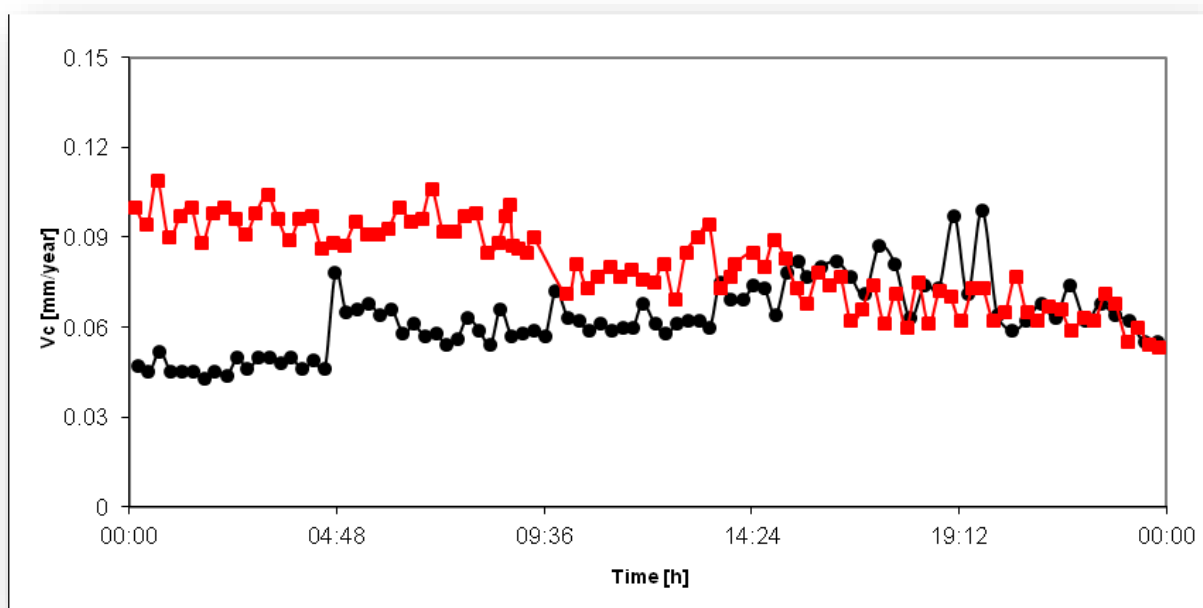
Czujniki monitorowania korozji metodą LPR typu BPLPR-2 przeszły pomyślnie następujące badania:

Badania jakości połączeń i testu na przebicie elektryczne poroskopem o napięciu 25kV

Rezystancja przewodów: $<0.5\Omega$

Odporność na przebicie elektryczne napięciem o wartości 25kV – brak przebicia

Badanie szczelności czujników po ciśnieniu wody o ciśnieniu 5MPa - nie stwierdzono wycieków
Badanie szybkości korozji w warunkach laboratoryjnych- pokazane na rysunku 43.



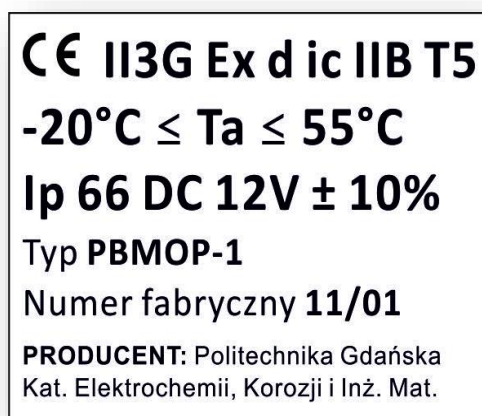
Rysunek 43. Wyniki badań testowych czujnika, krzywa szybkości korozji dla wody basenowej, krzywa koloru czerwonego to pomiar w wodzie z instalacji basenowej, krzywa koloru czarnego to pomiar po użyciu biocydów.

5.2.10 ELEKTRONICZNY UKŁAD POMIARU SZYBKOŚCI KOROZJI

Elektroniczny układ do pomiaru korozji umożliwia zamianę sygnału analogowego na cyfrowy oraz sterowanie procedurą pomiarową dla poszczególnych czujników.

Układ dokonuje pomiaru po wystereowaniu jednej z elektrod głowic pomiarowych napięciem nie przekraczającym co do wartości bezwzględnej 200mV. Potem następuje pomiar napięcia i prądu pojawiających się w skutek reakcji elektrochemicznych na pozostałych elektrodach. Pomierzone wartości odczytywane są przez mikroprocesor i wysyłane do komputera sterującego.

Moduł pomiarowy zamontowany jest w obudowie 8265/04-0000 Ex de ia/ib IIC PTB 01 ATEX 1024 produkcji STAHL. Całkowita moc pobierana przez układ nie przekracza 12W, natomiast zastosowana obudowa pozwala na umieszczenie układu o mocy nie przekraczającej 35W przy temperaturze otoczenia 55°C dla klasy temperaturowej T6. Obudowa została przykręcona do konstrukcji zbiornika wody złożowej za pomocą dwóch kątowników stalowych oraz czterech śrub zaopatrzonych w nakrętki z podkładkami sprężynującymi. W celu antykorozyjnym obudowa została pomalowana na niebiesko przy pomocy dwuskładnikowego systemu malarskiego (podkład epoksydowy + warstwa poliuretanowa, producent - Oliva). Na górnej powierzchni obudowa zaopatrzona jest w tabliczkę znamionową. Zdjęcie z rysunku 44 przedstawia tabliczkę zamontowaną na obudowie oraz certyfikat ATEX urządzenia.



Rysunek 44. Wygląd tabliczki znamionowej zamontowanej na obudowie oraz certyfikat ATEX.

Wyprowadzenia sygnałów z obudowy wykonane są w formie dławnic typ 8661/6 Exi produkcji STAHL EC-Type Examination Certificate PTB 00 ATEX 3119 X.

Wewnątrz obudowy wszystkie elementy elektroniczne, włącznie z przyłączami sygnałów, zamontowane są na płytce drukowanej sporządzonej z laminatu epoksydowo-szklanego o grubości podwyższonej do 2,5mm. Ścieżki obwodu drukowanego mają grubość nie mniejszą niż 50µm.

Płytkę drukowaną zamontowaną została za pomocą słupków dystansowych. Połączenia gwintowane zabezpieczone zostały przed przypadkowym odkręceniem za pomocą kleju do gwintów.

Przyłącza sygnałów na płytce drukowanej zrealizowane zostały w postaci przykręcanych zacisków, aby zapewnić odporność na wyciąganie na poziomie nie gorszym niż 30N.

Przewody umocowano w obudowie w taki sposób, aby w przypadku wysunięcia się przewodu z zacisku nie mogło nastąpić takie zwarcie przewodu, które powodowałoby utratę iskrobezpieczeństwa.

Odległość pomiędzy przyłączami sygnałów iskrobezpiecznych i nie iskrobezpiecznych wynosi około 120mm, co pozwala na spełnienie wymagań normy PN-EN 6079-11 punkt 6.2.1.

System elektroniczny zamontowany w metalowej obudowie zabezpieczającej, spełniającej normy ATEX zamontowany jest na konstrukcji zbiornika wody złożowej (Rys. 45).



Rysunek 45. System elektroniczny monitorowania korozji zlokalizowany w rejonie zbiornika wody złożowej.

Do podłączenia przewodów z czujników użyto kabla typ Olflex EB CY 7x1 0012653 produkcji Lapp Kabel. Kabel ten spełnia wymogi norm DIN EN 60079-14 i VDE 0165 część 1. Jego powłoka wykonana jest z polwinitu izolacyjnego, a jej rezystancja jest większa niż 20GOhm x cm. Kolor powłoki jest niebieski (RAL5015, sky blue). Ośrodek kabla owinięty jest taśmą poliestrową. Ekran wykonany jest w postaci oplotu z drutów miedzianych ocynowanych. Kabel jest odporny na płomień zgodnie z normą IEC 60332-1-2.

Wszystko to sprawia, że cały układ spełnia normy ATEX dla II strefy zagrożenia wybuchem i posiada certyfikat: II3G Ex d ic IIB T5, - 20°C ≤ Ta ≤ 55°C.

5.2.11 LOKALIZACJA I SPOSÓB MONTAŻU CZUJNIKÓW POMIAROWYCH

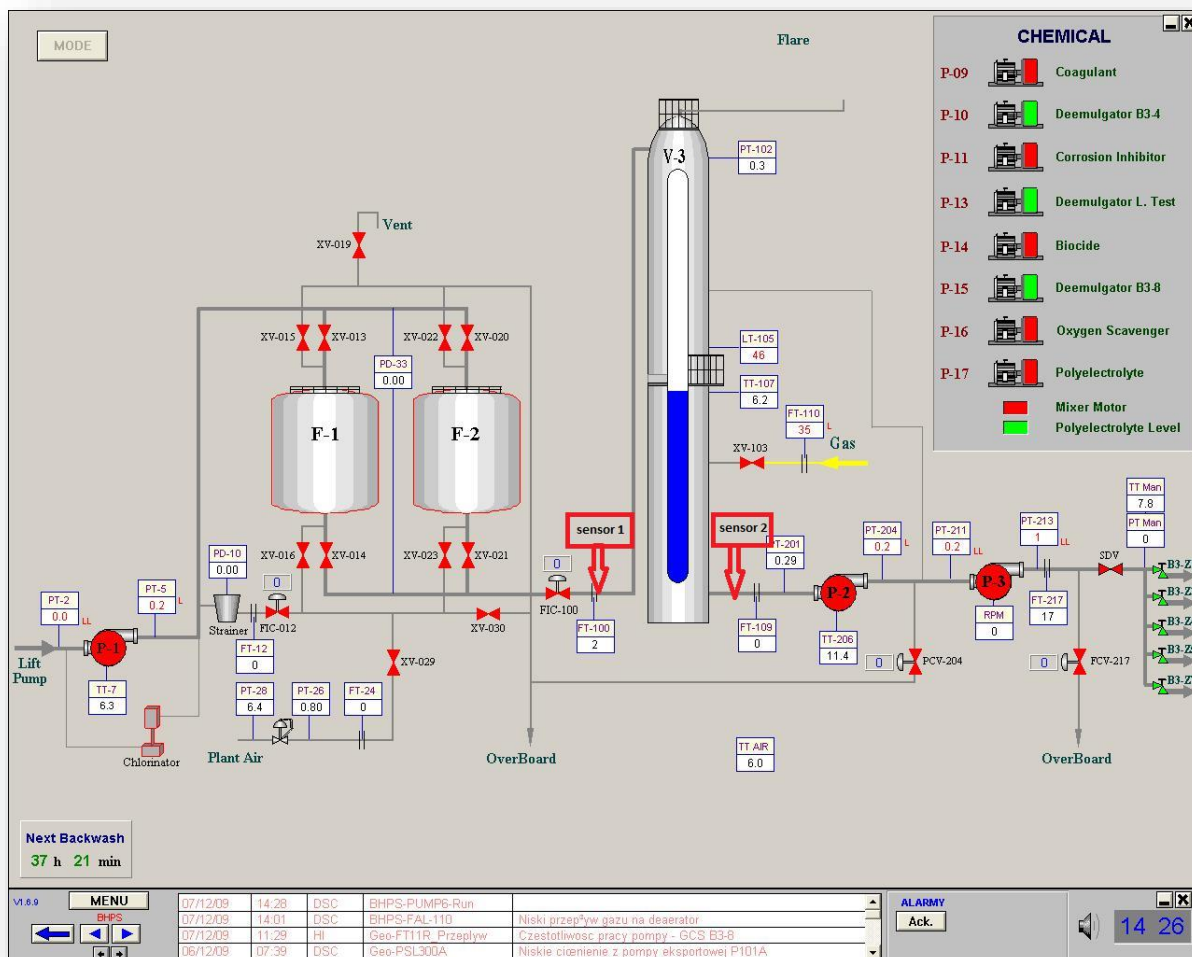
Monitorowaniem obejmuje się przede wszystkim miejsca krytyczne, które są najbardziej zagrożone korozją lub mają kluczowe znaczenia dla sprawnego i bezpiecznego funkcjonowania instalacji. Przez bezpieczne funkcjonowanie rozumie się możliwie całkowite wyeliminowanie zagrożenia dla ludzi i dla środowiska. Elementem kluczowym w systemach monitorowania jest zatem umieszczenie sond pomiarowych w wybranych reprezentatywnych miejscach instalacji. Wyboru miejsca dokonuje się na podstawie analizy konstrukcji i procesu technologicznego uwzględniając następujące elementy:

- miejsca szczególnie zagrożone (załamania, kolanka, odstojniki),
- rodzaj zagrożeń korozyjnych,
- dostępność i możliwość monitorowania parametrów technologicznych

Projektując monitoring korozyjny w instalacji zatłaczania wody morskiej wzięto pod uwagę wyżej wymienione kryteria. Wybrano punkt na odcinku instalacji zatłaczającej wodę morską, na którym mamy do czynienia z wodą natlenioną, obrobioną dodatkiem chloru. Jest to miejsce po filtrach Dual Media, a przed wieżą odtleniającą. Na tym odcinku początkowo nie dozowano inhibitora korozji.

Drugim monitorowanym punktem jest odcinek instalacji po wieży odtleniającej i po dozowaniu inhibitora korozji. Woda jest tu już odtleniona do poziomu poniżej 20 ppb tlenu i zabezpieczona dodatkiem inhibitora korozji. Czujniki zainstalowano w specjalnie skonstruowanych słuzach. Odpowiednie elementy instalacji zostały wykonane w wersji Ex.

Zdjęcie z rysunku 46 przedstawia miejsca montażu czujników.

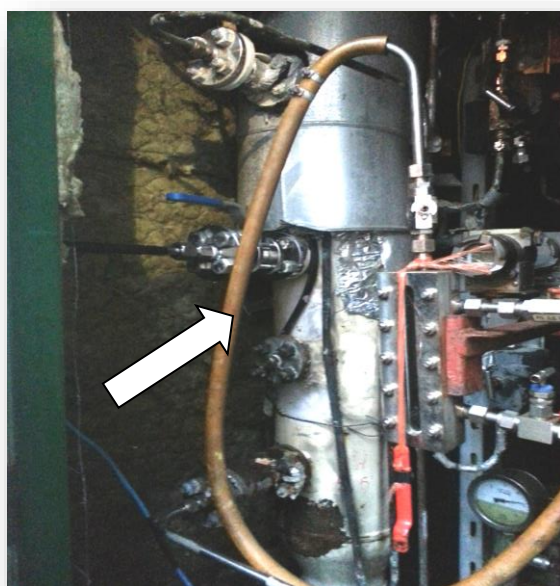


Rysunek 46. Miejsca montażu czujników LPR.

Sposób montażu czujników w rurociągach instalacji przedstawiają rysunki 47 i 48.



Rysunek 47. Miejsca montażu czujników LPR.



Rysunek 48. Czujnik zamontowany po wieży odtleniającej i punkcie dozowania inhibitora korozji.

Sondy LPR połączono przewodami podłączeniowymi za pomocą złączy spełniających wymogi ATEX, typu EXP A911 firmy Bulgin. Przewody z czujników poprowadzono do systemu elektronicznego realizującego pomiary szybkości korozji.

Linie kablowe od czujników do systemu elektronicznego poprowadzono w korytkach kablowych w kolorze niebieskim, w rejonie dolnej części podtrzymującej filtry systemu wody złożowej.



Rysunek 49. Przebieg korytka kablowego, w którym zainstalowano przewody od czujników pomiarowych.



Rysunek 50. Przewody od czujników korozji podłączone do płyty pomiarowej.

5.2.12 WYNIKI TESTOWYCH POMIARÓW KOROZJI PRZY POMOCY AUTOMATYCZNEGO SYSTEMU POMIAROWEGO WRAZ Z OCENĄ WPŁYWU DODATKÓW CHEMICZNYCH

Automatyczny układ monitoringu, przez okres kilku miesięcy, dokonywał pomiarów w czasie, kiedy instalacja zatłaczająca pracowała w trybie naprzemiennym. Było to podyktowane koniecznością dostosowania procesu zatłaczania do zaobserwowanych zmian ciśnienia złożowego. Aby zmniejszyć ilość wody wtłoczonej do złoża ropy, zatłaczanie było prowadzone okresowo, a przez ok. 3 tygodnie w miesiącu w instalacji pracował tylko obieg wewnętrzny, z wydatkiem 82 m³/h. W tym czasie woda była jedynie chlorowana do uzyskania zawartości chloru wolnego w wodzie po filtrach Dual Media na poziomie 0,2 ppm.

Po kilku miesiącach takiego trybu pracy, uruchomiono testowe pomiary wpływu dozowania środków chemicznych oraz zmian szybkości przepływu strumienia wody, na przebieg procesów korozyjnych. Plan prób wyglądał następująco:

- Całkowite wyłączenie przepływu wody przez instalację – 2 dni (sprawdzenie czy nie mamy do czynienia z korozją mikrobiologiczną).
- Nastawienie przepływu wody na ok. 21 m³/h i włączenie jedynie elektrochloratora do uzyskania zawartości chloru wolnego w wodzie po filtrach na poziomie 0,2 ppm (reszta dodatków wyłączona) – 2 dni
- Przy takim samym przepływie wody ustawienia chloru wolnego na 0,6 ppm (pozostałe dodatki nadal wyłączone) – 2 dni
- Przy przepływie 21 m³/h, wyłączenie chlorowania, włączenie jedynie polielektrolitu z zalecaną dawką – 2 dni
- Przepływ wody 21 m³/h, chlor wyłączony, włączony koagulant, pozostałe dodatki wyłączone. – 2 dni
- Przepływ 21 m³/h włączony chlor , polielektrolit i koagulant, włączony inhibitor korozji – 1 dzień.

Otrzymane wyniki szybkości korozji w punkcie przed wieżą odtleniającą i dozowaniem inhibitora korozji, przedstawia tabela 13, wyniki pomiarów po wieży zestawiono w tabeli 14.

Tabela 13. Szybkość korozji stali przed wieżą odtleniającą.

Wydatek [m ³ /h]	Chlor wolny [ppm]	Polielektrolit	Koagulant	inhibitor korozji	szybkość korozji [mm/rok]
82	0,2	włączony	włączony	brak	1,1
0	brak	brak	brak	brak	1,12
21	0,2	brak	brak	brak	1,16
21	0,6	brak	brak	brak	1,16
21	0	włączony	brak	brak	1,13
21	0	brak	włączony	brak	1,14
21	0,2	włączony	włączony	włączony	1,17

Tabela 14. Szybkość korozji po wieży odtleniającej i dozowaniu inhibitora korozji.

Wydatek [m ³ /h]	Chlor wolny [ppm]	Polielektrolit	Koagulant	inhibitor korozji	szybkość korozji [mm/rok]
82	0,2	włączony	włączony	brak	0,83
0	brak	brak	brak	brak	0,42
21	0,2	brak	brak	brak	0,59
21	0,6	brak	brak	brak	0,61
21	0	włączony	brak	brak	0,6
21	0	brak	włączony	brak	0,48
21	0,2	włączony	włączony	włączony	0,39

Nie zanotowano znaczącego wpływu dodatków chemicznych na szybkość korozji. Zmniejszanie wydatku przepływu wody skutkowało natomiast obniżeniem szybkości korozji.

Przeprowadzone próby pozwoliły wysnuć następujące wnioski:

- Na odcinku pomiędzy filtrami a wieżą odtleniającą występuje biofilm na wewnętrznych ściankach rur, głównym mechanizmem korozyjnym jest tu korozja mikrobiologiczna
- Dotychczasowa strategia ochrony biologicznej, stosowana w czasie przerw w zatłaczaniu wody, nie była wystarczająco efektywna.
- Instalacja wymaga czyszczenia biologicznego w celu pozbycia się biofilmu.
- Na odcinku po wieży odtleniającej szybkość korozji mikrobiologicznej jest niższa.
- Zmiana parametrów chlorowania z 0,2 ppm chloru wolnego na 0,6 ppm nie spowodowała znaczącego wzrostu szybkości korozji.
- Brak widocznego wpływu koagulantu i polielektrolitu na procesy korozyjne.

Powyżej opisane wnioski pozwoliły opracować nową strategię ochrony biologicznej instalacji w okresach kiedy nie prowadzi się zatłaczania, a nieobrobiona biocydami woda jest zrzucana za burtę platformy. W

tych okresach postanowiono utrzymywać przepływ wody przez instalację na poziomie 21 m³/h, chlorowanie prowadzić do uzyskania chloru wolnego na poziomie 0,6 ppm, włączyć dozowanie koagulantu i polielektrolitu oraz zastosować lampę UV, która będzie uzdatniała wodę przed jej skierowaniem na wieżę odtleniającą.

5.2.13 WYMIANA CZUJNIKÓW POMIAROWYCH

Ze względu na wysokie wskazania układu pomiarowego oraz brak reakcji jednego z czujników pomiarowych na zmiany parametrów pracy instalacji, dokonano wymiany czujników, zamontowanych wcześniej w automatycznym systemie pomiaru szybkości korozji. Zamontowano dwa nowe czujniki pomiarowe monitorowania korozji (LPR) z pomiarem kuponowym. Czujniki zostały wykonane w oparciu o takie same rozwiązania techniczne jak w przypadku zdemonstrowanych, zużytych czujników.

Szybkość korozji mierzona nowymi sondami była niższa od dotychczasowej. Szybkość korozji mierzona starymi czujnikami wynosiła odpowiednio: 1,55 mm/rok w punkcie przed dozowaniem inhibitora korozji i 0,53 mm/rok w punkcie po dozowaniu korozji. Dla nowych czujników wartości te wyniosły 1,44 mm/rok przed dozowaniem inhibitora korozji i 0,051 mm/rok w punkcie po wieży odtleniającej i dozowaniu inhibitora. Duży spadek wskazań szybkości korozji na czujniku zamontowanym po wieży odtleniającej może świadczyć o wcześniejszym występowaniu na nim korozji mikrobiologicznej, tym bardziej że na zdemonstrowanych elementach zaobserwowano czarny osad siarczku żelaza.

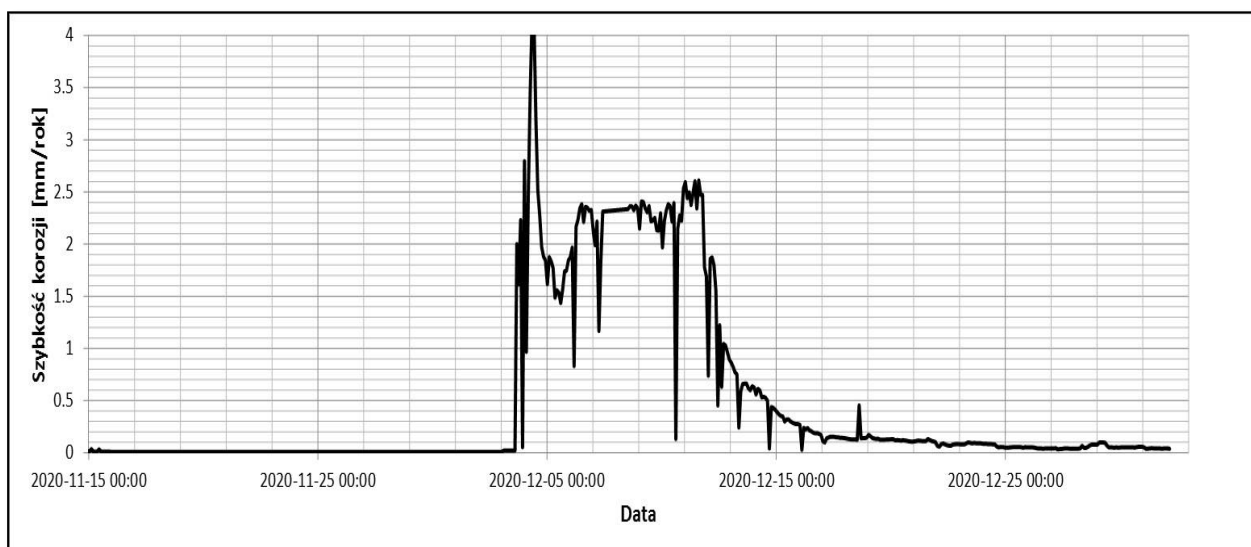


Rysunek 51. Stan czujnika przed wieżą odtleniającą.



Rysunek 52. Zdemontowany czujnik pomiaru korozji metodą LPR po wieży odtleniającej.

Poniższy wykres pokazuje spadek wyników pomiarów po zamontowaniu nowego czujnika za wieżą odtleniającą.

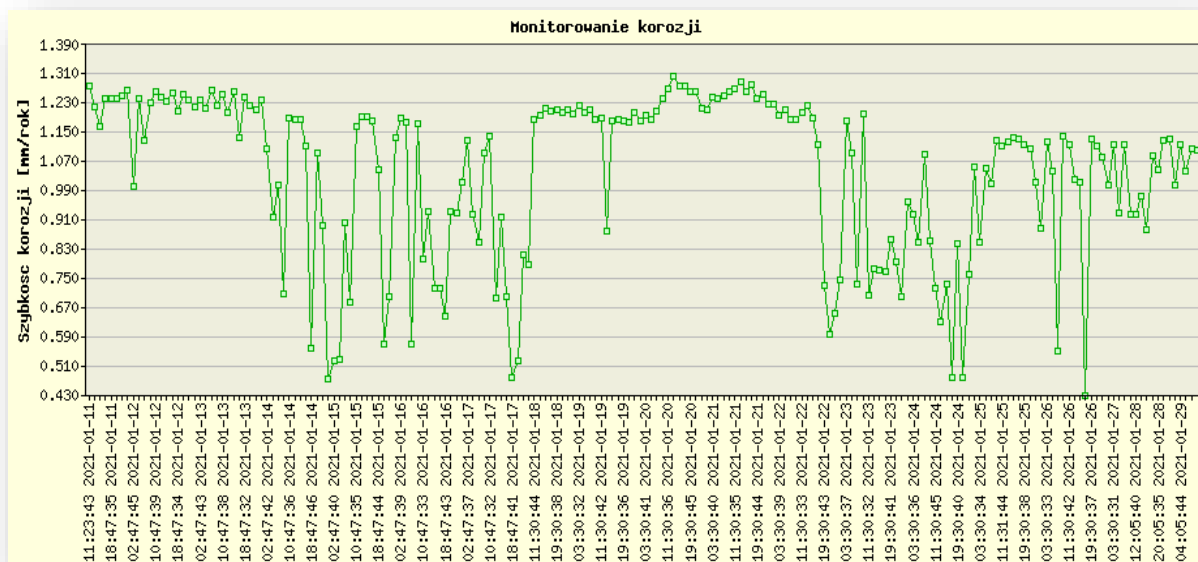


Rysunek 53. Wykres szybkości korozji dla nowo zainstalowanego czujnika po wieży odtleniającej.

Czujnik zamontowano 12.11.2020. W tym czasie instalacja uzdatniająca wodę nie pracowała. Została uruchomiona 3.12. Początkowo nie pracowało odtlenianie chemiczne, szybkość korozji była więc bardzo wysoka. Po uruchomieniu odtleniania i dozowania inhibitora korozji wartości szybkości korozji szybko spadły do 0,051 mm/rok.

Powtórnie przeprowadzono próby technologiczne, polegające na wyznaczaniu szybkości korozji w czasie dozowania stosowanych dodatków chemicznych. Próby prowadzono przy wydatku załączania 21 m³/h. Obserwowano wyniki na odcinku przed wieżą odtleniającą.

Harmonogram testów i uzyskane wyniki przedstawia tabela 15. Uzyskiwane wyniki można też prześledzić na rysunku 54.



Rysunek 54. Testy wpływu dodatków chemicznych na szybkość korozji czujnika przed wieżą odtleniającą

Tabela 15. Wyniki testów połowych wpływu dodatków chemicznych na szybkość korozji czujnika przed wieżą odtleniającą

Data Od - Do	Godzina Od - Do	Czynność	Szybkość korozji [mm/rok]
19.01. – 19.01.2021	12:00 – 24:00	Wyłączony elektrochlorownik	1,14
20.01.2021	00:00	Włączenie elektrochlorownika, chlor wolny – 0,6 ppm	1,26
20.01. – 20.01.2021	12:00 – 24:00	Wyłączona lampa UV	1,26
21.01.2021	00:00	Włączenie lampy UV	
21.01. – 21.01.2021	06:00 – 18:00	Wyłączone dozowanie koagulantu	1,26
21.01.2021	18:00	Włączono dozowanie koagulantu	
22.01. – 22.01.2021	00:00 – 12:00	Wyłączone dozowanie polielektrolitu	1,20
22.01.2021	12:00	Włączono dozowanie polielektrolitu	

Zanotowano lepszą reakcję nowych czujników na zmiany dozowań środków chemicznych, niż w czasie testów przeprowadzanych na czujnikach starych. Zauważyć można wpływ stężenia chloru wolnego w wodzie na szybkość korozji stali, na odcinku przed wieżą odtleniającą. W czasie kiedy elektrochlorownik nie wytwarzał chloru, szybkość korozji była o 0,12 mm/rok niższa. Wyłączenie polielektrolitu również spowodowało zmniejszenie szybkości procesów korozyjnych, co mogłoby sugerować, że dodatek ten ma właściwości korozyjne.

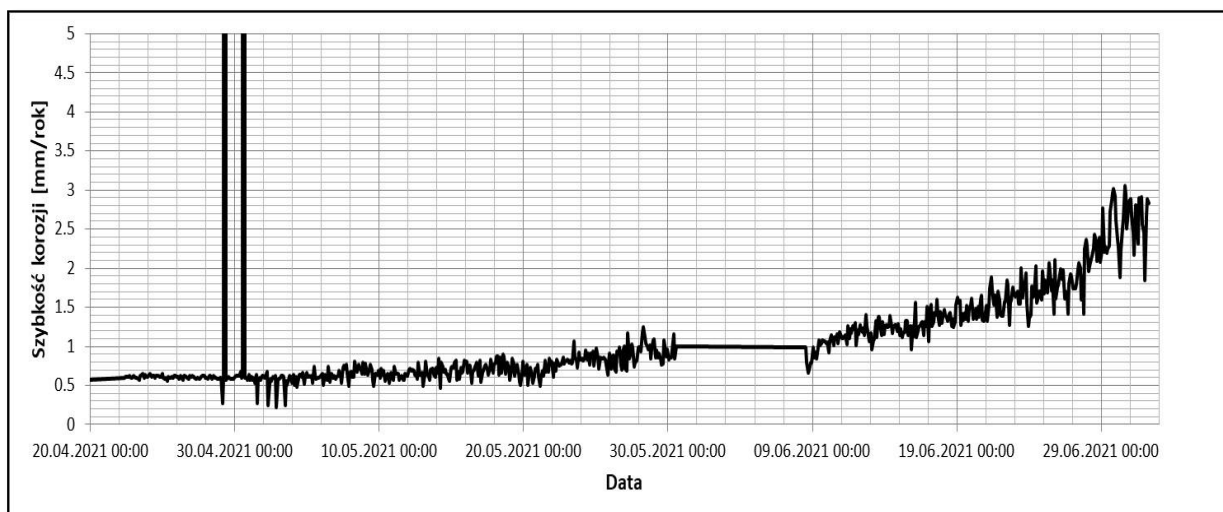
5.2.14 OCENA WPŁYWU PARAMETRÓW PRACY INSTALACJI NA WYNIKI POMIARÓW SZYBKOŚCI KOROZJI

Automatyczny system pomiaru korozji pozwala prześledzić korelację pomiędzy wynikami szybkości korozji a parametrami technicznymi instalacji, tym samym zidentyfikować zagrożenia korozyjne i ustalić bezpieczne warunki pracy instalacji.

Zauważono wysoką czułość systemu pomiarowego na zmiany prędkości przepływu wody i jej temperaturę. Czujniki reagowały również na zatrzymania instalacji oraz zmiany w obróbce chemicznej. Zmniejszanie wydatku przepływu wody skutkowało obniżeniem szybkości korozji, co widać na przedstawionym wyżej rysunku 53.

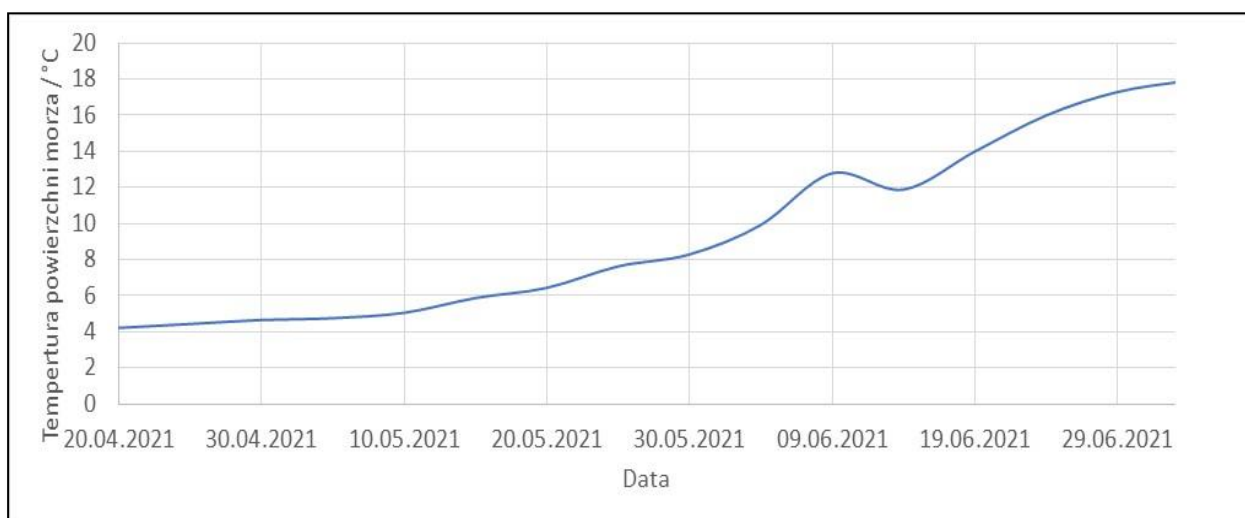
Wykres ten pozwala zauważyć wysoką czułość układu pomiarowego na zmiany w trybie pracy instalacji. Do 03.12. system stał zalany wodą, na wykresie widać bardzo niską szybkość korozji. 3.12 uruchomiono przepływ wewnętrzny, na wykresie widać pik, potem ustawiono mały wydatek przepływu wody 25m³/h, włączono chlorowanie, nie było natomiast odtleniania i nie dozowano inhibitora korozji. W tym czasie wskazania czujnika są wysokie, sięgają nawet 2,5 mm/rok – co pokazuje też wpływ chlorowania na procesy korozyjne. 12.12 uruchomiono proces odtleniania oraz dozowanie inhibitora korozji. Po tym dniu następuje spadek wskazań układu pomiarowego.

Kolejnym czynnikiem, który wpływał na uzyskiwane pomiary była temperatura wody obrabianej w instalacji. Wzrost temperatury wody morskiej podnosił dynamikę procesów korozyjnych. Wpływ ten doskonale obrazuje wykres szybkości korozji w okresie kwiecień- lipiec 2021, na którym zauważyć można wyraźną korelację pomiędzy szybkością korozji a temperaturą wody.



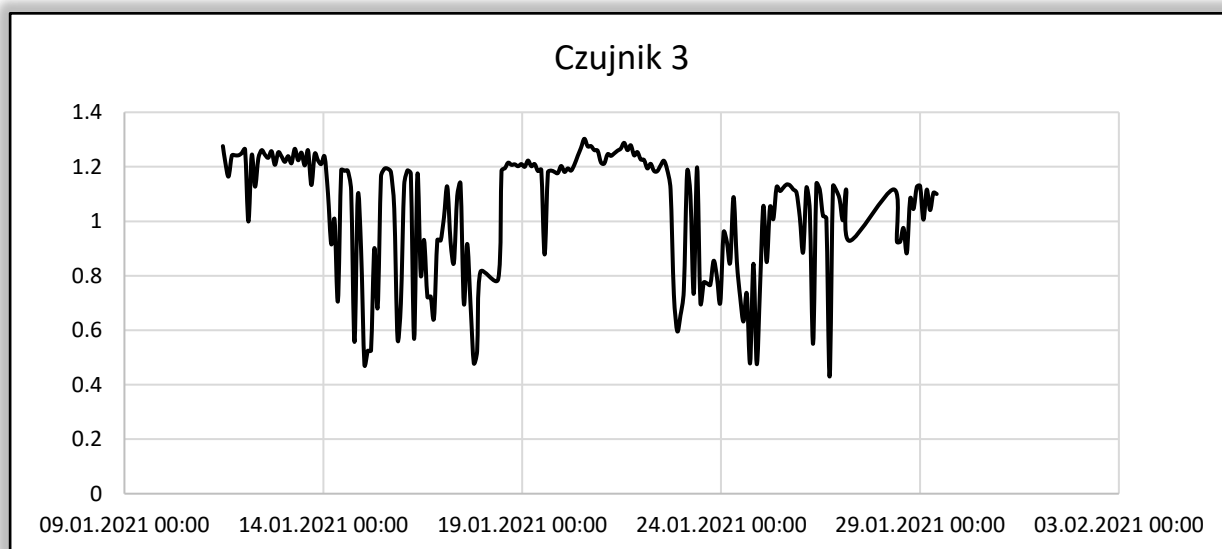
Rysunek 55. Całościowy rejestr szybkości korozji stali S235JR w punkcie po filtrach Dual Media, w okresie od 19.04.2021 do 2.07.2021.

Analizy wykazały ciągły wzrost szybkości korozji po 22.05.2021. Średnia szybkość korozji w przedstawionym okresie, na odcinku przed wieżą odtleniającą, wyniosła **2,2874** mm/rok – jest to poziom krytyczny (katastrofalny) (zgodnie z normami API). Wystąpił znaczący wzrost szybkości korozji w porównaniu z poprzednim okresem (poprzedni poziom 1,2mm/rok). Prawdopodobną przyczyną był znaczny wzrost temperatury wody w Bałtyku, co przedstawiono na rysunku 56.



Rysunek 56. Wykres temperatury powierzchni morza Bałtyckiego w okresie analizy.

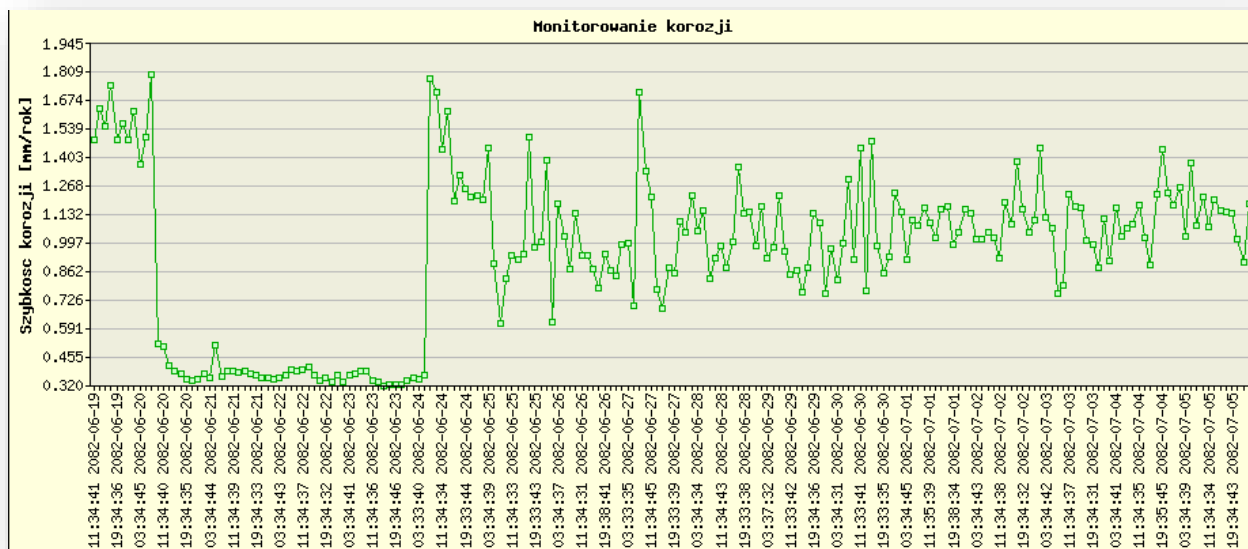
Kolejny wykres obrazuje odpowiedź automatycznego układu pomiaru korozji na dozowania biocydu Grotan OX, który ma właściwości obniżające szybkość procesów korozyjnych.



Rysunek 57. Szybkość korozji na czujniku po filtrach Dual Media.

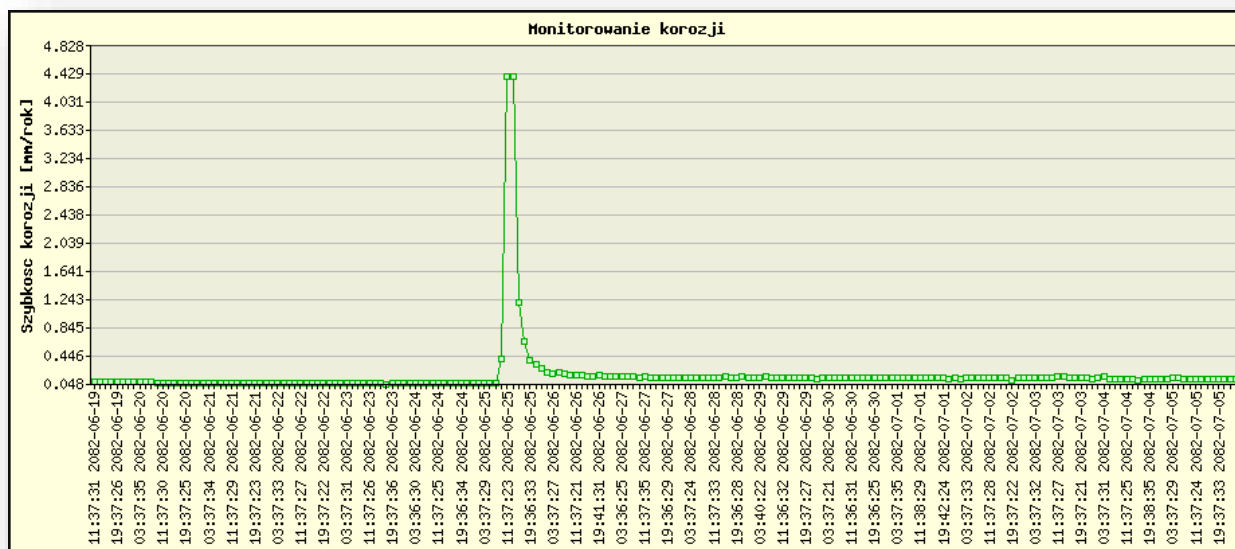
Widoczne na wykresie obszary o obniżonej szybkości korozji odpowiadają okresom, kiedy przed filtry dodawany był Grotan OX z dawką 500 ppm. Widać wyraźnie właściwości antykorozyjne tego środka.

Automatyczny układ pomiaru korozji wykazuje bardzo wysoką czułość na wszelkie zmiany w trybie pracy instalacji. Ostatnio uzyskane wykresy pozwalają prześledzić szybkość korozji w czasie, kiedy instalacja była remontowana. Na rysunku 58 wysokie wskazania szybkości korozji odpowiadają okresowi, kiedy chwilowo na odcinku przed wieżą odtleniającą nie dodawano nowo wytypowanego, efektywnego inhibitora korozji. Szybkość korozji waha się wtedy w granicach 1,5- 1,6 mm/rok. Po 20.06.2022 rozpoczęto prace remontowe instalacji. Wyłączono przepływ wody przez instalację, czujnik pomiarowy pozostał w rurociągu zalanym wodą. Wskazywał szybkość korozji ok. 0,4 mm/rok. 24.06. ponownie uruchomiono pracę urządzeń, stosując obieg zamknięty, bez przepływu wody przez wieżę odtleniającą. Początkowe piki na wykresie wynikają z wahań w prędkościach przepływu wody. Od 25.06 wznowiono dodawanie nowego inhibitora korozji, spowodowało to spadek szybkości korozji do ok. 0,9 mm/rok.



Rysunek 58. Zrzut ekranu z wizualizacją wyników szybkości korozji na odcinku przed wieżą odtleniającą.

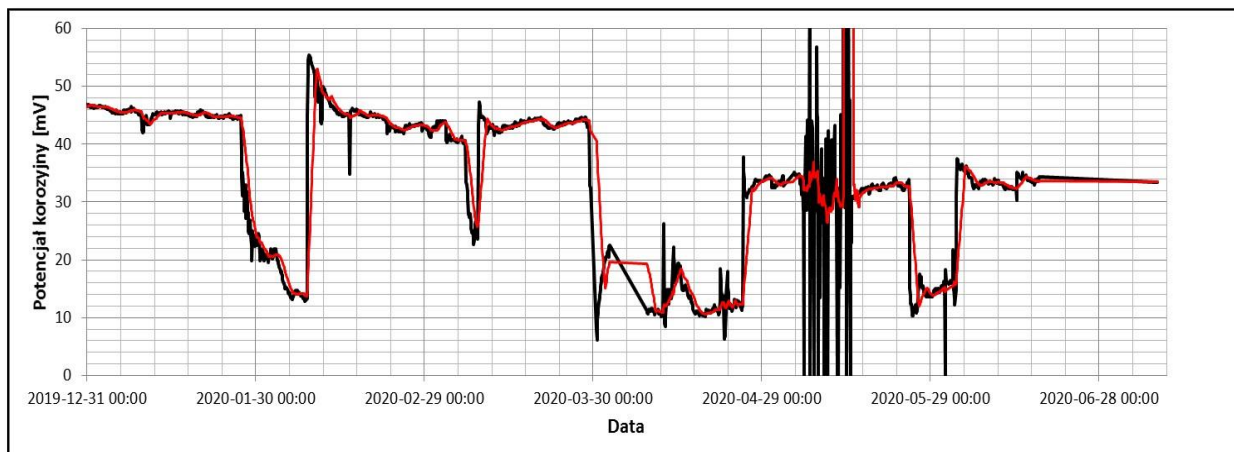
Pomiary szybkości korozji z tego samego okresu w punkcie po odtlenianiu przedstawia rysunku 59. Pík na tym wykresie odpowiada wznowieniu przepływu wody przez wieżę, gwałtowny spadek szybkości korozji pokrywa się z uruchomieniem odtleniania i dodatkím nowego inhibitora korozji.



Rysunek 59. Zrzut wyników szybkości korozji w wodzie po wieży odtleniającej.

5.2.15 KONTROLNE BADANIA POPRAWNOŚCI PRACY CZUJNIKÓW POMIAROWYCH

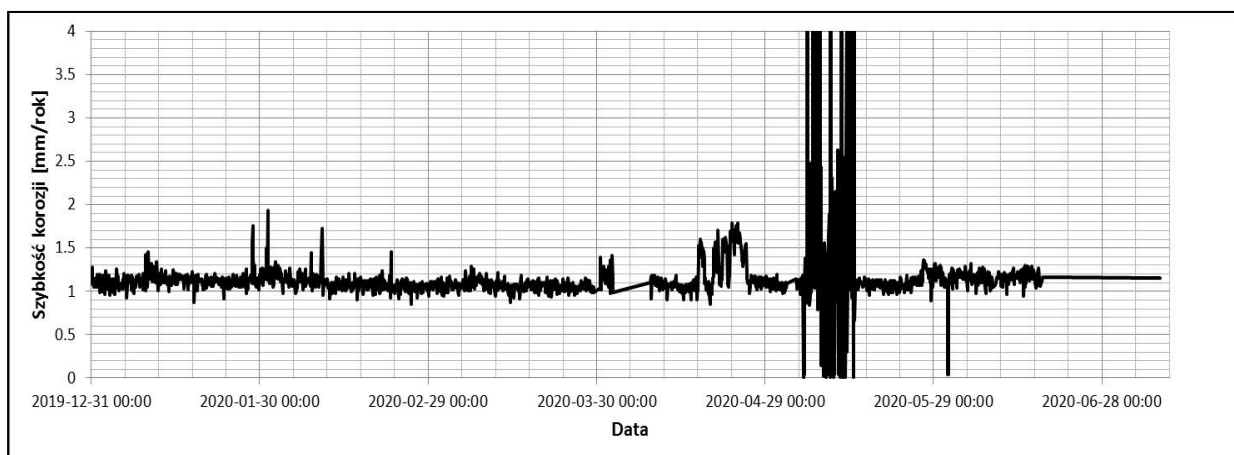
Kontrola poprawności pracy czujników przeprowadzana jest systematycznie, co kwartał. Polega ona m.in. na pomiarze potencjałów korozyjnych czujników. Badania takie pozwalają ocenić sprawność działania czujnika. Duże wahania potencjału oraz różnice przekraczające poziom 70mV mogą świadczyć o uszkodzeniu elektrod pomiarowych. Pierwsza taka kontrola miała miejsce po kilku miesiącach ekspozycji czujników na uzdatnianą wodę. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono na rysunkach 60 i 61.



Rysunek 60. Całościowy rejestr potencjału korozyjnego dla czujnika przed wieżą odtleniającą.

Wartość potencjału korozyjnego przekraczała poziom 50mV, co sugeruje, że czujnik może być niesprawny.

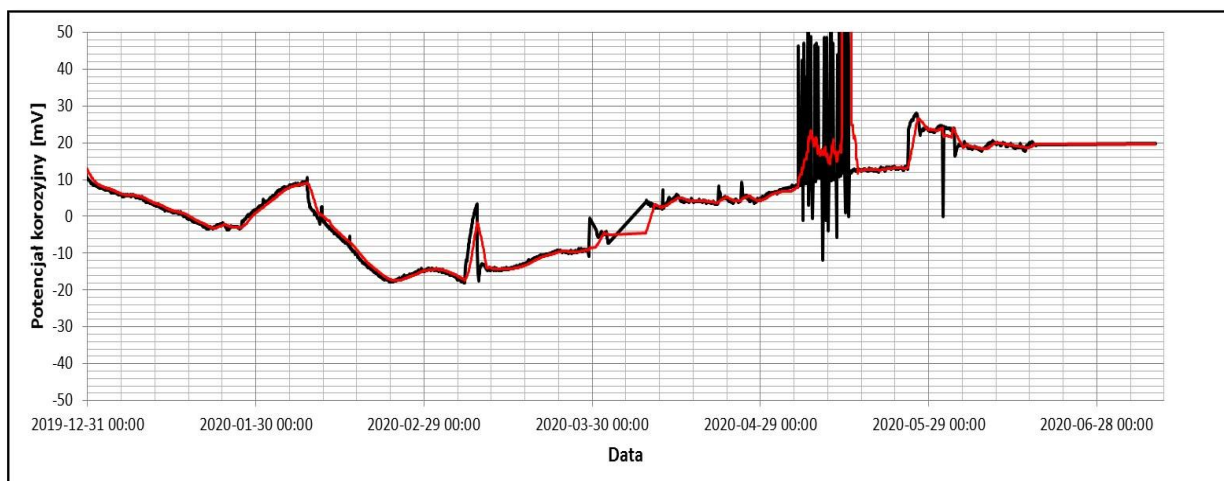
Wykres pomiarów szybkości korozji w tym miejscu instalacji przedstawia rysunek 61.



Rysunek 61. Całościowy rejestr szybkości korozji stali S235JR w punkcie przed dozowaniem inhibitora.

Wyniki badań wykazują, że średnia szybkość korozji w tym okresie wynosiła **1,138 mm/rok** i była znacznie większa niż dopuszczalny poziom szybkości korozji. Widoczny na wykresie pik pokrywa się w czasie z zakłóceniami w przepływie wody.

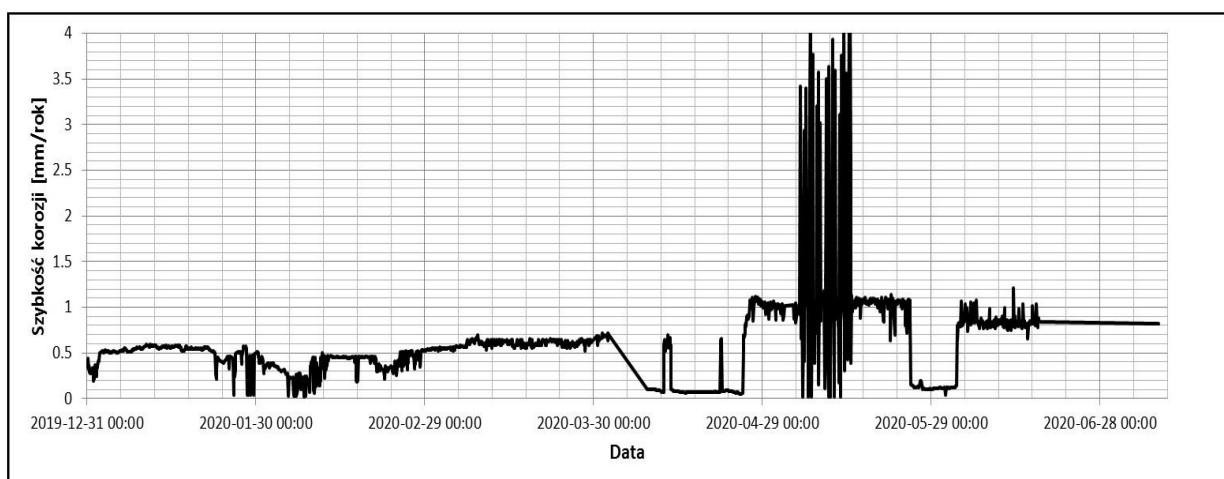
Test sprawności czujnika zainstalowanego po wieży odtleniającej przedstawia rysunek 62.



Rysunek 62. Całościowy rejestr potencjału korozyjnego dla czujnika po punkcie dozowania inhibitora korozji.

Wnioski: Wartość potencjału korozyjnego nie przekracza poziomu 20mV, występują nieznaczne wahania wartości. Czujnik sprawny.

Wykres pomiarów korozji w tym miejscu instalacji w analogicznym okresie czasu przedstawia rysunek 63.

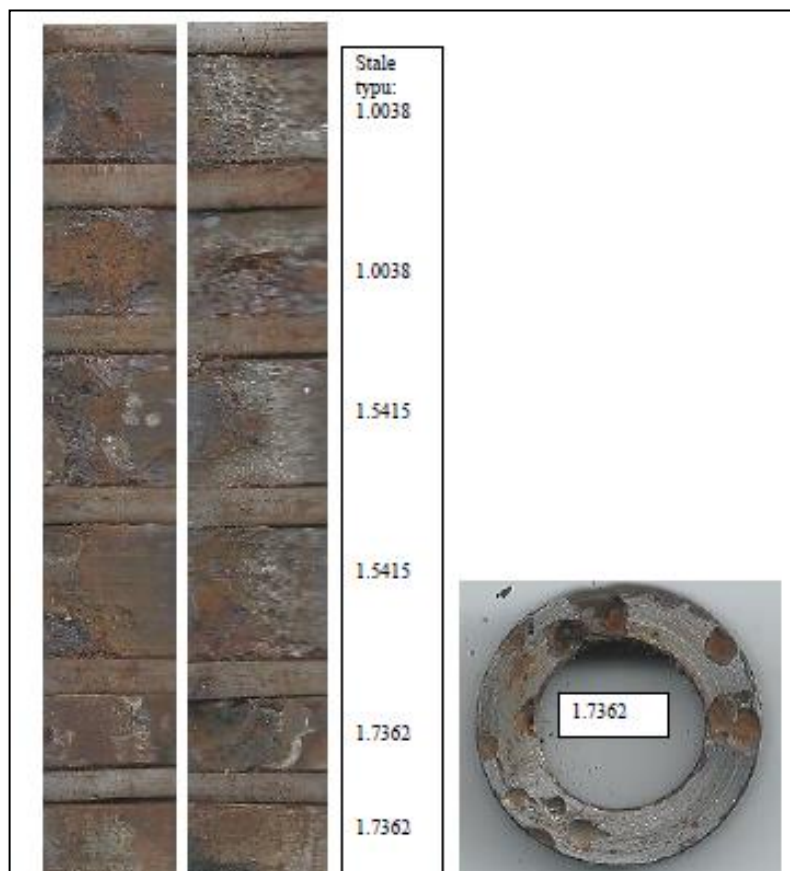


Rysunek 63. Całościowy rejestr szybkości korozji stali S235JR w punkcie za dozowaniem inhibitora.

Średnia szybkość korozji stali niestopowej typu S235JR w tym okresie kształtowała się na poziomie **0,85 mm/rok**, można zauważyć trend spadkowy. Widoczne są zmiany szybkości korozji w związku z wykonywanymi testami korozyjności poszczególnych mediów. Wartość szybkości korozji znacznie przekraczała granicę bezpiecznego poziomu (<0,1mm/rok).

5.2.16 WYNIKI BADAŃ SZYBKOŚCI KOROZJI METODĄ KUPONOWĄ

Po okresie 6 miesięcznej eksploatacji, kupony zostały poddane badaniom grawimetrycznym. Stan powierzchni kuponów przedstawiono na rysunku 64.



Rysunek 64. Stan kuponów korozyjnych po demontażu.

Stan wizualny kuponów wskazywał na zużycie korozyjne, w przypadku czujnika wykonanego ze stali typu 1.7362 występowała korozja lokalna. Z kuponów usunięto produkty korozji, następnie zważono w laboratorium, wyniki badań przedstawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Wyniki badań grawimetrycznych kuponów korozyjnych.

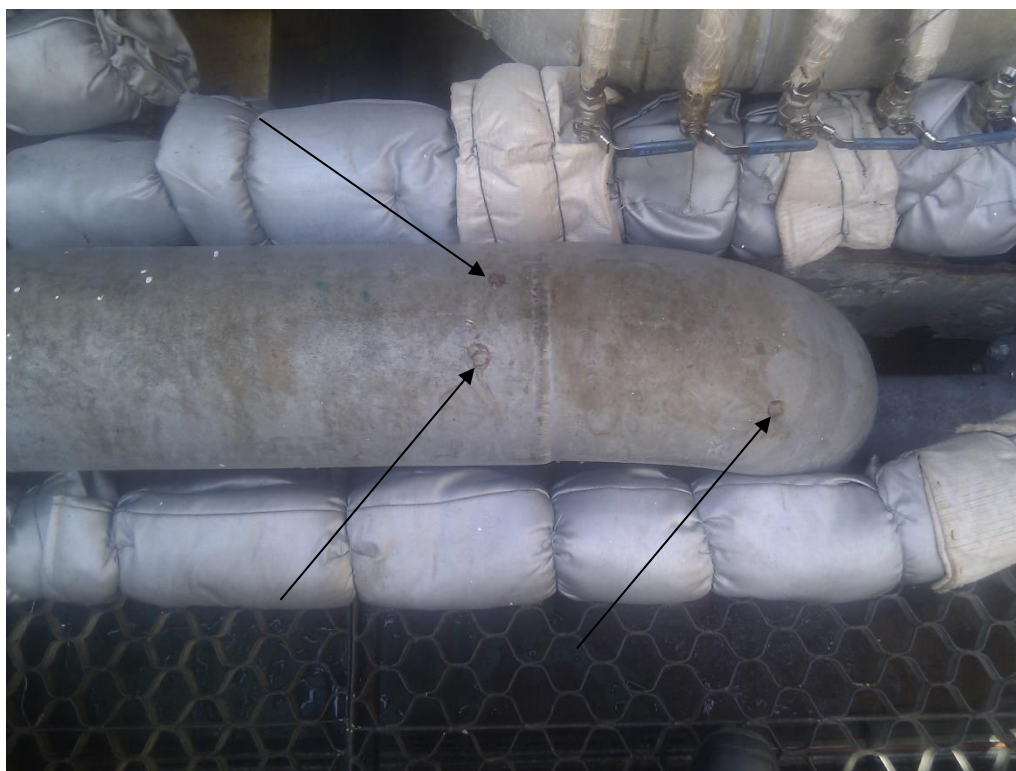
Nr próbki	Materiał	Masa przed ekspozycją [g]	Masa po usunięciu osadów [g]	Ubytek masy [g]	Szybkość korozji [mm/rok]
1	1.7362 AISI 501	1,7102	1,6238	0,0864	0,1214
2	1.7362 AISI 501	1,6656	1,5982	0,0674	0,0947
1	1.5415	3,0663	2,7640	0,0302	0,2428
2	1.5415	3,0632	2,7107	0,3525	0,2831
1	1.0038 S235JR	2,5941	2,2892	0,3049	0,2857
2	1.0038 S235JR	2,6995	2,4246	0,2749	0,2576

Wyniki badań wykazały, że szybkości korozji stali typu 1.0038 (z której wykonana jest instalacja) oraz stali 1.5415 są na tym samym poziomie. W przypadku stali 1.7362 zauważono około dwukrotnie mniejszą szybkość korozji, jednakże zaatakowanie przyjęło formę korozji lokalnej (Rys.64 – zdjęcie po prawej stronie).

Badania grawimetryczne pokazały, że dodatek 3% chromu do stali nie zwiększa odporności korozyjnej w środowisku instalacji. W przypadku stali o zawartości 5% chromu, mechanizm korozji uległ zmianie w kierunku korozji lokalnej, całkowity ubytek materiału był dwukrotnie niższy od ubytku w stali niestopowej.

5.2.17 KORELACJA GRUBOŚCI ŚCIANEK INSTALACJI Z WYNIKAMI POMIARÓW SZYBKOŚCI KOROZJI

Prześledzono korelację pomiędzy zmianami szybkości korozji wyznaczanymi metodą LPR, a zmianami grubości ścianek zbiorników. Pomiary grubości ścianki, wykonywano grubościomierzem OLYMPUS 45MG z głowicą typu D7906-SM-5MHz, w miejscach zaznaczonych na rysunku 65, po filtrach Dual Media.



Rysunek 65. Lokalizacja punktów pomiaru grubości na rurociągu wody morskiej.

Uzyskane wyniki zawiera tabela 17.

Tabela 17. Korelacja pomiędzy grubością ścianek rurociągu po filtrach Dual Media a szybkością korozji w tym punkcie.

Termin pomiaru	Grubość ścianki Punkt 1. [mm]	Grubość ścianki Punkt 2. [mm]	Grubość ścianki Punkt 3. [mm]	Szybkość korozji wyliczona z ubytku grubości ścianki [mm/rok]	Szybkość korozji w poprzedzającym kwartale [mm/rok]
Wrzesień 2020	8	7,9	7,9		
Styczeń 2021	7,7	7,6	7,7	1,08	1,2
Kwiecień 2021	7,4	7,3	7,3	1,32	1,2
Lipiec 2021	6,8	6,9	6,7	2,4	1,8
Wrzesień 2021	6,6	6,6	6,4	1,08	1,2
Grudzień 2021	6,4	6,3	6,1	1,08	1,2

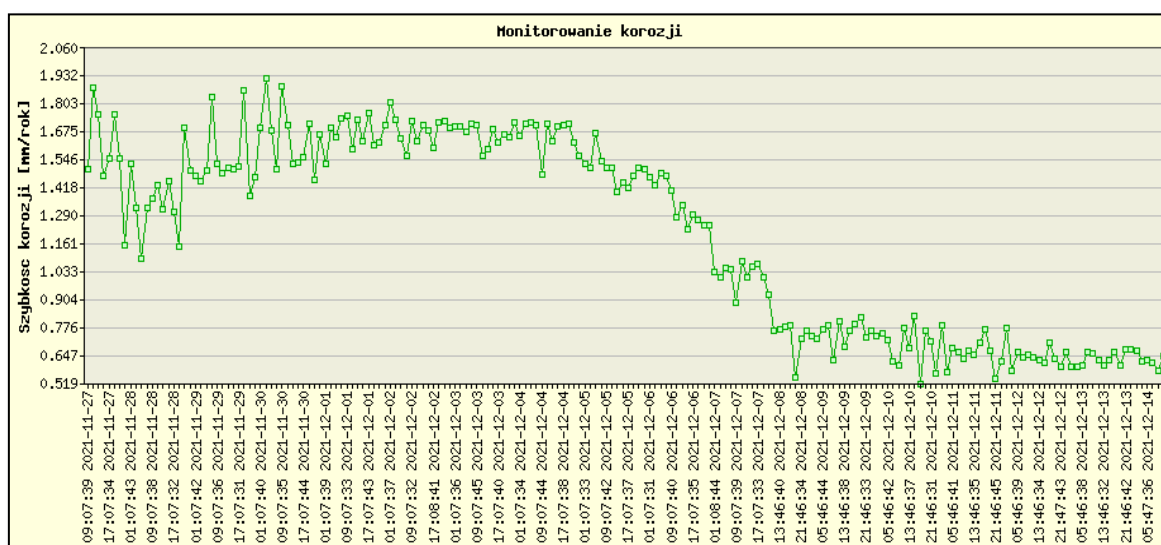
Wyniki wskazują na dobrą korelację pomiędzy pomiarami szybkości korozji uzyskiwanymi za pomocą automatycznego układu pomiaru korozji metodą LPR, a pomiarami grubości ścianek rurociągu. Drobne odchylenia wynikają zapewne z faktu, iż ubytek grubości ścianek mierzony był punktowo, natomiast wyniki pomiarów szybkości korozji metodą LPR informują o sumarycznej szybkości korozji, która w poszczególnych punktach rurociągu może być różna.

5.2.18 TESTY POŁOWE INHIBITORA KOROZJI, WYTYPOWANEGO W POMIARACH LABORATORYJNYCH

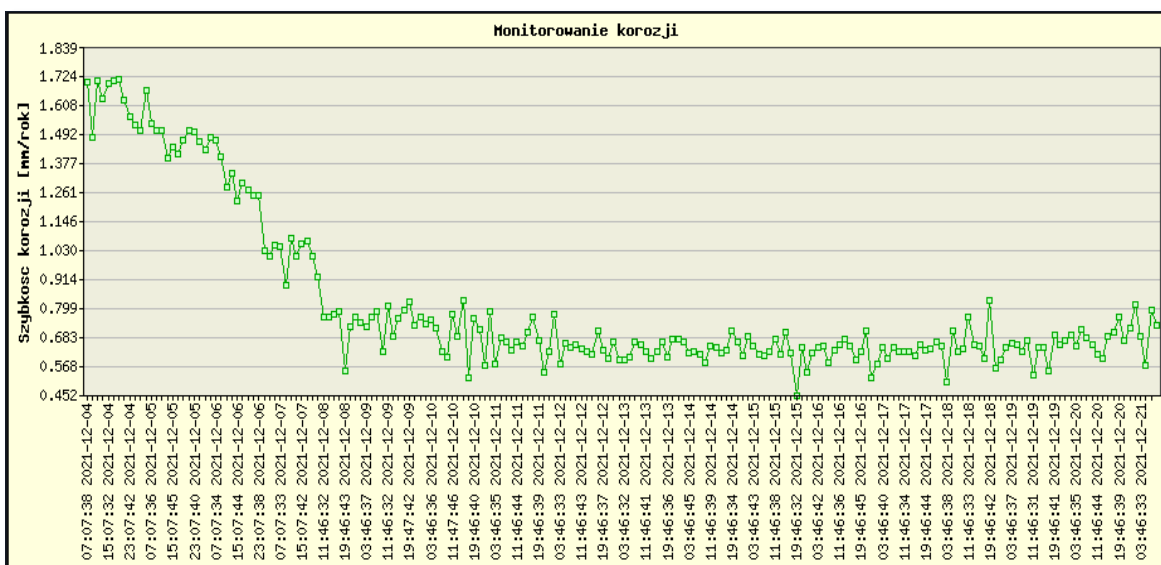
Drugim etapem prób doboru najefektywniejszego inhibitora korozji były testy połowe, przeprowadzone bezpośrednio na platformie, w instalacji zatłaczającej wodę morską. Ze względu na fakt, że produkt ten (Petrosperse 3263 C) jest mieszaniną używanego już w instalacji inhibitora osadu oraz inhibitora korozji, wyłączono dozowanie obydwu dodatków. W zamian rozpoczęto dozowanie Petrosperse 3263 C z dawką 30 ppm.

Skład wytypowanego inhibitora pozwalał na przeniesienie jego dozowania w miejsce przed wieżą odleniającą. Dało to dodatkową ochronę tego urządzenia.

Uzyskane efekty obrazują zamieszczone zrzuty wykresów szybkości korozji.



Rysunek 66. Test połowy efektywności nowo wytypowanego inhibitora korozji. Punkt przed wieżą odleniającą.



Rysunek 67. Szybkość korozji przed wieżą odleniającą w czasie stosowania nowego inhibitora.

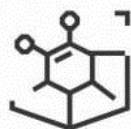
Wykresy pokazują, że dzięki zastosowaniu nowego inhibitora korozji udało się zmniejszyć szybkość korozji na odcinku przed wieżą odtleniającą z 1,7 mm/rok do ok. 0,58 mm/rok. Jest to bardzo dobry rezultat dla tego odcinka instalacji ponieważ w tym miejscu mamy do czynienia z korozją tlenową oraz korozją wywołaną obecnością chloru używanego do dezynfekcji. Czynniki te znacznie podwyższają ryzyko korozji. Monitorowana wcześniej szybkość korozji na tym odcinku dochodziła nawet do wartości 1,8- 2 mm/rok. Dzięki zastosowaniu Petrosperse 3263C zostało ono znacznie zmniejszone.

5.2.19 WYNIKI DODATKOWYCH ANALIZ CHEMICZNYCH WODY W INSTALACJI ZATŁACZAJACEJ

Tabela 18 zawiera zestawienie wyników pomiarów szybkości korozji wraz z dodatkowymi parametrami chemicznymi, uzyskanymi w próbkach pobieranych w danym dniu.

Tabela 18. Zestawienie wyników monitoringu korozji z analizami chemicznymi wody zatłaczanej za rok 2021.

Szybkość korozji po filtrach Dual Media [mm/rok]	Szybkość korozji po wieży odtleniającej [mm/rok]	Zawartość chloru wolnego po filtrach Dual Media	Zawartość tlenu po wieży odtleniającej [ppb]	Żelazo po filtrach [ppb]	Żelazo po wieży odtleniającej [ppb]	Siarczki po wieży [mg/l]	Bakterie GAB w biofilmie po wieży odtl. [jdk/ml]	Bakterie SRB w biofilmie po wieży odtl. [jdk/ml]	Zawiesina stała [mg/l]
0,8	0,03	0,4	0	25	25	<0,02	250	450	0,4
1,1	0,04	0,67	19	34	45	<0,02	150	1400	0,6
0,8	0,05	0,42	0	24	30	<0,02	650	9,5 x 10 ²	0,5
1,3	0,07	0,54	0	40	42	<0,02	450	4 x 10 ³	0,9
1,7	0,07	0,51	7	45	56	<0,02	150	12 x 10 ³	0,9
1,72	0,08	0,56	0	44	70	<0,02	95	12 x 10 ³	1,1
1,8	0,08	0,55	7	75	85	<0,02	250	25 x 10 ³	0,9
1,85	0,09	0,55	10	80	110	<0,02	450	2 x 10 ⁴	1,2
1,8	0,08	0,6	5	82	124	<0,02	1100	4,5 x 10 ⁴	1,1



WYDZIAŁ
CHEMICZNY



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

Otrzymane wyniki pokazują korelację pomiędzy szybkością korozji, a pozostałymi parametrami chemicznymi wody uzdatnianej w instalacji zatłaczania. Zauważyć można, że większe zawartości chloru wolnego i tlenu w wodzie po wieży przekładają się na większą szybkość korozji, co potwierdza ich wpływ na procesy korozyjne. Większa szybkość korozji powoduje większą zawartość żelaza w wodzie. Pierwiastek ten był oznaczany po mineralizacji próbek, otrzymane wyniki są więc sumą żelaza rozpuszczonego i nierozpuszczonego. Dodatkowo oznaczano zawartość zawiesiny stałej. Wzrost ilości zawiesiny jest mocno skorelowany z odczytami szybkości korozji. Obecność cząstek stałych wpływa na przyspieszenie procesów erozji i korozji, jednocześnie oznaczona ilość zawiesiny może być też związana z pojawieniem się produktów korozji w wodzie. Nie były przeprowadzane dokładniejsze analizy składu zawiesiny.

6 PODSUMOWANIE

Analizy chemiczne, wykonane na początkowym etapie realizacji doktoratu, pozwoliły oszacować korozyjność wody bałtyckiej poddawanej procesowi uzdatniania w instalacji zatłaczającej, na platformie należącej do LOTOS Petrobaltic.

Wyniki pomiaru pH, zawiesiny stałej, wapnia, zasadowości ogólnej oraz temperatury świadczą o tym, że woda morska jest wodą agresywną. Agresywność ta zwiększa się po wieży odtleniającej, na skutek obecności w wodzie dwutlenku węgla. Związek ten jest obecny w gazie oddzielonym od ropy, który w wieży przepływa przeciwnie do przepływu wody. Współczynnik Langerier'a wody na tym odcinku instalacji wynosi -1,33.

Laboratoryjne pomiary elektrochemiczne, wykonane metodą LPR w próbkach wody morskiej, pobranej bezpośrednio przy platformie wydobywczej Baltic Beta, potwierdziły jej korozyjny charakter. Pomiary przeprowadzone zarówno w warunkach stacjonarnych, jak i w warunkach mieszania, wykazały, że szybkość korozji stali nierostowej w wodzie, zarejestrowana systemem do pomiarów elektrochemicznych Gamry 600 w warunkach przepływu, wynosiła początkowo ok. 1,67 mm/rok, aby po kilkunastu godzinach ustabilizować się na poziomie 1,3 mm/rok. To bardzo wysokie wskazania. Taki poziom szybkości korozji uznawany jest za bardzo niebezpieczny.

Dodatkowe analizy zawartości związków mogących przyczynić się do występowania korozji pomogły oszacować zagrożenie korozyjne występujące w poszczególnych częściach instalacji.

Uzyskane wyniki pokazały, że pod względem zagrożeń korozyjnych, instalację można podzielić na dwa obszary:

- odcinek początkowy, od momentu poboru wody do wejścia na wieżę odtleniającą. Tu korozja będzie powodowana głównie obecnością tlenu, chloru wolnego oraz zawiesiny stałej. Dodatkowym zagrożeniem jest występowanie bakterii tworzących biofilm na ściankach urządzeń. Zawartość chloru wolnego wynosi tu od 0,4 do 0,6 ppm, zawartość tlenu - średnio 12 ppm, zawiesiny stałej - średnio 4,5 mg/l.
- odcinek po wieży odtleniającej, szczególnie zagrożony korozją mikrobiologiczną, jak również korozją spowodowaną niewielką ilością agresywnego dwutlenku węgla. Zawartość agresywnego

dwutlenku węgla w wodzie na tym odcinku wynosi 3,3 mg/l, zawartość tlenu- poniżej 20 ppb, brak chloru wolnego. Korozja na tym odcinku jest kontrolowana poprzez dodatek inhibitora korozji.

Otrzymane wyniki analiz wody pozwoliły wytypować miejsca, które wymagają stałego monitorowania szybkości korozji. Na ich podstawie postanowiono zainstalować czujniki korozyjne w punkcie po filtrach Dual Media oraz bezpośrednio po wieży odtleniającej i punkcie dozowania inhibitora korozji.

Badania zawartości bakterii redukujących siarczany oraz ogólnej liczby bakterii tlenowych, wprowadzone jako dopełnienie monitoringu chemicznego, potwierdziły duży potencjał wody morskiej do tworzenia biofilmu na ściankach instalacji. Ten zaś jest przyczyną występowania zjawiska korozji mikrobiologicznej.

Pomiar zawartości bakterii w biofilmie, prowadzony przy pomocy bocznika biologicznego, wykazał obecność biofilmu, w którym ilość bakterii rosła w miarę upływu czasu ekspozycji kuponów biologicznych na przepływającą wodę. Wzrost ilości bakterii w biofilmie pokrywał się z rosnącą szybkością korozji, rejestrowaną na czujniku korozyjnym po wieży odtleniającej.

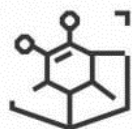
Terenowe pomiary elektrochemiczne metodami LPR, krzywych Tafel'a oraz spektroskopii impedancyjnej wykazały szybkość korozji w wodzie po filtrach Dual Media na poziomie 1,858 mm/rok oraz 0,733 mm/rok w wodzie po wieży odtleniającej i dodatku inhibitora korozji. Tak wysokie wskazania pokazały konieczność natychmiastowego wdrożenia środków zaradczych.

Wdrożenie automatycznego systemu monitorowania korozji, opartego na metodzie LPR, z czujnikami zaprojektowanymi z uwzględnieniem konstrukcji instalacji i warunków panujących na platformie, umożliwiło rozpoznanie mechanizmów korozji oraz pozwoliło wytypować czynniki podwyższające zagrożenie korozyjne w strategicznych miejscach instalacji zatłaczającej wodę morską do złoża ropy.

Automatycznie rejestrowana szybkość korozji rosła, gdy podwyższano wydatek przepływu wody przez instalację, temperatura wody rosła, a zawartość chloru wolnego w wodzie była większa niż 0,6 ppm.

Czujniki korozyjne reagowały również na zatrzymania instalacji oraz zmiany w obróbce chemicznej. Otrzymane wyniki wskazały na dobre właściwości antykorozyjne jednego z biocydów stosowanych w instalacji. Przeprowadzone testy wpływu pozostałych dodatków chemicznych na szybkość korozji nie wykazały ich znaczącego wpływu na procesy korozyjne.

Wdrożenie automatycznego systemu pomiarowego pozwoliło również wytypować najefektywniejszy inhibitor korozji spośród oferowanych na rynku chemicznym. W testach laboratoryjnych przebadano kilka dostępnych handlowo produktów. W trakcie testów polowych zarejestrowano wysoką efektywność inhibitora, który wykazał się najlepszym działaniem w trakcie testów laboratoryjnych.



WYDZIAŁ
CHEMICZNY



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

Przeprowadzane w odstępach kwartalnych badania poprawności pracy czujników, pozwalały oszacować konieczność ich ewentualnej wymiany.

Badania szybkości korozji metodą kuponową wykazały, że dodatek 3% chromu do stali nie zwiększa odporności korozyjnej w środowisku instalacji. W przypadku stali o zawartości 5% chromu, mechanizm korozji uległ zmianie w kierunku korozji lokalnej, całkowity ubytek materiału był dwukrotnie niższy od ubytku w stali niestopowej.

Poprawność działania automatycznego systemu monitorowania korozji potwierdzono również pomiarami zmian grubości ścianek instalacji. Wyniki te były ze sobą zbieżne. Obserwowane na bieżąco wykresy szybkości korozji w instalacji zatłaczającej wodę wykazują bardzo dużą czułość na wszelkie zmiany w pracy instalacji i pozwalają szacować ryzyko korozyjne.

7 WYKAZ TABEL

Tabela 1. Skład wody morskiej i wody złożowej ze złoża B3	8
Tabela 2. Kryteria jakościowe wody zatłaczanej do złoża B3.	15
Tabela 3. Wykaz oznaczanych parametrów wody wraz z metodykami pomiaru.	54
Tabela 4. Plan monitoringu biologiczno-chemicznego wody zatłaczanej.	57
Tabela 5. Skład chemiczny kuponów zainstalowanych w punkcie przed wieżą odtleniającą.	64
Tabela 6. Agresywność wody morskiej w poszczególnych punktach instalacji BHPS	66
Tabela 7. Wyniki analiz chemicznych wody morskiej na poszczególnych etapach uzdatniania.	67
Tabela 8. Średnia zawartość bakterii w poszczególnych punktach systemu zatłaczania w okresie październik-grudzień 2018 r.	69
Tabela 9. Średnia zawartość bakterii w wodzie z instalacji zatłaczającej w roku 2021.	69
Tabela 10. Korelacja pomiędzy ilości bakterii SRB w biofilmie a szybkością korozji.	70
Tabela 11. Wyniki analizy pomiarów metodą krzywych Tafel'a.	74
Tabela 12. Szybkość korozji stali w wodzie morskiej mieszanej.	75
Tabela 13. Szybkość korozji stali przed wieżą odtleniającą.	97
Tabela 14. Szybkość korozji po wieży odtleniającej i dozowaniu inhibitora korozji.	98
Tabela 15. Wyniki testów polowych wpływu dodatków chemicznych na szybkość korozji czujnika przed wieżą odtleniającą	102
Tabela 16. Wyniki badań grawimetrycznych kuponów korozyjnych.	111
Tabela 17. Korelacja pomiędzy grubością ścianek rurociągu po filtrach Dual Media a szybkością korozji w tym punkcie.	113
Tabela 18. Zestawienie wyników monitoringu korozji z analizami chemicznymi wody zatłaczanej za rok 2021.	115

8 WYKAZ RYSUNKÓW

Rysunek 1. Główny pokład platformy	2
Rysunek 2. Infrastruktura Morskiej Kopalni Ropy B3	3
Rysunek 3. Oddziaływanie wody zatłaczanej na złoża ropy ²	5
Rysunek 4. Struktura złoża B3	6
Rysunek 5. Wykres eksploatacji ze złoża ropy B3	7
Rysunek 6. Wykres Pourbaix form występowania związków żelaza	10
Rysunek 7. Wykres rozwoju bakterii SRB w złożu ¹⁹	12
Rysunek 8. Schemat instalacji uzdatniania wody morskiej zatłaczanej do złoża ropy (BHPS)	16
Rysunek 9. Schemat budowy filtra Dual Media	17
Rysunek 10. Budowa wieży odtleniającej ³⁴	19
Rysunek 11. Instalacja zatłaczania wody morskiej do złoża B3 ³⁴	20
Rysunek 12. Wykres zależności szybkości korozji od stężenia tlenu, dla różnych prędkości przepływu wody ³⁸	23
Rysunek 13. Etapy tworzenia się biofilmu	28
Rysunek 14. Struktura biofilmu ⁷⁷	29
Rysunek 15. Schemat korozji beztlenowej przez bakterie ⁸⁰ . I – rozpuszczanie żelaza, II- dysocjacja wody; III- redukcja wodoru; IV-depolaryzacja mikrobiologiczna, V- wytrącanie siarczków ⁸⁰	31
Rysunek 16. Zdjęcie wewnętrznej powierzchni włazów, zrobione w czasie remontu zbiorników filtracyjnych.	46
Rysunek 17. Testy na obecność bakterii GAB, pożywka z czerwienią fenolową.	56
Rysunek 18. Testy na obecność bakterii SRB, pożywka Postgate z solami żelaza.	56
Rysunek 19. Bocznik biologiczny oraz gniazdo pomiarowe z kuponem	59
Rysunek 20. Pobór kuponów pomiarowych.	60
Rysunek 21. Sposób przenoszenia osadu z powierzchni osadu do roztworu.	61
Rysunek 22. Czujnik monitorowania korozji.....	62
Rysunek 23. Czujnik z opcją pomiaru kuponowego.....	64
Rysunek 24. Wyniki badań polaryzacji liniowej.	71
Rysunek 25. Wyniki badań spektroskopii impedancyjnej.....	72
Rysunek 26. Wyniki badań spektroskopii impedancyjnej – powiększenie dla niskich rezystancji.....	73
Rysunek 27. Wyniki badań metodą krzywych Tafel'a.	74

Rysunek 28. Pomiary szybkości korozji metodą LPR.	76
Rysunek 29. Pomiary szybkości korozji metodą EIS, w warunkach stacjonarnych.	77
Rysunek 30. Pomiary szybkości korozji metodą EIS, w warunkach mieszania.	77
Rysunek 31. Pomiar metodą krzywych Tafel'a.	78
Rysunek 32. Zdjęcie kuponu z wody w przepływie.	79
Rysunek 33. Zdjęcie kuponu z wody stojącej.	79
Rysunek 34. Krzywa szybkości korozji w wodzie z dodatkiem inhibitora korozji Brentacorr 6020.	81
Rysunek 35. Krzywa szybkości korozji w wodzie z dodatkiem inhibitora korozji Grotan OX.	81
Rysunek 36. Krzywa szybkości korozji w wodzie z dodatkiem inhibitora korozji Petrosperse 3263 C.	82
Rysunek 37. Krzywa szybkości korozji w wodzie z dodatkiem inhibitora korozji Petrocorr 300B.	82
Rysunek 38. Krzywa szybkości korozji w wodzie z dodatkiem inhibitora korozji Iscorr 3 WS.	83
Rysunek 39. Zestawienie efektywności badanych produktów.	84
Rysunek 40. Schemat realizacji pomiarów monitorowania korozji.	85
Rysunek 41. Ogólny schemat budowy systemu.	86
Rysunek 42. Czujnik do pomiarów szybkości korozji metodą LPR w wykonaniu antywybuchowym ATEX87	
Rysunek 43. Wyniki badań testowych czujnika, krzywa szybkości korozji dla wody basenowej, krzywa koloru czerwonego to pomiar w wodzie z instalacji basenowej, krzywa koloru czarnego to pomiar po użyciu biocydów.	88
Rysunek 44. Wygląd tabliczki znamionowej zamontowanej na obudowie oraz certyfikat ATEX.	89
Rysunek 45. System elektroniczny monitorowania korozji zlokalizowany w rejonie zbiornika wody złożowej.	90
Rysunek 46. Miejsca montażu czujników LPR.	92
Rysunek 47. Miejsca montażu czujników LPR.	93
Rysunek 48. Czujnik zamontowany po wieży odtleniającej i punkcie dozowania inhibitora korozji.	93
Rysunek 49. Przebieg korytka kablowego, w którym zainstalowano przewody od czujników pomiarowych.	94
Rysunek 50. Przewody od czujników korozji podłączone do płyty pomiarowej.	95
Rysunek 51. Stan czujnika przed wieżą odtleniającą.	100
Rysunek 52. Zdemontowany czujnik pomiaru korozji metodą LPR po wieży odtleniającej.	100
Rysunek 53. Wykres szybkości korozji dla nowo zainstalowanego czujnika po wieży odtleniającej.	101
Rysunek 54. Testy wpływu dodatków chemicznych na szybkość korozji czujnika przed wieżą odtleniającą.	102
Rysunek 55. Całościowy rejestr szybkości korozji stali S235JR w punkcie po filtrach Dual Media, w okresie od 19.04.2021 do 2.07.2021.	104



Rysunek 56. Wykres temperatury powierzchni morza Bałtyckiego w okresie analizy.....	104
Rysunek 57. Szybkość korozji na czujniku po filtrach Dual Media.	105
Rysunek 58. Zrzut ekranu z wizualizacją wyników szybkości korozji na odcinku przed wieżą odtleniającą.	106
Rysunek 59. Zrzut wyników szybkości korozji w wodzie po wieży odtleniającej.	107
Rysunek 60. Całościowy rejestr potencjału korozyjnego dla czujnika przed wieżą odtleniającą.....	108
Rysunek 61. Całościowy rejestr szybkości korozji stali S235JR w punkcie przed dozowaniem inhibitora.	108
Rysunek 62. Całościowy rejestr potencjału korozyjnego dla czujnika po punkcie dozowania inhibitora korozji.	109
Rysunek 63. Całościowy rejestr szybkości korozji stali S235JR w punkcie za dozowaniem inhibitora....	109
Rysunek 64. Stan kuponów korozyjnych po demontażu.....	110
Rysunek 65. Lokalizacja punktów pomiaru grubości na rurociągu wody morskiej.	112
Rysunek 66. Test polowy efektywności nowo wytypowanego inhibitora korozji. Punkt przed wieżą odtleniającą.	114
Rysunek 67. Szybkość korozji przed wieżą odtleniającą w czasie stosowania nowego inhibitora.....	114

9 LITERATURA

- ¹ Lubaś, J., Szott, W., & Dziadkiewicz, M. (2012). Analiza możliwości zwiększenia stopnia sczerpania zasobów złóż ropy naftowej w Polsce. *Nafta-Gaz*, 8, 481-489.
- ² A.J. Shere, A. Reid, Z.R. Lemanczyk, C. McPhee, G. Avlonitis, R. Wright, G. Gammack, P. Millis, Water Injection Programme Design – Oil Field B3 (1996).
- ³ Zakowski, K., Iglinski, P., Orlikowski, J., Darowicki, K., & Domanska, K. (2020). Modernized cathodic protection system for legs of the production rig–Evaluation during ten years of service. *Ocean Engineering*, 218, 108074.
- ⁴ Materiały własne LOTOS Petrobaltic
- ⁵ Palsson, B., Davies, D. R., Todd, A. C., & Somerville, J. M. (2003). A Holistic Review of the Water Injection Process, paper SPE 82224 presented at the SPE European Formation Damage Conference..
- ⁶ Szott W. wraz z zespołem: Program zawadniania złoża B-3. Praca IGNiG. Krosno 1996.
- ⁷ Opracowania własne LOTOS Petrobaltic
- ⁸ Zarębska B. wraz z zespołem: Eksploatacja złoża B-3: Zastosowanie zatłaczania wody do złoża w celu zwiększenia współczynnika sczerpania zasobów. XVI Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, AGH 2005
- ⁹ Wewnętrzne materiały LOTOS Petrobaltic
- ¹⁰ Paige, R.W., et al. Optimising Water Injection Performance. Paper SPE 29774, presented at the SPE Middle East Oil Show. Bahrain. 1995.
- ¹¹ Bayona, H.J. A Review of Well Injectivity Performance in Saudi Arabia's Ghawar Field Seawater Injection Program. Paper SPE 25531, presented at the SPE Middle East Oil Technical Conference and Exhibition. Bahrain. 1993.
- ¹² R.F. Schuerman and B.M. CONCLUSIONS Bergersen, Shell Development Co. SPE paper 18641, Injection Water Salinity, Formation Pre-treatment, and Well Operations Fluids Selection Guidelines. Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry in Houston, Tx. Feb. 8-10,1989.
- ¹³ Akram S., Robinson K.(2008), A Review of the Produced Water Re- Injection Options and the Development of the Feed. Water Analyses, Computer Scaling Simulations and Injectivity Modelling.
- ¹⁴ BinMerdhah, A. B., Yassin, A. A. M., & Muherei, M. A. (2010). Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 70(1-2), 79-88.
- ¹⁵ Donham, J. E. (1991, May). Offshore water injection system: problems and solutions. In *Offshore Technology Conference*. OnePetro
- ¹⁶ Bennion, D. B., Bennion, D. W., Thomas, F. B., & Bietz, R. F. (1998). Injection water quality-a key factor to successful waterflooding. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 37(06).

- ¹⁷ Pourbaix, M., Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2d English ed. 1974, Houston, Tex.: National Association of Corrosion Engineers.
- ¹⁸ D.E. Hockaday, Water Quality Requirements in Oil Fluid Injection Operations, University of Oklahoma, Dec. 9–10 (1958).
- ¹⁹ Maxwell S., Bacterial Monitoring and Control in Water Injection Systems, Course Material for Petrobaltic Oil and Gas co. (1999).
- ²⁰ Maciejowska, M. (1995). Microorganisms in the waters of the Pomeranian Bay (Southern Baltic). *Bull. Sea Fish. Inst., Gdynia*, 3, 25-31.
- ²¹ S. Maxwell, Predicting Microbially Influenced Corrosion (MIC) in Seawater Injection Systems, SPE 100519 (2006).
- ²² Vance, I., & Thrasher, D. R. (2005). Reservoir souring: mechanisms and prevention. *Petroleum microbiology*, 123-142.
- ²³ A.J. Shere, A. Reid, Z.R. Lemanczyk, C. McPhee, G. Avlonitis, R. Wright, G. Gammack, P. Millis, Water Injection Programme Design – Oil Field B3 (1996).
- ²⁴ Wojciechowska, K. (1999). Analiza, modelowanie i symulacja procesu filtracji wody dla celów projektowania i eksploatacji filtrów. *Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska/Politechnika Śląska*, (40), 1-162.
- ²⁵ Mitchell, R. W., & Bowyer, P. M. (1982, March). Water injection methods. In International Petroleum Exhibition and Technical Symposium. OnePetro.
- ²⁶ Water Quality Aspects of North Sea Injection Water Robert W. Mitchell, * SPE, BP Petroleum Development Ltd. Edward M. Finch, BP Research Center
- ²⁷ Production chemicals for the oil and Gas industry, M.A. Kelland, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, London,
- ²⁸ Kaur, G., Mandal, A. K., Nihlani, M. C., & Lal, B. (2009). Control of sulfidogenic bacteria in produced water from the Kathloni oilfield in northeast India. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(2), 151-155.
- ²⁹ Gardner, L. R., & Stewart, P. S. (2002). Action of glutaraldehyde and nitrite against sulfate-reducing bacterial biofilms. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 29(6), 354-360.
- ³⁰ Efficiency Improvement of Sea Water Injection Plant- Experience from an Offshore Oil Field, Mrs Samaneh Ashoori, NIOC- IOR research Institute, Iran Mr Mohammad Zahedzadeh, NIOC- IOR research Institute, Iran Mrs Sakineh Shokrolahzadeh, NIOC- IOR research Institute, Iran Ms Mojgan Radmehr, NIOC- IOR research Institute, Iran Dr Emad Roayaei, NIOC- IOR research Institute, Iran Dr Mohammad Emadi, NIOC- IOR research Institute, Iran
- ³¹ Corrosivity of Oxygen Scavenger in a Sea Water Environment Tracey Jackson, Lei Huang, and Rosanel Morales Baker Hughes, a GE company 12645 W Airport Blvd. Sugar Land, TX 77478

- ³² Al Hashem, A., Carew, J. A., & Al Borno, A. (2003, March). The synergistic effect of corrosion, scale and biocide inhibitors on the corrosion rate of L-80 steel in seawater. In *CORROSION 2003*. OnePetro.
- ³³ Zrzut z ekranu sterującego procesem zatłaczania
- ³⁴ Dokumentacja projektowa instalacji zatłaczania EPS
- ³⁵ Simoes, M., Pereira, M. O., & Vieira, M. J. (2003). Monitoring the effects of biocide treatment of *Pseudomonas fluorescens* biofilms formed under different flow regimes. *Water Science and Technology*, 47(5), 217-223.
- ³⁶ O. Rees, R. Sheffield, The Review of the Produced Water Re-Injection Options and the Development of the Feed (2009).
- ³⁷ Chen, Y., Nichols, P. R., & Simon Thomas, M. J. (2008, March). A Study Of Impact Of Corrosion Generated Particles On A Water Injection System Design. In *CORROSION 2008*. OnePetro.
- ³⁸ T. Eggum, S. Arumugam, N. Tajallipour, P. Teevens, Comprehensive Approach to Oxygen Corrosion Analysis of Water Injection Systems, Conference & Expo, Paper No. 5962, Corrosion 2015.
- ³⁹ C.L. Durr, J.A. Beavers, Effect of Oxygen on the Internal Corrosion of Natural Gas Pipelines, *CORROSION/96*, paper no. 612 (Houston, TX: NACE, 1996).
- ⁴⁰ D. Tromans, Modeling Oxygen-Controlled Corrosion of Steels in Hot Waters, *Corrosion*, Vol.55, no. 10 (1999): 942-947.
- ⁴¹ Twardosz, G. (2006). Badania modelowe procesu korozji elektrochemicznej. *Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej. Elektryka*, (50), 191-198.
- ⁴² K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics- Theoretical and Experimental aspects*, (New York, New York: Academic Press, 1967)
- ⁴³ F.M. Song, „A Comprehensive Model for Predicting CO₂ Corrosion Rate in Oil and Gas Production and Transportation Systems”, *Electrochimica acta*, Vol. 55 (2010): 689-700.
- ⁴⁴ NACE Standard Practice for Corrosion Control and Monitoring in Seawater Injection Systems (SP0499-2012).
- ⁴⁵ Flow-Induced Corrosion and Erosion-Corrosion Assessment of Carbon Steel Pipework in Oil and Gas Production Richard Barker, Xinming Hu and Anne Neville Institute of Engineering Thermofluids, Surfaces and Interfaces School of Mechanical Engineering University of Leeds Leeds LS2 9JT United Kingdom
- ⁴⁶ J. Weber, "Flow Induced Corrosion: 25 Years of Industrial Research", *British Corrosion Journal* 27, 3 (1992): pp. 193-199.
- ⁴⁷ F.F. Lyle, H.U. Schutt, CO₂/H₂S Corrosion under Wet Gas Pipeline Conditions in the Presence of Bicarbonate, Chloride and Oxygen, *CORROSION/98*, paper no. 11 (Houston, TX: NACE, 1998).
- ⁴⁸ K.P. Fischer, M.M. Salama, J. Murali, Optimal Selection of Materials for Seawater Injection Systems Testing in Deoxygenated Seawater, *CORROSION/96*, paper no. 593 (Houston, TX: NACE, 1996)

⁴⁹ Shukla, P. K., & Naraiian, S. (2017, March). Under-deposit corrosion in a sub-sea water injection pipeline—a case study. In *CORROSION 2017*. OnePetro.

⁵⁰ Recommended Practice for Design and Installation of Offshore Production Platform Piping Systems, API Recommended Practice 14E, Fifth edition, October, 1991

⁵¹ Crolet, J. L., & Bonis, M. R. (1990, January). Prediction of the risks of CO₂ corrosion in oil and gas wells. In *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference.

⁵² Palumbo, G., Andrzejczuk, M., Mizera, J., & Banaś, J. (2015). Corrosion inhibition of carbon steel (K-55) in CO₂-saturated 0.5 M KCl solution by polyacrylamide. *Ochrona przed Korozją*, (11), 396-399.

⁵³ Schmitt, G. (2015, March). Fundamental aspects of CO₂ metal loss corrosion. Part II: Influence of different parameters on CO₂ corrosion mechanism. In *CORROSION 2015*. OnePetro.

⁵⁴ Burkle, D. P. (2017). *Understanding the Formation of Protective FeCO₃ on to Carbon Steel Pipelines during CO₂ Corrosion* (Doctoral dissertation, University of Leeds).1

⁵⁵ de Moraes, F., Shadley, J. R., Chen, J., & Rybicki, E. F. (2000, March). Characterization of CO₂ corrosion product scales related to environmental conditions. In *CORROSION 2000*. OnePetro.

⁵⁶ Y. Sun and S. Nestic, "A Parametric Study and Modelling on Localized CO₂ Corrosion in Horizontal Wet Gas Flow", Corrosion'04, NACE International, Houston, TX, 2004, paper no. 380.

⁵⁷ Videm, K., Dugstad, A., & Lunde, L. (1994). Parametric study of CO₂ corrosion of carbon steel. *CORROSION/94, paper*, (14).

⁵⁸ Videm, K. (1993). The influence of pH and concentration of bicarbonate and ferrous ions on the CO₂ corrosion of carbon steels. K. Videm, Paper, (83).

⁵⁹ Nestic, S., & Lee, K. L. J. (2003). A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective carbonate layers—part 3: film growth model. *Corrosion*, 59(7), 616-628.

⁶⁰ Gulbrandsen, E., Kvarekval, J., & Miland, H. (2001, March). Effect of oxygen contamination on the inhibition of CO₂ corrosion. In *CORROSION 2001*. OnePetro.

⁶¹ Schutt, H. U., & Lyle, F. F. (1998, March). CO₂/H₂S Corrosion under wet gas pipeline conditions in the presence of bicarbonate, chloride, and oxygen. In *CORROSION 98*. OnePetro.

⁶² Kermani, M. B., & Morshed, A. (2003). Carbon dioxide corrosion in oil and gas production—a compendium. *Corrosion*, 59(8), 659-683.

⁶³ Nice, P. I., Takabe, H., & Ueda, M. (2001). The Development of Low Cr Steel OCTG for CO₂ Environments. *Eurocorr'2001, Lake Garda, Italy*.

⁶⁴ A. Dugstad, H.Hemmer and M.Seisesten, "Effect of steel microstructure on corrosion rate and protective iron carbonate film formation," *Corrosion*, Vol.57, 2001, pp.369-378.

⁶⁵ S. Nestic, M. Nordsveen, R. Nyborg and A. Strangeland, "A Mechanistic Model for CO₂ Corrosion with Protective Iron Carbonate Films", *CORROSION'01*, NACE International, Houston, TX, 2001, paper no. 40

- ⁶⁶ J.L. Crolet, Microbial Corrosion in the Oil Industry: a Corrosionist's View. In, Petroleum Microbiology, pp 143-169, ASM Press, Washington DC (2005).
- ⁶⁷ L. Latifi, M. Berry, S. Maxwell, Mitigation of Microbiologically Influenced Corrosion in Water Injection Flowlines, NACE Corrosion Conference & Expo, Paper no. 07511, CORROSION 2007
- ⁶⁸ Beech, I. B. (2004). Corrosion of technical materials in the presence of biofilms—current understanding and state-of-the art methods of study. *International biodeterioration & biodegradation*, 53(3), 177-183.
- ⁶⁹ S. Maxwell, Bacterial Monitoring and Control in Water Injection Systems, Course Material for Petrobaltic Oil and Gas (1999).
- ⁷⁰ T. Gu, D. Xu, P. Zhang, Y. Li, A.I. Lindenberger. Microbiologically Influenced Corrosion and Its Impact on Metals and Other Materials and Environment, ISBN 9781482257298, pp. 383-408, CRC Press, Boca Raton, Florida (2015).
- ⁷¹ Schmidt, R. (2004). Unpiggable Pipelines—What a Challenge For In-Line Inspection!. *Pigging Products and Services Association (PPSA) www.ppsa-online.com/papers.php*.
- ⁷² Javaherdashti, R. (1999). A review of some characteristics of MIC caused by sulfate-reducing bacteria: past, present and future. *Anti-corrosion methods and materials*.
- ⁷³ Barton, L. L., & Tomei, F. A. (1995). Characteristics and activities of sulfate-reducing bacteria. In *Sulfate-reducing bacteria* (pp. 1-32). Springer, Boston, MA.
- ⁷⁴ Dunne Jr, W. M. (2002). Bacterial adhesion: seen any good biofilms lately?. *Clinical microbiology reviews*, 15(2), 155-166.
- ⁷⁵ Chongdar, S., Gunasekaran, G., & Kumar, P. (2005). Corrosion inhibition of mild steel by aerobic biofilm. *Electrochimica Acta*, 50(24), 4655-4665.
- ⁷⁶ Eddy, S. (2005). Marine Biofouling: Colonization Processes and Defenses. *Northeastern Naturalist*, 12(4), 547.
- ⁷⁷ Telegdi, J., Shaban, A., & Trif, L. (2020). Review on the microbiologically influenced corrosion and the function of biofilms. *INTERNATIONAL JOURNAL OF CORROSION AND SCALE INHIBITION*, 9(1), 1-33.
- ⁷⁸ Angell, P. (1999). Understanding microbially influenced corrosion as biofilm-mediated changes in surface chemistry. *Current Opinion in Biotechnology*, 10(3), 269-272.
- ⁷⁹ R. Javaherdashti, Microbiologically Influenced Corrosion, An Engineering Insight, Second Edition, ISBN 978-3-319-44304-1, Springer, 2017
- ⁸⁰ Cord-Ruwisch, R. (2000). Microbially influenced corrosion of steel. *Environmental Microbe-Metal Interactions*, 159-173.
- ⁸¹ Javaherdashti, R. (2011). Impact of sulphate-reducing bacteria on the performance of engineering materials. *Applied microbiology and biotechnology*, 91(6), 1507-1517.

- ⁸² Laishley, E. J., & Bryant, R. D. (2003). Electron flow in ferrous biocorrosion. In *Biochemistry and physiology of anaerobic bacteria* (pp. 252-260). Springer, New York, NY.
- ⁸³ Mori, K., Tsurumaru, H., & Harayama, S. (2010). Iron corrosion activity of anaerobic hydrogen-consuming microorganisms isolated from oil facilities. *Journal of bioscience and bioengineering*, 110(4), 426-430.
- ⁸⁴ Teughels, W., Van Assche, N., Sliepen, I., & Quirynen, M. (2006). Effect of material characteristics and/or surface topography on biofilm development. *Clinical oral implants research*, 17(S2), 68-81.
- ⁸⁵ King, R. A., & Miller, J. D. A. (1971). Corrosion by the sulphate-reducing bacteria. *Nature*, 233(5320), 491-492.
- ⁸⁶ De Romero, M., Duque, Z., Rodríguez, L., De Rincón, O., Pérez, O., & Araujo, I. (2005). A Study of Microbiologically Induced Corrosion by Sulfate-Reducing Bacteria on Carbon Steel Using Hydrogen Permeation, January 2005. *Corrosion*, 61(01).
- ⁸⁷ Telegdi, J., Shaban, A., & Vastag, G. (2017). Surface Science and Electrochemistry of Interfacial Chemistry. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Biocorrosion-steel*.
- ⁸⁸ Li, Y., Xu, D., Chen, C., Li, X., Jia, R., Zhang, D., ... & Gu, T. (2018). Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 34(10), 1713-1718.
- ⁸⁹ Trif, L., Shaban, A., & Telegdi, J. (2018). Electrochemical and surface analytical techniques applied to microbiologically influenced corrosion investigation. *Corrosion Reviews*, 36(4), 349-363.
- ⁹⁰ Little, B., Wagner, P., & Mansfeld, F. (1992). An overview of microbiologically influenced corrosion. *Electrochimica acta*, 37(12), 2185-2194.
- ⁹¹ F. Mansfeld, The use of electrochemical techniques for the investigation and monitoring of microbiologically influenced corrosion and its inhibition – a review, *Materials and Corrosion* 54, 489–502 (2003).
- ⁹² M.de Romero, L. Rodríguez, O. de Rincón, D. Linares, W. Campos, V. Rincón, J. Infante, J. Orduz, A. Urribarrí, Corrosive Differentiation of SRB Isolated From Injection Waters Used in Secondary Crude Oil Recovery, , CORROSION/2006, paper no. 06525
- ⁹³ Y.T. Zhao, X.P. Guo, G.Z. Chen, Z.H. Dong, Rapid Determination of Tafel Slopes by an Integral Method of Coulostatically Induced Transients, CORROSION/2006
- ⁹⁴ Wang, W., Wang, J., Xu, H., & Li, X. (2006). Electrochemical techniques used in MIC studies. *Materials and Corrosion*, 57(10), 800-804.
- ⁹⁵ Little, B. J., & Wagner, P. A. (2002). Application of electrochemical techniques to the study of microbiologically influenced corrosion. In *Modern aspects of electrochemistry* (pp. 205-246). Springer, Boston, MA.

- ⁹⁶ Dickinson, W. H., Caccavo Jr, F., & Lewandowski, Z. (1996). The ennoblement of stainless steel by manganic oxide biofouling. *Corrosion Science*, 38(8), 1407-1422.
- ⁹⁷ Zhao, Y. T., Guo, X. P., Chen, G. Z., & Dong, Z. H. (2006). Rapid determination of Tafel slopes by an integral method of coulometrically induced transients. *Corrosion*, 62(3), 264-269.
- ⁹⁸ Yamamoto, S., Abe, M., Tashiro, K., & Kawaoka, T. (2019). A Novel Corrosion Rate Monitoring Method for Steel in Aqueous Solution Based on Tafel Extrapolation Method. In *NACE International Corrosion Conference Proceedings* (pp. 1-13). NACE International.
- ⁹⁹ Beese, P., Venzlaff, H., Srinivasan, J., Garrelfs, J., Stratmann, M., & Mayrhofer, K. J. (2013). Monitoring of anaerobic microbially influenced corrosion via electrochemical frequency modulation. *Electrochimica Acta*, 105, 239-247.
- ¹⁰⁰ E. Barsoukov, J.R. Macdonald, eds., *Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed. Wiley Interscience Publications, 2005.
- ¹⁰¹ Esmailzadeh, S., Aliofkhaeaei, M., & Sarlak, H. (2018). Interpretation of cyclic potentiodynamic polarization test results for study of corrosion behavior of metals: a review. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 54(5), 976-989.
- ¹⁰² Bertocci, U., Gabrielli, C., Huet, F., & Keddam, M. (1997). Noise resistance applied to corrosion measurements: I. Theoretical analysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(1), 31.
- ¹⁰³ Lewandowski, Z. (2000, March). MIC and biofilm heterogeneity. In *CORROSION 2000*. OnePetro.
- ¹⁰⁴ NACE Standard RP0775-99, Item No. 21017, Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons In Oilfield Operations.
- ¹⁰⁵ Praca zbiorowa: *Ochrona elektrochemiczna przed korozją*, WNT, Warszawa 1991
- ¹⁰⁶ C. Wagner, W. Traud: *Z. Elektrochem.*, 44, 1938, 391
- ¹⁰⁷ M. Stern, A. L. Geary: *J. of the elektrochem. soc.*, 104, 1957, 56
- ¹⁰⁸ M. Stern, *Corrosion*, 14, 1958, 440t
- ¹⁰⁹ Test methods for corrosivity of water in the absence of heat transfer (electrical methods), D Annual Book of ASTM Standards 03.02, ASTM, pp. 2776–2779
- ¹¹⁰ K. B. Oldham, F. Mansfeld. *Corros. Sci.* 13 (1973) 813
- ¹¹¹ S. Barnartt, *Electrochim. Acta* 15 (1970) 1313
- ¹¹² J. Jankowski, R. Juchniewicz, *Corros. Sci.* 20 (1980) 841.
- ¹¹³ Klassen, R. D., & Roberge, P. R. (2004). Self linear polarization resistance-theory and examples. *Journal of applied electrochemistry*, 34(7), 723-727.
- ¹¹⁴ Pesic, B., & Storhok, V. C. (2001, March). Biocorrosion of Iron with *Thiobacillus Ferrooxidans*-Linear Polarization Study. In *CORROSION 2001*. OnePetro.

- ¹¹⁵ Andrade, C., & Martínez, I. (2009, March). Non Contacting Corrosion Technique: A New Method For The Polarization Resistance Measurement In Reinforcement. In *CORROSION 2009*. OnePetro.
- ¹¹⁶ Dufrene, Y. F. (2001). Application of atomic force microscopy to microbial surfaces: from reconstituted cell surface layers to living cells. *Micron*, 32(2), 153-165.
- ¹¹⁷ Ronner, A. B., & Wong, A. C. (1993). Biofilm development and sanitizer inactivation of *Listeria monocytogenes* and *Salmonella typhimurium* on stainless steel and Buna-n rubber. *Journal of food Protection*, 56(9), 750-758.
- ¹¹⁸ James, S. A., Powell, L. C., & Wright, C. J. (2016). Atomic force microscopy of biofilms—imaging, interactions, and mechanics. *Microbial Biofilms—Importance and Applications*; Dhanasekaran, D., Thajuddin, N., Eds, 95-118.
- ¹¹⁹ Xu, L. C., Chan, K. Y., & Fang, H. H. (2002). Application of atomic force microscopy in the study of microbiologically influenced corrosion. *Materials Characterization*, 48(2-3), 195-203.
- ¹²⁰ Kuehn, M., Hausner, M., Bungartz, H. J., Wagner, M., Wilderer, P. A., & Wuertz, S. (1998). Automated confocal laser scanning microscopy and semiautomated image processing for analysis of biofilms. *Applied and environmental microbiology*, 64(11), 4115-4127.
- ¹²¹ Nichols, P. D., Henson, J. M., Guckert, J. B., Nivens, D. E., & White, D. C. (1985). Fourier transform-infrared spectroscopic methods for microbial ecology: analysis of bacteria, bacteri-polymer mixtures and biofilms. *Journal of microbiological methods*, 4(2), 79-94.
- ¹²² Briggs, D. (1990). Practical surface analysis. *Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 1, 87-139.
- ¹²³ Chen, G., Palmer, R. J., & White, D. C. (1997). Instrumental analysis of microbiologically influenced corrosion. *Biodegradation*, 8(3), 189-200.
- ¹²⁴ Palmer, J. W., Hedges, W., & Dawson, J. L. (Eds.). (2004). *A working party report on the use of corrosion inhibitors in oil and gas production* (Vol. 840). CRC Press.
- ¹²⁵ Gaździk, B. (2016). Procesy korozyjne w rafineriach i zapobieganie ich skutkom poprzez stosowanie inhibitorów korozji. *Nafta-Gaz*, 72.
- ¹²⁶ Saremi, M., Dehghanian, C., & Sabet, M. M. (2006). The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water. *Corrosion Science*, 48(6), 1404-1412.
- ¹²⁷ Sletfjerding, E., Gladsø, A., Elsborg, S., & Oskarsson, H. (2003, February). Boosting the heating capacity of oil-production bundles using drag-reducing surfactants. In *International Symposium on Oilfield Chemistry*. OnePetro.
- ¹²⁸ Boyle, B., & Solutions, I. (2004). A look at developments in vapor phase corrosion inhibitors. *Metal finishing*, 102(5), 37-41.

-
- ¹²⁹ Ramachandran, S., & Bartrip, K. A. (2003, March). Molecular Modeling of Binary Corrosion Inhibitors. In *CORROSION 2003*. OnePetro.
- ¹³⁰ Foss, M., Gulbrandsen, E., & Sjoblom, J. (2009). Effect of corrosion inhibitors and oil on carbon dioxide corrosion and wetting of carbon steel with ferrous carbonate deposits. *Corrosion*, 65(1), 3-14.
- ¹³¹ Martin, R. L. (2003, February). Unusual oilfield corrosion inhibitors. In *International Symposium on Oilfield Chemistry*. OnePetro.
- ¹³² Taj, S., Siddekha, A., Papavinasam, S., & Revie, R. W. (2007, March). Some Natural Products as green corrosion inhibitors. In *CORROSION 2007*. OnePetro.
- ¹³³ Wolska, M., & Mołczan, M. (2015). Ocena stabilności wody wprowadzanej do sieci wodociągowej. *Ochrona Środowiska*, 37(4).
- ¹³⁴ API, R. (2008). 581 Risk-Based Inspection Technology. *Second Edition (September 2008)*.
- ¹³⁵ Fichter, J., Janes, C., Mills, A., Hamblen, G., & Summer, E. J. (2017, March). Use of A Methodological Panel to Identify the Source of Problematic Microbial Contamination in an Oil Shale Field. In *CORROSION 2017*. OnePetro.