A másodlagos olajtermelésre felhasznált CO_2 és H_2S tartalmú földgáz által okozott korróziós jelenségek vizsgálata

A másodlagos olajtermelésre felhasznált CO_2 és H_2S tartalmú földgáz által okozott korróziós jelenségek vizsgálata

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Készitette: Pósza István

Gellénháza, 1979. május

József Attila Tudományegyetem Könyvtára
SZEGED
B 1657

T A R T A L O M J E G Y Z É K

I. Bevezetés

II. Irodalom ..... 9. old.

II/1 Az aktiv állapotu vas korróziójának mechanizmusa ..... 9. old.

II/2 A vas korróziója H_2S tartalmú közegekben 14. old.

II/3 A vas korróziója CO_2 tartalmú közegekben 23. old.

II/4 A H_2S és a CO_2 szerepe a szénacéloknak a kőolaj és földgáz kitermelése és szállitása során bekövetkező korróziójában /Az irodalom feldolgozása, összehasonlitása üzemi tapasztalatokkal ..... 25. old.

III. Az üzemi körülmények ismertetése, az üzemi korróziós tapasztalatok feldolgozása ..... 36. old.

III/1 A CO_2 és H_2S tartalmú földgázok alkalmazása a kőolajbányászatban ..... 36. old.

III/2 A másodlagos müvelési rendszer áttekintése ..... 45. old.

III/3 A müvelési mód alkalmazása során jelentkező korrózióval kapcsolatos tapasztalatok rendszerezett feldolgozása .... 48. old.

III/4 A korróziós üzemi tapasztalatok egyéb szempontú vizsgálata ..... 61. old.

III/5 Az üzemi tapasztalatokból levonható következtetések ..... 66. old.

IV. A korrózió lefolyásának és befolyásoló tényezőinek tisztázására folytatott laboratóriumi és üzemi kisérletek ..... 67. old.

IV/1 A kőolaj inhibiciós képességének vizsgálata ..... 68. old.
IV/2 A korrózió sebességének megállapitása 71. old.
IV/3 Az üzemi modellen végzett kisérletek és a vizsgálati eredmények értelmezése ..... 72. old.
IV/4 A rendszerben lejátszódó korróziós folyamatok és az észlelt jelenségek értelmezése ..... 81. old.
V. Az inhibició lehetősége a másodlagos müvelésben ..... 86. old.
V/1 A másodlagos müvelési rendszerben jelentkező korrózió inhibitorral való csökkentésével kapcsolatos meggondolások ..... 86. old.
V/2 A bevonatolásos védelem alkalmazásának lehetősége ..... 96 old.
V/3 Az alkalmas szerkezeti anyag megválasztása ..... 97. old.

I B E V E Z E T É S

A szénhidrogének népgazdasági jelentősége és az energiahordozók közötti térhóditása az utóbbi évtizedekben jelentősen fokozódott.

Népgazdaságunk betervezett szénhidrogén-szükségleteinek kielégitése két módon történik:

- a hazai kőolaj, földgáz és származékai termelési lehetőségeinek kihasználása,
- a népgazdasági igények és a hazai termelés közötti különbség importálása.

Miután az import egyre kedvezőtlenebbül alakul, érdekeink szükségessé teszik a hazai szénhidrogéntermelés szintentartását, ill. fokozását, mely alapvetően két módon történhet:

- uj olaj- és gáztároló rétegek termelésbe állitása /geológiai készletek növelése/
- termeltetett szénhidrogéntárolók letermelési hatásfokának növelése korszerü müveléssel /geológiai készlethez tartozó ipari készlet növelése/.

A geológiai készletek növelési lehetősége véges, ugyanakkor jelentős anyagi befektetést igényelnek, igy célszerübb az adott geológiai készlethez tartozó ipari készlet növelése.

Az elsődleges müvelési módszerekkel a kezdeti földtani olajkészletnek általában 20-40 %-a termelhető ki és igy az olaj jelentős hányada /80-60 %-a/ a tárolóban marad.

A hagyományos viz- és szénhidrogén gázbesajtolási másodlagos müvelési módszerekkel a visszamaradt 50-70 %-a még kitermelhető.

Figyelembe véve azt, hogy Magyarország igen jelentős széndioxid, ill. széndioxidos földgázkészlettel rendelkezik, valamint a széndioxidnak az olajkihozatal növelése céljából

történő alkalmazhatóságát, előtérbe került az elsődlegesen már letermelt Dél-Zalai olajmezőkön a széndioxidos olajkiszoritási eljárás mint másodlagos művelés bevezetése. A másodlagos művelés lényege, hogy a Dél-Zalai olajmező kőolajtároló rétegeiben visszamaradt, gázban szegény kőolajat széndioxidnak a rétegbe sajtolásával /rétegenergia-pótlás/ nyerjük ki.

Az un. besajtoló kutakon keresztül a rétegbe juttatott CO_2 gáz megduzzasztja és mobillá teszi a kőolajat. Az azt követő rétegvizbesajtolás a kitermelő kutakhoz sepri az olajat, amely a leggyakrabban mélyszivattyu alkalmazásával kerül a felszinre.

A széndioxidnak a másodlagos művelésre való használatát illetően már évtizedekkel ezelőtt elkezdődtek a <u>laborvizsgálatok az USA-ban.</u> Ezek a vizsgálatok technológiai, rezervoármechanikai célokat szolgáltak. Az üzemi eredmények közlése az 1974-es évtől indult, a közlemények azonban nem foglalkoztak a művelés korroziós problémáival.

Ezt indokolták az alábbiak is:

- a művelési kisérletek mesterségesen előállitott CO_2 gázzal folytak, igy nem volt jelen sem vizgőz, sem kénhidrogén, ezért nem is jelentkeztek korróziós károk,
- a CO_2-t besajtolási helytől többszáz kilométerre állitották elő, igy annak szállitása szuperkritikus állapotban történt, amelyben nem jelentkezett a korrózió.

<u>Európai viszonylatban</u> - a hazai művelésen tulmenően - Jugoszlávia és Szovjetunió tervezi a széndioxidos művelés bevezetését, ezideig tehát korróziós tapasztalatokkal ők sem rendelkeznek.

<u>Magyarországon</u> a laborvizsgálatok az 1950-es években kezdődtek és 1968-ban megindult az első üzemi kisérlet a bázakerettyei olajmezőben.

A művelés üzemi technológiai - rezervoármechanikai tapasztalatairól több publikáció jelent meg, azonban a korróziós üzemi tapasztalatok ezideig összefoglalóan nem kerültek

publikálásra, igy jelen értekezés hézagpótló célt is szolgál.

A müvelési módszer alkalmazásának további kiterjesztése és az agressziv közegből a leginkább veszélyes H_2S eltávolításának nehézsége előtérbe helyezte az alkalmazott közeg korróziós hatásának mérséklését.

A korrózióvédelem előtérbe kerülését az okozott anyagi káron tulmenően az is indokolta, hogy a közel 20 MPa /kb.200 atm./ nyomásu rendszer meghibásodása komoly személyi baleset forrása, nem beszélve a környezetszennyezésről.

A közeg összetétele ugyanis

82,1	tf %	CO_2
0,3	tf %	H_2S
2,06	tf %	N_2
15,53	tf %	szénhidrogén

Az eddigi tapasztalatok arra utalnak, hogy a müvelési rendszerben fellépő korrózió nem olyan mértékü, mint az a gáz fizikai-kémiai tulajdonságaiból következne. A korrózió előre meg nem határozható helyen és időben lép fel, de ahol fellép, a berendezés, szerelvények, csővezeték, stb. rövid idő alatt használhatatlanná válik.

A témafeldolgozás aktualitását növeli, hogy a KGST Kőolaj- és Gázipari Állandó Bizottsága a széndioxidos korrózió vizsgálatával a KFV-t bizta meg.

Végül szólni kell azokról a korróziós meghibásodásokról, amelyek a termelvény további feldolgozása során jelentkezhetnek.

A korrózió vizsgálatával kapcsolatos kutatásokat nehezitette, hogy statikus laboratóriumi mérésekkel - a nehéz modellezhetőség miatt - nem kaptunk reprodukálható eredményeket, igy a termelő kutkörzetben kellett üzemi modellt kiépitenünk. További nehézséget jelentett, hogy a közeg fontosabb paramétereinek gyors, helyszini müszeres vizsgálata még nem megoldott.

Az a tény, hogy komplex rendszerben történő tevékenységről van szó, az üzemvitel-üzembiztonság megkövetelte az azonnali védelmet, igy a korróziós kutatások a védelem kialakitásával párhuzamosan folytak, illetve folynak.

A védelem megnyugtató módon történő rendezésének azonban feltétele a korróziós folyamat minél behatóbb megismerése, az üzemi problémák okának felderitése, magyarázata.
Ehhez kivántam hozzájárulni az értekezés elkészitésével.

C É L K I T Ü Z É S E K

A bevezetőben vázoltak is bizonyitják, hogy gazdaságosság és életvédelmi szempontból feltétlenül szükséges a másodlagos müvelésre felhasznált CO_2 és H_2S tartalmu gázelegy korróziv sajátságainak mélyreható megismerése és megfelelő eljárások kidolgozása a korróziós károk csökkentésére.

A problémakörben az üzem konkrét igényeit, kutatási lehetőségeimet figyelembe véve a gyakorlati védelemhez szükséges alapvető irodalmi, és az üzemben összegyüjthető tapasztalati adatok korróziós szempontból rendszerezett feldolgozását és értékelését tüztem ki egyik célomul.

Célul tüztem ki továbbá olyan üzemi és laboratóriumi vizsgálatok végzését, amelyek választ adhatnak az üzemvitel konkrét körülményei között bekövetkező korrózió mechanizmusára, valamint arra, hogy a korróziós sajátságok kialakitásában az egyes tényezőknek milyen szerepe van.

A célkitüzéseknek megfelelően elvégzett munka eredményeit és a következtetéseket jelen értekezésben tárgyalom.

A tárgyalásban először az aktiv állapotu vas vizes, H_2S valamint CO_2 tartalmu közegekben végbemenő korróziója során lejátszódó folyamatokra vonatkozó irodalom eredményeit mutatom be. Az irodalom második részében azokat az irodalomban található megállapitásokat foglaltam össze, amelyek a szénacéloknak a kőolaj és földgáz kitermelése során bekövetkező korróziójával és a H_2S, illetve CO_2 gázoknak ebben a korróziós folyamatban játszott szerepével foglalkoznak.

Az értekezés harmadik fejezetében a rendszer sajátságait, a másodlagos müvelés üzemi körülményeit mutatom be és a rendszerrel kapcsolatos üzemi tapasztalatokat korróziós szempontból tárgyalom. A tapasztalatok ilyen szempontból való rendszerezése számos ujnak tekinthető megállapitáshoz vezetett, melyeket szintugy ebben a fejezetben ismertetek.

A dolgozat negyedik fejezetében a korrózió eredetének és mechanizmusának tisztázására lefolytatott saját üzemi és laboratóriumi kisérleteket, ezek eredményeit tárgyalom, illetve értékelem.

Az ötödik fejezetben az irodalom, valamint az üzemi tapasztalatokból, illetve saját kisérleti eredményeimből kiindulóan következtetéseket kiséreltem meg levonni a korrózió csökkentésének lehetőségeire vonatkozóan.

Ö S S Z E F O G L A L Á S

A szénhidrogének népgazdasági jelentősége és az energiahordozók közötti térhóditása az utóbbi évtizedekben jelentősen fokozódott. Szénhidrogén-szükségleteink kielégitése két módon történik:

- a hazai kőolaj, földgáz és származékai termelési lehetőségeinek kihasználása
- a népgazdasági igények és a hazai termelés közötti különbség importálása.

Célszerüen, termelési lehetőségeink kihasználása kerül előtérbe - ezen belül is a már termeltetett szénhidrogén tárolók letermelési hatásfokának növelése.
Tekintettel, hogy hazánk jelentős széndioxid ill. széndioxidos földgázkészlettel rendelkezik, került előtérbe ezen közegek másodlagos olajtermelésre való felhasználása, a már elsődlegesen lemüvelt Dél-Zalai olajmezőn.

A müvelés gazdaságossági kérdéseit illetően lényeges befolyással bir a korróziós kár nagysága, de lévén 200 atmoszférás rendszerről szó, életvédelmi kérdések is felmerülnek, ill. a meghibásodások során környezetszennyezési problémák lépnek fel.
A közeg összetétele ugyanis

82,1	tf %	CO_2
0,3	tf %	H_2S
2,06	tf %	H_2
15,53	tf %	szénhidrogén

Sajátossága a müvelési rendszernek, hogy a korrózió nem olyan mértékü, mint az a gáz fizikai-kémiai tulajdonságaiból következne, rapszódikusan lép fel, előre meg nem határozható helyen és időben, de ahol fellép,helyileg teljes károkat okoz. A védelem megnyugtató módon történő rendezésének feltétele a CO_2 és H_2S okozta korrozió folyamatának mechanizmusának ismerete, ill. az elméleti megállapitások összevetése a tapasztalattal, amelyet jelen értekezésemben adok közre.

Ennek céljából a rendszer korróziós szempontu felosztását követően, összegyüjtöttem, ill. rendszereztem a müvelési rendszer korroziós tapasztalatait, valamint feldolgoztam a témakörrel kapcsolatos irodalmat /hasonló müvelés Európában nem folyik/.

Az elmélet-gyakorlat összhangjának megállapitására kisérleteket végeztünk.

A kutatásokat nehezitette, hogy sztatikus laboratóriumi mérésekkel - a 200 atmoszférás, 100 ^{o}C-os rendszer nehéz modellezhetősége miatt - nem kaptunk reprodukálható eredményeket, igy a kutkörzetben kiépitett üzemi modellen végeztünk több hónapos kisérleteket.

A kisérletek eredményei alapján vizsgáltam az inhibició lehetőségét, ill. annak mechanizmusát, rámutatva a gyakorlati védelem lehetőségére is.

II I R O D A L O M

A vas vizes, H_2S, illetve CO_2 tartalmu közegekben végbemenő korróziója során lejátszódó folyamatok mechanizmusa.

Közismert, hogy a H_2S és a CO_2 tartalmu közegekben lejátszódó folyamatok a körülményektől függően /hőmérséklet, viz jelenléte stb./ kémiai, vagy elektrokémiai jellegüek lehetnek. Tekintve, hogy a KFV üzemeiben elsősorban elektrokémiai természetü korrózió lejátszódásának vannak meg a feltételei, az irodalom összeállitásánál is az elektrokémiai korrózió mechanizmusát, problémáit tárgyalom.

II/1 Az aktiv állapotu vas korróziójának mechanizmusa vizes közegekben

Ha a fém felületén nincs jelen, illetve a korrózió során nem képződik összefüggő felületi réteg, amely a korróziót jelentősen befolyásolná, igy a korrózió során a fém ionok akadálytalanul képződnek és mennek át az oldatfázisba, akkor az ilyen körülmények között lejátszódó korróziót az aktiv állapotu fém korróziójának nevezzük.

II/1.1 A bruttó korróziós folyamat

Közismert Wagner és Traud/1/ által kisérletileg bizonyitott tény, hogy a fémek elektrokémiai korróziója során a fém felületén egymással párhuzamosan legalább két elektrokémiai reakció megy végbe.
Az egyik a fém ionizációja:

$$Me \rightleftharpoons Me^{z+} + ze^- \qquad /1/$$

a másik a közegben jelenlévő redukálható komponens, illetve komponensek elektrokémiai redukciója

$$Ox. + ze^- \rightleftharpoons Red. \qquad /2/$$

A két reakció iránya és sebessége függ a fém /közeg közötti potenciáltól. A két egymástól független reakció egyensulyi potenciálja különböző.

Mivel ezek a reakciók ugyanazon, jó elektronvezető fémeken mennek végbe, a fémfelület különböző helyein nem alakulhat ki egymástól eltérő potenciál. Igy a két reakció együttesen egy potenciált alakithat ki a fém/közeg határfelületén. Ezen a potenciálon az /1/ reakció egyensulya az oxidációs, azaz az anódos irányba, a /2/ reakció egyensulya pedig a redukciós, azaz a katódos irányba van eltolódva.

Az anódos és a katódos irányu folyamatok sebessége ezen közös potenciálon, az un. korróziós potenciálon megegyező.

A korróziós potenciálon tehát a fém folyamatos anódos oldódása és az oldat valamely komponensének, vagy komponenseinek redukciója megy végbe. Ebben áll a korrózió bruttó folyamata.

II/1.2 Az anódos folyamat mechanizmusa

A bruttó anódos folyamat a fém ionizációja:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad /3/$$

A vizsgálatok sora /2/ bizonyitotta, hogy ez a folyamat több részfolyamaton keresztül valósulhat meg.

A folyamat tanulmányozása során ugyanis a következő alapvető jelentőségü megfigyeléseket, meggondolásokat tették:

Az anódos oldódás elektrokémiai folyamat, mivel megvalósulása során töltéshordozók /vas ionok/ lépnek át a fém/közeg határfelületen. Mint minden elektrokémiai folyamat, igy a vas anódos oldódásának sebessége is függ a fém/közeg közötti potenciáltól. Ha ez az oldódás a 3 egyenlet szerint megy végbe, sebessége csak a potenciáltól függene, és független lenne a közeg összetételétől. A kisérleti tapasztalatok azonban egybehangzóan azt bizonyitják, hogy ez a függetlenség nem minden esetben érvényes, mivel egy sor olyan komponenst /OH^{-}, H_2S, Cl^{-}, Br^{-}, J^{-} stb./ találtak, amelyek koncentrációját változtatva a közegben, az anódos folyamat konstans potenciálnál mért sebessége változik.

Ezek a komponensek tehát aktivan résztvesznek az oldódás folyamatában. A legkiterjedtebb vizsgálatokat az OH^- hatásának tisztázására végezték, mivel vizes oldatokban mindig jelen vannak az OH^-, ill. a H^+ionok. A vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy aktiv oldódás esetén az anódos folyamat sebessége a pH növekedésével - azaz az OH^- koncentráció emelkedésével növekszik. Ezt a kisérleti tényt először azzal próbálták értelmezni, hogy a fém felületén adszorbeálódó H^+ ionok, ill. H atomok, vagy H_2 molekulák a fém felületét boritva, befolyásolják az anódos oldódás sebességét. Ez a boritottság a pH növekedésével csökken, ezért növekszik az anódos folyamat sebessége.

A későbbiekben kinetikai vizsgálatokkal kimutatták, hogy hasonló szerepe más ionoknak is lehet /Cl^-, CH_3COO^- stb/. Elsősorban Kiss /7/ és munkatársai bizonyitották, hogy az OH^- ionnak nincs kitüntetett szerepe.

A gyakorlat számára a fentiekből a következők fontosak:

A fém oldódása több, egymást követő részfolyamaton keresztül valósul meg. Az oldat egyes komponensei az oldódási folyamatban közvetlenül részt vesznek. Egy adott közeg esetén tehát az anódos folyamat szempontjából elsősorban azok a komponensek határozzák meg, hogy mennyire agressziv a közeg, amelyek ilyen közvetlen résztvételre képesek.

A kőolajiparban ilyen komponensnek tekinthetők elsősorban az OH^- ionok, azonkivül a szerves savak, klorid ionok /illetve H_2S, amelynek az anódos folyamatokra gyakorolt hatását a későbbiekben részletesen tárgyaljuk/.

II/1.3 A katódos folyamat mechanizmusa

Amennyiben a korrózív közeg oxigént nem tartalmaz, illetve nincs jelen más, a hidrogén ionoknál könnyebben redukálható komponens, a korrózió során lejátszódó katódos folyamat a H_3O^+ redukciója:

$$2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 + H_2O \qquad /4/$$

Mint ismeretes /8/ ez a folyamat sem egy lépésben valósul meg. A folyamat első lépése atomos hidrogén képződése:

$$H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons H_{adsz.} + H_2O \qquad /5/$$

Az adszorbeálódott hidrogén atomok rekombinációja, vagy kémiai reakcióban /un. Tafel rekombináció/

$$H_{adsz.} + H_{adsz.} \longrightarrow H_2 \qquad /6/$$

vagy elektrokémiai uton, pl. a Heyrovsky részfolyamaton keresztül

$$H_3O^+ + e^- + H_{adsz.} \rightleftharpoons H_2 + H_2O \qquad /7/$$

alakulhatnak át molekuláris hidrogénné, amely azután a körülményektől függően vagy oldott állapotban marad a rendszerben, vagy pedig hidrogén buborékok alakjában eltávozik.
A korrózió szempontjából a fenti katódos folyamat rekombinációs lépése a legfontosabb. Minden olyan körülmény, amely arra vezet, hogy az atomos állapotu hidrogén élettartama a fém felületén megnövekszik, illetve minden olyan körülmény, amely elősegiti az atomos állapotu hidrogénnek a fémbe való behatolását, oda vezet, hogy a rekombináció a fémben történik meg, igy a fém-vas egyik legveszélyesebb korrózió típusát, a <u>hidrogénridegedést</u> segiti elő.

A redukálható oldatkomponensek közül meg kell emliteni a közegben oldott oxigén redukcióját mint a korrózió lehetséges katódos folyamatát. Mint ismeretes, az oldott oxigén savas közegben a

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \qquad /8/$$

illetve lugos közegben

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4\ OH^- \qquad /9/$$

bruttó reakciókkal leirható folyamatban redukálódik.

A gyakorlat szempontjából fontos, hogy oldott oxigén jelenlétében a korrózió sebességének megnövekedése várható, ugyanakkor az oxigén a fém passziválódását is elősegiti.

II/1.4 A szénacélok passziválódása, a passziválódási folyamat mechanizmusa

Ismeretes, hogy a vas felületén oxidativ körülmények között olyan összefüggő felületi oxid film, illetve réteg keletkezhet, amely a fém oldódását megakadályozza.
A bruttó reakció a következő egyenlettel irható le:

$$nMe + mH_2O \rightleftharpoons Me_nO_m + 2mH^+ + 2\,me^- \qquad /10/$$

A bruttó reakció lejátszódása különböző összetételü réteg kialakulására vezet. A passziv réteg összetételére vonatkozóan a vizsgálatok eredményei lényegében azt mutatják, hogy az a következő fázisokból állhat:

fém	nem stöchiometrikus összetételü vas-oxid,hidroxid /FeO/	Fe_3O_4 magnetit	viz, ill. proton tartalmu Fe_2O_3	hidratált Fe/III/-oxid	közeg

Az oxid kialakulásának folyamatára vonatkozóan számos elképzelés született. Ezek általában a vas oldódási mechanizmusából indulnak ki. A vas oldódása során $FeOH_{adsz}$, illetve $FeOH^+$ közti termékek képződnek. Frumkin /9/ szerint lugos közegben ezek nem Fe^{2+} oldott vas ionokat, hanem az

$$FeOH_{adsz.} + OH^- \longrightarrow /FeO,OH/_{adsz.} + H^+ + e^- \qquad /11/$$

reakcióban oxid-hidroxidot eredményeznek.

Bohuseck /10/ és mások az $FeOH_{adsz.}$-ból $Fe/OH/_2$ képződését tételezi fel, amely

$$FeOH^+ + Fe\ /OH/_2 \longrightarrow Fe\text{-}O\text{-}Fe\text{-}OH + H_2O \qquad /12/$$

reakcióban tovább alakul, végül további oxidációs folyamatokban képződik az Fe_3O_4, Fe_2O_3.

II/2 A vas korróziója H_2S tartalmu közegekben

A gyakorlati tapasztalatok egybehangzóan azt bizonyitják, hogy savanyu, illetve közel neutrális közegek kén-hidrogén tartalmának növekedése növeli a vas korróziójának sebességét és a kén-hidrogén tartalmu közegekben korrodeáló fém már viszonylag rövid idő /5-500 óra/ mulva kimutathatóan ridegebbé, ridegtörésre hajlamossá válik. A korrózió sebességének, illetve a fém ridegsdésének a pH-val való változását 2-8 pH intervallumban, Kaesche /11/, valamint Szkorcseletti /12/ adatai alapján az 1. sz. ábra szemlélteti.

A tapasztalatok szerint 10-nél magasabb pH esetén a közeg szulfid-tartalma nem befolyásolja a vas korróziós viselkedését, sőt a képződő szulfidréteg már védőhatást is kifejt.

A 10-nél alacsonyabb pH-ju oldatokban a szulfid tehát a korrozió bruttó folyamatában aktiv szerepet játszik. Különösen nagy az agressziv hatás növekedése akkor, ha $pH \leq 5$. Mivel $pH \leq 5$ esetben az oldott szulfid tulnyomórészt H_2S formában van jelen, a korrózió szempontjából elsősorban a közegben jelenlévő disszociálatlan kén-hidrogén tekinthető agresszivnak.

A H_2S szerepe összetett lehet. Egyrészt azáltal növelheti meg az oldódás sebességét, hogy növeli az anódos folyamat sebességét, másrészt azáltal, hogy a katódos folyamatot katalizálja. Növelheti a katódos folyamat sebességét azáltal is, hogy önmaga is redukálódik. A vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy a felsorolt hatások mindegyike szerepet játszik a kén-hidrogén tartalmu közegekben korrodeálódó vas korróziója során.

Ehhez járul még, hogy a gyengén savanyu /pH 5/ közegekben a vas felületén képződő szulfidok is befolyásolják a korrózió folyamatát.

II/2.1 A kén-hidrogén szerepe a vas korróziója során végbemenő anódos oldódási folyamat mechanizmusában

Az irodalomban közölt vizsgálati eredmények egyértelmüen azt bizonyitják, hogy a kén-hidrogén az anódos folyamat sebességét csak akkor befolyásolja, ha a pH $<$ 3. Ilyen körülmények között az anódos folyamat sebessége növekszik a kén-hidrogén koncentrációval.

Jofa /13/ magyarázata szerint a kén-hidrogén hasonlóképpen katalizálja a vas oldódását, mint az OH^- ionok. A folyamat első lépése $/FeSH^-/_{adsz.}$ képződése:

$$Fe+H_2S+H_2O \rightleftharpoons /FeSH^-/_{adsz.} + H_3O^+ \qquad /13/$$

mely közti termék azután a következő részlépéseken keresztül szolgáltat Fe^{2+} ionokat:

$$/FeSH^-/_{adsz.} \rightleftharpoons FeSH^+ + 2e^- \qquad /14/$$

$$FeSH^+ + H_3O^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2S+H_2O \qquad /15/$$

Ez az elképzelés jól értelmezi, miért növekszik az anódos folyamat sebessége a H_2S koncentrációval.

Ugyanakkor nem magyarázza meg, miért csak 3-nál kisebb pH esetén növeli meg az anódos oldódás sebességét a kén-hidrogén.

Arra vonatkozóan, hogy miért csökken le a kén-hidrogénnek az anódos folyamat sebességére gyakorolt stimuláló hatása a pH növekedésével, a következő magyarázat lehetséges:

Kén-hidrogén tartalmu oldatokban a vas anódos oldódása párhuzamosan $/FeOH/_{adsz.}$, illetve $/FeSH/_{adsz.}$ közti termékeken megy végbe.

A két párhuzamos folyamat aránya függ a H_2S: OH^- koncentráció arányától a közegben. A pH növekedésével az oldódás egyre inkább az $/FeOH/_{adsz.}$ közti termékeken keresztül megy végbe és lényegében 3-nál magasabb pH esetén már az $/FeSH/_{adsz.}$ közti termékeken keresztül végbemenő oldódás szerepe a bruttó anódos oldódásban jelentéktelenné válik még kén-hidrogénnel telitett oldatok esetén is.

II/2.2 A kén-hidrogén szerepe a vas korróziója során lejátszódó katódos folyamatban

A különböző szerzők vizsgálati eredményei egybehangzóan bizonyitják, hogy a kén-hidrogén megnöveli a vas korróziója során lejátszódó katódos folyamat sebességét. A kisérletek tapasztalatai szerint a növekedés mértéke legkisebb 2-3 közötti pH intervallumban.

Az, hogy kén-hidrogén jelenlétében a katódos folyamat sebessége nagyobb, mint H_2S mentes oldatban, lehet egyrészt annak az eredménye, hogy a H_2S a H_3O^+-ból való hidrogénképződést katalizálja. A kénhidrogén jó proton donor-akceptor tulajdonságu és ezen sajátsága folytán katalizálja a hidrogénképződést. A katódos folyamat sebességének megnövekedése eredhet másrészt abból is, hogy a katódos folyamatban a H_2S is redukálódik.

A vizsgálatok eredményei azt bizonyitják, hogy mindkét hatásnak szerepe van abban, hogy a katódos folyamat sebessége megnövekszik.

Jofa /15/ Le Boucher és Lacombe /16/ szerint a katalitikus folyamatban a hidrogén a következő folyamatokon keresztül képződik:

$$Fe + HS^- = Fe\ /HS^-/_{adsz.} \qquad /16/$$

$$Fe/HS^-/_{adsz.} + H_3O^+ = Fe/HSH/_{adsz.} + H_2O \qquad /17/$$

$$Fe\ /HSH/_{adsz.} + e^- \longrightarrow Fe/HS^-/_{adsz.} + H_{adsz.} \qquad /18/$$

A folyamatban tehát a katalizátor az $Fe/HS^-/_{adsz.}$
A képződött atomos hidrogén azután kémiai uton

$$H_{adsz.} + H_{adsz.} = H_2 \qquad /19/$$

vagy elektrokémiai folyamatban

$$H_{adsz.} + H_3O^+ + e^- = H_2 + H_2O \qquad /20/$$

rekombinálódik, illetve az atomos hidrogén a fémbe diffundál és ott rekombinálódik.

Kisérleti uton megállapitották /14/, hogy a H_2S katalitikus hatásának elsősorban pH $\angle$ 3 esetén van döntő szerepe a katódos folyamat sebességének növekedésében. 3-nál magasabb pH esetén ugyanakkor a sebességnövekedést az okozza, hogy a H_2S, ill. HS^- elektrokémiai uton redukálódik.

A

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_{adsz.} + H_2O \qquad /21/$$

folyamat mellett tehát a

$$H_2S + e^- \rightarrow HS^- + H_{adsz.} \qquad /22/$$

illetve a

$$HS^- + e^- \rightarrow S^{2-} + H_{adsz.} \qquad /23/$$

redukciós folyamatok is végbemennek és ezért növekszik meg a katódos folyamat bruttó sebessége. Feltehetően ezeket a folyamatokat szintugy elősegiti a H_2S jó proton donor-akceptor sajátsága. Ugyanakkor a H_2S, ill. HS^- jelenléte a $H_{adsz.}$ rekombinációját továbbra is fékezi, igy a vas a 3 feletti pH tartományban is rideggé, törékennyé válik a kénhidrogén tartalmu közegekben lejátszódó korrózió során.

A 4-8 közötti pH tartományban végbemenő korrózióra elsősorban az jellemző, hogy a korróziós folyamat bruttó sebessége csupán csekély mértékben növekszik a H_2S hatására, ugyanakkor a fém ridegedése miatt ennek tönkremenetele viszonylag rövid idő alatt bekövetkezik. A gyakorlatban a korrodeálódó közeg pH-ja éppen ebben a 4-8 pH intervallumban van, igy - ha a közegben kén-hidrogén van jelen - elsősorban a hidrogén ridegedés veszélyével kell számolnunk. Tekintve, hogy ez a ridegedés a fentiek miatt egyik leglényegesebb probléma a kőolajiparban is, az alábbiak néhány - elsősorban ebben az iparágban - összegyüjtött tapasztalatot, megállapitást foglaltunk össze a szénacélok és az ötvözött acélok viselkedésével kapcsolatosan.

II/2.2.1 Az acélok kén-hidrogén tartalmu oldatokban, illetve kondenzátumokban bekövetkező ridegedésének néhány jellemző sajátsága

A megfigyelések szerint elsősorban a martenzites szerkezetü szénacélok válnak érzékennyé ridegtörésre a H_2S tartalmu közegekben végbemenő korrózió során.
Többször megfigyelték lyukkorrózió kialakulását /19/ és jellemzőnek találták, hogy a lyukak legmélyebb pontjáról transzkrisztallin, vagy interkrisztallin repedések indulnak ki.

Megfigyelték, hogy az olajmezőkben elsősorban a keményebbre edzett, vagy megterhelésnek alávetett szakaszokon lép fel hidrogénridegedésből adódó törés. Ezeken a helyeken ilyen törések már akkor is felléphetnek, ha a közeg 0,1 ppm mennyiségben tartalmaz kénhidrogént. A fém töréséig eltelt idő a közeg H_2S tartalmától függ /20/.

Nem lehet azonban egyértelmü, általános érvényü összefüggést megállapitani az acél keménysége és a törékenységre való hajlam kialakulása között.
A tapasztalatok azt mutatják, hogy a fém szövetszerkezete ötvöző elemei határozzák meg elsődlegesen azt, hogy H_2S tartalmu közegekben milyen mértékben lép fel a fém törését eredményező hidrogén-ridegedés.

A szerkezet befolyása:

Francia kutatók /21/ ismerték fel először, hogy a Lacq-i földgáztároló tartályok ridegedése miatt fellépő károsodása és ezen tartályok szerkezeti anyagának mikroszerkezete között összefüggés van.

A megállapitások szerint /20/ mind a martenzites, mind a ferrites szerkezetü acélok ridegtörése érzékennyé válhatnak. Hőkezelt martenzites szerkezetü acélok kevésbé érzékenyek, mint a perlites, illetve bainites szerkezetüek /22/.
A hőkezeléssel kialakitott finom karbid-szemcsék csökkentik az acél törési érzékenységét. Ezért az APJ N 80 és AISI 4010 szénacélokat az olajmezőkön való felhasználás előtt hőkezelik /23/.

Azt, hogy a martenzites szerkezet és a törékenységre való hajlam kialakulása között egyértelmü összefüggés van, a 2.ábra is bizonyitja /24/.

Látható, hogy addig amig a martenzit 35 % alatt marad, a korrodeált próbatest a folyáshatárig terelhető, 80 %-nál nagyobb martenzit esetén ez a terhelhetőség már a folyáshatár 20 %-ánál is alacsonyabb.

Az ausztenites szövetszerkezetü acélok ridegedésre nem hajlamosak /20/, jóllehet nagyon sok hidrogént képesek felvenni.

A nagyobb Ni tartalmu acélok H_2S tartalmu nedves gázokban jó korrózióállóságot mutatnak és a ridegtörés elsősorban azért ritkább ezen acéloknál, mert a kisebb korróziósebesség miatt kevesebb a felületen képződő atomos hidrogén is /20/.

Az ötvözőelemek szerepével kapcsolatosan az irodalomban található megállapitások eltérőek.
Traser és Treseder /29/ ugy vélik,hogy az Mn, Mo és Ni kedvezőtlen hatásu törékenységre való hajlam szempontjából, ugyanakkor a széntartalom kedvező. Herzog /30/ ezzel szemben azt állapitotta meg, hogy a Mo tartalom kedvező, a C tartalom kedvezőtlen hatásu.

Watanebe és Mukais /31/ azt találta, hogy a csekély Cr, illetve Ni tartalmu acélok a legkevésbé érzékenyek a hidrogénridegedésre. Általános érvényü megállapitásnak látszik, hogy az acél kéntartalma igen kedvezőtlen hatásu /32/. A szén hatására vonatkozóan Snape /33/ megállapitotta, hogy a széntartalom 0,45 %-ról 0,13 %-ra való csökkenése esetén a szénacél terhelhetősége 30 %-kal nő.

Sok tanulmány foglalkozik annak vizsgálatával, hogy a H_2S - esetenként a H_2S + CO_2 - tartalmu oldatokban, illetve nedves gázokban korrodeálódó szénacélba milyen mennyiségü hidrogén diffundál be és hogyan változik a bediffundáló hidrogén mennyisége az időben. Megállapitották, hogy a bediffundáló hidrogén mennyisége az idő négyzetgyökével arányos és az acél már 3-5 óra alatt telitődik hidrogénnel. Megállapitották továbbá, hogy nemcsak a fémrács belsejében kötődik a hidrogén, hanem a belső felületeken, hibahelyeken, idegen atomokon, stb.

A fém hidrogén felvétele és leadása reverzibilis. A hidrogén felvétele először gyorsan, majd a telitődés felé haladva lassabban történik. A felvétel leglassubb részfolyamata azonban nem a diffuzió /28/. A hidrogén felvétel függ a közeg pH-jától.

A hidrogén behatolási sebessége kisebb, ha a fém mechanikus terhelésnek van alávetve. Plasztikus megterhelés esetén ugyanakkor a behatolás nagyon gyors.

Az, hogy mennyi hidrogént vesz fel a fém, függ az acél összetételétől. Ni és szén csökkenti a telitési koncentrációt. Ez a csökkenés nagyobb mértékü mint azt a korróziósebesség egyidejü lecsökkenése alapján várni lehetne /20/.

A közegben jelenlévő CO_2 /erősen/ megnöveli a fémbe diffundáló hidrogén mennyiségét. Ez a hatás arra vezethető vissza, hogy a CO_2 a korrózió során lejátszódó katódos folyamatban hasonló szerepet játszik, mint a H_2S.

II/2.3 A vas-szulfidok szerepe a vas szulfidtartalmu közegekben lejátszódó korróziójában

Az előzőekben felmerült, hogy a korrózió során képződő vasszulfidnak is szerepe van a vas korróziójában. Ez felveti annak igényét, hogy vázlatosan áttekintsük a vas-szulfidnak a korrózióra gyakorolt hatását tárgyaló irodalmat.

Az Fe-S-H_2O terner rendszer potenciál - pH egyensulyi diagramjából megállapitható, hogy a vas-szulfidok milyen potenciál-pH tartományon belül stabilak. A 3. és 4. ábrából kitünik, hogy pH = 2 alatt nem várható FeS kicsapódás. /25 ^oC-ra vonatkozóan/.

A vas-szulfid feltételezhetően csak akkor befolyásolja a korróziót, ha közvetlenül a fém felületén képződik. Az, hogy a vas-szulfid közvetlenül a fém felületén, vagy attól távolabb képződik, az a Fe^{2+} és az S^{2-} ionok aktivitásának arányától függ, amit az FeS oldékonysági szorzata, illetve az oldat pH-ja határoz meg. A két ion aktivitása H_2S-re és FeS-re telitett rendszerekben 6,72 pH-nál egyenlő /35/. Ennél kisebb H_3O^+ koncentrációju oldatokban a vasszulfid elsősorban az oldatban, lugosabb oldatokban viszont közvetlenül a fém felületén képződik, ami már a korrózió sebességét bizonyos mértékben fékezheti. A gyakorlatban számos esetben a kénhidrogén tartalmu vizes oldatok agressziv hatását lug adagolásával csökkentik /36, 37, 38/.

Neutrális és lugos pH tartományban tehát a vas-szulfid réteg a korróziót fékezheti. A gyakorlat azonban azt bizonyitja, hogy a szulfid-réteggel bevont vasfelület 7-10 pH tartományban intenziven korrodeálódhat. Gonyik /39/ az ásványolaj kitermelése során tapasztalt korróziós jelenségek tárgyalásánál az irodalomból számos példát idéz, amelyek azt bizonyitják, hogy a korrózió akkor gyorsul, amikor a fém felületén szulfid réteg keletkezik.

A vas-szulfid ilyen hatását helyi elemek képződésével magyarázzák, amelyekben a szulfid a katód szerepét tölti be, mint azt Cobb /40/ kimutatta. Az FeS-Fe galván elem számitott, ill. mért elektromotoros ereje 0,760 V /41, 42/.

A vas-szulfid feltehetően csak akkor védő tulajdonságu, ha a réteg teljesen összefüggő /pH $\geq$ 10/.
Az összefüggő réteg tulajdonságaira vonatkozóan megállapitották /38/, hogy annak védőképessége függ a korrodeálódó oldat szulfid-ion koncentrációjától. Ezt a hatást a rétegek összetételének a H_2S koncentráció függvényében való változásával magyarázzák.

Több szerző /38, 43, 44/ vizsgálatai alapján valószinüsithető, hogy amig a H_2S parciális nyomása a korrodeálódó oldat felett el nem éri az 5 Nm^{-2} parciális nyomást, a képződő réteg fő tömegében FeS_2 /markazit, vagy pirit/, vagy troilit /FeS/. Ezek szulfidhártya kristályrácsai viszonylag kis mennyiségü rácshibát tartalmaznak, igy a vas kationok diffuziója a hártyán kereszül lassu.

A H_2S parciális nyomásának növekedése során a szulfidhártya kanzitban dusul /Fe_9S_8/. A kanzit szabálytalan kristályrácsu, igy nem gátolja hatékonyan a vas-kationok diffuzióját.
Nagy H_2S parciális nyomásoknál a képződő porózus szulfid-réteg fémoldali zónája Meyer és munkatársai /45/ szerint fő tömegében kanzit, a középső zóna pirrchotit /$Fe_{11}S_{12}$ illetve Fe_7S_8/, az oldat felöli zóna pedig pirit.

A pH függvényében végzett vizsgálatok /45/ azt mutatják, hogy azonos H_2S koncentrációknál a rétegnek 6,5 és 8,8 pH között legkisebb a korróziósebességet csökkentő hatása. Ebből kiindulóan azt a következtetést vonják le, hogy kanzit kialakitásában elsősorban a HS^- ionok vesznek részt.

II/3. A vas korróziója CO_2 tartalmu közegekben

Ismeretes, hogy a CO_2 vizben oldva gyenge savként viselkedik. A szénsavval telitett oldat kb. 4,2 pH-ju. A CO_2 tartalmu oldatokban lejátszódó korróziót első megközelitésben ugy tekinthetnénk, hogy a lejátszódó folyamatok és azok sebessége azonos, mint hasonló pH-ju, teljesen disszociáló ásványi savak hig oldataiban. Ezen felfogás szerint a CO_2-nak csupán annyi lenne a hatása, hogy a korrodeálódó közeg alacsony pH-ját biztositja.

A gyakorlat azonban azt mutatja, hogy az olyan kevéssé disszociálódó gyenge savak, mint pl. a H_2S, CH_3COOH és a H_2CO_3 oldataiban a korrózió sebessége lényegesen magasabb, mint azonos pH-ju ásványi sav oldatokban.

A korrózió jellegére vonatkozóan általában megállapitják, hogy a CO_2 tartalmu közegekben gyakran lép fel lyukkorózió. Ez a megfigyelés érvényes nem csak az ötvözetlen szénacélokra, hanem a gyengén ötvözött acélok esetére is.

A lyukkorrózió oka elsősorban az, hogy a CO_2 tartalmu oldatokban a fém felületén karbonát képződik, amely nem alkot összefüggő védőréteget. A karbonáttal nem fedett részeken akadálytalanul megy végbe az oldódás, ami végeredményben a lyukszerü bemaródást eredményezi.

II/3.1 A CO_2 szerepe a vas anódos oldódási folyamatában

A vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy a CO_2 nem változtatja meg az anódos folyamat sebességét. Az anódos folyamat tehát CO_2 tartalmu oldatokban is ugyanazon részfolyamatokon keresztül megy végbe, mint a CO_2 mentes közegekben.

II/3.2 A CO_2 szerepe a vas korróziója során lejátszódó katódos folyamatban

A bruttó korróziós folyamat sebességének a CO_2 koncentrációval való növekedése, illetve az a tény, hogy a korrózió

anódos folyamatában sem a CO_2, illetve átalakulási termékei nem vesznek részt, már egyértelmüen azt bizonyitják, hogy a CO_2 a katódos folyamat sebességét növeli meg és ezáltal nő meg a korrózió sebessége.

Valóban a részletes elektrokémiai vizsgálatok bizonyitják, hogy a CO_2 aktivan részt vesz a katódos folyamatban. Schmitt és Rothmann /47/ kisérleti eredményei azt mutatták, hogy a közegben oldott CO_2 jelenlétében megnövekszik a katódos folyamat sebessége és egyidejüleg a fémbe diffundáló hidrogén mennyisége is. Bizonyitott tény, hogy ez a sebességnövekedés egyrészt abból ered, hogy az oldott CO_2 a vizes közegben H_2CO_3-á alakul, amelynek disszociációja folytán a keletkező H^+ ionok szintugy H_2-vé redukálódnak. A folyamat részlépései:

$$H_2CO_3 \xrightarrow{\text{lassu}} /H_2CO_3/_{adsz.} \qquad /24/$$

$$/H_2CO_3/_{adsz.} \longrightarrow H^+_{adsz.} + /HCO_3^-/_{adsz.} \qquad /25/$$

$$2H^+_{adsz.} + 2e^- \longrightarrow H_2 \qquad /26/$$

CO_2 jelenlétében tehát a katódosan redukálható H^+ felületi koncentrációja növekszik meg. Ez a hatás lényegét tekintve ugyanaz, mint ha az oldatot savanyitanánk és ezáltal idéznénk elő a katódos folyamat sebességének növekedését.

Az oldott CO_2 azonban más uton is részt vesz a katódos folyamatban. A nem disszociált H_2CO_3 is redukálódik elektrokémiai uton. A folyamat a következő részlépéseken keresztül megy végbe:

$$/CO_2/_{old.} \longrightarrow /CO_2/_{adsz.} \qquad /27/$$

$$/CO_2/_{adsz.} + H_2O \xrightarrow{\text{lassu}} /H_2CO_3/_{adsz.} \qquad /28/$$

$$/H_2CO_3/_{adsz.} + e^- \text{-------}> H_{adsz.} +$$

$$+ /HCO_3^-/_{adsz.} \qquad /29/$$

A hidrogén behatolás mértékének növekedésében lényegében két hatás játszik szerepet.

Egyrészt növekszik a hidrogén behatolás, mivel a H_3O^+------> $H_{adsz.}$ folyamaton kivül két másik uton is /ld. az előző reakciókat/ keletkezik $H_{adsz.}$. A rekombinációs reakcióban ez nem tud elegendően gyorsan H_2 -vé alakulni, igy egy része a fémbe diffundál.

Növekszik a hidrogén behatása azért is, mivel a CO_2 - valószinüleg hasonlóan mint a CO - gátolja a rekombinációt. Köztudott, hogy a CO_2 a lyukkorrózió kialakulását elősegiti, ugyanakkor növeli a hidrogénridegedés veszélyét.

II/4 A H_2S és a CO_2 szerepe a szénacéloknak a kőolaj és földgáz kitermelése és szállitása során bekövetkező korróziójában /Az irodalom feldolgozása, összehasonlitása üzemi tapasztalatokkal/

Általánosan ismert és elfogadott tény, hogy a kőolaj- és földgázipari berendezéseken /olajkutak berendezései, gázvezetékek, tartályok, stb./ lejátszódó korróziós folyamatokban meghatározó szerepet játszik a kisebb-nagyobb mennyiségben mindig jelenlévő viz és a kén-hidrogén. További fontos korróziós ágensek lehetnek a széndioxid, az ásványi sók, szerves savak és a rendszerbe esetlegesen bekerülő oxigén. A szénacéloknak ezen korroziv ágenseket viszonylag kis mennyiségben tartalmazó szénhidrogénes közegben végbemenő korrózióját számos közlemény, illetve esettanulmány tárgyalja, mig a tulnyomórészt széndioxidot és kisebb mennyiségben szénhidrogéneket, vizet, kén-hidrogént, stb. tartalmazó rendszerekben jelentkező korróziós folyamatokkal foglalkozó munkák csak elvétve találhatók az irodalomban.

Ugy véljük, hogy a korrózió folyamatát a kőolaj- és földgázkitermelés és szállitás bonyolult korróziós viszonyai mellett differenciáltan kell vizsgálni. Szem előtt kell tartani mindazokat az általános törvényszerüségeket, amelyek az emlitett körülmények között lejátszódó korróziós folyamatokban közösek. Ezért célszerünek látszik a müvelés különböző területein szerzett üzemi tapasztalatokat és vizsgálati eredményeket a közös vonások kiemelésével összefoglalóan áttekinteni.

A gázvezetékek falát a bennük szállitott gáz agressziv komponensei támadják meg. Ugyanakkor a gázok kisebb - nagyobb mennyiségben vizgőzt is tartalmaznak, mely megnöveli az agressziv komponensek hatását, s végeredményben a korrózió a gázból kiváló kondenzátumban megy végbe. Igy a gáz nedvességtartalmának, hőmérsékletének, nyomásának és áramlási sebességének is jelentős szerepe van a csövek belsejében fellépő korróziós folyamatokban.

Különböző üzemeltetési körülmények között a berendezésekbe, pl. leállláskor a szállitott gázba, levegő kerülhet. Az oxigénnel történő szennyeződés nagymértékben fokozza a kén-hidrogén korrozivitását /49, 50, 51/. Az oxigén szerepét illetően eltérőek a vélemények. Tapasztalatok szerint a gázból kiváló kondenzátum pH-ja alacsonyabb, mint az a jelenlévő kénhidrogén és széndioxid parciális nyomása alapján várható, továbbá a vizes közeg és a csővezetékeken levő korrózióstermékek jelentős mennyiségü vasszulfátot tartalmaznak. Valószinüsitik, hogy ezen megfigyelések a vizgőzt, kén-hidrogént és oxigént tartalmazó gázközegben végbemenő korróziós és oxidációs folyamatokkal függnek össze. Egyes szerzők /52, 53, 54/ véleménye szerint az oxigén stimuláló hatása kénsav képződésére vezethető vissza:

$$H_2S + O_2 \dashrightarrow H_2O + S \qquad /30/$$

$$S+3O+H_2O \dashrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad /31/$$

A folyamat eredményeként elemi kén is keletkezhet, mely egyrészt maga is katódosan redukálódhat, stimulálva a katódos folyamatot, másrészt a korrózióstermékkel együtt dugulásokat eredményezhet.

Fentiek szerint - mivel a kén-hidrogén oldékonysága az elektrolitban 95-szöröse az oxigén oldékonyságának - az oxigén vizes közegekben azonnal reagál a kén-hidrogénnel, igy közvetlenül nem vesz részt a korróziós folyamatban.

Szénhdirogén fázis jelenlétében az oldékonysági viszonyok megváltoznak, s még kén-hidrogén jelenlétében is elérheti az oxigén a nedves felületet.

Gázvezetékekben valószinübbnek tartják, hogy az oxigén a korrózió során képződő vasszulfidot vasszulfáttá oxidálja viz jelenlétében /55/:

$$FeS_2 + 3{,}5\ O_2 + H_2O \dashrightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad /32/$$

A vasszulfát a kondenzátum hatására oldódik, ezáltal a Fe^{2+} - és SO_4^{2-} - ionok a vizes fázisban koncentrálódnak, s növelik annak vezetőképességét, ami a pH - csökkenéssel együtt a korróziósebesség növekedéséhez vezet.

Az acélok gázközegben való korrózióját a szén-dioxid is befolyásolja. Kén-hidrogén tartalmu gázokban a szén-dioxidnak a fém korróziójára gyakorolt hatása nincs kellőképpen tanulmányozva. Ugy vélik /49, 50/, hogy - a gáz agressziv komponensének azonos %-os - mennyiségben való jelenléte mellett - a szén-dioxid hatása összemérhetetlenül kicsiny a kén-hidrogén hatásához képest. Egyes szerzők szerint a szén-dioxid azáltal gyorsitja a korróziós folyamatot kén-hidrogén és oxigén jelenlétében, hogy kissé csökkenti a gázból kiváló vizes fázis pH-ját /57/.

A gázvezeték belső felületének korrózióját a gáz áramlási sebessége is befolyásolja. Viszonylag kis sebességnél a korrózióstermékek a hegesztési varratok helyein, valamint a vezeték végén felhalmozódhatnak. A gázáram sebességének növekedése elősegiti a kondenzálódó folyadéknak a cső teljes felületén történő egyenletes megoszlását, ami egy vékony nedvesség film képződéséhez vezet. A vékony elektrolit-filmekben a korrózió sebessége jelentősen meghaladja az azonos összetételü, nagyobb térfogatu elektrolitoldatokban észlelt korróziósebességet /57/. Igen nagy gázáramlási sebességek esetén a folyadékfilm a korrőziótermékkel együtt leválhat a fém felületéről.

A nedvesség és a hőmérséklet sajátos hatást gyakorol a gázvezetékben H_2S jelenlétében lejátszódó korrózió folyamatára. A H_2S és a CO_2 agressziv hatása csak akkor nyilvánul meg, ha viz van a gázban és vizfilm képződik a fém felületén. Az elektrokémiai kinetika törvényei alapján a hőmérséklet növekedésével növekszik a korrózió sebessége. Ha viszont figyelembe vesszük, a gázban a viz jelenlétét, ugy a gázközeg korrozivitása végső soron a hőmérséklet csökkenésével növekedhet /58/, mivel ezáltal létrejönnek a gáz vizzel való telitődésének és a fém felületén történő kondenzálódásának feltételei.

Bizonyos feltételek mellett a kondenzáció hőmérséklet-csökkenés nélkül is bekövetkezhet /57/. A felületen képződő vasszulfid korrózióstermékek ugyanis laza szerkezettel, "hajszálcső-rendszerrel rendelkeznek, vizzel jól nedvesednek. Ennek következtében a vizgőz, amelynek parciális nyomása a gázban nem éri el a sik felületnek megfelelő telitési nyomást, a hajszálcsövekben lévő folyadékkal szemben tultelitettnek bizonyul, ezáltal a pórusokban kondenzál.

A gáz nyomását növelve a korrózió sebessége H_2S, CO_2, O_2 és H_2O jelenlétében rendszerint megnövekszik /49, 50, 52/. Ez azzal magyarázható, hogy a nyomás növekedésével megnő az egységnyi térfogatban lévő agressziv komponensek mennyisége.

A nyomás növekedése ezen kivül kedvez a nedvességtartalom kondenzálódásának s végeredményben megnövekszik az agressziv komponensek koncentrációja a vizes fázisban.

A kőolaj- és földgázipari korróziós problémákkal foglalkozó kutatók véleménye megegyezik abban, hogy a korroziv közeg szerepét a H_2S-t, CO_2-t és sókat tartalmazó viz játsza, s hogy a szénhidrogén komponensek gyakorlatilag nincsenek hatással a fémek korróziójára /59, 60/. Általában az is elfogadott - mint már emlitettük -, hogy egy vékony folyadékfilmmel boritott fém korróziójának sebessége nagyobb, mint egy elektrolitoldatba merülő fémé /57/. Az üzemi tapasztalatok ugyanakkor azt mutatták, hogy a legsulyosabb korróziós károk nem a kondenzálódás helyein képződő folyadékfilm alatt fordulnak elő, hanem azon mélyebben fekvő helyeken, ahol a kondenzátum felgyülemlik /49, 52, 61, 63, 64, 65, 66/. Az lenne várható, hogy a korrózió a felgyülemlő kondenzátum vizes fázisában lép fel, mivel ehhez itt minden feltétel adott. A gyakorlat azonban nem ezt igazolja. Az acél korróziós károsodása kisebb volt, ahol csak vizes kondenzátummal érintkezett, mint ahol vizet és szén-hidrogént tartalmazó két fázisu kondenzátumot találtak. Két fázis esetén olyan sajátos feltétel alakult ki, mely a korróziós folyamat gyorsulását eredményezi, és első közelitésben ugy tünik, hogy a korrózió - a várakozással ellentétben - a szén-hidrogénes fázisra lokalizálódik. Mivel a kőolaj- és földgázipar területén az esetek tulnyomó többségében ezen sajátos és rendkivül agressziv kétfázisu közeggel való érintkezésben jelentkezik az acélok korróziója, célszerü a továbbiakban ezen problémával foglalkozni.

A különböző polaritásu, egymással nem elegyedő szén-hidrogénelektrolitoldat rendszerben végbemenő korrózió kérdéseivel részletesen Gonyik /39/ foglalkozott. Gonyik vizsgálatainak eredménye az alábbiakban foglalhatók össze.

A szénacél próbatesteknek kén-hidrogént tartalmazó kétfázisu közegbe való bemeritéskor a korrózió a fémnek vizes fázissal érintkező részén indul, intenziv hidrogénfejlődés mellett. A fémnek a szénhdirogén-fázissal érintkező része gyorsan sötétedik. A folyamat megindulásakor az acéllal érintkező fázishatár a vizes fázis felé homoru, vagyis a szénhidrogén jobban nedvesiti a fémet. Rövid idő mulva /15-20 perc/ nedvesitési inverzió következik be: a két fázis határfelülete egy sik állapoton keresztül a szénhidrogénes fázis felé válik homoruvá, ami a felület elektrolitoldattal való szelektiv nedvesitéséről tanuskodik. A kapilláris erők hatására az elektrolit fokozatosan kiszoritja a szénhidrogénes folyadékot, miáltal a fémfelületen egy vékony elektrolitfilm képződik a szénhidrogénes fázis alatt. Ezzel egyidejüleg a hidrogénkiválás intenzitása csökken, a folyamat lelassul. Ennek oka egyrészt az, hogy a fémmel érintkező elektrolitoldat - rétegben megnövekszik a pH /aminek eredményeként az oldatban is megindul a vasszulfid kiválása/, másrészt, hogy a felületen képződő vékony szulfid-réteg kissebb-nagyobb védősajátsággal rendelkezik. A nedvesitési inverzió végbementével a korróziós folyamat egyre inkább a "szénhidrogénes fázis"-ba tevődik át, s kb. egy nap mulva a határfelületen a hidratált korróziótermékek laza rétege halmozódik fel, amely fokozatosan beboritja a fém szénhidrogénes fázisba merülő teljes felületét. A vastag porózus szerkezetü és teljes térfogatában vizes folyadékkal átitatott, tulnyomórészt vasszulfidból álló csapadék képződésével egyidejüleg ismét megnövekszik az acél korróziójának sebessége. Ugyanebben a periódusban a vasszulfid felületén megujul az intenziv H_2- fejlődési folyamat. A próbatesteknek a korróziótermékektől való megtisztitása után erősen korrodeált felület tünik elő nagyszámu, a hidrogén behatolás eredményeként keletkezett, majd elroncsolódott felhólyagosodási hellyel.

A felületnek a szénhidrogén fázisba merülő, vagyis a korrózióternék által boritott része mutatott legnagyobb mértékü korróziós károsodást: a fém bruttó tömegveszteségének mintegy 90-95 %-a ezen felületrészre esik. Különböző gyakorlati feltételek mellett /pl. gázbenzinnel történt érintkezés acélon, olajkutak berendezésein, stb./ ugyancsak azt tapasztalták, hogy egy sajátos indukciós periódus után a laza, vasszulfidból álló korrózióternék megjelenésekor válik intenzivvé a korróziós folyamat.

A szénacél kén-hidrogén tartalmu, kétfázisu közegben észlelt korróziós viselkedését a következőkben részletezett tényezők figyelembevételével értelmezhetjük.

Ismeretes, hogy a kén-hidrogén koncentrációja jelentős hatással van az acélok korróziójának sebességére. Ez azonban csak egy meghatározott értékig növekedik a kén-hidrogén koncentrációjának növekedésével. A kérdést kétfázisu rendszerben viszonylag kevesen tanulmányozták /68/. Azomban megállapitották, hogy ilyen körülmények között a H_2S koncentrációjaként nem csak a vizes fázisban fennálló H_2S tartalmat kell figyelembe venni mivel a folyamat a szénhidrogén fázis alatti vékony elektrolit-rétegben a legintenzivebb. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a szénhdirogénes fázis kén-hidrogén tartalma két-háromszor nagyobb lehet a vizes fázis H_2S tartalmánál. Ez fontos szerepet játszik a korróziós folyamat gyorsitásában, ugyanis a kén-hidrogénnek a szénhidrogénes fázistól vékony elektrolitréteggel elválasztott fémfelületre jutása - a szénhidrogénben lévő nagyobb kén-hidrogén koncentráció és a vékony rétegen keresztüli nagy diffuziósebesség folytán - kedvezettebb.
Az elektrolit vékony rétegbe kén-hidrogénnel telitődik és pH-ja nagymértékben lecsökken /57/.

A korróziósebesség növelésében azonban nem csak közvetlenül a kén-hidrogénnek van szerepe, hanem a képződő vasszulfidnak is /68, 70, 71, 72, 73, 74/. Ez nem csupán 298 K-en érvényes, hanem magasabb hőmérsékleten is. A vas-szulfid stabilitási tartományait 298 K, 373 K, 473 K-en az 5,6 és 7.sz. ábra mutatja.

A magasabb hőmérsékletre vonatkozó adatok a vizsgált esetben rendkivül érdekesek, mivel az általam tanulmányozott rendszer egyes részein 300-500 K körüli hőmérsékletek is kialakulnak. A szulfidok stabilitási tartományait 298, 373, 473, K hőmérsékleten az 5, 6 és 7. számu ábrák potenciál pH egyensulyi diagramjai szemléltetik. Ezekből szemléletesen látható, hogy a szulfidok stabilitási tartományai a hőmérséklet növekedésével csak kismértékben változnak.

Az acél hidrofil jellegének növekedésével - melyet az egyidejü vasszulfid kiválás folytán bekövetkező Fe^{2+} - ion koncentráció csökkenés is elősegit - a szén-hidrogén fázissal érintkező fém felületén fokozatosan kialakul egy vizfilm és egy tulnyomórészt vasszulfidból álló korróziótermék réteg. A vasszulfid szerkezetétől, összetételétől függően - amit viszont nagymértékben befolyásol annak képződési feltétele - bizonyos mértékü védőhatással, vagy a korróziót stimuláló hatással rendelkezhet /46, 72, 73, 75, 76/. Ásványi sók /pl. NaCl, $FeSO_4$/ jelenlétében a kén-hidrogén fokozott agresszivitást mutat, amit a korróziótermék megváltozásával magyaráznak /68, 76/. A vékony elektrolitfilm alatt képződő réteg a korrózió előrehaladása során fokozatosan megvastagodik, repedezik s végül egy laza szerkezetü korróziótermék halmozódik fel. A termék felülete hidrofil tulajdonságokkal rendelkezik, ezáltal jól nedvesedik. A réteg pórusain keresztül a kapilláris erők hatására benyomul az elektrolit a vizes fázisból /54, 77/. Ez a korróziósebesség növekedéséhez vezet. Amellett, hogy a vasszulfid rendelkezik-e védő jelleggel, vagy sem, arra is tekintettel kell lenni, hogy a vasszulfid a vassal makro-galváncellát képezhet, igy aktivabb szerepet is játszhat a korróziós folyamatban. Ismeretes, hogy a vasszulfid a szénacéllal alkotott galváncellában a katód szerepét tölti be; a vasszulfid a hidrogénfejlődés hatékony depolarizátora. A katódos folyamat tulfeszültségének csökkentése viszont az acél anódos oldódási sebességének, s végeredményben a bruttó korróziós folyamat sebességének megnövekedéséhez vezet.

Egy gyakorlati esettanulmány tanulságai

A gyakorlati viszonyok között kialakuló körülmények és viselkedés bonyolultságának bemutatására érdemes részletesebben bemutatni egy esettanulmányt.

A SACROC egység széndioxid forrásként a 18-53 %-ban CO_2 szennyeződést tartalmazó földgázt használ, melyet a különböző földgázkezelő telepek lefuvató fáklyáiból vezetnek ki. A gázt a mintegy 360 km-re, szuperkritikus állapotban történő szállitás előtt viztelenitik, ugy, hogy 50 ppm-nél kissebb legyen a vizgőz tartalma. A széndioxid ellátó vezetéket a feltöltés megkezdése előtt vizzel történő próbanyomás után mechanikus falkaparókkal tisztitották, metilalkohollal száritották, majd száraz levegővel fuvatták át.

A feltöltés megkezdését követően kb. 5 hónap mulva a SACROC nyomásfokozó kompresszorállomásnál vezeték felhasadást észleltek. A hasadékból nagymennyiségü finom eloszlásu szürkésfekete anyag jött ki, ami korrózióterméknek látszott. Az ezt követő időszakban több besajtoló kut mérőhidjainál elzáródást tapasztaltak és a furólyukak feltöltődését észlelték. A felhasadt csőből és kutakból származó, elzáródást okozó anyagok vasszulfidnak, kalcium- és magnézium, valamint vaskarbonátoknak bizonyultak. Az elzáródást okozó anyagok viszonylag gyorsan eltüntek, s az ellenőrzések során megállapitották, hogy a CO_2 viztelenitő rendszer teljesitménye jó, a kén-hidrogén mennyisége 5-8 grain /325-520 mg/ és oxigén nincs az ellátó gázáramokban. E tények alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a nagy mennyiségü korrózióternék képződése a csővezeték belső felületének nagy részét boritó, a légköri viszonyok mellett keletkezett vasoxidnak, továbbá a metanollal végzett elégtelen száritásnak és a metanol kiszoritásra használt /tisztitó/ levegő jelenlétének tulajdonitható. Ezek azt eredményezték, hogy a rendszer "vas-szivacs"-ként viselkedett a csővezeték feltöltéséhez szükséges hosszu időszak folyamán.

A kezdeti problémákat követően a korrózió minimális volt az ellátó és besajtoló rendszer azon részein, amelyek száraz széndioxiddal érintkeztek. Ezzel szemben néhány sulyos korróziós eset fordult elő azoknál a besajtoló kutaknál, ahol a széndioxidot és vizet felváltva nyomták be egy közös mérőhidon, kutfejen és termelőcsőoszlopon keresztül. E problémák a besajtolt viz korroziv jellegének és ama hosszu időszaknak a következményei, amely a széndioxidnak vizben való oldódásához, illetve a rendszer kiszáritásához szükséges az egyes viz, illetve CO_2 benyomási ciklusok után. A kiszáritási időszak alatt széndioxidos korrózió lép fel.

Ez az esettanulmány bizonyitja a viz szerepének fontosságát, ugyanakkor bizonyitja az üzemi kisérletek szinvonalát is.

Az irodalom feldolgozása során gyüjtött tapasztalatokat, következtetéseket a további munka szempontjából két pontban lehet összefoglalni:

a./ Viszonylag alapos ismeretekkel rendelkezünk a vas oldódása során lejátszódó folyamatokkal kapcsolatosan azon esetekben, amikor a közeg csupán egy korroziv komponenst tartalmaz. Igy ismeretesek a vas vizes közegekben végbemenő korróziója során lejátszódó folyamatok, ismeretes külön a H_2S és a CO_2 szerepe ebben a folyamatban.

b./ Nem kielégitően ismertek ugyanakkor az összetettebb közegekben, illetve extrémebb körülmények között/nagyobb nyomás, hőmérséklet, szemes fázis jelenléte, stb./ lejátszódó folyamatok.

Különösen ellentmondásos az irodalom az ilyen bonyolult körülmények között lejátszódó korróziót befolyásoló tényezőkkel, ezek arányával kapcsolatosan.

Ezért az általam vizsgált körülmények között a következtetéseknél ugyan felhasználhattam az alapvető irodalmat, de az irodalom ezen tájékoztató jellegü felvilágositással szolgálhatott a tényezők szerepének megitélésénél, melyeket saját kisérleti eredményeimből következtettem.

Ez a következtetés egyben üzemi tapasztalatok rendszerezésének szükségességét támasztja alá, másrészt azt, hogy az üzemi vizsgálatok szolgáltathatnak alapvetően olyan adatokat, amelyek eredményeiből a gyakorlat számára fontos adatok nyerhetők:

A laboratóriumi kisérleteknél ugyanis rendkivül nehéz olyan körülmények hosszabb időn át való biztositása, amelyek azonos üzemben fennálló korroziv körülmények minden lényeges tényezőjét hüen modellezik.

A saját kisérletek eredményeinek bemutatása előtt az üzemi körülményeket ismertetem, és az üzemi gyakorlati tapasztalatok rendszerezését végzem el.

A tapasztalatok rendszerezése, az irodalom adataival való összehasonlitás több éves munka tárgya volt. Ennek során a már összegyüjtött tapasztalatok, ezek elemző feldolgozása vezetett ahhoz, hogy néhány probléma vizsgálatára külső kutatóhelyeket kértünk fel.
Az ezen megbizások alapján végzett munkák eredményeit is értekezésemnek ebben a részében dolgoztam fel.

III AZ ÜZEMI KÖRÜLMÉNYEK ISMERTETÉSE, AZ ÜZEMI KORRÓZIÓS TAPASZTALATOK FELDOLGOZÁSA

III/1 A CO_2 és H_2S tartalmú földgázok alkalmazása a kőolajbányászatban

III/1.1 Az alkalmazás előkisérletei. A technológia

Az elvégzett nagyszámú laboratóriumi széndioxidos olajkiszoritási kisérlet eredményei, valamint a lovászi mezőben lefolytatott kisüzemi kisérlet tapasztalatai lehetővé tették a minden valószinüség szerint eredményesen alkalmazható technológia kijelölését.

A várható eredményesség megállapitása céljából a budafai mezőben kisüzemi kisérlet kezdődött. A kisérlet elvégzéséhez kedvező feltételt jelentett a B-III. sz. kút által feltárt jelentős széndioxid tartalmú földgázkészlet. A besajtolást a Budafa mező F.Lispe 2-es sz. középső lencséjében hajtották végre.

A kisérlet 1969. augusztusában kezdődött a B-III. kútból származó gáznak 12-13 MPa-on /kb. 120-130 atm.-án/ történő besajtolásával. A kezdeti szabad szénhidrogén-gázoknak széndioxidos gázzal való részbeni kiszoritását és a rétegnyomás helyreállitását követően vizbesajtolás kezdődött. A későbbiekben több periódusban ciklikus viz, illetve széndioxidos földgáz besajtolást alkalmaztunk. Miután a kisérlet kedvező eredményeket szolgáltatott, 1974-től megkezdődött a széndioxidos olajkiszoritási eljárás széleskörü alkalmazása.

A CO_2-os müvelés vázlata a 8. ábrán látható.

A müvelés kezdeti szakaszában még nem jelentkeztek élesen a korróziós problémák, igy nem is foglalkoztunk a besajtolt gázból a H_2S eltávolitásával.

A korróziós problémák megjelenését követően 1976-tól kezdődtek kisérletek a gáz korroziv komponenseinek besajtolás előtti eltávolitására, igy a viz- és H_2S tartalom eltávolitására, ill. csökkentésére.

A Nagynyomású Kisérleti Intézet végzett a B-III. sz. kútnál félüzemi gázszáritási kisérletet, amely kisérlet azonban csak 2 MPa /20 atm./ nyomáson üzemelő, adszorpciós gázszáritó technológia tervezéséhez nyujtott alapot/a termelő kút nyomása mintegy 20 MPa /200 atm/.

A B-III. sz. kút gázának kén-hidrogén mentesitésére tett adszorpciós /molekulaszürős/ kisérletek nem jártak sikerrel, mivel a CO_2 és H_2S molekulák egyértelmü elválasztását nem tudták biztositani.

A nagylengyeli mezőben történő CO_2 gáz-szállitás előkészitésére expanziós blokkot hoztunk létre, azonban a szállitóvezeték kétszeri szakadása miatt üzemi tapasztalatot nem szerezhettünk.
A kisérlet lefolytatása 1980-ban várható.
Megjegyezzük azonban, hogy ezek az eltávolitási kisérletek /1977-ben történtek/ rendkivül költséges voltukon túlmenően a szekunder oldal korrózióját nem csökkentették volna, hisz a tárolók már 1968. óta szennyezettek kén-hidrogénnel.Kérdéses volt továbbá a H_2S eltávolitás után a földgázban maradó magas CO_2 tartalom okozta korrózió milyen mértékü lesz?

III/1.2 A termelt közeg néhány jellemzője

A korrozivitás egyes kérdéseinek megitélésénél hasznos ismerni a termelt gáz néhány jellemzőjét. A reakcióképesség szempontjából a termodinamikai jellemzők lehetnek a legfontosabbak. Ebből a szempontból indultam ki a gázelegy jellemzőinek tárgyalásánál.

III/1.2.1 A termelt CO_2 tartalmú földgáz ill. kondenzálódó réteviz összetétele

Komponensek	GÁZÖSSZETÉTEL /tf %/		Komponensek	RÉTEGVIZ ÖSSZETÉTEL /mg/dm³/	
	1968.	1978.		1968.	1978.
C_1	15,74	16,11	Fe	72,7	2,28
C_2	0,71	0,34	Ca	64,1	6,54
C_3	0,18	0,12	Mg	8,3	2,98
iC_4	0,04	0,02	Na	72,5	67,85
nC_4	0,06	0,03	NH_4	7,7	11,93
iC_5	0,03	0,01	SO_4	44,9	80,86
nC_5	0,02	0,01	Cl	40,4	30,50
C_6	0,02	0,01	HCO_3	313,5	109,84
C_7	0,06	0,01	Össz.só	561,9	319,4
C_8	0,02	0,01	SiO_2	18,3	64,00
CO_2	80,66	80,70	KK/N°/	14,4	1,60
H_2S	0,39	0,35	ÖK/N°/	10,9	1,60
N_2	2,07	2,28	pH	5,8	6,00

Az előzőekben a primer oldalon felhasználásra vagyis a besajtolásra kerülő közeg összetételét ismertettem.

Lényeges azonban a másodlagos müvelés alá vont mezők szekunder oldalán termelt közegek összetétele/természetesen a kitermelt gáz összetétele a müvelési idő függvénye/.

Paraméterek	OLAJMEZŐ	
	Budafa /B-jelü/	Lovászi /L-jelü/
termelőréteg mélység /l/m/	1000-1500	1300-1500
telep hőm. /T/K/	333- 343	333- 343
kutfej hőm. /K/	283- 293	298- 303
kutfej nyomás /P/MPa/	0,1- 1,0	0,2- 0,3
napi bruttó term. /m³/kút/	1- 20	1- 10
viztartalom /%/	50-100	90

Gyüjtő-állomás	CO_2	H_2S	N_2	CH	gáz hőm.
	tf %				T/K
BT- 2	70,41	0,04	2,04	27,51	291
BT- 7	77,71	0,07	2,31	19,91	290
BT- 9	72,91	0,08	1,76	25,25	289
BT-11	55,52	0,07	2,06	38,35	298
BT-12	68,80	0,12	2,05	29,03	293
LT- 3	65,66	0,08	2,45	31,81	289
LT- 5	50,46	0,04	1,79	47,71	291

K o m p o n e n s e k	Budafa mező 1978. /mg/dm³/	Lovászi mező 1978. /mg/dm³/
Fe	32,89	16,3
Ca	189,20	197,6
Mg	104,40	34,5
Na	2561,97	5852,8
NH_4	28,12	40,4
SO_4	30,86	42,4
Cl	620,55	8552,9
HCO_3	6998,99	1729,9
SiO_2	195,00	112,0
Karb. kem. /N°/	321,16	35,7
Össz. kem. /N°/	50,57	35,6
pH	7,2	6,9

Mezőrész		Fajsuly 20 °C. g/cm³	dermedéspont °C	kéntartalom	asz-falt	paraffin	Viszkozitás 40 °C CSt.
				tömeg %			
Budafa	1968.	0,8316	-10	0,24	0,00	4,4	3,4
	1978.	0,8276	- 8	0,21	0,50	3,5	2,58
Lovászi	1968.	0,8294	- 5	0,05	0,00	3,0	1,8
	1978.	0,8274	- 6	0,10	0,10	1,5	1,71

III/1.2.2 A széndioxidos földgázok termodinamikai jellemzői

A földgázok olyan rendszerek, amelyeknél a sztatikus réteghőmérséklet a krikondentermnél magasabb. Összetételük igen különböző lehet. Azokat a földgázokat, amelyekben a CO_2 tartalom 5-10 mól %-nál több, széndioxidos földgázoknak nevezzük/94/. Az ilyen földgázokra - melyekből hazánk jelentős készletekkel rendelkezik - már nem alkalmazhatók maradék nélkül sem a gyakorlatilag tiszta szénhidrogénekből álló elegyekre, sem a tiszta szén-dioxidgázra vonatkozó összefüggések. Azonban - mint ahogy az empirikus vizsgálatok igazolták - a szén-dioxidos földgáz rendszerekre is általánositható összefüggések nyerhetők.

A magyarországi inertgáz-tartalmú CO_2-os földgázokban a N_2 csupán néhány mól %-ban van jelen, és az empirikus adatokból megállapitható, hogy

- ezen rendszerek sajátságait döntően a metán és a CO_2 mennyiségi viszonyai szabják meg
- a többi alkotó jelenléte miatt a CO_2-os földgázok és az ugyanolyan CO_2 tartalmú CO_2 - metán binér rendszerek sajátságai nem azonosak, de az eltérések a nagyobb CO_2 koncentrációk irányában csökkennek
- a szén-dioxidos földgázokban a metán és a CO_2-tartalom között tapasztalható kapcsolat miatt a fizikai-kémiai jellemzők jól korrelálhatók a CO_2 koncentrációval.

Az egy- és kétfázisu rendszerek /állapotparamétereinek/ meghatározása közvetlen megfigyelésre alkalmas berendezésben, állandó összetételü mesterséges és természetes rendszerek vizsgálatával történt/95/.

A kisérleti hőmérséklet- és nyomástartomány a szénhidrogén bányászatban előforduló értékeket átfogta.

A termodinamikai vizsgálatok az alábbi paraméterek mérését

tartalmazzák:

Kompressziós tényező: különböző, adott nyomáson és hőmérsékleten az ideális és reális gázok térfogata közötti eltérést a kompressziós tényezővel tudjuk meghatározni, melyek értéke függ a gáz minőségétől is. Azonos jellegü rendszerekre a megfelelő állapotok tétele és a mért adatok alapján általánositott eltérési tényezők adhatók meg. A megfelelő állapotok tételének alkalmazásához a redukált nyomást és hőmérsékletet, segitségükkel a pszeudókritikus állandókat kellett meghatározni. A szén-dioxidos földgázokra $0,95 \leq T_{red} \leq 2,00$ és $0,2 \leq P_{red} \leq 7,0$ tartományban elvégzett kisérleti mérések eredményeiből általánositott kompressziós tényezőt határoztunk meg, melynek hibája /2-4 %/ nem nagyobb, mint a közelitőleg érvényes megfelelő állapotok tételének érvénye. A gyakorlatban előforduló hőmérséklettartományban, a nyomás függvényében ábrázoltuk a 9. sz. ábrán a kompressziós tényezőt B-III. széndioxidos földgáz esetére.

Teleptérfogat tényező: az általánositott tényezők közvetlenül felhasználhatók a teleptérfogat tényező megállapitására, melyre a gyakorlati számolásoknál gyakran szükségünk van.

Felhasználva, hogy normál állapotban 288,6 K, $1,01325.10^5$ Nm^{-2} /15,6 °C, és 1 atm. nyomáson/ minden gázra $z \approx 1$, vagyis térfogata nem függ összetételtől, tetszőleges nyomáson és hőmérsékleten a teleptérfogat-tényező:

$$B_g = \frac{T}{288,75} \cdot \frac{z}{p}$$

ahol:
T: a termodinamikai hőmérséklet
p: a nyomás
z: eltérési tényező

Sürüség: az azonos jellegü földgázok normál állapotra vonatkozó sürüségében az összetételük visszatükröződik, a sürüség ismeretében pedig - a megfelelő z tényezők alkalmazásával - lehetővé válik a sürüség-nyomás-hőmérséklet függ-

vény kidolgozása. A széndioxidos földgázokra vonatkozó adatok azt mutatják, hogy a szén-hidrogén frakcióban a komponensek arányai változnak, mégis ez a változás a normál állapotra vonatkozó sürüségben csak kevéssé érződik. Az empirikus adatokból a normál állapotu szén-dioxidos földgázok sürüsége a következő egyenlettel számolható:

$$\rho_g = 1{,}9768 - 1{,}141 \cdot y_{CH} \quad kg/m^3,$$

ahol: y_{CH} a szénhidrogén + N_2 frakció móltörtje a gázban. Az átlagos hiba 1,8 %-nak adódott.

A széndioxidos földgázokra megállapitott z adatok felhasználásával kiszámolható a különböző rendszerek sürüsége. Az 1 m³ /273 K/ hőmérsékletü és /1,01325.10^5 Nm^{-2}/ nyomású gáz tömege ρ_g, tehát a gáz sürüsége adott hőmérsékleten és nyomáson:

$$\rho_{p,T} = \frac{\rho_g}{\frac{T}{273{,}15} \cdot \frac{z}{p}}$$

A fenti összefüggés mind a homogén gázra, mind a homogén folyadékra megfelelő pontosságot biztosit, a kétfázisu tartományban azonban értelmét veszti.
A redukált sürüséget használva általánositható összefüggést nyertünk a különböző CO_2-os földgázok sürüség-CO_2 koncentráció függésére.

<u>Entalpia-nyomás-összefüggés:</u> A kompressziós tényezők lehetőséget adnak a CO_2-os földgázokra általánositott entalpia-nyomás függés kidolgozására, a következő ismert termodinamikai összefüggés felhasználásával

$$\frac{\Delta H}{T} = R \cdot T_r \cdot \int_{P_r^*}^{P_r} \left/ \frac{\partial z}{\partial T_r} \right/_{P_r} \cdot d \ln P_r$$

ahol: P_r^* alsó integrálási határ meghatározásakor $p = 1{,}01325.10^5$ Pa-t kell figyelembe venni. Az integrálást grafikusan végezték el. Szemléltetésképpen a B-III. CO_2-os földgáz esetére kapott ent.-nyom.összefüggését a 10. sz. áb-

rán tüntetjük fel.

Fázisdiagramok: a két- és többkomponenst tartalmazó rendszerek fázisdiagramjai a legillékonyabb alkotó és a második vagy fiktiv második komponens gőznyomás görbéi között helyezkednek el, ha minimális forráspontu azeotrop elegyet nem képeznek. A tanulmányozott CO_2-os földgázoknál ez azt jelenti, hogy a kétfázisu tartományt lényegében a tiszta metán és a tiszta CO_2 forráspontjai határolják, a kritikus nyomásuk azonban e két alkotó kritikus nyomását meghaladhatja. A kritikus nyomásokat és hőmérsékleteket összekötő burkológörbe tehát azokat a P-T értékeket jelöli, amelyeknél nagyobb nyomáson és hőmérsékleten kétfázisu rendszer nem fordulhat elő. Ezen a tartományon belül minden rendszert egyedi fázisdiagram jellemez, meghatározásuk kisérletileg történt.

A vizsgált földgázok CO_2 - koncentrációjának függvényében meghatároztuk a buborékpont, harmatpont, kritikus pont krikodeterm pont összetartozó nyomás-hőmérséklet értékeit, valamint a kétfázisu tartományban kialakuló folyadékfázis mennyiségét. Jellemzésül az üzemi CO_2-os kisérlethez felhasznált gáz fázisdiagramját a 11. sz. ábrán szemléltetjük.

Egyensulyi állandók: mivel a szén-dioxidos gázzal érintkezett rétegfluidumok a tárolóban és kitermeléskor nyomás és hőmérséklet változásnak vannak kitéve, ezért nem elegendő az egyensulyi rendszerből kiváló folyadék mennyiségének az ismerete, hanem a fázisok összetételét is tudni kell. Ehhez a gőz-folyadék egyensulyi állandók empirikus meghatározását is elvégeztük.
A B-III. szén-dioxidos földgáz komponensenkénti egyensulyi állandóit két hőmérsékleten a 12. és 13. sz. ábrákon szemléltetjük.

Konvergencia nyomás: a gyakorlatilag "tiszta" szénhidrogén rendszerek összetételének hatását az egyensulyi állandókra azzal az "un" konvergencia nyomással jellemezhetjük, amelyek-

nél minden alkotóra a gáz-folyadék egyensulyi állandó = 1. Értelme csak a rendszer kritikus hőmérsékletén van, ilyenkor a konvergencia nyomás azonos a kritikus nyomással. Minden más esetben csak extrapolációval becsülhető látszólagos érték. Megállapitották, hogy a CO_2 jelenléte a konvergencia nyomást csökkenti. Gyakorlatban elsősorban müvelés-technikailag van jelentősége. A széndioxidos müvelési eljárás olaj-kihozatala jelentősen függ attól, hogy a gáz-olaj rendszer az adott rétegviszonyokon elegyedő, részlegesen elegyedő vagy nem elegyedő keveréket képez. Annál magasabb az olajkihozatal, minél inkább elegyedő kiszoritás valósitható meg. Az elegyedést akkor tudjuk technikailag megvalósitani, ha az adott réteghőmérsékleten a tároló nyomás eléri, ill. jól megközeliti a gáz-olaj rendszer konvergencia nyomását.

Egyensulyi vizgőz-tartalom: a CO_2 tartalom hatása kis nyomásokon nem jelentős, nagyobb nyomásokon és főleg nagy CO_2 tartalomnál azonban rohamossá válik a vizgőztartalom gázösszetételétől való függése.
Ez a hatás alacsonyabb hőmérsékleteken jelentős. Megállapitották, hogy a gáz CO_2 koncentrációjának növekedésével állandó nyomáson és hőmérsékleten a vizgőztartalom monoton nő. Különböző CO_2 tartalmú földgázok mért egyensulyi vizgőztartalmát a 14. sz. ábra szemlélteti.

Gázhidrátok: a zárvány vegyületek csoportjába tartozó kristályos anyagok, váz szerkezetüek, üregeit a hidrátképző tölti be. Csak cseppfolyós viz és a hidrátképzésre alkalmas anyag jelenlétében alakulhatnak ki akkor, ha a rendszer nyomása nagyobb a hidrát gőznyomásánál. A széndioxidos földgázok főbb alkotói a hidrát képzésére alkalmasak, mert méretük lehetővé teszi a beépülést és a viz mikroszerkezetét nem, vagy csak alig befolyásolják. Vizsgálták a hidrátképződés és elbomlás feltételeit a gyakorlatban előforduló körülmények között. Megállapitották, hogy az N_2 a hőmérséklet növekedésével egyre kisebb mértékben növeli az állandó CO_2 koncentrációju földgázhidrát kezdeti bomlásához tartozó

nyomást.

III/2 A másodlagos müvelési rendszer áttekintése

III/2.1 A müvelés primer oldala

Ez magában foglalja:
- két db magas CO_2 tartalmú gázt termelő kutat /B-III. és B-500 sz. kutak/1. sz. melléklet 1. sz. felvétel/
- a kutkörzetet /1. sz. melléklet 2. sz. felvétel/
- a hozzátartozó gázelőkészitőt/2 sz. melléklet 3. sz. felvétel/
- a CO_2-szállitó vezetékrendszert, a széndioxid és vizelosztó-központot /2 sz. melléklet 4. felv., és 3. sz. melléklet 5 sz. felvétel/
- valamint a hozzájuk tartozó besajtoló kutakat /3. sz. melléklet 6. sz. felvétel/.

Az objektumok a müveléstechnológiai igényeknek megfelelően üzemelnek és látják el előirt funkciójukat.

III/2.1.1 Széndioxid termelő kutak

Mindkét kut 7"-os termelő béléscsőrakattal, 3000 méter alatt ültetett és e béléscsövet packerral, 3 1/2" os tömlő csővel van kiképezve.

A csőköz védőfolyadékként kőolajat tartalmaz. A két kutba biztonsági viharfuvóka van beépitve 11-12 MPa /110-120 atm./ zárási nyomás és 700.000 m³/nap hozam hatérértékre beállitva.

Meghatározó jelleggel bir, hogy a termelvény sem párlatot, sem kőolajat nem tartalmaz.

III/2.1.2 CO_2 -termelő kutak kutkörzetei

A kutkörzet vonalas rajza a 15. sz. ábrán látható.

A kutfejen kilépő gáz korlátozó fuvókán át jut az ugyancsak fuvókás szabályozó rendszerbe, amely egymással párhuzamosan beépitett és váltakozva üzemelő két hozamszabályozó fuvókát tartalmaz. A szabályozott mennyiségü gáz - föld alatt elhelyezett többtestü folyadékleválasztóban - által termelt folyadék egy része elkülönül és aztán kerül továbbitásra, előkészités ill. mérés céljából.

III/2.1.3 Gázelőkészitő berendezések

A gáztermelő kutak körzetében a hatékonyabb folyadékmentesités érdekében gázelőkészitő berendezések vannak telepitve.
Ezek lényegében sorbakapcsolt gáz-gáz és gáz-viz hőcserélőkből állnak.

A termelt széndioxid a gáz-gáz hőcserélőn fütőközegként halad át, majd a vizes hütőben 313 K-re lehütve a viz-tartalmának egy része elkülönithető. Ezután visszakerül a gáz-gáz hőcserélőbe, ahol fütött közegként 343 K-re melegszik fel és távozik a mérőhidon keresztül.

III/2.1.4 Elosztóközpontok

Váltakozó gáz-viz besajtolásra vannak kiképezve.
Fő elemei:

- elosztó és szabályozó rendszer /fuvókás tolózár ill. torlóperem/
- mérő rendszer /a müszerek gyürükamrás differenciál-nyomásregisztrálók/
- gázlefuvató rendszer.

III/2.1.5 Besajtoló kutak

Az elosztóközpontokból kilépő, ellenőrzött nyomású, hőmérsékletü és mennyiségü gáz 2"-os földalatti csővezetékeken

jut a besajtoló kutakhoz.

A besajtoló kutak packerral kizárt és védőfolyadékkal feltöltött béléscsőközzel rendelkeznek, a kutszerkezet egyéb vonatkozásában hagyományos jellegü.

III/2.2 A müvelés szekunder oldala

A müvelés eredményeként kinyerhető olajat felszálló vagy mélyszivattyús termelési móddal müködő kutakon keresztül hozzuk a felszinre.
Lényegi eltérés a primer oldaltól a termelvény kőolajtartalma.

III/2.2.1 Reagáló kutak és vezetékeik
/4. sz. melléklet 7. sz. felvétel/

Zömében mélyszivattyús termelési móddal üzemelnek. Segédgázas termelés a kisérőgáz magas CO_2 és H_2S tartalma miatt nem lehetséges.
A reagáló kutak hagyományos kiképzésüek.

III/2.2.2 Tankállomások
/4. sz. melléklet 8. sz. felvétel/

Az állomások hagyományos technológiai elvek szerint üzemelnek.
Elemei:

- befutósor
- mérő és közös fejcsövek
- szeparátor és tartálypark
- szállitó és manipulációs szivattyúk

A termelt és leválasztott gázt - magas CO_2 tartalma miatt égés nélkül a levegőbe engedjük /korrozivitása miatt nem kerülhet a gázrendszerbe/, a folyadékot további kezelés céljából a központi főgyüjtőre szivattyuzzuk.

III/3 A müvelési mód alkalmazása során jelentkező korrózióval kapcsolatos üzemi tapasztalatok rendszerezett feldolgozása

Az előfordult meghibásodásokat, üzemzavarokat az előző III/2 fejezetnek megfelelő felosztásban tárgyalom.

III/3.1 A müvelés primer oldalán fellépő korrózió

III/3.1.1 A CO_2-termelő kutak korróziója

A CO_2-termelő kutak állapota kezdetben nem okozott különösebb gondot, igaz, hogy a termelőcsőrakat teljes hossza /3000 m/mindkét kutban 2 évenként cserélve van /biztonsági okból/.

Az első problémák 1976-ban jelentkeztek, amikor is a kutakból kiépitett viharfuvókák egyes elemei olyannyira korrodeálódtak, hogy funkciójukat képtelenek voltak ellátni.

Emlitést érdemelnek a tolózárak, ugyanis mind a főtolózár, mind a válltolózár rendszerint nem zár, igy a rendszer zárása csak a vezetéken lévő tolóval biztositható.
Egy elhasználódott tolózárat az 5. sz. melléklet 9. sz. felvétele mutat.

1975-ben a termelőcső-rakat biztonsági cseréje alkalmával - szemmel nem látható korrózió miatt - nem történt meg a termelőcső teljes mértékü cseréje, a hossz egyharmada visszaépitésre került. A két év múlva történő ujra kiépitéskor /tehát üzemen kivüli állapotban/ a termelőcső elszakadt 600-700 m között, majd megfogva ujra elszakadt/, a szakadásnál kohászati hiba is kimutatható volt/ amelybe feszültségkorróziós repedés keletkezett, és ezt követte a ridegtörés /5.sz. melléklet 10. sz. felvétel és 6. sz. mell. 11. sz. felvétel/. Az anyagminőség C-75 volt, melyek helyett 1977-ben J-55 termelőcső lett visszaépitve.

Az ujbóli csere 1979. végére volt tervezve; azonban a termelőcső azt megelőzően 1979. márciusában ugyancsak üzemen kivüli állapotban elszakadt. A szakadás mintegy egy hónapos állás után következett be, üzemen kivüli helyzetben.
A szakadás helye 800 méter mélységben következett be, és a-hol a vezeték elszakadt, a falvastagság rendkivüli módon körkörösen elvékonyodott /az eredeti 6,3 mm falvastagság helyett 2 mm/.
/6. sz. melléklet 12. sz. felvétel/.

A szakadás közvetlen oka az egyhónapos állás során bekövetkező lehülésből eredő huzó erő, mely a termelőcsövet a legvékonyabb helyen elszakitotta/ a felső csőszakasz 2200 m, azaz 3.10^4 kg ~~azaz~~/30 t./ csövet tartott/.

A csőköz packerfolyadékként kőolajjal volt feltöltve. A megvizsgált teljes 3000 méteres csőszakaszon 1500 m-ig mély, a felszini vezetékekből eddig ismert gödrös korróziós bemaródásokat találtunk, igy a teljes termelőcső cserére került/mintegy 1,5 millió forintos kár/.

Reverzibilis hidrogén-diffúzió észlelhető a gázkutak nyomásmérésére igénybevett 1500-3000 m hosszú, 2-3 mm vastag acélhuzalok esetében is. Ezen vezetékek 4-6 óráig tartózkodva a kutba törékennyé válnak, majd 8-10 óra múlva igénybevehetők.

III/3.1.2 CO_2-termelő kútkörzetek korróziója

A leggyakoribb meghibásodást a szabályozó fuvókák mutatják /gyakran a fuvókatartó "T" idomával egyetemben/.
/7. sz. melléklet 13. sz. felvétel/.

Kedvező anyagminőség megválasztásával a fuvókák élettartama jelenleg már 4-5 hétre növekedett.

A kutkörzeti vezetékeken - mint azt a 7. sz. melléklet 14.

sz. felvétele és a 8. sz. melléklet 15. sz. felvétele is mutatják - gyakori jelenség a mély gödröket okozó korrózió. A felvételeken A 35 K fokozott anyagminőségü varrat nélküli acélcsövek láthatók.

A 15. sz. felvétel a hossz-irányban felmetszett vezetékszakaszt mutatja oldalnézetből. A 14. sz. felvételen is jól látható kráterek mélysége a 3-4 mm-t is eléri.

A Nehézipari Müszaki Egyetem Mechanikai Technológiai Tanszékének elemzése alapján megállapitható volt, hogy a károsodott vezetékszakasz belső /közeggel érintkező / és külső felületének kémiai összetétele azonos, vagyis maradandó kémiai változást nem szenved a szerkezeti anyag. Ezt mutatják az alábbi táblázatban feltüntetett adatok is.

Elem összetétel /%/

Vizsgált elemek	Belső felület	Külső felület
C	0,18	0,17
Mn	0,74	0,90
Si	0,31	0,40
S	0,028	0,022
P	0,021	0,021

Ugyanez mondható el a keménységi értékekre is.

	R_{eH}	R_m	A_5	Z	A_k	HV_5
	N/mm²		%		J/cm²	kp/mm²
Külső felület	250	491	32	63	50	135 ± 5
Belső felület	240	480	30	62	45	122 ± 5

A hegesztett kötés maximális keménysége HV_5 = 232 kp/mm², ami a megengedhető érték alatt van.

E keménységek is egyértelmüen bizonyitották, hogy a közeg nem idéz elő maradandó változást e szerkezeti anyagban,

Az oldalszámok gépeléskor alsóoldalszámozás esetén a párosszámok
kezdő számjegyének és a számjegy alsó szélének érintenie kell az
oldalszámok beütést helyét jelző halványkék vonalat. Páratlan szá-
mok esetén az utolsó számjegynek kell a halványkék vonalat érinte-
nie. Az itt lefet adatoktól eltérni szigorúan tilos!
Párosszámú oldalszámok
Páratlanszámú oldalszámok

vagyis a változás reverzibilis.
/Fel kell hivni a figyelmet arra, hogy a fenti vizsgálatra a szerkezeti anyag kiváltása után 3-4 héttel került sor, amikoris a hidrogén-diffuzió már nem mutatható ki/.

A vizsgált vezetékszakasz előéletéhez tartozik, hogy 4 évig üzemelt ellenállva a korróziónak, mig végül feltehetően a körülmények megváltozása miatt egy hónap alatt jutott a 8. sz. melléklet 16. sz. felvételén látható elhasználódási fokra.

Külön kell szólnunk a kutvezetékek varrat ill. varratkörüli hőhatásövezetének korróziójáról. Ennek jellemző esetét mutatja be a 9. sz. melléklet 17. és 18. sz. felvétele is.
A felvételeken látható, hogy a varrattól távolabbi zónákban jól észrevehetők az előbbi pontban már tárgyalt lyukak.

Az alábbi táblázat adataiból kitünik, hogy a hegvarrat összetétele számottevően eltér a csővekétől, ami kedvező feltételeket biztosit az elektrokémiai korróziónak.

Jelölés	Vegyi összetétel tömeg %-ban				
	C	Mn	Si	P	S
alapanyag	0,22	1,50	0,22	0,025	0,026
varrat	0,14	0,70	0,17	-	-

A korróziós folyamat előrehaladását segiti a gyök becsorgása. Rajta mint ütköző felületen kondenzáció következik be. A Kondenzátum szulfidban, kloridban, szénsavban dus viz. Ennek korrozivitását bizonyitja az, hogy a vezetékek alsó alkotója mentén van mindig a legnagyobb korrózió.

Hasonlóan a fenti megfigyelésekhez, a rendszer ultrahangos falvastagság mérései során is jelentős csökkenést találtunk a vezetékek falvastagságában azokon a helyeken, ahol lehetőség van a vizgőz kondenzációjára/pl. felszini vezeték ta-

Az oldalszámok gépelésénél alsóoldalszámozás esetén a párosszámok kezdő számjegyének és a számjegy alsó szélének érintenie kell az oldalszámok beütési helyét jelző halványkék vonalat. Páratlan számok esetén az utolsó számjegynek kell a halványkék vonalat érintenie. Az itt leírt adatoktól eltérni szigorúan tilos!
Párosszámú oldalszámok
Páratlanszámú oldalszámok

lajba kerülése/.

1979. januárjában a kutkörzetben lévő varratoknál az eddigi meghibásodásokhoz viszonyitva tömegesen jelentkező korróziót észleltünk.
A tönkrement varratok között éppugy előfordul 1971-ben készitett, mint 1978. októberében hegesztett varrat. Ez arra utal, hogy nem folyamatos korróziós károsodásról, hanem rövid idő alatt lejátszódott folyamatról van szó/ éppugy mint korábban a gömbcsapok vagy a feszmérők tömeges korróziós tönkremenetelekor/.

Ezt támasztja alá az a tény is, hogy az inhibitorral védett szakaszon/közel fél éve folyik üzemszerü inhibitoradagolás/ nem találtunk varrat korróziót.

A kutkörzeti varratok cseréje átlagban 35 %, de van olyan szakasz, ahol a meghibásodás a 66 %-ot is eléri/mintegy félmillió forintos kár jelentkezett a kútkörzeti szakaszok varratainak cseréjekor/.

A meghibásodások mintegy 40 százalékában alapanyag korrózióról van szó, mint azt pl. a 10. sz. melléklet 19. sz. felvétele is szemlélteti.

III/3.1.3 Gázelőkészitő berendezések

A gázelőkészitő berendezéseken a legutóbbi időkig probléma nem mutatkozott.
1978. évben jelentkezett alapanyag korróziója - varrat melletti - hasonlóan a III/3.1.2 pontban leirtakhoz. Az előző pontban emlitett /1979. januári észlelésü/ tömeges varratmeghibásodások a gázelőkészitőn is jelentkeztek, a meghibásodott varratok száma 4 %.

III/3.1.4 Elosztóközpontok

Az elosztóközpontok vonatkozásában /bár ez más helyeken is előfordul/ ki kell emelnünk az elzárószerelvények korrózióját.

1970-1976. közötti időszakban /a budafai mezőben/ jellemző volt a Jugoszláv importból származó tolózárak törése. A művelés Lovászi üzemre való kiterjesztésével a szerelvényhibák tömegessé váltak - különösen vonatkozott ez a DKG gyártmányú gömbcsapokra.

A meghibásodás oka a gumi "O" gyürüknek valószinüleg a H_2S hatására történő tönkremenetele, valamint az alkalmazott teflon tömitőgyürük duzzadása, ami - korróziótermékkel együtt - a gömbcsap szorulását idézte elő.
A normális üzem-időtartam 30-40 nap volt.

A 10. sz. melléklet 20. sz. felvétele a gumi "O" gyürü felhólyagosodását mutatja.

Hasonló problémák jelentkeztek a PT tolózáraknál is. Ezeknél a tolózár beszorulása, az orsó korróziója, nyelvrugó törése, teflon tömitőgyürü sérülése, vezetőlemez törése volt tapasztalható.

Gyakori jelenség a krómfelületek sérülése /korrózióterméktől/, amelyet már gyors elektrokémiai korróziós elhasználódás követ /az elzáró szerelvények korróziós kára 1978. évben több mint egymillió forint volt/.

A feszmérők tüszelepeinek használhatatlanságát /Lovászi mező/ ugyancsak korróziós termék okozza. Itt is megemliteném a nyomatékosság kedvéért, hogy a korróziós termék okozta fő problémák a forrástól távol lévő lovászi mezőben jelentkeznek, mig a forráshoz közeli mezőben a vezetékfalra válik ki a termék.

Az elosztóközpont egyes elemeit vizsgálva:

- szabályozó rendszer/fuvókás tolózár/ problémái:

A szabályozórendszer a 11. sz. melléklet 21. sz. felvételén látható.

Mind a fuvóka/szelepülés/, mind az orsó /szeleptü és menetes szár/ élettartama 1973-ig mindössze 7-9 hét volt./11. sz. melléklet 22. sz. felvétel/.

Konstrukciós változtatással /menetes rész tömszelencén kivülre helyezése, anyagminőség változtatás, stb./ az élettartam 6-7 hónapra növekedett.

- a lefuvató rendszerek problémái:

A torlóperemeken történő/fütés nélküli/ fáklya lefuvatáskor az expanzió miatt hidrátképződés állt elő/ a fáklyázás miatt metanol nem használható/.
A hidrátképződést a lovászi mezőben az áramló korróziós termék elősegitette.

- a mérőrendszer müszereinek impulzusvezetéke gyakran eldugul a korróziós terméktől.

III/3.1.5 Besajtoló kutak meghibásodásai

A kezdeti meghibásodások az átfejtődésekben illetve szögperemkifuvásoknál jelentkeztek.
Az átfejtődés oka a termelési béléscsőrakat és a termelőcső közötti gyürüs tér hermetikus kizárásának hiánya volt, ugyanis a kutfejekben lévő gumitömitések gyorsan tönkrementek és kapcsolat jöhetett létre a két tér között.
/A megoldást a béléscsőfejben a csővég körbehegesztése jelentette/.

A szögperem kifuvások külön veszélyessége a gáz expanziója révén előálló tulhülés ill. ridegedés, mely akár a karácsonyfa leszakadásához is vezethet./A probléma megoldása a megfe-

lelő minőségü és csiszolásu fémtömitőgyürü alkalmazása volt/.

Ugyancsak kezdeti problémaként jelentkezett a menetek tömitetlensége, amely könnyen elháritható volt./12. sz. melléklet 23. sz. felvétel/.

III/3.2 A müvelés szekunder oldalán fellépő korrózió

III/3.2.1 Az olajtermelő/reagáló/ kutak szerelvényeinek korróziója

A mélyszivattyúzás sematikus rajza a 16. sz. ábrán látható.

a./ Termelőcső

A termelőcsőnél komolyabb mérvü korróziót nem észleltünk, sem lyukadás, sem szakadás nem fordult elő.
/A karmantyuk ridegtörésével ill. a korróziós termék okozta problémával másutt már foglalkoztunk/.

Alkalmazásra a kénhidrogénes közegben kedvező tapasztalatot nyújtó "normál" J-55 anyagminőségü termelőcsövek kerültek beépitésre.

b./ Mélyszivattyú-rudazat

Egy-egy rudazatrakat élettartama több éves, cserére elsősorban kifáradás miatt kerül sor. Kedvezőtlenek a tapasztalatok a rudazatot mozgató simarudak élettartamát illetően, amely legtöbb esetben néhány hónap /anyaga CrMo acél/. Oka, hogy a simarud kopása miatt tömitetlenség áll elő a tömszelencénél. A tömitetlenség következtében a kőolajemulzióból kiváló nedves CO_2 és H_2S tartalmú gáz /hasonlóan mint a rétegvizszállitás során kialakuló gázpárna esetén/ rövid idő alatt olyan komoly korróziót okoz /gödrös korrózió/, amely már folyadéktömitetlenséggel is jár.

c./ Mélyszivattyú

A legkomolyabb korróziós problémákkal a mélyszivattyúknál találkozhatunk./12.sz. mell. 24. sz. felvétel/.
A CO_2-os müvelési terület korróziója mintegy háromszoros kutjavitási kapacitást köt le a hagyományos müvelési területhez viszonyitva /mintegy évi ötmillió forintos többletköltség/.

Közrejátszik ebben a mélyszivattyú elemeiben létrejövő nagyobb áramlási sebesség, ill. magának a mélyszivattyúnak a minősége pl. még hőkezelést sem kapnak az alkatrészek.

A korrózió szelektive jelentkezik, legnagyobb a dugattyu szeleptartóinál ill. a golyóházaknál.

Számtalanszor előfordult, hogy a korrózió miatt meggyengülő felső golyóház egyszerüen elszakadt.

III/3.2.2 Gyüjtőállomásokra beérkező emulzió által okozott korróziós problémák

A kiemelt CO_2 és H_2S tartalmu termelvény a kőolajtermelés későbbi fázisaiban is okoz kellemetlenségeket.

Ilyenek:

a./ a kőolaj előkészitése során bekövetkező korrózió

A kőolajtermelés során együttesen kerül a felszinre a földgáz, a kőolaj és a rétegviz. A változó CO_2 és H_2S tartalmú un. olajkisérőgázt már az olajmezőn szaparálják a fluidumtól majd "fáklyán" keresztül/ a magas CO_2 tartalom miatt nem gyullad meg/ a levegőbe engedik. A rétegviz egy része szabad fázisként van jelen, más része a kőolajban van diszpergálva, vagyis viz az olajban emulziót alkot. Mint ismeretes, a feldolgozás szempontjából ezt a kőolajemulziót vizteleniteni kell.

A kezelés után a kőolaj a finomitóba, a rétegviz pedig visszakerül a mélybe/a kőolajtárolóba/ energiapótlás céljából.

b./ az olajtermelés során felszinre kerülő kisérőgáz okozta korrózió

A mezőben elválasztásra kerülő gáz elsősorban a szeparátorokban okoz korróziót. A szeparátorok legkritikusabb pontja a gáz-folyadék határfázisok felülete - aminek magyarázatára a későbbiekben térünk ki. A kőolajban oldott állapotban maradt kisérő gáz bejutva a főgyüjtőkbe, és ott expandálva kárositja a tároló tartályokat, elsősorban a tartályokat fedő lemezeket./13. sz. mell. 25 és 26. sz. felvétel/.

A kőolajtároló tartály légtér összetétele a[illegible] sz. táblázatban található.

Természetesen a gőzfázis összetétele a tartályok kis légzése /nappali-éjszakai hőmérséklet változásra bekövetkező térfogat változás/ és a nagy légzése/ a tartályok feltermelése ill. leüritése/ folytán állandóan változik. A megfelelő védelmi mód a bevonatolás lehet. Alkalmas bevonat kiválasztását neheziti a sztatikus elektromosság veszélye.

c./ a kőolajemulzió okozta korrózió

A kőolajemulzió, melynek viztartalma 0,1-2,0 % között váltakozik, a tárolás - szállitás során korróziós problémát nem okoz, ami az állandóan ujra képződő olajfilmnek köszönhető.

Más a helyzet az emulziót, szabadvizet együtt szállitó mezőbeni vezetékeknél /az össz viztartalom 90 %/.
Ilyen esetben hasonló problémák léptek fel mint tiszta rétegvizszállitás esetén /lsd. d./ pont/.

A lyukadások itt is elsősorban a varratoknál következnek be, de a vezeték alsó alkotója mentén végig mély gödrös bemaró-

dások találhatók az alapanyagba, amelyek mélysége 3-4 mm /ez az állapot mintegy másfél év alatt alakult ki, a szállitás itt is szakaszos/.

d./ rétegviz okozta korrózió

A müvelés kezdeti szakaszában rétegvizeinket a kiválásra való hajlam jellemezte, majd fokozatosan agresszivvá váltak.

Jelentős korrózió található a kőolajemulziót kezelő ill. rétegvizet tároló tartályok fenék, ill. alsó üvlemezeinél, továbbá a rétegviz szállitó vezetékeknél, olyan esetben, amikor a rétegviz szállitás szakaszos, tehát van lehetőség a vizben oldott gáz kiválására.
Miután a termelőrendszer termelvénye 90 %-ban viz, korróziós szempontból az egész szekunder oldalt értjük a vizrendszer alatt. /a korróziós kár többmillió forint/
Fontos megemliteni, hogy a CO_2-t termelő kutakhoz közeli Budafa mezőben nincs különösebb rétegviz korrózió, mig a távolabbi lovászi mezőben szinte kritikus helyzet áll elő.

A vezeték azon helyein/magaslati pontok/, ahol gázpárna alakulhat ki, tucatjával jelentkeznek lyukadások, ami következik a gázpárna összetételéből.

Szénhidrogén	61,16	tf%
H_2S	0,003	tf%
O_2	0,87	tf%
CO_2	30,02	tf%
N_2	7,95	tf%

Maga a szállitott rétegviz is korroziv, bizonyitja ezt a háromhetes időtartamra vizáramba helyezett próbatest fényképfelvétele./ 14 sz. melléklet 27. sz. felvétel/.

A termelt Lovászi rétegviz összetételét az alábbi táblázatban tüntetem fel:

Jellemzők	Rétegviz jellemzők mg/dm³	
	indító állomás	fogadó állomás
H_2S /mg/dm³/	2,78	0,89
Fe /mg/dm³/	25,6	33,1
NaCl /g/dm³/	$16,5.10^3$	$16,5.10^3$
pH	6,3	6,3

Jellemző a réteg vizrendszerére a mély gödrös korrózió, mely elsősorban a varratoknál lyukadáshoz vezet/a lyukak magukban a varratokban vannak/.
A lyukak és mély gödrök szinte kizárólag a vezeték alsó elkotója vonalában helyezkednek és számuk ott jelentős, ahol a terepviszonyok miatt pangó folyadék fázis gyülhet össze.

Védekezésnél elsősorban biztositani kell a folyamatos szállitást, de szóbajöhet müanyag ill. müanyagbevonatos cső alkalmazása éppugy, mint az inhibitoragadolás/a jelenlegi hazai előirások $6,06.10^5$ Pa /6 atm./ nyomásig engedélyezik müanyagcső használatát/.

A rétegvizek korróziójával kapcsolatosan szólni kell egy eddig nem vizsgált jelenségről is.
A visszasajtolásra kerülő rétegvizben a szulfátredukáló baktériumok hatására is nő a korróziós agresszivitás. Ezek a baktériumok következőképpen befolyásolják a korróziót:

A szulfátredukáló baktériumok olyan enzimrendszert tartalmaznak, melynek segitségével lehetségessé válik a szulfátionok redukciója közönséges hőmérsékleten is /105/.

A redukciókhoz hidrogéndonorként számos szerves vegyületet felhasználhatnak, de képesek felhasználni a molekuláris sőt atomos hidrogént is.
A szulfátredukáló baktériumok szigoruan anaerob mikroorganizmusok. Szaporodásuk neutrális közegben a legintenzivebb,

de 5,5 - 9 pH - intervallumon belül életképesek.

Vibrió alakuak, méretük általában 0,5 x 1-5 μ .
A természetben a szulfáttartalmú agyagtalajokban, folyók, tavak iszapjaiban éppugy előfordul, mint a kőolajipari rétegvizekben.

A szulfátredukáló baktériumok kétféleképpen gyorsitják a korróziót:

- a szerves hidrogéndonorok mellett a molekuláris és atomos hidrogént is fel képesek használni a szulfát-ionok redukciójához. Azáltal gyorsitják a korróziót, hogy felhasználják az elektrokémiai korróziós folyamat során katódosan képződő polarizáló hidrogént és ezáltal mint katódos depolarizátorok meggyorsitják a korróziós elemek müködését.

- másrészt a korróziós folyamatban a szulfátredukció végtermékeként képződő szulfidok anódos depolarizáló hatása játssza a gyorsitó szerepet.

A korrózió sémája a 17. sz. ábrán látható.
A 18. sz. ábrán feltüntetett kén-viz rendszer potenciál - pH egyensulyi diagramja 298 K-en mutatja a szulfátredukáló baktériumok jelenlétében és távollétében mért redoxi-potenciálokat.

Látható, hogy a redoxipotenciálok a mikrobiológiai szulfátredukció megindulása után a H_2S stabilitási tartománya irányában tolódnak el / az lesz a stabil forma/.

A szulfát-redukáló baktériumok bázakerettyei mezőben visszasajtolt vizben is jelen vannak. A PETROLITE cég által végzett vizsgálatok alapján a baktériumszint a vizbesajtoló vezetékrendszerben erősen növekszik.

Vizsgált paraméter	Mintavételi helyek	/Bázakerettye/
	besajtoló szivattyú gazolintelep	4. sz. vizelosztó állomás
H_2S /ppm/	0,0	2,0
bakt.szint/cm³/	100,0	10.000

III/4 A korróziós üzemi tapasztalatok egyéb szempontu vizsgálata

III/4.1 A korrózió-termék szerepe az egyes meghibásodásokban

Az eddig tárgyalt valamennyi korróziós esetnél, ill. a meghibásodás során a megbontott rendszer belső felületén összefüggő fekete szulfid filmet találtunk. Szemmel láthatóan nem volt különbség a meghibásodott, ill. ép szakasz filmje között.

A 7. sz. melléklet 14. sz. felvételén látható a korrodeált alapfémről készült felvétel. Mint már emlitettem, 4 évi üzem után váratlanul egy hónap alatt ment tönkre ezen vezetékszakasz. A meghibásodott szakaszt kiváltottuk, majd három hónap múlva ismét megbontottuk ezen rendszert: a tapasztalatot a 14. sz. melléklet 28. sz. felvétel mutatja.

A későbbiek során is örökösen visszatérő probléma lett ezen betett uj szakaszok korróziója. Ez valószinüleg azzal értelmezhető, hogy ezen uj szakaszokat beépitéskor még nem borította korróziós termék, igy anódosan viselkedtek.

Hasonló jelenség észlelhető a lovászi rétegvizgyüjtő tartályok fenéklemezeinek javitásakor is. Az utólagosan behegesztett lemez pár hónap mulva teljesen elkorrodál/gödrös korrózió/.
Az áramló korróziós termékből adódó egyéb problémákról már korábban szóltam.

Az oldalszámok gépelésénél alsóoldalszámozás esetén a párosszámok kezdő számjegyének és a számjegy alsó szélének érintenie kell az oldalszámok beütési helyét jelző halványkék vonalat. Páratlan számok esetén az utolsó számjegynek kell a halványkék vonalat érintenie. Az itt lefrt adatoktól eltérni szigorúan tilos!
Párosszámú oldalszámok
Páratlanszámú oldalszámok
József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

III/4.2 Az erózió szerepe a meghibásodásokban

Az iveken kiemelt gyakorisággal végzett ultrahangos falvastagság mérések azt bizonyitották, hogy önmagában az erózió nem jelentős.

Ez érthető, mivel a gáz áramlási sebessége max. 8 m/sec és nem kimutatható a homok tartalom.

Ugyanezt támasztja alá a 8. sz. melléklet 15. sz. felvételén feltüntetett fénykép felvétel, aholis a belső fal egyenetlensége erózió esetén /lehatároló hatás/ nem maradhatna fenn.

A forrástól 11 km-re lévő Lovászi mezőben alkalmazásra kerülő rendszerben az áramló korróziótermék egyrészt szelep eltömődéseket okozott, másrészt mint magkrisztallit, elősegitette a gázhidrát képződést - de eróziót nem tapasztaltunk.

Gyakran fellép viszont az erózió mint lyukkorrózió kisérő jelensége, különösen a fuvókáknál, mélyszivattyúknál és a korrózió előidézte tömitetlenségeknél, ahol az áramlási sebesség megnő.

A 15. sz. melléklet 29. sz. felvételén egy erodált mélyszivattyú dugattyu látható.

A gyors tönkremenetel oka, hogy ahol az erózió is fellép - ott nem képes stabil korróziótermék-védőréteg - kialakulni, igy a teljes tönkremenetel gyorsan bekövetkezik.

Feltételezhető, hogy a hegesztési varratok befolyása esetén némelykor kezdeményező az erózió. Később szerepét átveszi a korrózió, mivel az erózió vájta mélyedések a továbbiakban kondenzátum gyüjtőként szerepelnek.

III/4.3 Az alkalmazott gázközeg fizikai tulajdonságainak szerepe a meghibásodásokban

A szakirodalomból ismeretes, hogy a CO_2 tartalmú földgázok /a CO_2 tartalom 5-10 mól % felett/ száraz/ vizmentes ill. szuperkritikus állapotban nem korrozivak.
Bizonyitják ezt a Répcelaki Szénsavgyár hazai tapasztalatai, ahol száritott CO_2 gázzal dolgoznak, ill. a Franciaországban üzemelő SACROC egységgel szerzett tapasztalatok, amikoris a 25-30 % CO_2 tartalmú gáz szállitása szuperkritikus állapotban történt.

Az alkalmazott CO_2 tartalmú földgáz fontosabb tulajdonságait a III/1 pontban már leirtam. A továbbiakban azokat a tapasztalatokat tárgyalom, amelyek eme tulajdonságokkal kapcsolatosak.

A III/3 fejezetben már szóltam arról, hogy a CO_2-os müvelést más távolabbi olajmezőre is kiterjesztve olyan jelenség lépett fel, amelyet a forrás közelében lévő olajmezőben nem észleltünk - nevezetesen a szulfidtartalmú korróziós terméknek a közegben történő kiválása.

1978-ban kisérlet kezdődött a legnagyobb zalai olajmezőben /nagylengyeli mező/ a CO_2 alkalmazására másodlagos olajkitermelés céljából, amely mező a forrástól legtávolabb helyezkedik el.

A CO_2 tartalmú földgázt a forrástól a kisérlet időtartamára egy 37 km hosszú távvezetéken szállitottuk a müvelés alá vont mezőbe.

A távvezeték földgázszállitásra épült, és jelenleg is az a funkciója 5,5.6 MPa /55-60 atm./ nyomáson.

A vezeték 5 mm falvastagságú, API Std 5 LX minőségü acélból, spirálvarratos kivitelben készült. Ezt a vezetéket két izben kivántuk CO_2 gáz szállitására igénybe venni, de mindkét esetben még az áttéréskor - az állandó üzemvitel beállása

előtt üzemen kivüli állapotban a spirálvarrat mentén mintegy 0,8-1,0 m hosszban felhasadt, igy a nagy jelentőségü kisérlet meghiusult.

A CO_2-gáz tervezett nyomása 4 MPa /40 atm./volt. Szállitás előtt a vezetéket csőgörények között HUNGAROKORR AV 101 inhibitor dugóval átöblitettük, a közeget expanziós blokkban készitettük elő.

A szállitó vezeték meghibásodása következtében azonban nem ismeretes az expanzió eredménye, ill. a folyadékleválasztóból a vezetékbe távozó közeg összetétele sem.

A Nehézipari Müszaki Egyetem megállapitotta, hogy a törés a spirálvarrat hőhatás övezetében következett be, aholis a feszültség és a korrózió együttes hatására a csőfal belső oldaláról induló repedések végül töréshez vezettek: 15. sz. melléklet 30. sz. felvételén a maratlan csiszolatról készitett mikrofelvétel látható 500-szoros nagyitásban.

Megjegyzem, hogy a ..11.. sz. diagram alapján a szállitott közeg 10 %-a inditáskor cseppfolyós állapotban volt.

A vezetéken találhatók ugyan korróziós nyomok - ezek azonban a korábban szállitott földgáztól erednek.

A közvetlen kiváltó ok a nedves széndioxid gáz földgáztól eltérő mérvü expanziója /földgáz esetenként 310 K-en került a rendszerbe/, amikoris a gátolt zsugorodásból eredő huzófeszültség nyugalmi állapotban a korrózió által megtámadott helyeken szakadást idézett elő /hasonlóan mint azt a B-III. sz. kut termelőcsövének mindkét esetbeni szakadásánál megállapitottuk/.
A Vasipari Kutató Intézet nem talált összefüggést az ismétlődő szakadás ténye és a korróziv közeg között.

III/4.4 A CO_2 és H_2S tartalmu kőolajok feldolgozása során jelentkező üzemi korróziós tapasztalatok

A feldolgozó üzemekben a korróziós károk főleg a desztillációs tornyok kondenzációs rendszerében, a toronytetőn, a páracsőben, a fejtermék kondenzátorokban és hütőkben, valamint a reflux tartályokban tapasztalhatók.

A korroziv komponensek:

klorid
szulfid
kéntartalmú vegyületek

Az üzem váltakozva dolgozza fel a dél-zalai könnyü és nagylengyeli nehézolajat.

A továbbiakban csak a dél-zalai /ez csak részben származik a CO_2-os müvelés alá vont területről/ olaj korróziós hatásával foglalkozom.

Az 1976. évi vizsgálatok során csak kis mértékü korrózió volt észlelhető, ami a korróziv komponensek kis koncentrációjával magyarázható. A feldolgozás során vett minták elemzési adatait a ?.?.?. sz. táblázat tartalmazza.

A próbatestek sulyveszteségéből számolt korrózió sebesség értéket az alábbi táblázatban tüntetem fel:

Kisérlet ideje	Vizsgálati üzemidő /14 nap/		Elfolyó vizben mért korrózió sebesség/mm/év/	
	Dél-zalai olajjal	Keverék olajjal	Benzin kondenzátor	reflux
1978. V.	5	9	1,2296	0,4897
1978. VII.	14	0	2,5350	1,1372
1978. VIII.	9	5	1,2557	0,7728
1978. X.	10	4	1,7541	1,4038

A próbatestek anyagminősége: A 38.

1978. év végén a feldolgozás során jelentkeztek a levált korróziótermék által okozott problémák, nevezetesen az eltömődések, amelyek az egész üzem leállását eredményezték.

A termék összetétele zömében vas-szulfid volt.

Keverék olaj alatt a dél-zalai másodlagos kőolajtermelés olajának és a nagylengyeli mező elsődlegesen termelt kőolajának keverékét kell érteni.
Mint korábban leirtam a dél-zalai olaj is csak 40 %-ban származik CO_2-os másodlagos müvelésből.

III/5 Az üzemi tapasztalatokból levonható néhány következtetés

Az előzőekben bemutatott üzemi korróziós problémák ill. jelenségek elemzése alapján megállapitható, hogy a rendszerben fellépő korróziós jelenségek rendkivül sokrétüek. Ezek a jelenségek egyértelmüen bizonyitják a bevezetésben is közölt állitásokat, hogy

- a korróziós károsodás az egyes berendezések üzembe vétele után egy bizonyos "lappangási idő" után jelentkezik.

- amennyiben a károsodás miatt a berendezések egyes részei kicserélésre kerülnek, ezeknél a korrózió miatti tönkremenetel lényegesen rövidebb idők után kezdődik meg.

- a korrózió a berendezések a gödrös tipusu bemaródását eredményezi. Pitting elvétve jelentkezik. Ugyanakkor egyértelmüen bebizonyosodik, hogy a károsodásban nagy szerepe van a hidrogén ridegedésnek.

- a korrózió megjelenési formája, a hidrogén ridegedés fellépte, a képződő reakciótermékek arra utalnak, hogy a korrózió létrejöttében nagy szerepe van a kén-hidrogénnek és ezt elősegitheti a gázelegyben jelenlévő CO_2.

Nem lehet csupán az üzemi tapasztalatokra támaszkodva eldönteni, hogy az üzemi körülmények között a korróziót milyen tényezők befolyásolják, ezek között minek a szerepe az elsődleges. Elsősorban ezek vizsgálatára végeztem el a IV. fejezetben leirt kisérleteket.

IV A KORRÓZIÓ LEFOLYÁSÁNAK ÉS BEFOLYÁSOLÓ TÉNYEZŐINEK TISZTÁZÁSÁRA FOLYTATOTT LABORATÓRIUMI ÉS ÜZEMI KISÉRLETEK

ELŐZMÉNYEK:

A korrózió eredetének és mechanizmusának tisztázására folytatott laboratóriumi kisérletek csak az utóbbi években váltak jelentősebbé. Ennek oka, hogy a kezdeti időszakra vonatkozó kismérvü korrózió nem indokolt kiterjedt vizsgálatot. Feltételezték, hogy a közegben /gáz vagy folyadék fázisban/ lévő felületaktiv anyag idézi elő a korrózió inhibicióját. Ezen elképzelésből kiindulva került alkalmazásra a rendszerek kezdetben nafténes, majd paraffinos kőolajjal történő időszakos öblitése, jól lehet a CO_2-t termelő kutak szén-hidrogén-kondenzátumot nem termeltek /és nem is termelnek/.

A vizsgálat sorozatot végül is az inditotta el, hogy a kőolaj öblitési periódusok egyre ritkultak /évente egy alkalommal történtek/, a meghibásodások száma azonban lényegesen nem változott, viszont üzemzavart okozott az öblitő olaj paraffin tartalma.
Az 1975-76-os években sokasodtak a problémák, továbbá az OGIL eközben végzett laboratóriumi mérései kimutatták, hogy az üzemszerü védelemben alkalmazott kőolajok védőképessége 0-7 % között változik, a kivánatos 70 %-kal szemben.

Ekkor kérdésessé vált a kőolaj inhibitáló képessége /áramló gázrendszerről lévén szó/, ill. szükségessé vált a korábbi kedvező képet biztositó természetes inhibició okának vizsgálata.

A szekunder oldalon termelt kőolaj inhibiciós tulajdonságait az MTA Olajbányászati Kutató Laboratóriuma vizsgálta 1971-ben.
Egyébként számos irodalmi adat utal arra, hogy meghatározott nyomáson és hőmérsékleten a széndioxid az olajtároló kőzetekben reagál a rétegolaj bizonyos alkotórészeivel.

Ezen reakciók termékei részben oldószerként, részben felületaktiv anyagként elősegitik a nagyobb olajkihozatalt.
A reakciók természete ismeretlen és a termék egy része csak tárolóviszonyokközött létezik, de atmoszférikus körülmények között elbomlik.

Nem ismerjük a rétegolaj azon komponenseit sem, amelyek fokozott mértékben képesek reagálni a széndioxiddal. A reakciók alapja feltehetően az, hogy a CO_2 dehidrogénező partnerként müködik.

Az MTA Olajbányászati Kutató Laboratóriuma ezen feltételezett reakciók eredményeként keletkezett felületaktiv anyagok kőolajból való elkülönitése, ill. azonositása céljából meghatározta a felületaktiv anyagok moláris tömegét, a desztillált vizzel szemben támasztott határfelületi feszültségét, ill. infravörös spektrumait.

Sikerült egy sor csoportot kimutatni, mint $-CH_3$, $=CH_2$, $=C=O$, $-OH$, azonban a csoportok korróziós folyamatokra való hatását nem vizsgálták /nem is ez volt a vizsgálat célja/.

A rétegvizek inhibitiv anyagait az OGIL vizsgálta. A különböző pH-ra beállitott rétegvizek széntetrakloridos extraktumaival végeztek a felületi feszültség meghatározására irányuló méréseket.
Sikerült lugos karakterü felületaktiv anyagokat előállitani, de a természetes inhibiciót ezzel sem lehetett magyarázni, annál is inkább, mivel ezen kisérletek a későbbiekben nem voltak reprodukálhatók az olajöblitési folyamat vizmintáinál.

IV/1 A kőolaj inhibiciós képességének vizsgálata

A kőolaj inhibiciójának eldöntésére egy mérésekkel ellenőrzött olajöblités végrehajtását határoztuk el 1977-ben /a korábbi öblitésekről üzemi ellenőrző mérések nincsenek/.

Az öblitésre felhasznált kőolaj főbb jellemzői

kéntart.	0,12 tömeg %
aszfalt tart.	0,06 tömeg %
paraffin tart.	4,5 tömeg %

Mivel e kőolaj mintegy 50 %-a fehéráru /vagyis benzin és petroleum/ amelynek kezdődő forrpontja 310 K /37 °C/ nem valószinü, hogy maradandó filmet képezne a csőfalon.

Az öblitést követően különböző időtartamban /négytől a negyvenhatodik napig/ vizsgáltuk a vezeték belső falán képződött olaj filmet.
Tapasztalataink a következők:

- a vezeték olajfilmmel való boritottaága nem egyenletes /a besajtolt kőolaj mennyisége alapján 7 g/dm²-es fajlagos adszorpció várható, viszont 1-5 g/dm²-es értékeket mértünk a rendszer különböző pontjain/,
- az olajfilm mindenütt tartalmazott emulgált vizet /ez CO_2, H_2S és klorid csapda/,
- az olajfilmben a paraffin tartalom eredeti értékének 5-6-szorosára emelkedett, mig a kéntartalom 5-100-szorosára,
- az olajfilm minden esetben tartalmazott korróziós termékeket.

Természetesen történt korróziósebesség mérés is, de ez a technológiai változások miatt /a szállitott gázmennyiség a felére csökkent, szállitás közben nem történt vizleválasztás/ egyértelmüen nem volt értékelhető. Összegezve megállapitottuk, hogy a kőolaj, mint inhibitor szerepet játszik a kezelő tartályoknál, ahol folyamatosan biztositott az olajmosás.
Áramló gázrendszerben egyszerü öblitéssel azonban hosszu időtartamu védőfilmet nem hoz létre. Képes összegyüjteni a benne jól oldódó kénvegyületeket.

Az olajöblités mint technológia csak szakaszosan valósitható meg. A kőolaj sürüsége és viszkozitása csak lassu tovaterjedést tesz lehetővé, másrészt a 20 m³-nyi kőolaj csak mintegy 100 kg inhibitort helyettesit.

IV/1.1 Az üzemi vizsgálatok tehát azt mutatták, hogy ez a kezdeti "spontán" védelmi eljárás nem állja ki a gyakorlat próbáját.

Azok az ellentmondások, amelyek a müvelés kezdeti szakaszában mutatkozó kisszámu és a továbbiakban sulyosbodó meghibásodások között fennállnak, továbbá, hogy a korrózió általában nem a várt mértéku, térben és időben meghatározhatatlanul lép fel, de ahol fellép, helyileg teljes károkat okoz - arra enged következtetni, hogy a rendszer korróziós folyamatának aktiv /támadó/ és passziv /védő/ tulajdonságainak kritikus egyensulya áll fenn, amely bizonyos körülmények között megbomlik.

Ez a megállapitás meghatározta a további kutatási irányt.

Az aktiv /támadó/tulajdonságot maga a 80-82 % CO_2 és 0,3 % H_2S tartalmu közeg szolgáltatja, az állandóan biztositott kondenzátummal. Ezen tényezők szerepét korábban részletesen vizsgáltuk.

A passziv /védelmi/ tulajdonság eredete kereshető magában a korróziós folyamat ható partnereiben, tehát akár a termelt közegben vagy a szerkezeti anyagban - de leginkább a reakció végtermékében, vagyis a korróziós termékben. A korróziós termék szerepéről korábban ugyancsak részletesen irtunk. Az előbbiekben megállapitottuk, hogy a közeg /termelvény/ inhibiciós vizsgálata nem volt bizonyitó érvényü.

A szerkezeti anyag, amely azonos minőségü volt a müvelés valamennyi fázisában, a változás oka nem lehet.
A természetes inhibiciót tehát a korróziós termék szolgáltatta.

A müvelés későbbi időszakában fellépő korrózió mértéke és milyensége, vagyis a folyamat térben és időbeni változása magyarázatra szorul.

A térbeni változás egyben technológiai változás, igy érthető, hogy a képződő korróziós termék összetétele más lesz a forráshoz közel /a korróziós termék a csőfalon marad/ és más néhány tiz kilométerrel a forrástól, ahol más az áramlási sebesség, hőmérséklet, viztartalom, stb./itt a viz egy része a közegben marad./

Az időbeni változás azzal magyarázható, hogy a korróziós folyamat kiteljesedéséhez bizonyos idő kell, ez az un. inkubációs /lappangási/ idő.

A lappangási idő határához közeledve megváltozik a szerkezeti anyag és a közeg egymáshoz való viszonya, ez kihat a korróziós védőréteg kompaktságára és meggyorsulnak a korróziós folyamatok.
Igy válik érthetővé az a tény, hogy a vizsgálatra itt is kiszemelt B-III. sz. CO_2 termelő kuttal azonos szintből, azonos körülmények között, azonos közeget termelő B-500 sz. CO_2 termelő - de amelyik 3 évvel később került üzembe - miért nem okozott eddig annyi problémát, mint a B-III. sz. kut.
A B-500 sz. kutban 1978-ban azonban már jelentkeztek korróziós problémák, ami azt mutatja, hogy a lappangási idő a végéhez közeledik /részletesen a III. fejezetben/.

IV/2 A korrózió sebességének megállapitása

Már a korábbi években is történtek vizsgálatok a korrózió sebességének megállapitására.
A mindenkori megengedett korrózióssebesség határértéke függ az alkalmazott csőanyag folyáshatárától, a cső falvastagságától, az üzemnyomástól és a berendezések /csövek/ tervezett használati idejétől.

Természetesen befolyásolja a határértéket, ha a külső korrózió is van, ha a korrózió nem egyenletes, és az áramlási sebesség is nagy.
A korrózióssebesség növekedése kapcsolatban van a gáz nedvességtartalmával, a H_2S és CO_2 tartalmával /sók, homok, vizkő, korróziótermék, stb./. A megengedhető korrózióssebesség határérték a CO_2-os rendszerünkre még nincs megállapitva.

Az üzemi tapasztalatok legfontosabb megállapitása, mint ez az alábbiakból is kitünik, hogy a termelőkutra egyértelmü korrózióssebesség nem adható meg.
Példa erre a B-III. kutkörzetben meghatározott korrózió sebessége:

- a rétegviz vastartalma alapján számitott korróziósebességek az üzemi mérések adataiból:

É v	Korrózió sebesség /mm/év/
1972	0,00724
1973	0,0212
1974	0,014
1975	0,010
1976	0,024
1977	0,007

- az üzemben elhelyezett próbatestek sulycsökkenése alapján számitott korróziósebességek:

É v	Korrózió sebesség /mm/év/
1974	0,018
1975	0,47
1977	0,17

- a korróziósebesség laboratóriumi vizsgálatok alapján /OGIL/:

É v	Korróziósebesség /mm/év/
1976	0,45
1977	0,67-1,07

A szerkezeti anyag mindhárom esetben A 52 K volt.

IV/3 Az üzemi modellen végzett kisérletek és a vizsgálati eredmények értelmezése

IV/3.1 Az üzemi modell kialakitásánál követett szempontok

A III. fejezetben összefoglalt üzemi tapasztalatokat összevetve az irodalomban található megállapitásokkal, valamint e témakörben végzett korábbi kutatásaink eredményeivel - határoztuk el üzemi modell létrehozását, a modell a 16, 17 sz. melléklet 31-34 sz. felvételein látható, melynek célja, olyan adatokat nyerni, amelyekből következtetni lehet arra,

hogy az üzemi körülmények között a korróziót befolyásoló tényezők közül melyik lehet az elsődleges, a viztartalom /ezzel összefüggésben a nyomás, hőmérséklet/, a szerkezeti anyag felületi állapota, a gáz összetétele stb. Választ kellett kapnunk továbbá arra, milyen a felületen képződő korrózióternékek összetétele, megjelenési formája és szerepe a korrózió folyamatában.

A fenti célnak megfelelően a B-III. kutkörzet vezetékeinek e célra kialakitott három szakaszába különböző próbatesteket épitettünk be, igy:

- esztergált felületü, eredeti,
- esztergált felületü, eredeti, két darabból összehegesztett,
- esztergált felületü, és már használt, ill. korrodeálódott felületü darabokból összehegesztett próbatesteket.

Mérőhelyek leirása

A mérőhelyeknek a B-III. kutkörzetben való elhelyezési vázlata a 19-20 sz. ábrán látható.

Az "A" szakasz

a biztositó fuvóka és a szabályozó fuvóka közötti szakasz. Minden próbatest A 52 K minőségü acélból készült. A próbatestek mérete közel azonos.
E mérőhelyet az "alapállapotu" korrózió meghatározása céljából jelöltük ki.

B, B' szakaszok:

Közvetlenül a szabályozó fuvóka utáni szakaszban /B szakasz/ voltak elhelyezve a minták, amelyeken a nyomás, ill. a hőmérsékletváltozás okozta korróziót vizsgáltuk.
Az elhelyezés vázlatos rajzából is kitünik, hogy a B és B' szakaszok között átmérő bővülés /1,4-szeres/ van, ahol is a szelvényváltozás hatását vizsgáltuk.
A próbatestek anyaga A 52 K.

"C" szakasz:

A vizleválasztó utáni szakaszon egy 8 m hosszu kerülő csővezetékben 2 db, 3 m hosszuságu próbadarab került behelyezésre. Ebben a szakaszban elsősorban a hőmérsékletcsökkenés, ill. a kondenzáció hatását kivántuk kisérletileg vizsgálni. A minták egyike több darabból volt összehegesztve, a másik egy darabból állt. Ez utábbi volt a cső alsó részében.

IV/3.2 Mért hőmérséklet, nyomás-adatok, valamint a gáz- és vizes fázis kémiai összetételének elemzése

IV/3.2.1 Hőmérséklet

A legjelentősebb hőmérsékletcsökkenés a T_1 és T_2 mérési helyek között tapasztalható. Megjegyzendő, hogy ugyanezen szakaszban elhelyezett nyomásszabályozók jelenléte következtében a nyomás számottevően csökkent.

A T_2 és T_3 mérési pontok között a hőmérsékletcsökkenés az előbbihez viszonyitva kisebb, mig a T_3 és T_4 között gyakorlatilag elhanyagolható. A T_4 és T_5 mérési helyek között ismét tapasztalható csekély, átlagban 5 C^o hőmérsékletcsökkenés.

A T_3 és T_4 mérési pont között vizkondenzáció nem várható. Jelentősebb kondenzációval a T_1 és T_2 között, kisebb mértéküvel a T_2 és T_3 között /itt van beépitve B' jelü bővitett csőszakasz, amelyben a csőátmérő növekedés kismértékü nyomáscsökkenést eredményezhet/, valamint a "hütött" szakaszban T_4 és T_5 között számolhatunk.

IV/3.2.2 Nyomás

A nyomásnál jelentős csökkenés a P_1 és P_2 mérési helyek között tapasztalható. A P_2 és P_3 mérési pontok között a nyomáscsökkenés kismértékü, ill. gyakorlatilag elhanyagolható. Ennek megfelelően a nyomáscsökkenéssel kapcsolatos vizgőzkondenzáció a P_1 és P_2 helyek között várható. Az ebben a szakaszban tapasztalt nyomáscsökkenés elegendő ahhoz, hogy számottevő kondenzációs fázis halmozódjék fel.

Megjegyzendő, hogy a B' kisérleti szakaszban is várható kismértékü nyomáscsökkenés a csőátmérő-bővülés következtében. A vezeték további szakaszában bekövetkező szükülés azonban ismét nyomásnövekedést eredményez.

IV/3.2.3 A gázfázis kémiai összetétele

A gázfázis tulnyomórészt széndioxidot tartalmaz. A széndioxid és az ugyancsak jelenlévő kén-hidrogén tekinthetők a rendszer legkorrozivabb komponenseinek. Koncentrációjuk változását a kisérleti időszak alatt külön tárgyalom.

A szénhidrogének közül a metán van jelen számottevőbb /113-116 g m^{-3} / koncentrációban.

Szén-dioxid

A gázanalizis szerint a rendszeren áthaladó gázban a széndioxid mennyisége 1594 és 1615 g m^{-3} között változott a kisérlet időszakában.

Kén-hidrogén

A gázfázisban jelenlévő kénhidrogén analizise a G_1, G_2 és G_3 pontokon vett gázmintákból történt.
Nem tapasztalható nagyságrendi különbség a gázfázisban jelenlévő kén-hidrogén mennyiségében a G_1, G_2, G_3 mintavételi helyek és a különböző mintavételi időpontok között.
Az ugyanazon időpontban, de különböző helyeken vett minták kén-hidrogén tartalma közötti szabálytalan ingadozás részben a kén-hidrogén tartalom meghatározás eredendő pontatlanságára vezethető vissza.

IV/3.2.4 A kondenzált fázis kémiai összetétele

A vizvizsgálat adatai szerint a vizes fázis pH-ja átlagosan 6, bár ugyanazon időpontban a különböző mintavételi helyeken néhány tizedes szórás tapasztalható.
A vizes fázis össz-keménysége 6 N^o körül ingadozik.

Az analizis során meghatározott Ca^{++}, Na^{+}, NH_4^{+}, SO_4^{--}, HCO_3^{-} koncentrációk nem indokolják a közeg korrozivitását. Korrózió szempontjából annál lényegesebb a vizes fázisban jelenlévő kén-hidrogén.

Kén-hidrogén

Nem állapitható meg egyértelmü összefüggés a gázfázis G_1, G_2, G_3 pontokon mért kán-hidrogén tartalma és a vizes fázis V_E, V_1, V_H és V_2 pontokon mért H_2S tartalma között. A gázban mért kénhidrogén-tartalom csökkenése vagy növekedése nem követi a vizben oldott kén-hidrogén koncentrációjának megfelelő irányu változását.

A vizben oldott kén-hidrogén koncentráció tekintetében azonban számottevő különbségek tapasztalhatók a V_E, V_1, V_H és V_2 vizmintavételi pontok között. V_E pontban mért érték általában nagyobb mint V_1-nél, viszont a V_2 mérési helyen kapott koncentráció jelentősen meghaladja a V_E, V_1 és V_H mintavételi pontban mért értéket.

Megjegyzendő, hogy a vizben oldott kén-hidrogén koncentráció változásait okozhatja részben az is, hogy pl. a V_H helyen sokszor nem volt elegendő vizminta és hosszabb idő volt szükséges olyan mennyiségü vizes fázis összegyüjtéséhez, melyből az analizis elvégezhető.

A mintavétel megnövekedett időtartama alatt az atmoszférával érintkező vizes fázisból az oldott kén-hidrogén bizonyos része eltávozhatott vagy oxidálódhatott.
Ezen mérési pontosságot befolyásoló tényezők emlitése mellett megállapitható, hogy a V_E-től V_1, majd V_2 pontok felé haladva a kén-hidrogén koncentráció előbb csökken, majd ujra jelentősen emelkedik.

Oldott vas

A kén-hidrogén koncentrációnál leirtakhoz hasonlóan változik a vizben oldott vas koncentrációja.

A V_E mintavételi helyhez képest a V_1-nél ismét jelentős növekedés tapasztalható. Ez a tendencia minden mérési pontban érvényesült, bár számottevő különbségek voltak a koncentráció-arányok tekintetében.

Nem volt közvetlen arányosság megfigyelhető azonos mérési helyeket és mérési időpontokat figyelembe véve a mért oldott kén-hidrogén és oldott vas koncentrációk tekintetében.

IV/3.3 A sulyveszteség mérések adataiból számitott korrózió-sebességek. A próbatestek felületének vizuális kiértékelése

Vizsgálat előtt kémiai módszerrel tisztitottuk meg a próbatesteket a korrózióterméktől. Eszerint a mintákat 50 g/dm³ $SnCl_2$ + 20 g/dm³ $SbCl_3$-at tartalmazó cc. sósavban kezeltük hidegen, amig a termékek beoldódtak. A kezelés általában 15-20 percig tartott, de a kemény, tömör rétegek eltávolitása 40 percet is igényelt. Mérlegelés előtt metilalkoholban mostuk, illetve száritottuk a mintákat. Vakpróbát végeztünk eredeti, korrodeálatlan próbadarabon 4 órás maratási idővel, amikoris $3,4\text{-}10^{-3}$ g sulyveszteséget kaptunk cm²-enként.

Az "A", "B" és "B'" szakaszokból 5 hónapos üzemidő után kiépitett próbatestek felületének értékelését - vizuális értékelését - a 4-6 sz. táblázatokban foglalom össze. A próbatestek felületi állapotát bemutató felvételek a 18-22 sz. melléklet 35-44 sz. felvételeken láthatók.

"C" szakasz

Ebben a szakaszban - a próbatestek méretéből adódóan értelemszerüen - nem történtek sulyveszteség mérések. A minták felületén vékony, szürkésfekete, laza porszerü réteg képződött, melyen elszórtan csillogó, kristályos termék volt. A korrózióterméket mechanikailag is könnyel el lehetett távolitani.

A réteg eltávolitása után teljesen egyenletesen korrodeált fémfelület tünt elő. A réteg vastagságából viszonylag kismértékü korrózióra lehet következtetni. A hegesztési varratokon és azok környékén nincs szembetünő eltérés a többi felületrésztől. /A varratok minősége szemmel láthatóan jobb volt, mint a többi próbatesten/.

Ezen megállapitások lényegében mindkét próbatest teljes hosszára érvényesek, vagyis a viszonylag kismértékü hütés nem befolyásolta alapvetően a minták korróziós viselkedését.

IV/3.4 A korrózió jellegére vonatkozó megfigyelések összefoglaló értékelése

A minták felületére vonatkozó, a táblázatokba foglalt megjegyzéseket az alábbi általános megfigyelésekkel kell kiegésziteni.

Valamennyi mintát korróziótermék boritotta. A "kráterszerü" bemaródások száma, eloszlása, kiterjedése és mélysége a különböző mintáknál változó volt, de mély pittingre utaló korrózió nem lépett fel. Mély lyukak egyes hegesztési varratokon voltak megfigyelhetők, melyek vagy korrózióból vagy hegesztési hibából eredhettek.

Azokon a helyeken, ahol kráterszerü bemélyedések alakultak ki, a mélyedésekben könnyen eltávolitható, porszerü, feketekorróziótermék volt, mig ezek környékén, ill. a kiemelkedőbb sima részeken szürkés-fekete, fényes réteg képződött, melyet erős mechanikai behatással /kaparással/ is nehezen lehetett eltávolitani. A korróziótermékektől megtisztitott fém felülete ugyanolyan egyenetlenséget mutat, mint a termékkel boritott felület, vagyis a fém kráterszerüen /gödrösen/ korrodeálódott, s a korrózió elsősorban a laza, fekete termékkel boritott részekre lokalizálódott.

Ahol a felület viszonylag egyenletesen, kisebb-nagyobb vastagságban fekete, laza termék boritotta, ott a réteg alatti korrodeált fémfelület is egyenletes volt, vagyis bemaródások nem képződtek.

Összefoglalóan megállapithatjuk, hogy az A, B és B' szakaszokba helyezett próbatesteken általában egyenetlen, de nem pittingre utaló lokális jellegü korrózió lépett fel.
Csak néhány minta egyes felületrészein volt viszonylag egyenletes a korrózió. A lokális /gödrös/ jellegü korrózió felléphése és a próbatestek kiképzése, valamint elhelyezése között nem állapitható meg egyértelmü összefüggés.
A korrózió jellegében és mértékében lényeges különbség a C szakaszban volt, az A, B és B' szakaszokhoz viszonyitva.
A C szakaszban teljesen egyenletes és viszonylag kismértékü korrózió lépett fel.

IV/3.5 A sulyveszteség-mérésekből adódott korróziósebesség értékek értékelése

Az "A" szakaszban találhatók a legmagasabb korróziósebesség értékek, a valamennyi mintára vonatkozó - kiképzéstől és elhelyezéstől független - átlagérték 0,75 mm/év. Az elhelyezés és kiképzés vonatkozásában nem állapitható meg egyértelmü összefüggés /aminek oka az is lehet, hogy e szakaszban a próbatestek zöme leszakadt a tartóról/.

A "B" és "B'" szakaszok mintáira vonatkozó átlagos korróziósebesség értékek lényegesen alacsonyabbaknak adódtak, annak ellenére, hogy a "B" szakaszban is voltak olyan próbatestek, melyek leestek a tartóról. E két szakaszra vonatkozóan egyértelmüen megállapitható, hogy

1./ az alul /a cső aljának közelében/ lévő minták korróziósebessége - tekintet nélkül azok kiképzésére - mindig nagyobb, mint az oldalt, ill. felül lévő mintáké.

2./ Az azonos helyzetben lévő, de különböző kiképzésü minták közül a "sima + korr. hegesztettek" korróziósebessége minden esetben nagyobb, mint a "sima" és "sima+sima" kiképzésüeké. Ez a következő, az elhelyezések és kiképzések szerinti átlagértékeket magába foglaló táblázatból is kitünik.

Korrózósebesség /mm/év^{-1}/

Csőszakasz	bal	alul	jobb	sima	sima + sima	sima + korr.	teljes átlag
A	0,75	0,86	0,65	0,67	0,92	0,67	0,75
B	felül 0,34	0,71	-	0,2	0,44	0,68	0,49
B'	0,33	0,71	0,33	0,39	0,38	0,6	0,46

Meg kell jegyezni, hogy a számszerű korróziósebesség adatok önmagukban is igen jelentős fémveszteségről tanuskodnak, a tényleges korróziós károsodás azonban lényegesen nagyobb, ha figyelembe vesszük, hogy a fémoldódás egyenetlenül, kisebb-nagyobb felületrészekre lokalizálva megy végbe.

IV/3.6 A mintákon képződött korróziótermék összetételére vonatkozó adatok

A korábbiakban a laboratóriumi kisérletek során képződött termék összetételét vizsgálva megállapitották, hogy a keletkezett termék fő tömegében vas-karbonát.

Ugyanakkor a lovászi üzemben vett korróziótermék vas-oxidból /70 %/, vas-szulfidból és homokból /SiO_2/ állt. Karbonátot nem találtunk. A minták hosszabb időn keresztül levegőn álltak, igy lehetséges, hogy a szulfid alakult át részben oxiddá.

A modell próbatestek felületén kialakult rétegek

Annak elkerülésére, hogy a próbatestek felületén képződő korróziótermék a levegő oxigénjehatására utólagosan átalakuljon, a próbatesteket a kiszerelés után azonnal benzinnel töltött edényekbe helyeztük. A C szakasz próbatestjeiről a helyszini szétszereléskor kapartuk le a laza szerkezetü réteget, melyet ugyancsak benzin alatt tároltunk.

A próbatestekről három féle mintát gyüjtöttünk össze:

a./ A C szakaszból származó port.

b./ Az A, B és B' szakaszok próbatestjeinek felületéről összegyüjtött, fő tömegében lemezes, fényes, kemény réteg-részt.

c./ A kráterszerü bemélyedésekből összgyüjtött, laza szerkezetü port.

A röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy:

a./ A C szakaszból kikerült próbatestek felületéről összegyüjtött por FeS összetételü. Kristályszerkezetére nézve fő tömegében troilit. /ASTM-1-1247 FeS kártyáiból azonositva/. Nem zárható ki, hogy a réteg legkülső részén egyes helyeken, igen kis mennyiségben FeS_2 is képződhetett.

b./ A lemezes, kemény rétegrész fő tömegében mackinavit, $Fe_{0,91}S$ összetétellel. Ezen kivül kevés Fe_2O_3-at is tartalmaz.

c./ A kráterszerü bemélyedésekben képződött laza szerkezetü termék fő tömegében amorf, tehát nem röntgenaktiv, igy kristályszerkezete nem állapitható meg pontosan. Összetételére nézve ez a termék is FeS-ből áll.

A röntgenanalizis eredményeiből egyértelmüen megállapitható, hogy a modell próbatestek felületén vas-szulfid képződött, vas-karbonát, ill. vas-oxid nem.
A b./ mintánál kimutatott kis mennyiségü Fe_2O_3 onnan eredhet, hogy a "sima+korr. hegesztett"minták "korr". részének felületén már behelyezéskor is volt oxid.

IV/4 A rendszerben lejátszódó korróziós folyamatok és az észlelt jelenségek értelmezése

A vizsgált rendszerben a folyamat elektrokémiai természetü, a korrózió anódos és katódos részfolyamatai a kondenzált fázissal érintkező szilárd /elektrolit határfelületen játszódnak le.

Az anódos részfolyamat az acélok oldódása Fe^{++}-ionok alakjában, melyek a kondenzált fázisban oldott H_2S jelenlétében szilárd fémszulfid korrózióterméket képeznek. A domináló katódos folyamat a hidrogén-ionok, ill. a kénhidrogén elektrokémiai redukciója, melynek végterméke atomos, ill. ennek rekombinációja utján molekuláris hidrogén. Kén-hidrogén jelenlétében a katódos részfolyamatban képződő atomos hidrogén egy része a fémes rácsba diffundál és ott nagymértékü ridegedést okoz. Ezzel függ össze a viszonylag rövid ideig a közegbe helyezett próbatestek felületi keménységének megnövekedése, melyet a NME Mechanikai Technológiai Tanszék adatai mutatnak.

A Fe-S-H_2O terner rendszer potenciál /pH egyensulyi diagramjának/ 3 sz. ábra tanulmányozása alapján megállapitható, hogy pH = 6-nál /mely a kisérleti szakasz kondenzvizében mért átlagérték/ a hidrogénelektród és a FeS/Fe elektród egyensulyi potenciáljai között potenciálintervallumban a legstabilisabb szilárd korróziótermék a vasszulfid /FeS és FeS_2 átlagösszetétellel/.
Ebben az elektródpotenciál /pH tartományban a magnetit és vas-karbonát nem stabil. Ez a megállapitás érvényes 25 C^o-ra és 100 C^o-ra, ill. a két határ közötti hőmérsékleti intervallumra, összhangban a minták felületéről vett korrózióterméken röntgenanalizis-eredményével.

A Fe-S-H_2O terner rendszer potenciál /pH egyensulyi diagramja alapján megállapitható, hogy a fémszulfidok stabilitási tartománya pozitivabb potenciálértékekhez esik, mint a fémes vas immunitási tartománya. Ebből következik, az irodalmi utalásokkal, különböző kutatók gyakorlati megállapitásaival összhangban, hogy ha szulfid korróziótermektől mentes szabad fémfelülettel érintkeznek, az igy kialakuló korróziós elemben a katód szerepét a fémszulfid tölti be, vagyis az anódos oldódás a csupasz fémfelületen, mig a katódos reakció a fémszulfid felületén játszódik le. Tehát azon mintáknál, melyeknél eredetileg fémoxidból és fém-szulfidból felépülő szilárd korróziótermékkel részben boritott szakaszok voltak

korróziótermékkel nem boritott szakaszhoz hegesztve, a kialakuló korróziós elem anódja az uj, csupasz szakasz.

Megállapitható azonban, hogy a hegesztéssel illesztett, korábban korróziót szenvedett felületrészeken sem állt le a lokálelem müködés, a korróziótermék réteg gyenge pontjai alatt anódos oldódás indult meg, lokalizált jellegü korróziót, elkülönült, vagy helyenként összefolyó kráteres bemaródásokat eredményezve. A kráterekben felhalmozódó laza, porszerü termék feltételezhetően a helyi anódok müködésének eredménye, mig a körülöttük lévő kemény, lemezes szerkezetü szulfidréteg szolgál a helyi elemek katódjaként, mely a felületén és belsejében lejátszódó folyamatok következtében saját maga is összetételében és szerkezetében módosul.

Összefoglalva megállapitható, hogy a "sima + korrodeált hegesztett" minták felületén kisebb-nagyobb méretü korróziós elemek bonyolult láncolata alakul ki, mely a felület egyenetlen, de mindenképpen nagyobb mértékü korrózióját eredményezi, mint amely uj, régebbi korróziótermékkel nem boritott, vagy csak régi korróziótermékkel boritott felületen figyelhető meg.

Megjegyzendő, hogy a "sima" felületrészek anódos viselkedése csak addig tart, mig ezen felületrészen is ki nem alakul egy korróziótermék réteg.
Ez a réteg bizonyos védőhatást fejthet ki az alatta lévő fém további korróziójával szemben, ha összefüggő és tömör. Ugyanakkor a szomszédos laza, nem védő szulfiddal boritott felületrészekkel szemben katódként viselkedik. Tekintve, hogy a fém jó elektronvezető, az előzőek azt jelentik, hogy a tömör és laza réteg alatt elhelyezkedő fém egyaránt anódos viselkedésü. Azonban mig a fém oxidációja a tömör réteg alatt gátolt, a laza réteggel boritott helyeken a lokálelem tevékenység szabadon érvényesülhet. A helyi anódok és katódok eloszlásában és müködésük intenzitásában bekövetkező változások számos tényezőtől függhetnek, pl. a közeg CO_2 és H_2S tartalma által befolyásolt pH-jától, a régi és ujonnan képződő korróziótermékek szerkezetétől, védőképességétől, stb.

Jelentős hatást gyakorolhat a CO_2 a kialakuló réteg sajátságaira, gátolhatja az összefüggő, védő tulajdonságu szulfidréteg képződését, igy egyik oka lehet annak, hogy laza, porszerü korróziótermék válik le a felületen.
Természetesen a tömör szulfidréteg védő sajátsága is megszünhet idővel, ha vastagodás folytán töredezések, repedések keletkeznek rajta.

Megjegyzendő, hogy a CO_2 a korrózió sebességét azáltal is növelheti, hogy a katódos hidrogénképződést stimulálja.
A hegesztési varratokon és a varratok két oldalán elhelyezkedő zónákban is olyan potenciálkülönbségek léphetnek fel, amelyek korróziós elemek kialakulását eredményezhetik és tovább bonyolitják a helyzetet. A varrat, ill. a varrat menti felületrészek korrózióját nagymértékben befolyásolja a varrat minősége és a varratnak a környező felületrészekből való kiemelkedésével befolyásolt hidrodinamikai viszonyok. A varratokon helyenként tapasztalt éles, pontszerü bemaródások valószinüleg a varrat minőségi hibáira vezethetők vissza. A varratok oldalán megfigyelhető "erózióra" is utaló bemaródások a varratnak a közeg áramlási irányába eső oldalán figyelhetők meg. Közvetlenül a varratok mentén fellépő árokszerü bemaródások lokálelem tevékenységére vezethetők vissza.

A hegesztett mintáknál /és általában a hegesztett csőszakaszoknál/ megfigyelhető jelenségekkel kapcsolatban feltételezhető, hogy a korrózió jellegét, a korróziós makro- és mikroelemek kialakulását és müködésük időbeni változását jelentősen befolyásolja, hogy a varrat uj, korrózióterméktől mentes csőszakaszokat kapcsol-e össze, vagy legalább egyik oldalán a fémfelület szulfiddal boritott, tehát olyan katódos felületet képez, melyen a hidrogénfejlődés kis tulfeszültséggel lejátszódhat.

A gázelegyből kondenzálódó viz előfeltétele annak, hogy a korróziós folyamat számottevő sebességgel és elektrokémiai jelleggel játszódjon le. Jelentős mértékben befolyásolja a korrózió megjelenési formáját is.

A viz kondenzálódási helyein a lokálelem tevékenység számára igen kedvező körülmények alakulnak ki, tekintve, hogy a vizes fázis nagy oldott sótartalma következtében jó vezetőképességgel rendelkezik. Ezért nagyobb a korróziósebesség a vizleválasztó előtti csőszakaszban, különösen az azok alsó részén elhelyezett próbatesteken.

Az A, B és B' csőszakaszok alsó részein felhalmozódó viz szintje nem állandó, ami kedvez helyi korróziós elemek kialakulásának. A korrózió jellege is arra utal, hogy nagyobb lokálelemek kialakulásának nagy szerepe van a korrózió folyamatában. A vizleválasztó utáni "C" szakaszban a korrózió egyenletes, ami arra utal, hogy a gáz alacsony vizgőz tartalma miatt csak egy vékony nedvesség-film kondenzálódhat a felületen. Ez a vékony nedvességréteg feltehetően elegendő ahhoz, hogy az elektrokémiai korróziós folyamat lejátszódhasson, de nagyobb felületrészekre kiterjedő korróziós elem tevékenységet nem tesz lehetővé, igy viszonylag kis sebességgel lejátszódó, egyenletes korrózió lejátszódásának feltételeit biztositja.

A modell-kisérletek eredményeinél is érzékeltetni kivántuk a vizsgált rendszerben - amely veszélyes üzemnek tekinthető - a lejátszódó korróziós folyamat komplex voltát, ami egyuttal értelmezi a B-III. kut különböző szakaszaiban tapasztalt korrózió változatos jellegét és esetenkénti, véletlenszerü megjelenését is.

Tovább bonyolitja a helyzetet, hogy egyes korrodeált csőszakaszok kiváltása alkalmával oxigén kerülhet a rendszerbe, mely további változásokat okoz az elektrokémiai reakcióban és a korrózióterméke szerkezetében, összetételében.

V AZ INHIBICIÓ LEHETŐSÉGE A MÁSODLAGOS MÜVELÉSBEN

Az eddigiek tárgyalása alapján is nyilvánvaló, hogy egy nagy kiterjedésü komplex rendszerről van szó, amely rendszert veszélyes közeggel üzemeltetünk, elsősorban biztonságos körülmények közötti üzemvitelre törekedve.

A rendszer bonyolultsága, a közegek aggresszivitása, a ható tényezők sokfélesége, valamint a rendelkezésre álló technikai szinvonal és anyagminőség mellett természetesnek hat, hogy a közel hét éve tartó nagyüzemi alkalmazás során különböző tipusu és jelentőségü meghibásodások is előfordultak.

A meghibásodások kapcsán számos tapasztalatra tettünk szert, ami annál is inkább jelentős, mivel a korrózióval kapcsolatos kutatások még mindig empirikus jellegüek.

Azok a megállapitások, amit az előző fejezetekben tettünk /a korrózió megjelenési helye, gyakorisága, nagysága/ azt bizonyitják, hogy sajátos problémakörrel állunk szemben, amelyek megoldása egy sok változós függvény megoldásához hasonló.

Jelen fejezetben átfogóan tárgyalom az egyes védelmi módok lehetőségeit, kiemelve a védelmi eljárások mechanizmusát, elvi alapjait.

V/1 A másodlagos müvelési rendszerben jelentkező korrózió inhibitorokkal való csökkentésével kapcsolatos meggondolások

Tekintve munkám közvetlen gyakorlati célját, az alábbiakban a vizsgált rendszer korróziójának inhibitorokkal való csökkentésével kapcsolatosan néhány olyan meggondolást tárgyalok, amelyek irányadók, illetve fontosak lehetnek az inhibitoros védelemnek a rendszerben való alkalmazásával kapcsolatban.

A másodlagos müvelésnél jelentkező minden korróziós jelenség lényegében elektrokémiai természetü, tehát korróziós elemek

müködésére vezethető vissza. A bruttó korróziós folyamat elemi reakciólépések láncolata, melyben ha bármelyiket meggátolják, vagy legalább hathatósan fékezzük, végeredményként az egész korróziós folyamatot gátoljuk. Ezt kell szem előtt tartani az inhibició lehetőségének vizsgálatakor.

V/1.1 Katódos reakció fékezése

A másodlagos kitermelés során felmerülő korróziós problémák részben megoldhatók a katódos reakció fékezésével. Ha a szénacél korrózióját gyenge savak /szénsav/ jelenléte okozza, filmképző amin tipusu inhibitorok mind az anódos, mind a katódos reakciót befolyásolják. Az aminok alkalmazásával szemben egyetlen alternativa a belső bevonatok/melyek megbizhatatlanok/ vagy költséges korrózióálló ötvözetek használata.

Savas korrózió esetében /másodlagos kitermelésnél/ tehát a legkedvezőbb megoldásnak az inhibitorok alkalmazása látszik. A hidrogén-ion redukció két inhibició szempontjából legfontosabb lépése az adszorpció és az elektronfelvétel. Minthogy a katódos reakció lejátszódásához a hidrogén-ionoknak adszorbeálódni kell a fémfelületen, azok az anyagok, melyek hatékonyan konkurrálnak a hidrogén-ionokkal, a fémfelület adszorpciós helyein, kiszoritják onnan a hidrogén ionokat, ezáltal eleve kizárják azok redukcióját. Hosszu szénláncu aminok, és más hasonló vegyületek ezért számottevő mértékben fékezhetik a korrózió sebességét azon képességüknél fogva, hogy adszorbeálódni képesek a fémfelület aktiv pontjain.

Oxigén hatására /pl. a gázrendszer leállását követően vagy rétegvizek esetén/bekövetkező korróziónál a korróziós reakció sebességét a katódos reakció - vagyis az oxigén redukciójának - sebessége határozza meg. Továbbá a gyakorlatban előforduló esetek többségében az oxigén molekuláknak az elektrolit /fém határfelülethez/ vagyis a katódos acélfelülethez/ való diffuziójának sebessége szabályozza. Ez azt jelenti, hogy bármely tényező, mely fékezi az oxigén diffuzióját a határ-

felület irányában, befolyásolja a korrózió bruttó sebességét. Ennélfogva az áramlási sebesség vagy az oxigén koncentráció változtatása hatással kell legyen a korrózió sebességére, minthogy mindkettő befolyásolni képes az oxigén - transzport sebességét.

A makroszkópos dimenziókat megközelitő inhibitor filmek azonban számottevően csökkenthetik az oxigén okozta korrózió sebességét. Rendszerint azonban ehhez olyan nagy inhibitorkoncentrációk szükségesek, hogy az oxigén korrózió fékezése szerves inhibitorokkal nem oldható meg.

Másodlagos kitermelésre jellemző körülmények között járhatóbb ut az oxigén-koncentráció csökkentése kémiai reakció utján. Ezen megoldást célzó eljárások közül /szulfit, hidrazin ill. ditionit adagolás/ csak a szulfitos eljárás látszik előnyösnek a kérdéses rendszerekben.

Megjegyzendő, hogy általában az oxigén okozta korrózió hatékony inhibiciója megoldható passzivátor tipusu inhibitorokkal vizárasztásos rendszerek azonban a passzivátorok/kromát, nitrit/ alkalmazása tul költséges, vagy a nagy klorid tartalmú zagyoknál teljesen hatástalan lenne. Jelenleg kisérletek folynak szerves komponensekkel kombinált cink-foszfát alkalmazásával.

V/1.2 Anódos reakció fékezése

Az anódos reakciók fékezése szempontjából a passziválódás tekinthető a legfontosabb jelenségnek. Ez a jelenség felelős a saválló acélok és számos más ötvözet korrózióállóságáért. Bár a vas és acél is passziválható, a passziválódáshoz szükséges feltételek sokkal kritikusabbak, mint az előbb emlitett ötvözeteknél. Ugyan az olyan passzivátor tipusu inhibitorok, mint a kromátok /pl. packer védő folyadékokban/ és nitritek jelentősen kiszélesitik a vas és acél passziválhatóságának tartományát, de a korábban emlitett okokból alkalmazásuk vizbesajtoló rendszerekben nem terjedt el.

A filmképző aminok esetében, ha az acél gyenge savak /pl. szénsav/ okozta korróziójának inhibiciójára alkalmazzák őket, az anódos raakcióra gyakorolt hatás a kifejezettebb, bár a katódos reakciót is befolyásolják. A két hatás viszonylagos szerepe függ az inhibitor adszorpciójának mértékétől.

Savak által okozott korróziónál a másodlagos kitermelésü rendszerekben a besajtolt közegben a kén-hidrogén és a széndioxid dominálnak. Különösen érvényes ez a vizbesajtolásra kitermelt viz esetében.

Kén-hidrogén képződhet magában a rendszerben szulfátredukáló baktériumok elszaporodásának eredményeként. Tiszta széndioxid, vagy szén-dioxid-viz elegy ugyancsak szerepelhet vegyes besajtolás esetén.

Az olajfázis jelenlétének hiánya a vizárasztásnál két jelentékeny különbséget okoz. Vizárasztásnál a legállandóbb inhibitorok /nagy molekulasulyu, olajoldékony, filmképző, poláris szerves vegyületek/ nem alkalmazhatók, minthogy ezek nem oldódnak az árasztóvizben. Másodszor az inhibitor film hatékonysága nem növelhető egy, a fémfelületen adszorbeált inhibitor molekula filmet boritó olajfilm képződése által, mint az lehetséges olyan esetekben, ahol olajfázis is jelen van. Mindkét emlitett tényező csökkenti az inhibitor hatékonyságát a vizárasztás egyfázisu vizes rendszereiben.

A savkoncentráció rendszerint csökkenthető azáltal, hogy a savas gázokat szellőzéssel kiüzik mielőtt a kitermelt vizet a visszanyomó rendszerbe táplálják/. Ennek ellenkezője igaz szén-dioxid besajtolás esetén/.
Az eredő hatás vizárasztás esetén az, hogy a szükséges inhibitor koncentráció gyakran kisebb a besajtolt vizben mint a termelő kutakban.

Az olajtermelők által javasolt inhibitor koncentrációk vizárasztásnál 5 ppm-től, vagyis inkább 10 ppm-től - 25 ppm-ig terjednek, ugyanakkor a termelő kutaknál javasolt koncentrációk 5-10 ppm-től 50-60 ppm-ig.

A kémiai szerkezet szerepe. A szén-láncból és egy poláris csoportból felépülő filmképző amin tipusu inhibitor molekula vizoldékonysága több módon növelhető. A szénhidrogén lánc hosszának a rövidítése csökkenti a molekula hidrofób részének viztaszitó képességét.
Elágazás, vagy telitetlenség a szén-hidrogén láncban rendszerint csökkenti a vegyület olvadáspontját, és növeli annak ideális oldhatóságát. A molekula poláris része további lehetőségeket kinál. Többszörös poláris csoportok /pl. monoaminok helyett diaminok, vagy amidazolinok/ vagy alkoxilálás növelik a hidrofób jelleget. Hasonlóképpen, egy töltéshordozó csoport bevezetése, mint pl. kvaternizálás egy amin esetében, ugyanilyen hatással jár.

Az inhibitor adszorbeálódási készsége függ a poláris csoport, vagy csoportok természetétől, de nem olyan mértékben, mint azt elméletileg várnánk.

Az inhibitor film stabilitását számos tényező kölcsönhatása szabályozza, melyek között fontos szerepet játszanak mind a hidrofób lánc, mind pedig az inhibitor molekula poláris része, vagy részei. Általában olyan változások a molekula hidrofób részében, melyek növelik a vizoldhatóságot a filmstabilitás csökkenése irányában hatnak. Igy az elágazás és szénlánc hosszának csökkentése az inhibitor hatékonyságot is csökkentik. Az oldhatóság és a filmstabilitás közötti ellentmondás az, mely leginkább megnehezíti egy hatékony vizoldható inhibitor kidolgozását. Másrészt egy vagy több adszorbeálódó poláris csoport jelenléte növelni képes az inhibitor film stabilitását. Ugyanilyen hatásu egy inhibitor molekula polimerizálódása. Hidrogénhid kötés vagy más kölcsönhatások szomszédos adszorbeált molekulák között ugyancsak növelik a filmstabilitást.

Több esetben a viz összetétele okoz komplikációt, ha a besajtolt vizben jelenlévő egyes ionok inaktiv csapadékot képeznek az inhibitorral. Ilyen probléma merült fel pl. ha diaminokat használnak inhibitorként nagy szulfát és viszonylag

kis kloridtartalmu vizekben. Ebben az esetben oldhatatlan diamin-szulfátok csapódnak ki. Ha nagyobb molekulasulyu zsirsavakat használunk aminsók képzésére, alkáli fém szappanok csapódnak ki kemény vizekben. Ez általában kiküszöbölhető, ha ecetsavval vagy más rövid szénláncú savval neutralizálunk.

A gázrendszerbe adagolt inhibitorok üzemi alkalmazásának tapasztalatai

Az alkalmazhatóság alapelve, hogy minden tárolóra meg kell keresni az oda leginkább megfelelő inhibitort. Hasonlattal élve, mint amikor az ember cipőt vásárol, hiába ismeri a megfelelő számszerü méretet, az adott méretből is azt veszi meg, amely leginkább illeszkedik a lábához.

A primer oldali üzemi alkalmazásra történő kiválasztás u.n. üzemi modell alapján történt/1190 m hosszú, ellenőrzött, üzemelő kutvezeték/.
Természetesen az üzemi modellre azok az inhibitorok kerültek, amelyeket előzetesen laboratóriumban minősitett az OGIL.
A vizsgálati adatokat a 21. sz. ábra tartalmazza/a termék betü és szám jele után kockában lévő szám a védőképesség %-ban/.

Történt közvetlen üzemi kisérlet is a BAROID COAT 106 és a HOE E 1461 jelü termékekkel. A Hoescht cég termékével 60-70 % védőképesség volt elérhető. Az üzemi modell kisérletek alapján alkalmasnak bizonyult a SERVO CK 337 és a KONTOL-143 jelü inhibitor, végülis ezen utóbbi került üzemi alkalmazásra.

Az 1978. novembere óta tartó üzemszerü alkalmazása a KONTOL-143 jelü inhibitornak kedvező eredményeket szolgáltatott. Az inhibitort 24 g/ezer m³ mennyiségben adagoltuk, amely kezdeti átlagos 0,2-0,3 mm/év korrózió sebességet 0,01 mm/évre, a kezdeti 300-500 mg/dm³-vastartalmat 70-80 mg/dm³-re csökkentette.

Főbb tapasztalataink:

- a védőfilm kialakulásához 5-6 napra van szükség
- a folyamatos adagolással a védelmi hatásfok meghaladja a 70 %-ot
- a védőhatás /folyamatos adagolást megszakitva/ 10 napig áll fenn az inhibitorozás megszünte után
- a kezelések nyomán a vezetékek élettartamának két-háromszoros növekedésével lehet számolni.

Kedvező tapasztalatokat szereztünk a hegesztési varratok inhibitoros védelme kapcsán is. Azon a szakaszon, ahol a KONTOL-143 inhibitor folyamatos adagolásra került, nem vált szükségessé varrat csere /ld. III/3.1.2 fejezet/.

A müvelés szekunder oldalának inhibitoros védelme még nem megoldott. Alkalmazását nehezitik a kutkiképzések, a termelvény változó összetétele.

A vizbesajtoló rendszerben használható inhibitorok

A CO_2-os müvelés során lovászi mezőben egyik legnagyobb korróziós probléma a kitermelt rétegviz visszasajtolása /a rétegbe/ során jelentkezik. Ennek fő oka a szakaszos szállitás, amikoris O_2 kerül a rendszerbe, igy a rétegviz szállitó vezetékek sorban kilyukadnak. Miután a termelvény is 90 %-ban rétegviz, a korrózió az egész mező termelésének leállittásához vezethet. Különösen gyakori ott a lyukadás, ahol pangó folyadék gyülhet össze/a termelvény rétegvize egyébként 3 mg/dm³ O_2-t, 1000 mg/dm³ CO_2-t, 5-10 mg/dm³ H_2S-t tartalmaz, az oldott kezdeti vastartalma 40-50 mg/dm³, ami a vezeték végpontján 160-170 mg/dm³-re emelkedik/.
Mindezek a tények szükségessé tették a vizbesajtoló rendszerek inhibitoros védelmével való foglalkozást.

A primer aminok egész sora szerepel a kereskedelmi vizárasztás céljára szolgáló inhibitorok között. Számos inhibitor ro-

sin aminokat tartalmaz. Etoxilálás és ecetsavval vagy más rövid szénláncu karbonsavval való neutralizálás ugyancsak széles körben alkalmazott a vizoldhatóság növelése céljából.

Ezen a területen megjelent szabadalmak közül az egyik monoamint plusz polifoszfátot tartalmaz. A. Ostroff szabadalma szerint igen előnyös etoxilált monoamin /n = 5 előnyös/plusz nátrium tri-poli - vagy hexametafoszfát. Savanyu zagyban/100 ppm kénhidrogén/, mely széndioxiddal telített /3 psig/, 75 ppm a preparált polietaxilált aminból 90 százalékos inhibiciót biztositott 50 °C-on, áramlás mellett végzett laboratóriumi kisérleteknél/79/.

Poliszubsztituált monoaminok az egyik inhibitor kompozicióban mint dibázikus sav sói vannak jelen polialkil és poliaril aminok elegyében. A kompozicióban felületaktiv anyag is szerepel.

A poliaminokat rendszerint zsirsavakkal történő részleges amidizálás után alkalmazzák. Ilyen intermedierekben az el nem reagált amin csoportot több uton lehet kezelni. Kis molekulasulyu savval való neutralizálás is /pl. benzoil kloriddal való/ kvaternerizálás egyaránt ismeretes kezelési mód.

Imodazolinok, mind egyenes, mind pedig elágazó alkil láncokkal, rendszerint acetát sóik formájában kerülnek alkalmazásra. Az R. gyök gyakran $C_2H_4NH_2$.

Kvaterner vegyületek igen különböző formákban találhatók vizárasztás céljára szolgáló kompoziciókban. Legismertebb kombinációk a dikoko-dimetil kvaterner ammónium kloridok elegyitve szója trimetil kvaternerekkel. Más esetben egy benzoiltartalmú kvaterner kloridot elegyitenek diszpergálószerrel és egy polietoxilált izooktil fenol tipusu felületaktiv anyaggal.

Az oxigén okozta korrózió csökkentése

Mint már korábban emlitettük, a vizárasztásra szolgáló acél

csővezetékek oxigén általi korrózióját leggyakrabban az oxigén eltávolitásával fékezik. Ha az oxigéntartalom nem jelentős /pl. az esetben, amikor a kitermelt vizet tökéletlenül védik az oxigén behatolástól/, egyszerü kémiai oxigénmentesités a leggazdaságosabb. Azonban, ha felszini vizeket használunk, a telitettséget megközelitő oxigénkoncentrációval /6-8 mg/l/, gyakran előnyös gázkiüzéssel /gasstripping/csökkenteni az oxigén koncentrációt 0,3-0,5 mg/l-re, mielőtt a kémiai oxigénmentesitést alkalmaznánk.

Az oxigén által okozott korrózió védelmének egy másik lehetséges módja az inhibitoros kezelés. Korábban kiterjedten kisérleteztek ezzel a lehetőséggel, de előnyösebbnek találták az oxigéntartalom csökkentését.
Ujabban azonban ismét felélénkült az inhibitorokkal való védekezés iránti érdeklődés.

A szerves inhibitorok közül az utóbbi években besajtoló viz rendszerekben különösen kettő mutatkozik kiemelkedőnek. Egy Hatch és Ralston által leirt kombinációban aminometilénfoszfonátok rendelkeznek a szervetlen polifoszfátok számos tulajdonságaival, de a hidrolizissel szemben ellenállóbbak, mint az inhibitorok. Hatékonyságukat még 8,5 pH-ig megtartják, mig a polifoszfátok hatása pH 7 felett jelentősen gyengül. A két kutató által javasolt módszer logikus folytatása a szervetlen cink-polifoszfátos kezelésnek/84/.

A másik, ujabban hatékonynak talált anyag teljesen szerves összetételü. Martin, Annand, Wilson és Abrahamson kimutatta, hogy egy "szerves szulfofoszfát" alkalmazása savanyu gáz gyüjtő rendszerekben, még oxigénnel való szennyezés esetében is jelentősen csökkenti a korróziósebességet. Az egyik csővezeték rendszerben négy évvel a kezelés megkezdése előtt,- mely rendszerben 0,2-0,6 % oxigén volt jelen 1 % kén-hidrogénnel és 0,25 % szén-dioxiddal együtt - a Corrosometerrel mért értékek 0,381-0, 889 mm/év között váltakoztak, ha a konvencionális inhibitálási módszereket alkalmazták.

Azonban 2,0 dm³/nap mennyiségü adagolás a szulfofoszfát inhibitorból a következő év során az átlagos korróziósebességet 0,127 mm/év-re csökkentette.
Az inhibitor adagolás nélküli rövid idejü mérések eredményei 3,8 mm/év korróziósebességet mutattak /85/.

Egyes kelátképző ágensek is alkalmasak az oxigén által okozott korrózió inhibilálására. Ilyen komplexképző ágensek meggyorsitják a korróziót bizonyos feltételek mellett, de Weisstnek, Carter és Nathon legujabb munkái azt mutatják, hogy néhány kevésbé ismeretes kelátképző ágens, mint a hosszu szénláncu pirokatekolok és szarkozinok 90 %-os inhibiciót biztositottak laboratóriumi kisérleteknél 100 ppm koncentrációban. Az emlitett szerzők kisérletei arra irányultak, hogy olyan kompoziciókat állitsanak elő, melyek kisebb koncentrációban is hatásosak vizárasztásos rendszerekben/86/.

A szovjet szakirodalom alapján is megállapitható, hogy a kőolaj- és földgázkitermelés terén a korróziós inhibitorok közül elsősorban nitrogén tartalmú szerves vegyületek kerülnek felhasználásra, melyek különböző csoportokra oszthatók fel:

- alifás aminok és származékaik
- alifás imidazolinok és származékaik
- kvaterner ammónium bázisok és származékaik
- piridinek és származékaik.

Az első csoport tovább osztható alifás és oxietilezett aminokra, diaminokra és amodókra. Az emlitett vegyületek sói ecetsav, foszforsav, oleinsav, nafténsav és más savak származékait foglalják magukba. Általában vizes oldatokban ezek a reagensek kationokra disszociálnak.

A kén tartalmú vegyületek közé tartoznak a különböző fémek alkil/ vagy aril/ - szulfonátjai, tiokarbamid-sav, alkil /vagy aril/ merkaptánok.

Az oxigént is tartalmazó vegyületek közé alkoholszármazékok

és ezek sói tartoznak. Hatékony inhibitorok az alkil-diaminoalkánok és dialkil - orto- foszforsav alifás aminnal képzett reakciótermékei.

Vizes közegben, nagy ásványi sótartalmú zagyokban sikeresen alkalmaznak szerves foszforvegyületeket. Ide tartoznak az amino-metil-foszfin, amino-bisz-metil-foszfin, amino-trimetil-foszfinsavak származékai. Ezek az anyagok a komplexképző és kelát tipusu vegyületek közé tartoznak.

V/2 A bevonatolásos védelem alkalmazásának lehetősége

A bevonatolás általában két területen lenne kivánatos az olajiparban:

- a kőolajból történő paraffin kiválás megakadályozása/gyüjtő, szállitó vezetékek/
- korrózióvédelem/szeparátorok, gyüjtő és tároló tartályok/

Ezideig egyik területen sem sikerült eredményeket elérni, aminek fő okai

- nincs az igényeknek megfelelő müanyaggyártás
  /igények: - kémiai ellenállóság
  - hőtágulása ne térjen el jelentősen a fém hőtágulásától
  - jó védőtulajdonság
  - ne legyen igényes a felület előkészitésre
  - üzemszerü alkalmazása ne igényeljen külön szakértelmet
  - olcsó legyen
  - ne álljon fenn a sztatikus feltöltődés veszélye/
- nincs kellően kidolgozott felviteli technológia, különösen a kötések vonatkozásában
- problémát jelent, hogy már használt, korrodált felületek védelméről van szó.

Az ezideig használatos, ismert bevonatok mint a KATEPOX, KA-

TESIL, REZISTÁN műgyanták nem váltották be a hozzájuk füzött reményeket. A bevonat élettartama mindössze 1-3 évre tehető.

Fő probléma a bevonatnak H_2S hatására történő felhólyagosodása.

Egy KATEPOX bevonattal ellátott hőcserélő korróziós állapotát mutatja a 23. sz. melléklet 45. és 46. sz. felvétele 4-5 hónapos üzemidő után.

Különösen veszélyes a korrózió a tároló tartályok vonatkozásában, ott is a tartálytetőnél, aholis a kondenzáció lejátszódik. A tető merevitő szerkezete - lévén idom acél - kondenzátumgyüjtő hely, ráadásul a boritó lemeztől eltérő anyagminőségü és ugyanakkor a tervezés során korróziós ráhagyás nem jöhet szóba /robbanás esetén a tetőnek könnyen le kell szakadnia/.

Általánosan is elmondható, hogy a kőolajiparban a müanyagbevonatok alkalmazásával ezideig igen szerény eredmények születtek és belátható időn belül nem jeleztek megoldást.

V/3 Az alkalmas szerkezeti anyag megválasztása

A szerkezeti anyag minősége a korrózióvédelem minden területén számitásba jön, de a legfontosabb ott, ahol a védelem más módja pl. inhibitorozás, bevonatolás, stb. kizárt.

Ilyen területnek tekinthetők elsősorban a szerelvényezések, maguk az elzáró szerelvények, valamint a mélyszivattyúk alkatelemeinek védelme.

A szerkezeti anyagok, kénes gázt termelő kutak esetén 55-70 % Ni és Co, 15-20%Cr-t, valamint 7-15 % Mo és néhány % Ti-t tartalmazó ötvözetek. Ezek üzemszerü alkalmazása azonban még költséges.
A kevésbé drága acél-ötvözetek/hazai gyártásban/ viszont az inhibitoros kezelések kiegészitéseként már szóbajöhetnek.

Ilyen tipusu anyagok a Korell 45 - valamint a Ko 35 és Ko 37 acélötvözetek, amelyek kéntartalmú füstgázokra alkalmasnak bizonyultak.

Persze nem szabad figyelmen kivül hagyni, hogy pl. a Ko 35 nagyságrenddel drágább a jelenleg használatos A 52 K minőségü csöveknél.

Tájékoztató jelleggel végeztettünk néhány korrózióssebesség-mérést laboratóriumban a fenti szerkezeti anyagokkal (100).

A felhasznált szerkezeti anyagok jellemzői.

	C %	Cr %	Ni %	Mo %	Cu %	Mn %	Si %	σ kp/mm²
A 52 K	0,2	-	-	-	-	1,5	0,1-0,55	52-62
Korell 45	0,07	0,62	0,42	-	0,43	0,5	0,25	46
Ko 37	0,08	17-19	9-11	-	-	2,0	1,0	50
Ko 35	0,08	16-18	11-14	2,0-2,5	-	2,0	1,0	50

A kisérletek sztatikus mérések, amikoris autóklávot feltöltötték B-III. rétegvizzel, majd B-III. gázt nyomtak rá 100 atm. és felfütötték az autóklávot 100 C°-ra.

Vizsgálati eredmények:

	Korrózió-sebesség mm/év
A 52 K	0,71
Korell 45	0,51
Ko 37	0,002
Ko 35	0,002

A problémakör tehát anyagminőség oldaláról megközelithető, azonban a jelenlegi gyártástechnológia miatt gazdaságossági szempontból nem jöhet számitásba az ilyen értelmü megoldás.

Néhány meggondolás a kutkiképzésekkel kapcsolatban

A kutkiképzéseknél fokozott jelentőségü a kutszerelvények megválasztása. A kutüzemeltetés biztonsága ill. a müvelés ellenőrzése megbizható kutkiképzések megvalósitását teszi szükségessé.

A CO_2 -termelő, a besajtoló, a felszálló üzemü reagáló és a megfigyelő kutakban, az un. béléscsőteret hidraulikus müködtetésü tömitővel minden esetben elszigetelik a termelőcsőtértől. A termelőcső és a béléscső közötti gyürüsteret vizes vagy szénhidrogén bázisu inhibitált védőfolyadékkal töltik fel. Igy a korroziv közeg közvetlenül nem érintkezhet a kutüzemeltetés biztonsága szempontjából nagy jelentőségü béléscsővel. A mélyszivattyús kutak béléscsövét technikai okokból kizárni nem lehet, mivel a kutáramból kiváló gázt a termelőcső és béléscső közötti gyürüstéren vezetik a felszinre.
A béléscső ebben az esetben közvetlenül kapcsolatba kerülhet a korroziv közeggel.
Az alacsony nyomás és a kis áramlási sebesség miatt a tapasztalatok szerint ez a körülmény különösebb problémát ezideig nem jelentett.

A kutakra szerelt elzárószerelvények /az ún. karácsonyfa/ WKM ill. DKG gyártmányú, párhuzamos-nyelvü tolózárak. A kezdetben alkalmazott hazai gyártmányú elzárású tolózárakkal szerzett kedvezőtlen tapasztalatok miatt jelenleg csak párhuzamos-nyelvü tolózárakat alkalmazunk.

Viszonylag alacsony viztermelésnél a kénhidrogénes gáz biztonságosan kezelhető C-75 v. J-55 anyagminőségü termelőcsövekben mintegy 700 att nyomásig. A nagy szilárdságú, szakványos acélanyagok általában a kénhidrogénes közegben nem használhatók. Ezekben az esetekben speciális, nagy szilárdságú anyagokra van szükség.

A hidrogénridegedéssel szembeni ellenállóképesség a hőmérséklet növekedésével növekszik. Mintegy 80 C^o feletti hő-

mérsékleten a hagyományos nagy szilárdságú /pl. N-80/ csőanyagok is használhatók. A hidrogénridegedésre a feszültség szintén hatással van. Minél közelebb esik az igénybevétel a folyási határhoz, annál valószinübb, a rideg törés. Általában arra törekszenek, hogy az igénybevétel a max. folyási határ 50-75 %-át ne haladja meg /89/.

A H_2S és a CO_2-tartalmú földgázok termelésénél az üzemi tapasztalatoktól függően korrózióálló anyagokból készült karácsonyfát használták. A szerelvényeknél a megengedett keménység 22 HRc/90/.

A korróziós állapot ellenőrzése

Mint korábban is szó volt róla, a biztonság megköveteli a CO_2 termelő kutak termelőcső rakatainak két évenkénti cseréjét.

Mivel a nagy ill. közepes mélységü gázkutak javitása nagyon költséges, továbbá a csőanyagok beszerzési ára is magas, célszerü a kut korróziós állapotát ellenőrizni, mielőtt kutmunkálatot,a termelőcsőrakat cseréjét határozzuk el.

A korróziós állapotot első lépcsőben un. PCR /Particulate-carrier-radiotracer/ cirkulációs vizsgálattal ellenőrzik. A kutba rádióaktiv anyagot tartalmazó folyadékot nyomnak. A besajtolás előtt és után felvett rádióaktiv szelvények összehasonlitásával az esetleges lyukadások, áteresztések helyei meghatározhatók. Ha a cirkulációs vizsgálat eredménye negativ - azaz a termelőcső ép - az egész csőrakatot kaliberezik. A kaliberezést un. dróthuzalos technikával végzik. Ezekkel a vizsgálatokkal információt lehet szerezni a termelőcsőrakat korróziós állapotára vonatkozóan, és dönteni lehet a termelőcső-csere elvégzéséről/88/.

Tekintettel arra, hogy egy 3000 m-es termelőcsőrakat ára mintegy 54.000 dollár, megfontolandó az előzetes vizsgálatok végzése.

I R O D A L O M

1. WAGNER, C., TRAUD W.: Electrochem. 44, 391 /1938/

2. HURLEM, T.: Electrochim. Acta 7, 633 /1962/
Electrochim. Acta 8, 609 /1963/

KELLY, E.J.: J. Electrochem. Soc. 112, 124 /1965/
J. Electrochem. Soc. 115, 1111/1968/

SCHWABE, K.,C VOIGT: Werkstoffe und Korr. 16, 125 /1966/

VOIGT, C.: Electrochim. Acta 13, 2037 /1968/

3. KABANOV, B.,E. BURSTEIN, A. FRUMKIN: Disc. Far. Soc. 1, 259 /1947/

4. HEUSLER, K.E.: Electrochem. 62, 582 /1958/

5. BOCKRIS, J.O'M., D. DRAZIC, A.R. DESPIC: Electrochim. Acta, 4, 325 /1961/

6. LORENZ, W. J., EICHKORN: Ber. Bunsenges., 70, 99 /1966/

ROSSWAG, H., G.EICHKORN, W.J. LORENZ: Werkstoffe und Korr., 25,/1974/

7. KISS L.: Doktori értekezés, Budapest, 1971.

8. ERDEY-GRUZ T.: Elektródfolyamatok kinetikája. Akadémia Kiadó, Budapest, 1969.

9. KABANOV, B., R. BURSTEIN, A. FRUMKIN: Disc. Far. Soc. 1, 259 /1947/

10. BOHNSACK, G.: VGB Kraftwerkstechnik 53, 382,472 /1973/

11. KAESCHE, H.: Werkstoffe und Korr. 21, 184 /1970/

12. SZKORCSELETTI, V. V., L. N. LIZSKIN: Zsurnal Prikl. Khim. 42, 1113 /1969/

13. JOFA, Z. A., VEJ BAO MINH: Kataliticseszkije reakciji v zsidkoj fara. Alma-Ata, 1973. 200 oldal.

14. JOFA, Z. A.: Naucsno-Technicseszkaja Konf. "Razrabotka mer i zascsitü Metallov ot Karroziji". Moszkva, 1971 C. 138.

15. HACKL, L.: " A tiszta vas kén-hidrogén tartalmu oldatokban lejátszódó korróziója" kandidátusi értekezés, Szeged, 1978.

16. JOFA, Z. A.: Zascsita Metallov, 6, 491 /1970/

17. LACOMBE, P.: Compt. Rend. 2nd European Symposium on Corrosion Inhibitors. Ann. Univ. Ferrara. N. S. Sez. V. 517 /1966/

18. KAWASCHIMA, A., K. KASHIMOTO, S. SHIMIDOARA: Corrosion, 32, 321 /1976/

19. KAESCHE, H.: Die Korrosion der Metalle. Springer Verlag 1967.

20. RAICHLE, R.: Chem. Ing. Techn. 28, 212 /1956/

21. HUDGINS, C. M.: Corrosion 22, 238 /1966/

SCHUELZ, A. E., W. D. ROBERTSON: Corrosion, 13 437 /1957/

22. HERZOG, E.: C. R., 241, 1129 /1955/

COUCHOIS, L., J. DIDIER, E, HERZOG: Corrosion et Anticorrosion 4, 157 /1956/ Corrosion 13, 263 /1957/

BASTIEN, B. G., VERON, C. ROQES: Rev. Mét. 55, 301 /1958/

23. CAIN, W. M., A. R; TROIANO: Petr. Eng., 37, 78 /1965/

24. ROLLINS, H. M.: The Oil end Gas J. 1926. jan. 82 old.

25. BALDY, M. F., R. C. BOWDWN: Corrosion, 11, 420t /1955/

26. HERZOG, E: Ind. Eng. Chem., 53, 56 /1961/

27. SNAPE, E.: Corrosion, 23, 165 /1967/

28. CLASS, J., H. GRAFEN: Werkstoffe und Korrosion 11, 541 /1960/

29. SNAPE, E. F. W. SHALLER: Corrosion, 25, 380 /1969/

30. FRASER, J. P., R. S.TRESEDER: Trans. ASME, 17, 817 /1955/

31. HERZOG, E.: Rev. Met., 55, 123, 313 /1958/

32. WATANABE, M., Y. MUKAIS: Technol. Repts. Osaka Univ., 14, 609 /1964/

33. LORENZ, K., G. MEDAVAR: Erdöl u. Kojle, 17, 1015 /1964/

34. SNAPE, E.: Corrosion, 23, 154 /1967/

35. RICKE, E.: Werkstoffe und Korrosion, 29, 106

36. COMEAUX, R. V.: Corrosion, 15, 189t /1959/

37. BREGMAN, J. O.: 1st European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, 1960. 549. old.

38. GREENWELL, H. E., R. LONCARIC, H. G. BYARS: Corrosionm 11, 491t /1955/

39. KATZ, W. : DECHEMA Werkstoff-Tabelle, Schwefel Wasserstoff, Bl, 2. /DECHEMA Manuskript, Frankfurt a. M. 1971/

40. GONYIK, A. A.: Szerovadarodnsjs Korrozija i merii jijo Preduprezsdenyija NEDRA, Moszkva, 1966.

41. COBB, J. W.: J. Iron. Steel Inst., 83, 170 /1911/

42. WRANGLEN, G.: Proc. Surface 66: Protection Ageinst Corr. by Metal Finishing. Forster Verlag A. G. Zürich 37 /1967/

43. WRANGLEN, G.: Corrosion Science, 9, 585 /1969/

44. HAUSLER, R. H., L. A. GOELLER, R. H. ROSENWALD: Compt. Reud. du Symposium Eur. sur les Inhibiteurs de Corrosion Ann. Univ. Ferrara, N. S. Sez. V. 331 /1971/

45. SARDISCO, T. B., R. E. PITTS: Corrosion, 21, 350 /1965/

46. MEYER, F. H., O. L. RIGGS, R. L. McGLASSON, J. D. SUDBURY: Corrosion, 14, 109 /1958/

47. GRECO, E. C., W. B. WRIGHT: Corrosion, 18, 119t /1962/

48. SCHMITT, G., B. ROTHMANN: Werkstoffe und Corrosion, 28, 816 /1977/

49. SCHMITT, G., B. ROTHMANN: Werkstoffe und Corrosion, 29, 237 /1978/

50. NYEGREJEV V.F.: Korrozija oborudovanyija nyeftjannüh promüszlov, Aznyefizdat, Baku, 1951.

51. BOKSZERMAN Ju. I., ZAREMBO K. SZ., OHRIMENKO E. P.: Tr. VNII gaz, vüp. 5/13/. Gosztoptyehizdat, 1959.

52. TOMASOV N. D., FEDOTOVA A. Z.: Tr. IFH AN SzSzSzR "Isszledovanyija po korkozii metallov, T. 4. vüp. 5. Izd. AN SzSzSzR.1955.

53. SELOMENCEV, J.i.: Korrozija i borba sz nyej na nyefzyepromüszlah VtarovoB. Gosztoptyehizdat, 1948.

54. OVCSINNYIKOV B.N., VERESAGIN A.N., ZSURAVLEVA N.T.: Borba sz korrozijej pri pererabotke szernyisztoj nyeftyi. Gosztoptyehizdat, 1954.

55. MIRLISZ D.I. GLUHOVA A. I.: ZSPH. T.12. No.4, 1939.

56. NYEKRASZOV B. V.: Kursz obsej himii. Goszhimizdat, 1952.

57. PUTYILOVA I.N.GINGYIN L.G., ARTAMONOVA Je. V., Kazakova V.A.: ZSPH, T.26, No.2, 1953.

58. ROZENFELD I. L.: Atmoszfernaja korrozija metallov. Izd. AN. SzSzSzR, 1960.

59. SZKOPINCEV B.A.: Oszobennosztyi szogyerzsanyija i raszprosztranyenyija szolej v vodah Csernovo morja. Priroda No. 12, 1939.

60. KISZTYJAKOVSZKIJ V.A.: Korrozija zselezna pri kontaktye sz granyicej dvuh faz Tr. Ijunyszkoj szesszii AN SzSzSzR. Izd. AN SzSzSzR, 1932.

61. LARII L.A., JOFA Z.A.: ZSFH.T. 34, No.7, 1960.

62. GONYIK A.A.: Vnutrennyaja korrozija gazoprovodov pod gyejsztvijem agresszivnüh popütnüh gazov" Gazovaja promüslennoszty"No.3, /1960/.

63. GONYIK A.A., GILMANOV Sz. G.: Borba sz korrozijej metallov nyeftyepromüszlovovo oborudovanyija v NPU Isimbajnyefty. Szb. "Voproszü razrabotki nyeftjanüh mesztorozsgyenyij i dobücsa nyeftyi". Basizdat, Ufa, 1960.

64. FINCHER, D.R.: Corrosion, 15, No.8. /1959/

65. MOTTLEY J. R., PFISTER W. C.: Oil and Gas J., 61, No.23, /1963/

66. MORLET J.: Corros. et anticorros, 8, No. 9, /1960/

67. FINCHER D.R.: J.Petr. Technology, 13, No.9, /1961/

68. SKLOVSZKIJ I.Sz.: Korrozija metallov v szmeszi vozduha sz szerovodarodom i v rasztvore szerovodaroda. Tr. IFH AN SzSzSzR "Isszledovanyija po korrozii metallov" T.1, vüp. 2. Izd. AN SzSzSzR, 1951.

69. SHANNON D.W., BOGGS J.E.: Corrosion, 15, No. 6, /1959/

70. FRUMKIN A.N.: Fiziko-himicseszkije asznovü tyeorii flotacii "Uszpehi himii", T.2, vüp. 1,1933.

71. MENAUL P.L.: Worl Oil, 127, No. 6, /1947/

72. COPSON H.R.: Corrosion, 7, No. 4, /1951/

73. WATKINS J.W., KINCHEOLE G.W.: Corrosion, 14, No. 7, /1958/

74. KALISH P. J., ROWE J.A., ROGERS W.F.: Corrosion, 9, No. 1, /1953/

75. SHANNON D.W., BOGGS G.E.: Corrosion, 15, No. 6, /1959/

76. SARDISCO J.B., WRIGHT W. B., GRECO E.C.: Corrosion, 19, No. 10, /1963/

77. MEYER F.H., RIGGS O.Z.,...: Corrosion, 14, No. 2, /1958/

78. ERLENMEYER H.: Korrosion u. Metallschutz, 8, NO. 2, /1932/

79. Newton L. E., McCLAY R.A.: "Corrosion and Operational Problems, CO_2 Project, Sacroc Unit".
Oil and Gas Recovery Conference of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Midland, Tex. USA, 1977.

80. A.G. OSTROFF: Polyphosphate - ethoxylated Amine Mixture for Scale and Corrosion Inhibition. U. S. Patent 3, 412. 0.25. November 19,1968.

81. W.M. BUDDE, Jr. and J. W SIGAN: Salts of Ether Diamine for Corrosion Inhibition in Oil-Water and Aqueous Systems, U.S. Patent 3. 404, 165. October 1. 1968.

82. L. W. JONES: Amine Salts of Boric Acid-polyol Complexes for Oxygen and Acid Inhibition and Biocide, U.S.Patent 3, 373, 170.

83. JAMES R. STANFORD: Inhibitor for Oxygen-free Flood Waters, U.S. Patent 3, 424, 681, Jan. 28. 1969.

84. E. HAARER, E. FUERST and G.NOTTES: Inhibitor for Oil Field Brine and Water Flooding, Ger. Pat. 1, 192, 905; C.A. 63, 9629 b 1965.

85. G.B. HATCH and P. H. RALSTON: Aminomethylenephosphonatezinc Mixtures Control Oxygen Corrosion Mat. Pro. and Perf., 11, No. 1, 39. /1972/ Jan.

86. R.L.MARTIN, R. R. ANNAND, DALE WILSON and W. E. ABRAHAMSON: Inhibitor Control of Oxygen Corrosion: Application to a Sour Gas Gathering System, Mat. Pro. and Perf., 10, No. 12, 33 /1971/ Dec.

87. A. WEISSTCH, D. A. CARTER and C.C. NATHAN: Chelation Compounds as Cooling Water Corrosion Inhibitors, Mat. Pro. and. Perf., 10, 11 /1971/

88. CORROSION INHIBITORS" C. C. NATHAN editor National Association of Corrosion Engineers

89. T. W., Hamby, Jr., L. P. Broussard, D.B. Taylor: Producing Mississippi 's High-Pressure Sour Gas Journal of Petroleum Technology jun. 1976. p. 629-638.

90. John F. Greenship, Jr.: Designing and Runing Pipe-4. Special situations mean Special tubular planning. The Oil and Gas Journal - Nov. 13., 1978. p. 191-195.

91. E.D. Fowler, A. F. Rhodes: Chesklist can help specify proper wellhead material The Oil and Gas Journal - Jan. 24. 1977. p. 62-65.

92. Összefoglaló jelentés a széndioxidos besajtoló és reagáló rendszer korrózióvédelmi helyzetéről /Pósza I. 1978./

93. A DKFV CO_2-os rendszerén szerzett üzemi tapasztalatok és az üzemeltetés jelenlegi körülményei /Dallos Ferenc, 1976./

94. A CO_2 és H_2S tartalmu gázelegyek hatására fellépő korróziós problémák /JATE Ált. Fizikai Kémiai Tanszék, 1978./

95. A széndioxid alkalmazása a kőolaj és földgázbányászatban I., II. /Bálint Valér és társai, Bányairodalmi Szakirodalmi Tájékoztató, 1969./

96. Szén-dioxidos földgázok termodinamikai jellemzőinek meghatározása /Török János és társai, OGIL, 1976./

97. Korróziós kutatások a Zalai Kőolajipari Vállalat részére /NAKI jelentés 1976./

98. A Zalai Kőolajipari Vállalatot érintő 1978. évi korróziós kutatások /NAKI jelentés, 1978./

99. Természetes és mesterséges inhibitorok vizsgálata /OGIL jelentés 1971./

100. Korróziós inhibitorok vizsgálata
/OGIL jelentés 1977/

101. Zárójelentés a diffúziók vizsgálatával kapcsolatban. NME. Miskolc, 1978.

102. Zárójelentés hidrogén, korrózió és erózió okozta meghibásodásokról. NME. 1977.

103. Zárójelentés a termelőcső rideg töréséről és hegesztett csőkötés hőhatásövezetének károsodásáról. NME. 1978.

104. Zárójelentés 12"-os földgázszállitó vezeték meghibásodásával kapcsolatban. NME. Miskolc 1978.

105. J. Horváth: Adatok az anaerob mikrobiológiai korrózió mechanizmusához I.
Magyar Kémiai Folyóirat 68. évf.
1962.

..1.. sz. táblázat

Kőolajtároló tartályok légtér összetétele
/1974. október/

Gyüjtő állomás	Körülmények					Légtár összetétel /%/				
	Tartály térf.	Folyadék fázis térf. /m³	Gázfázis térf.	Légtér hőm. T/K	Külső levegő	C_1	C_2+	H_2S	CO_2	N_2+O_2
BT-2	60	45,8	14,2	14,5	8	8,28	12,92	0,02	58,45	20,33
BT-7	60	49,0	11	10	4	8,25	7,25	0,007	57,65	26,84
BT-9	60	54,3	5,7	10,5	8,5	3,11	5,82	0,14	71,41	19,52
BT-11	60	33,8	16,2	14	9,0	1,44	1,32	0,0005	16,84	80,4
BT-12	60	48,6	11,4	15	5	19,3	4,29	0,002	51,47	24,94

Mintavételi hely	Elemzési adatok			
	Vastartalom mg/dm³		Merkaptán kén	
	1976.	1978.	1976.	1978.
Vizminták				
Dekanter elfolyó viz	25,0-80,0	12,0-75,0	-	-
Vákuum előtét tartály elfolyó viz	1,0- 5,0	-	-	-
Hütőviz	1,0- 2,0	2,0-15,0	-	-
Csatorna elfolyó vize	1,0- 2,0	5,0-16,0	-	-
Szénhidrogén minták				
Könnyü benzin	-	-	11,5-18,6	0,0-3,6
Atmoszférikus gázolaj	-	-	6,0- 9,8	0,0-2,2
Vákuum gázolaj	-	-	max. 1,8	0,0-0,0

Mintavételi hely	pH		klorid ion mg/dm³		szulfid ion	
	1976.	1978.	1976.	1978.	1976.	1978.
Vizminták						
Dekanter elfolyó viz	4,6-6,9	5,4-6,3	8,0-20,4	1,0-4,3	6,4-11,7	1,0-4,6
Vákuum előtét tartály elfolyó viz	16,9-8,2	-	11,7-18,8	-	9,8-18,3	-
Hütőviz	7,4-8,0	7,0-7,7	9,1-14,8	1,0-8,8	-	0,0-1,0
Csatorna elfolyó vize	7,3-8,0	6,6-7,7	8,3-14,4	1,0-8,8	max. 2,3	1,0-2,8
Szénhidrogén minták						
Könnyü benzin	-	-	max. 3,2	0,0-3,2	6,2-25,6	3,6-9,4
Atmoszférikus gázolaj	-	-	max. 2,1	0,0-14,6	1,6-6,4	3,6-9,4
Vákuum gázolaj	-	-	max. 2,3	0,0-26,0	3,3-6,7	8,0-21,7

"A" szakasz

..... sz. táblázat

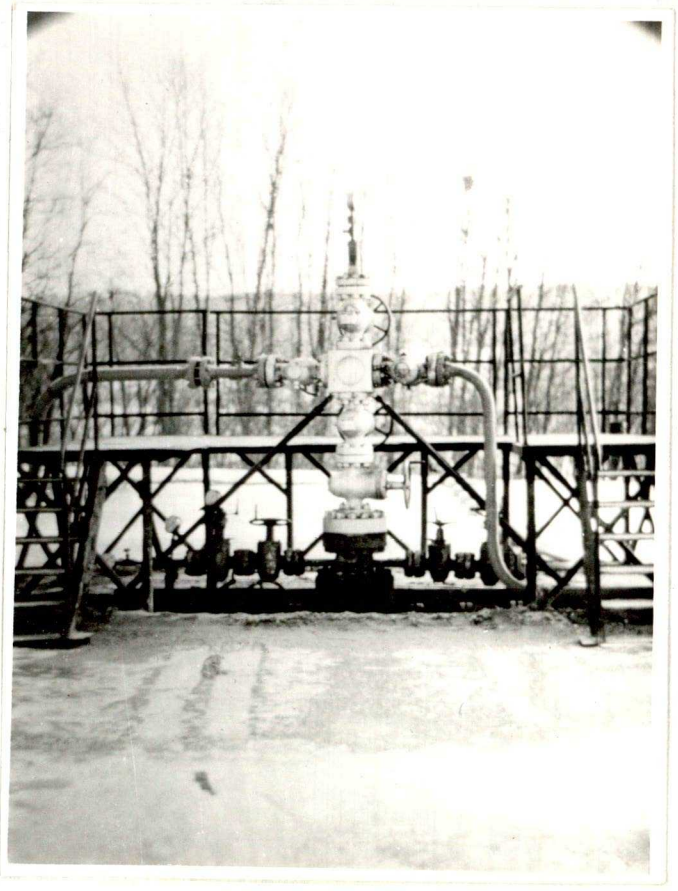
Próbatest száma	kiképzése	helye	Korrózió-sebesség mm/év	A próbatestek felületének vizuális kiértékelése	Fénykép száma
16	sima+ sima	bal o.	0,72	A külső oldalon nagyszámú viszonylag kicsiny, a belső oldalon kevesebb, de mélyebb és nagyobb felületrészekre kiterjedő kráteres bemélyedések	
1	sima	alul	0,71	Számos kráterszerü bemélyedés, helyenként foltokká összeolvadva	
36	sima+ korr.	jobb o.	0,44		
2	sima	bal o.	0,84	A felület nagy részét fekete, laza korróziótermék boritotta viszonylag egyenletesen; egy nagyobb folton volt fényes, tömör réteg megfigyelhető	
37	sima+ korr.	alul	0,88	A külső felületrészek és a belső oldal "sima" része viszonylag egyenletes. A "korr." rész belső oldala kráteres, a varrat mentén mélyen, árokszerüen bemaródott. A varrat kivül is egyenetlen	
17	sima+ sima	jobb o.	1,04	Kivül a cső alja felé eső részen és belül a varrat közelében vastag, laza réteg, mely alatt egyenletesen, de mélyen korrodeált. A többi felületrészen kráteres bemélyedések	
35	sima+ korr.	bal o.	0,68	A minta külső oldalán nagyszámú bemélyedés, a kiemelkedő részeken "lemezes", jól tapadó réteg boritotta. A belső oldalt viszonylag egyenletesen ugyancsak egy tömör réteg fedte	
18	sima+ sima	alul	1,0	A minta külső felülete és a belső rész varrathoz közelebbi zónája viszonylag egyenletes, a többi felületrész gödrös	
8	sima	jobb o.	0,47	Vastag, laza, fekete szinü termékkel boritott, krátéresen korrodeálódott felületü minta	

"B" szakasz

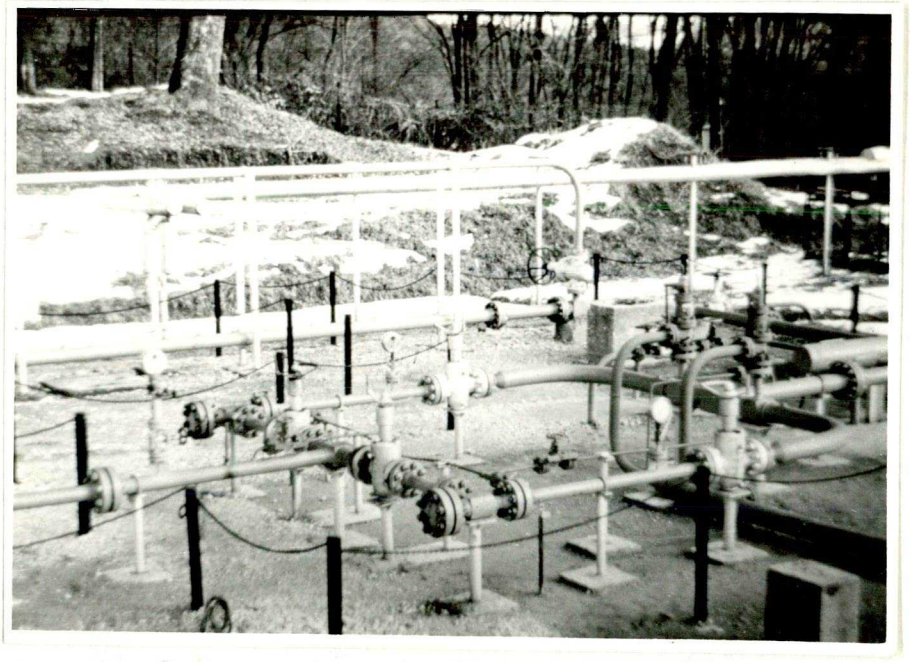
Próbatest száma	kiképzése	helye	Korrózió-sebesség mm/év	A próbatestek felületének vizuális kiértékelése	Fénykép száma
7*	sima	felül	0,2	Helyenként csillogó, vékony korróziótermék-réteggel boritott, csaknem egyenletesen korrodeált minta, melyen csak néhány apró gödör volt	
6	sima	alul	-	A csőben maradt	
19*	sima+ sima	felül	0,39	Jelentősebb gödrös bemélyedés a belső oldal egyik felén volt, a többi rész viszonylag egyenletes. A hegesztési varrat egyenetlenül, különösen az áramlási irányba eső oldalon károsodott	
15	sima+ sima	alul	0,5	Elsősorban a belső oldal mutatott kráterszerü bemélyedéseket. A hegesztési varrat egyenetlenül, a közeg áramlási irányába eső részén jelentősen bemaródott	
39*	sima+ korr.	felül	0,44	A "korrodeált" rész külső oldalán sok, mély kráteres bemélyedés volt. A varrat áramlási oldal felöli része szembetünően korrodeált, s rajta mély lyukak voltak	
38	sima+ korr.	alul	0,93	Rendkivül egyenetlen, néhol nagyobb felületrészekre kiterjedő kráteres bemélyedésekkel boritott minta. A varraton éles szélü, tüszurásszerü lyukak. A varrat belső oldala mentén mély árokszerü bemaródás, helyenként a varrat alá oldódva	

"B" szakasz

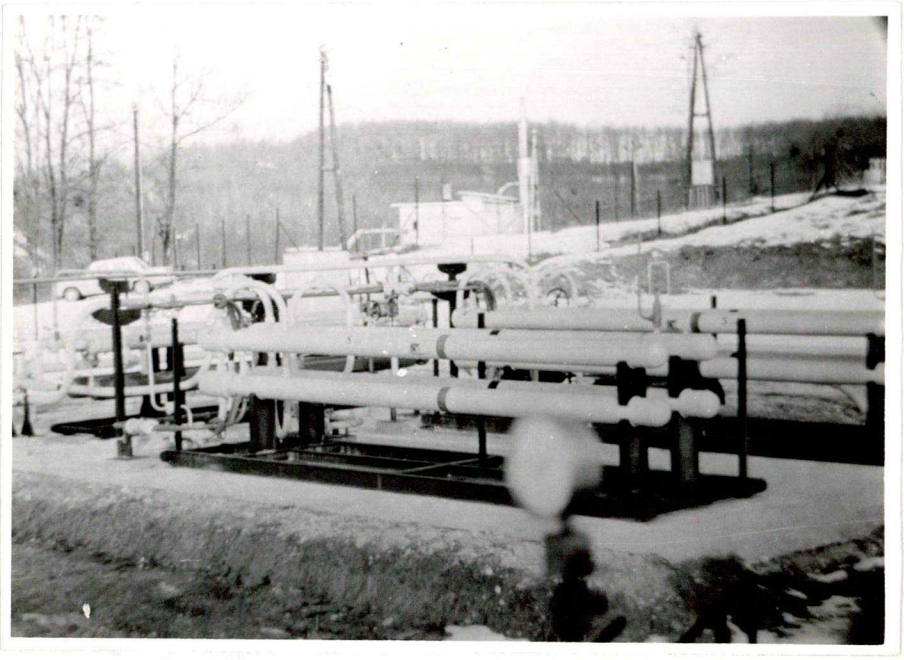
Próbatest száma	kiképzése	helye	Korrózió-sebesség mm/év	A próbatestek felületének vizuális kiértékelése	Fénykép száma
32*	sima+ korr.	bal	0,43	A mintát viszonylag egyenletesen laza, fekete termékréteg boritotta. A varraton lyukak voltak	
27	sima+ sima	alul	0,62	A laza porszerü és a fényes összefüggő réteg nagyobb foltokban felváltva boritotta a felületet. Mély bemaródások nem láthatók, de az egyenetlen korrózió az egész felületre kiterjed	
4*	sima	jobb	0,23	A mintának a cső alja felé eső részén mély bemélyedések voltak. A többi felületrészt viszonylag egyenletesen, vékony réteg boritotta	
5*	sima	bal	0,31	A felület a 4* sz. próbatest felületéhez hasonló	
33	sima+ korr.	alul	0,88	A "sima" részen vastag, laza, porszerü réteg, a "Korr."-t résznek, különösen a belső oldalán, mély, helyenként foltokká összeolvadó, kráteres bemélyedések képződtek	
29*	sima+ sima	jobb	0,28	A mintát kismennyiségü termék boritotta egyenletesen. A varrat, különösen a közeg áramlási irányába eső oldalon, kráteresen bemaródott	
28*	sima+ sima	bal	0,25	A felületen vékony, egyenletes eloszlásu réteg volt. Jelentős károsodás szemmel láthatóan nem következett be.	
3	sima	alul	0,65	A felületet laza, fekete termékréteg boritotta csaknem egyenletesen; igen sekály bemélyedések csak a külső oldalon voltak	
34	sima+ korr.	jobb	0,49	Egyenetlen aloszlásban sekélyebb-mélyebb bemélyedések keletkeztek. A varrat külső oldalán mély tüszúrás-szerü lyuk volt	



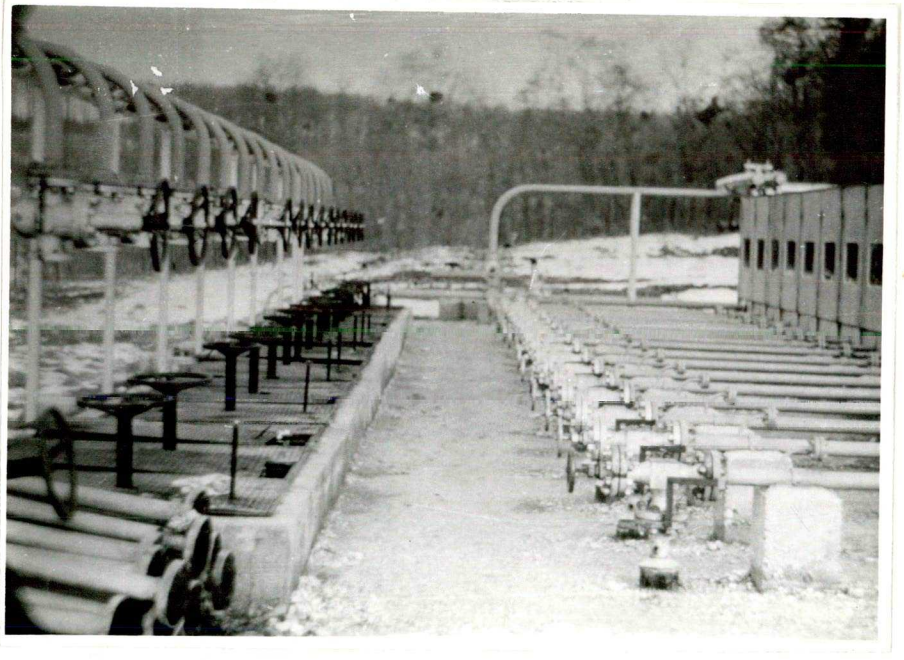
1. sz. felvétel



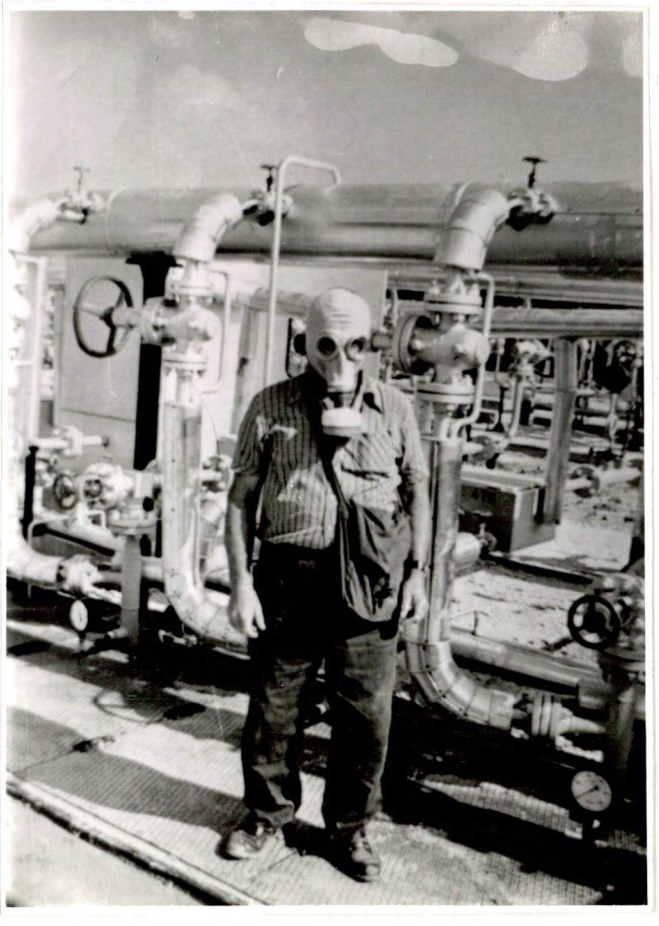
2. sz. felvétel



3. sz. felvétel



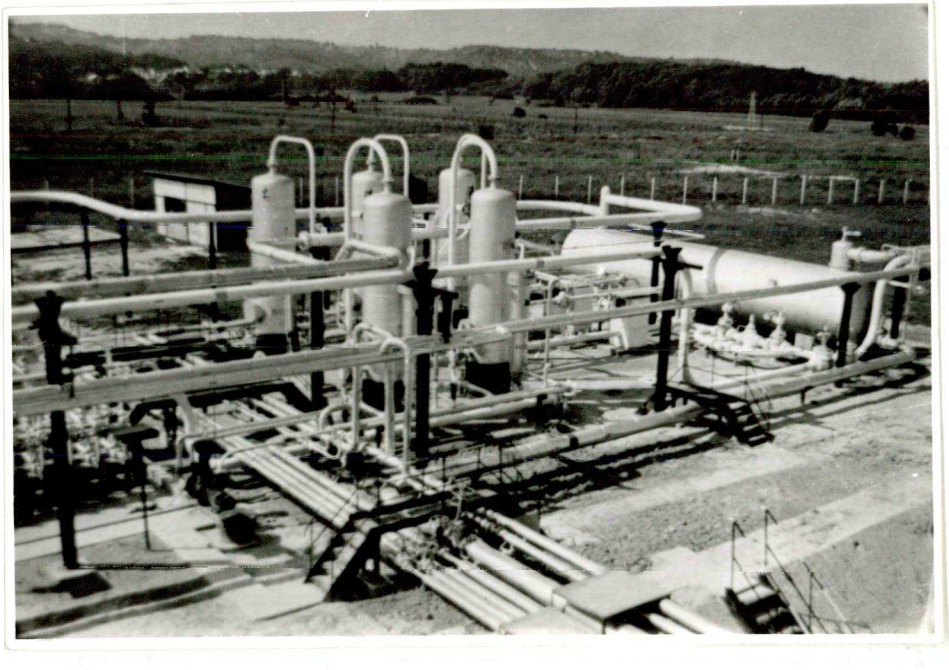
4. sz. felvétel



5. sz. felvétel

6. sz. felvétel

7. sz. felvétel

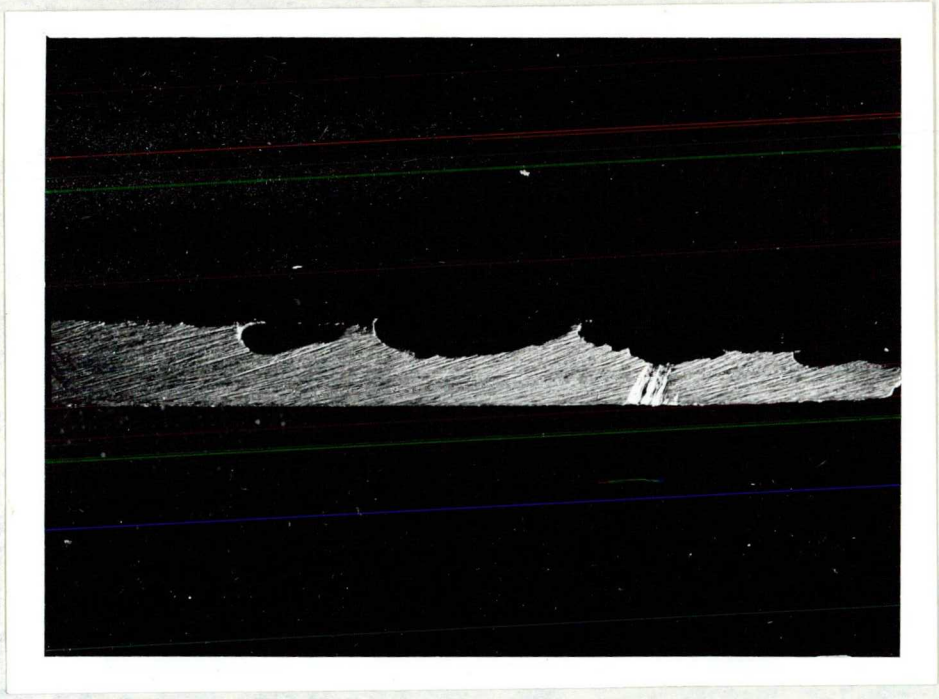


8. sz. felvétel

9. sz. felvétel

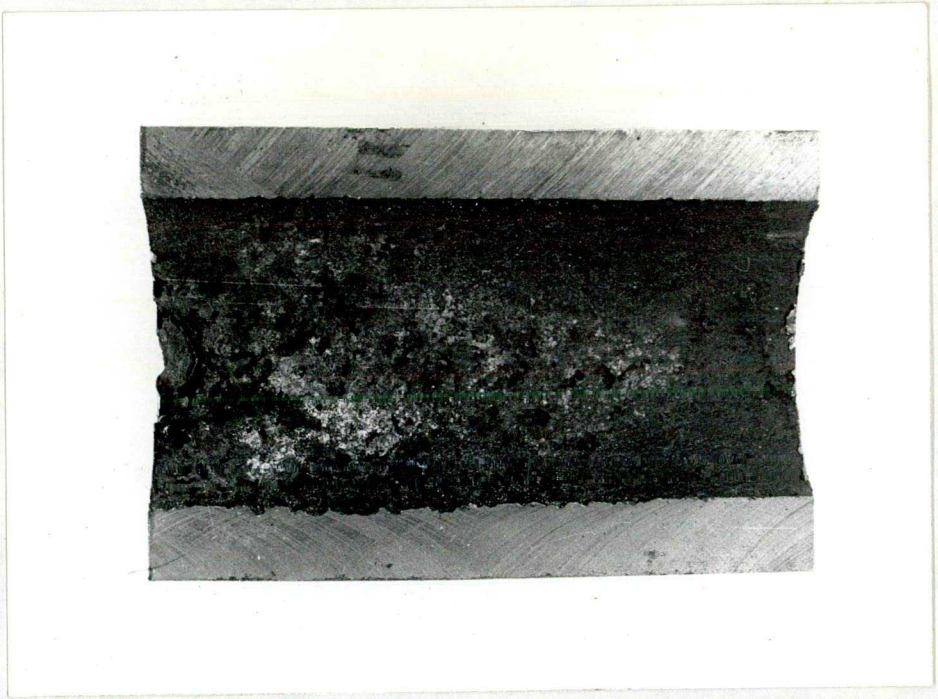
lo. sz felvétel

11. sz. felvétel

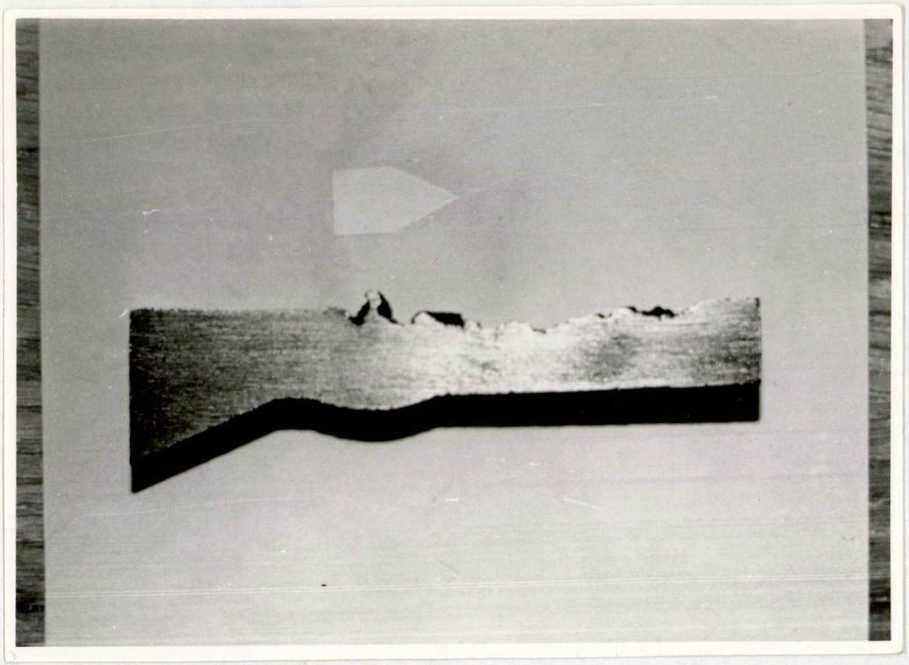


12. sz. felvétel

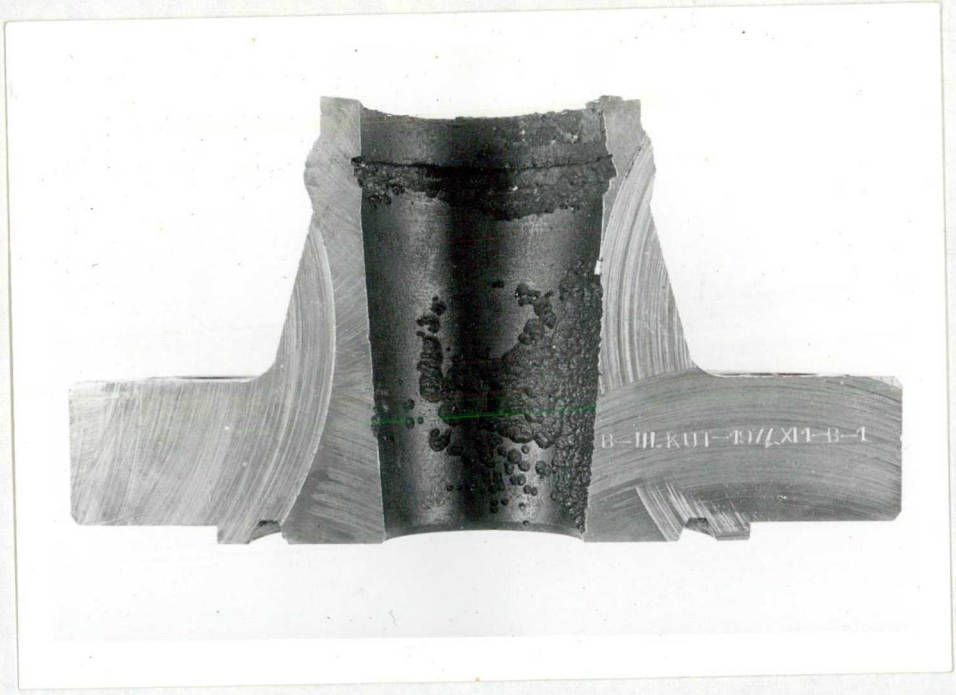
13. sz. felvétel



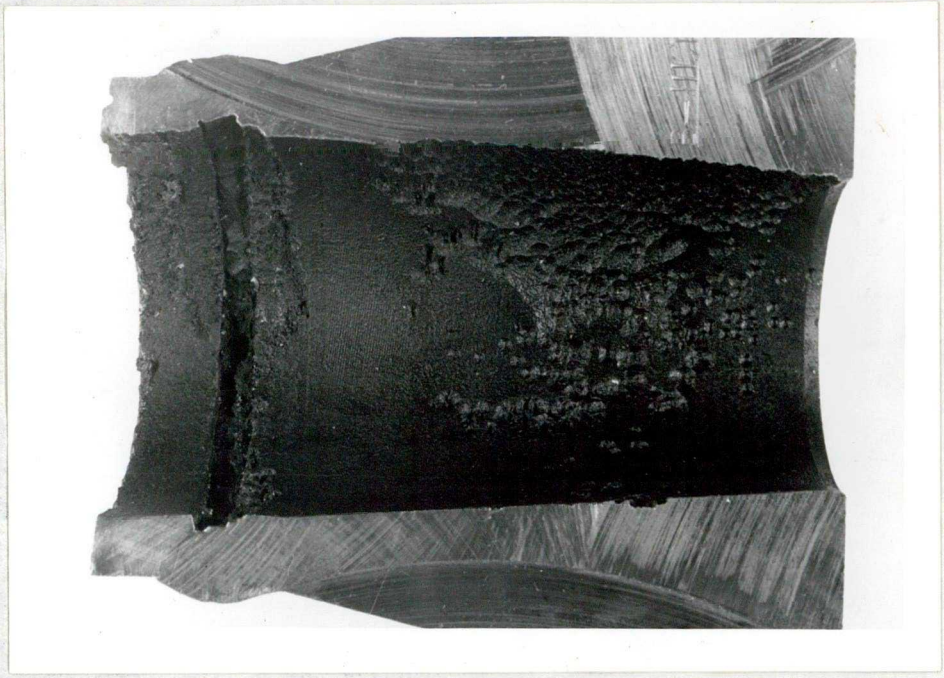
14. sz. felvétel



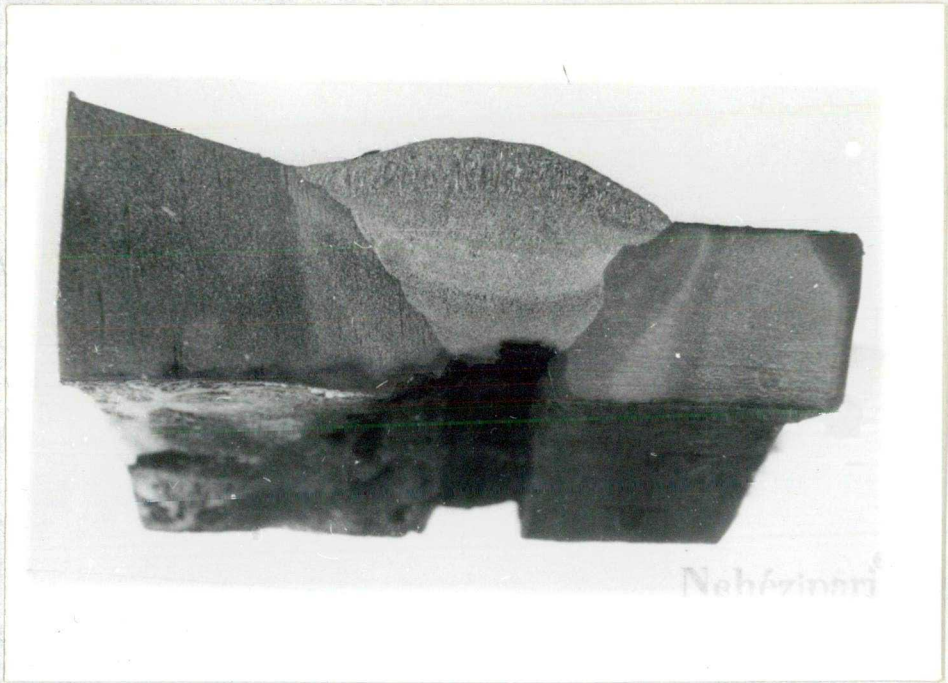
15. sz. felvétel



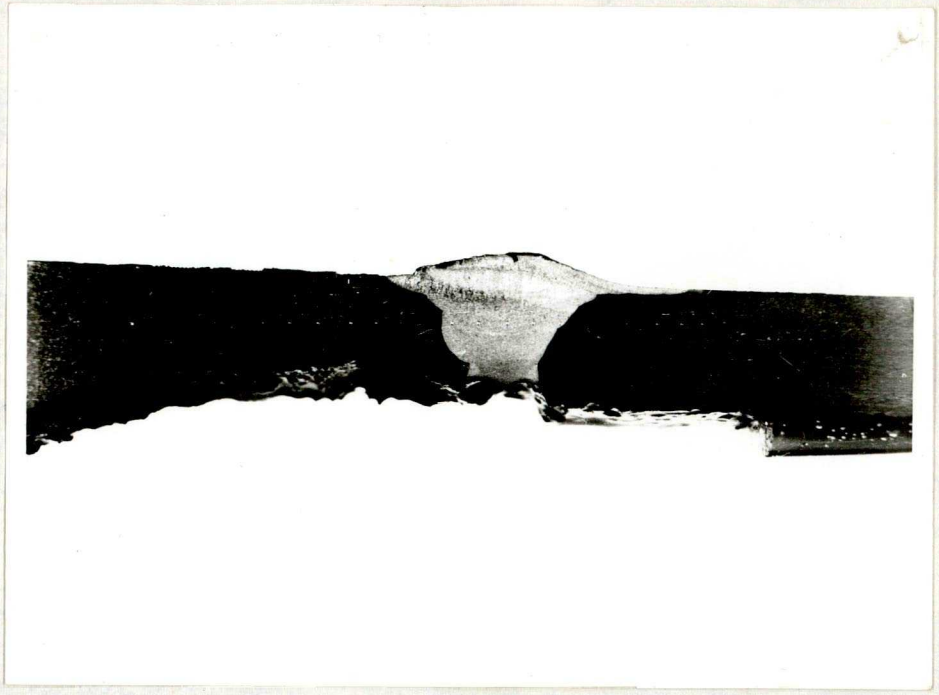
16. sz, felvétel



17. sz. felvétel



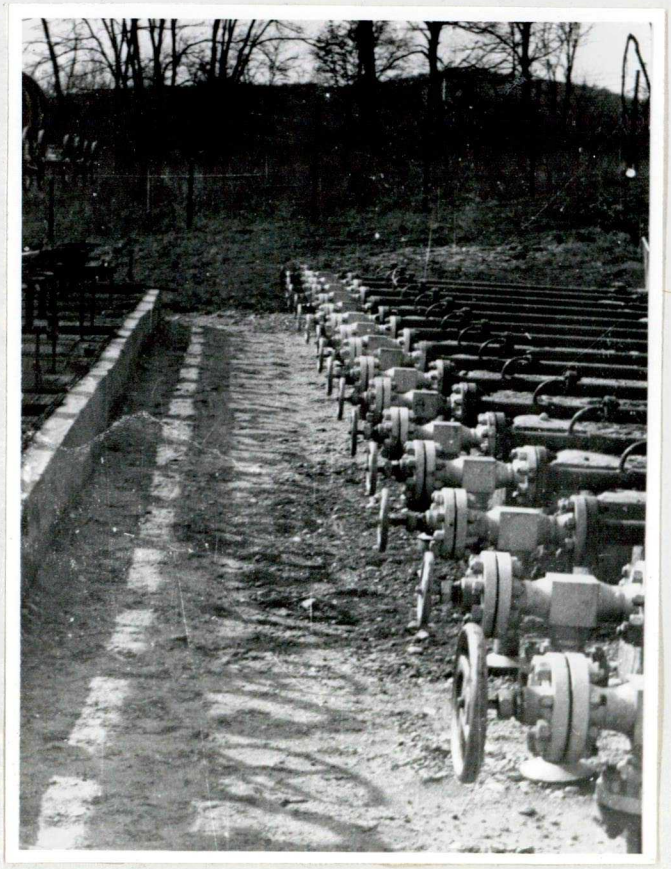
18. sz. felvétel



19. sz. felvétel

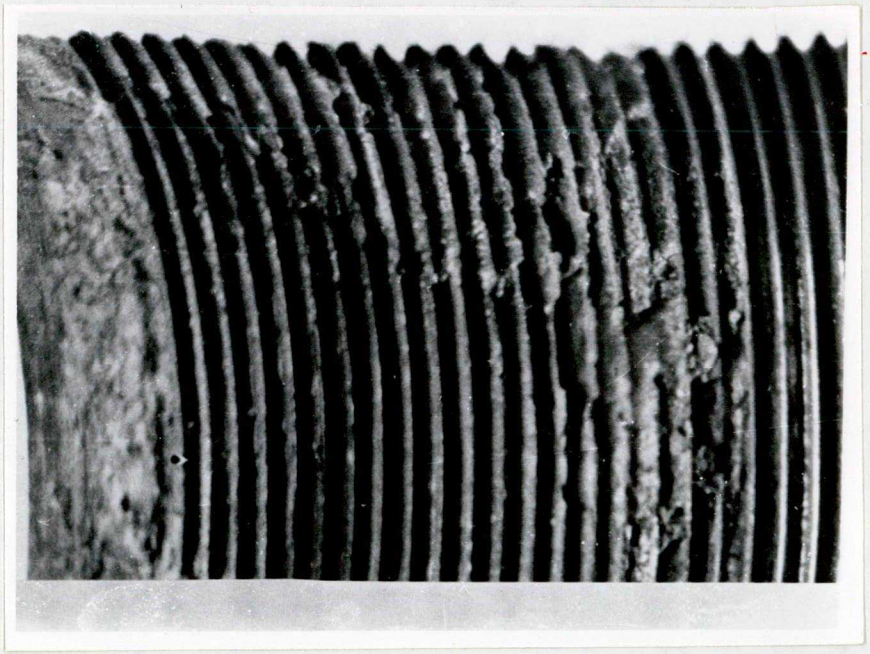
20. sz. felvétel

11. sz. melléklet



21. sz. felvétel

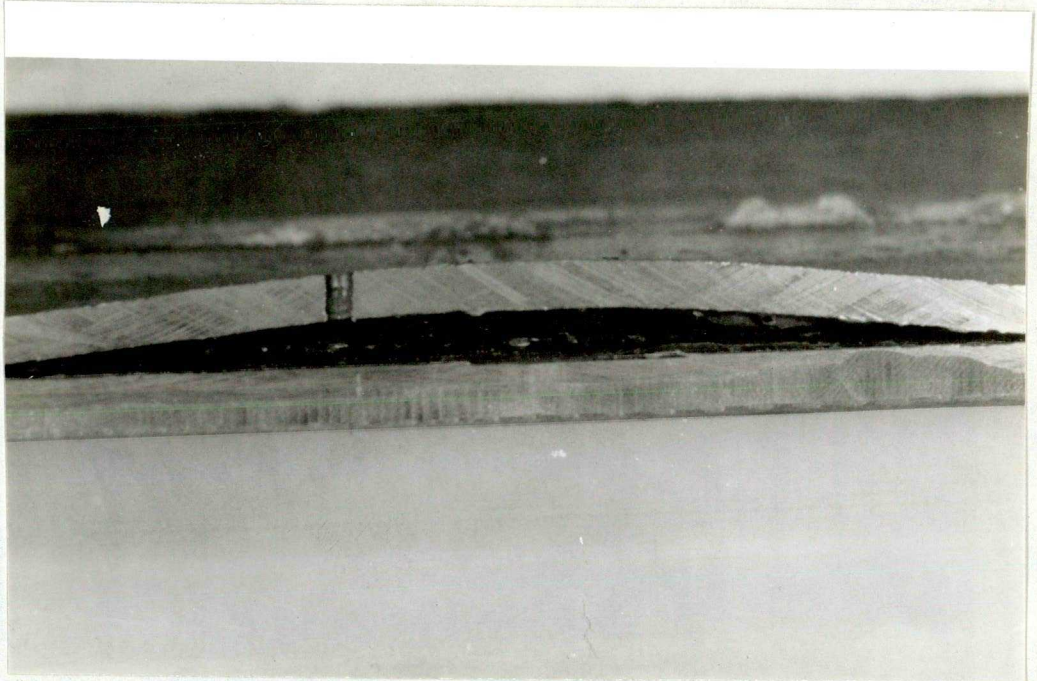
22. sz. felvétel



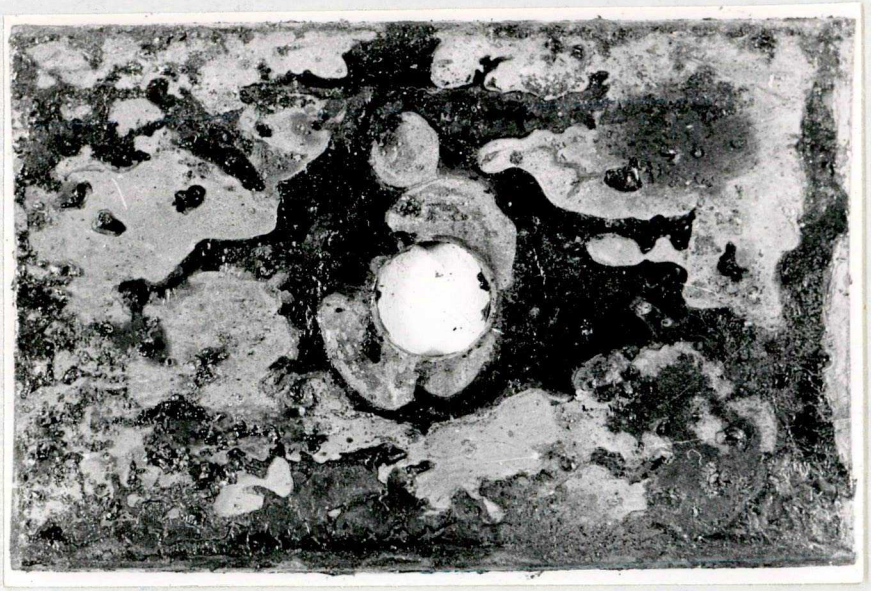
23. sz. felvétel

24. sz. felvétel

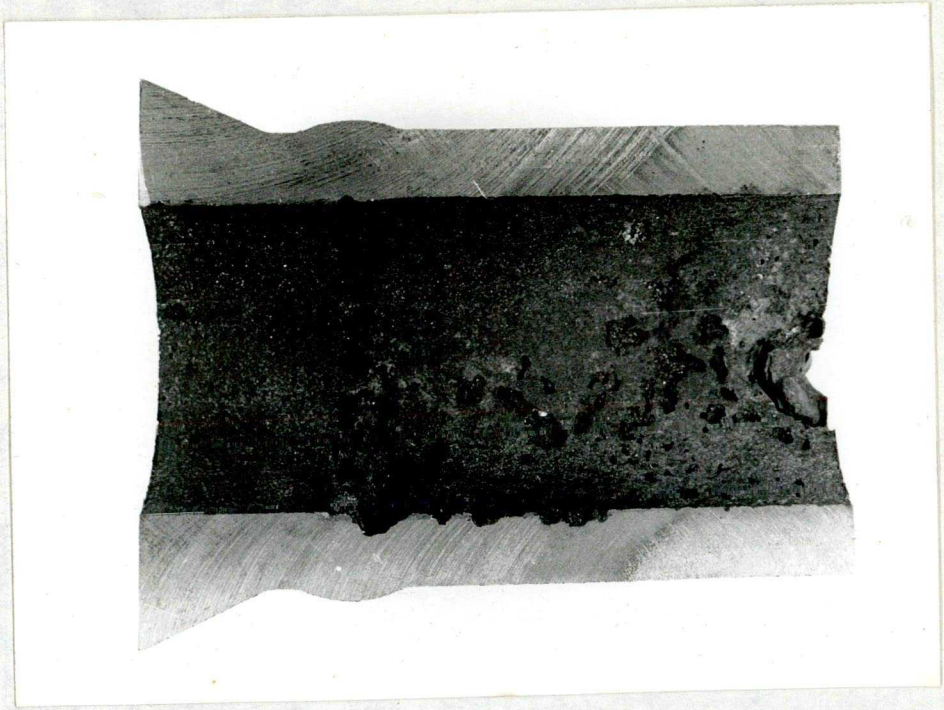
25. sz. felvétel



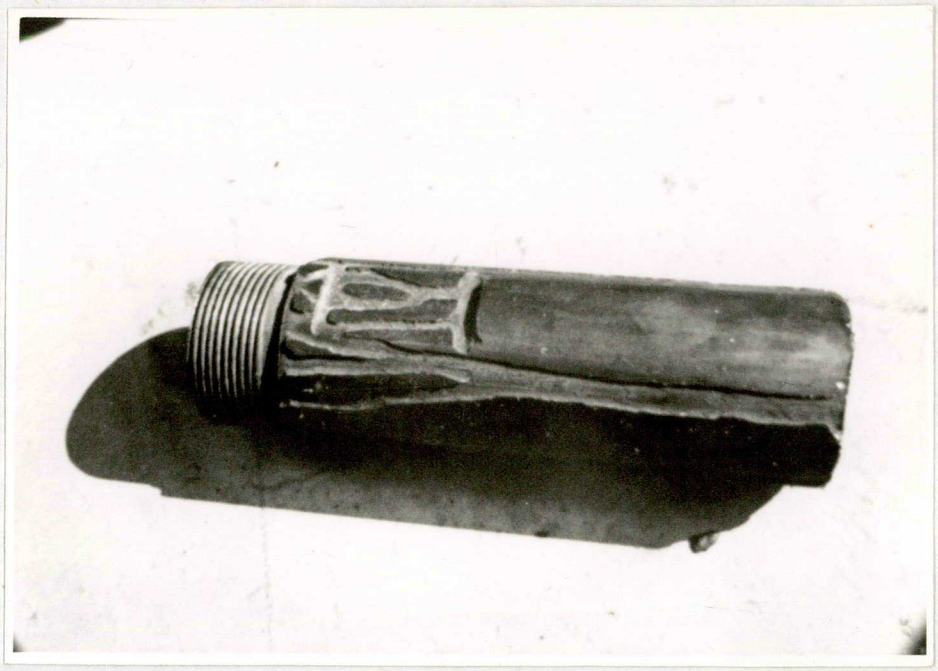
26. sz. felvétel



27. sz. felvétel

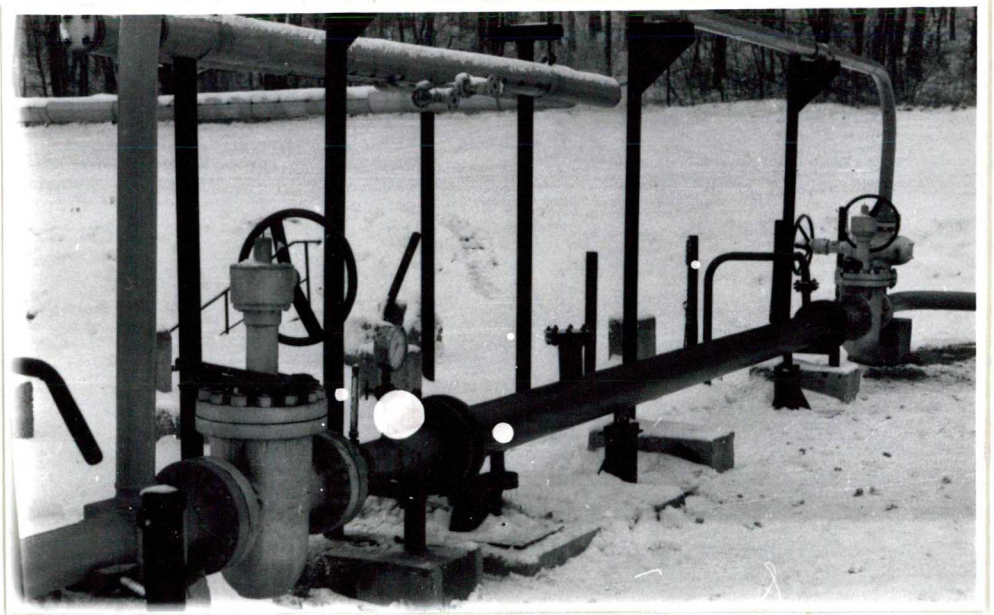


28. sz. felvétel



29. sz. felvétel

30. sz. felvétel



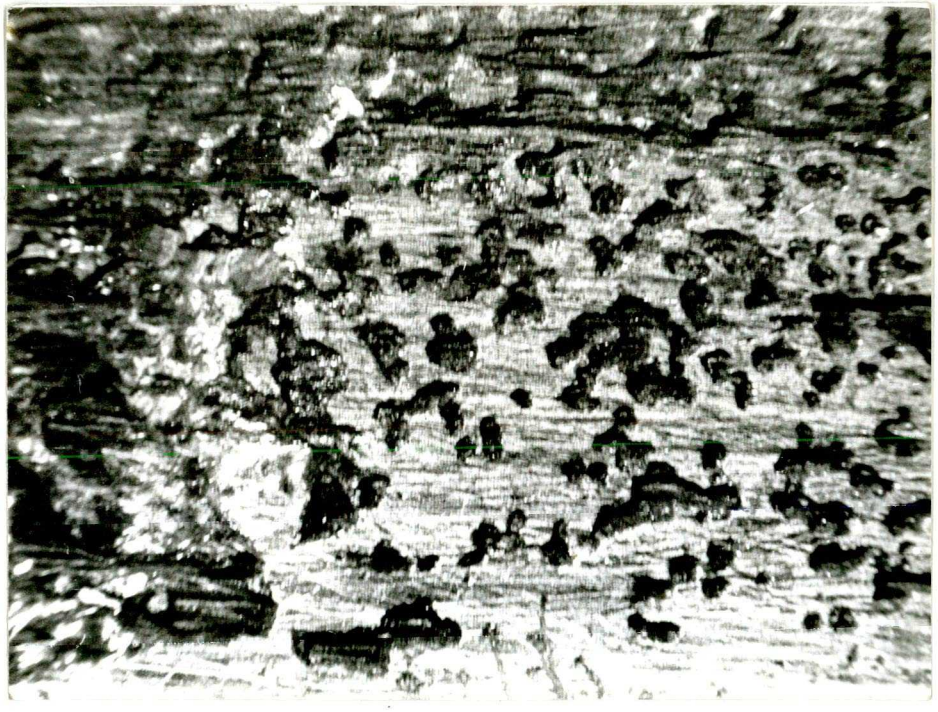
31. sz. felvétel

32. sz. felvétel

33. sz. felvétel

34. sz. felvétel

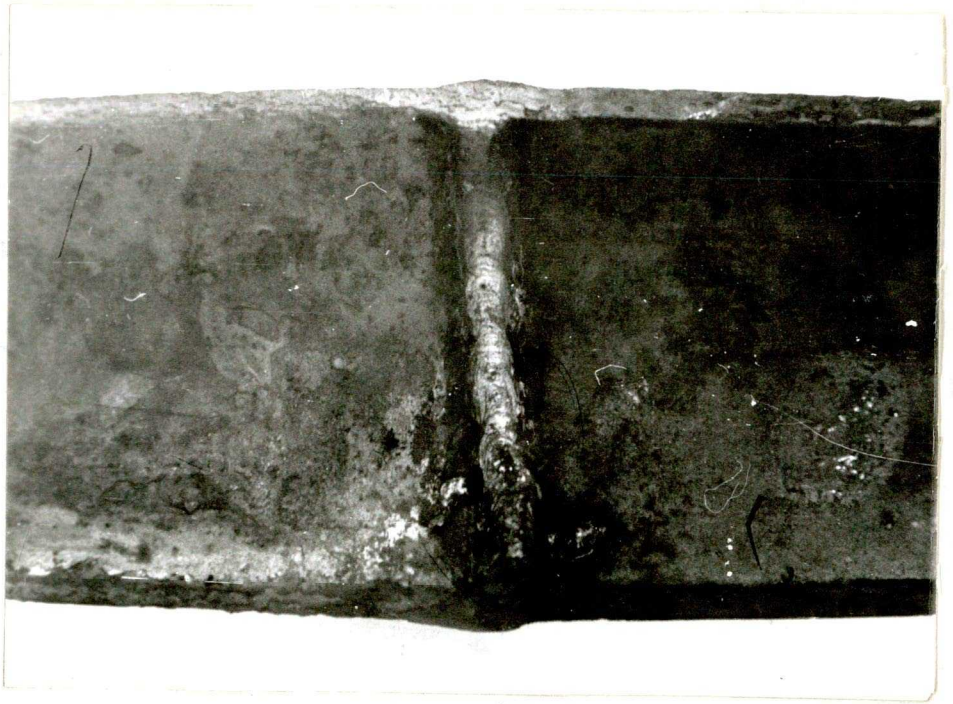
35. sz. felvétel



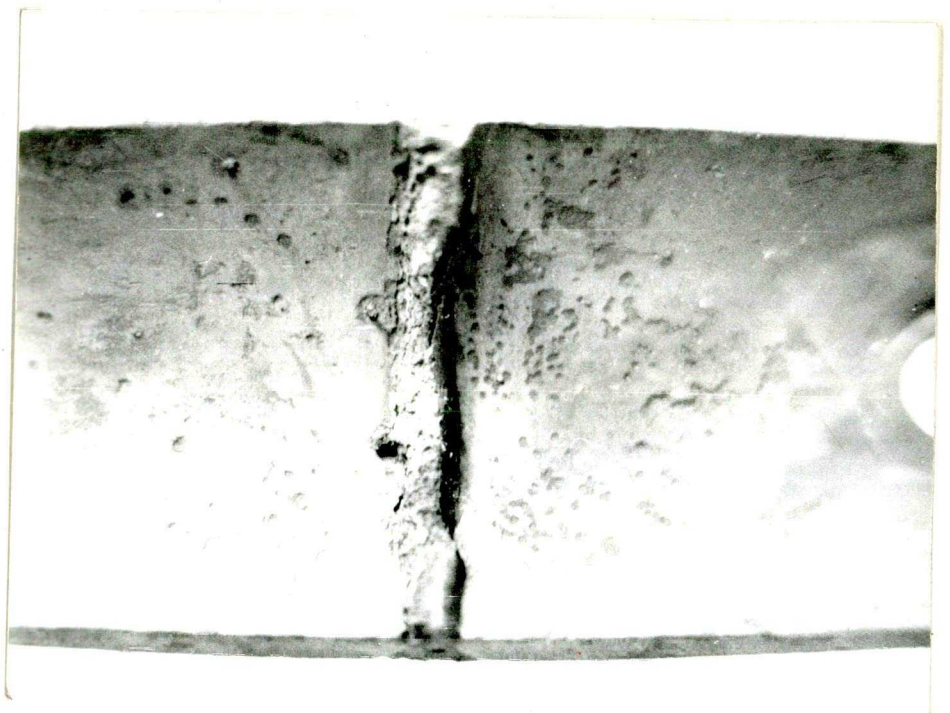
36. sz. felvétel

37. sz. felvétel

38. sz. felvétel



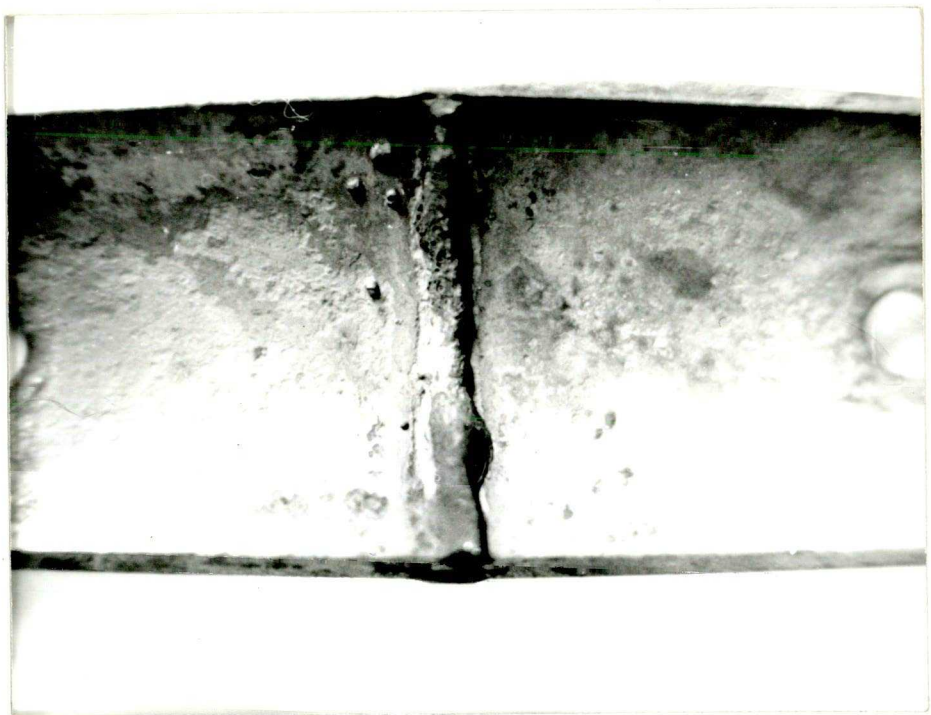
39. sz. felvétel



40. sz. felvétel

Jósch Attila Tudományterületen Egyetemi Könyvtára SZEGED

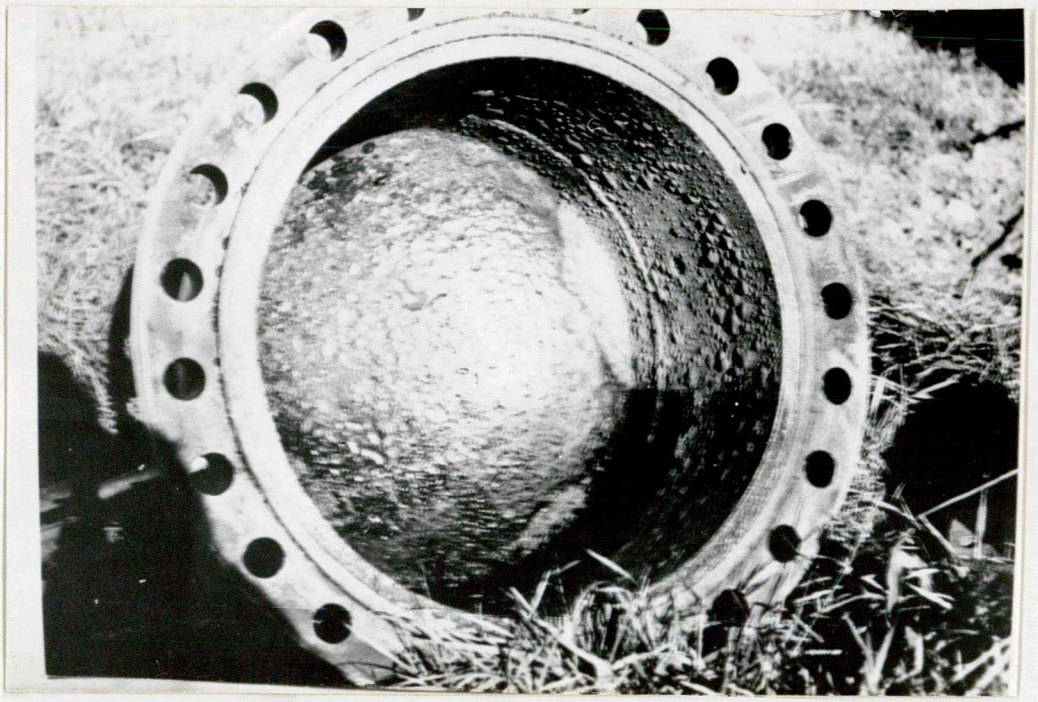
41. sz. felvétel



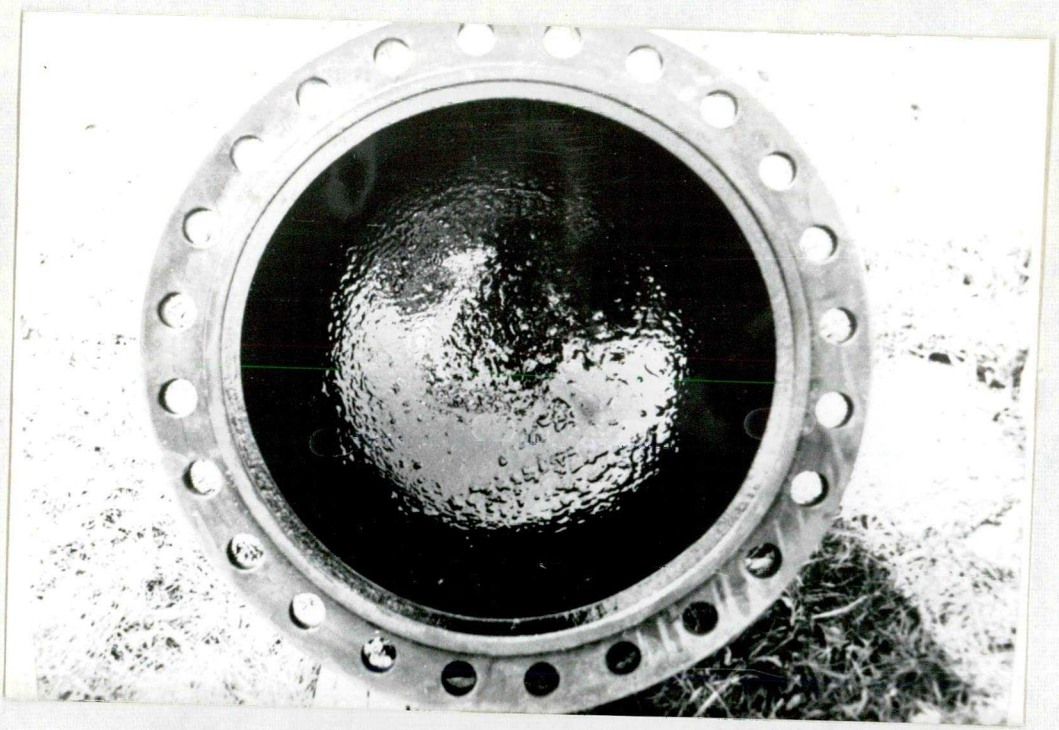
42. sz. felvétel

43. sz. felvétel

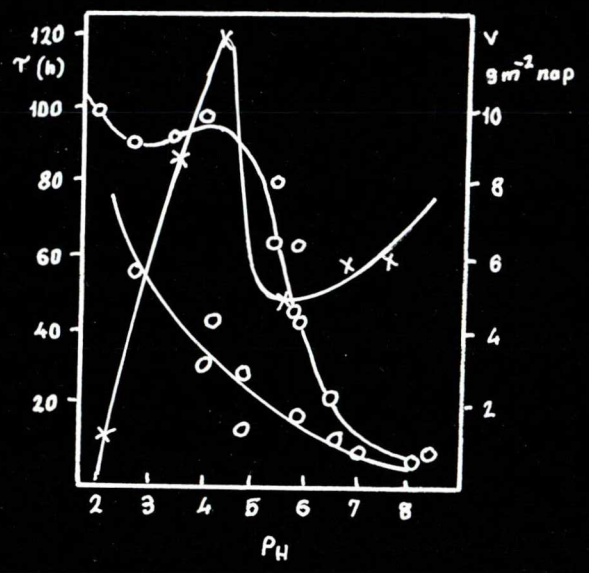
44. sz. felvétel



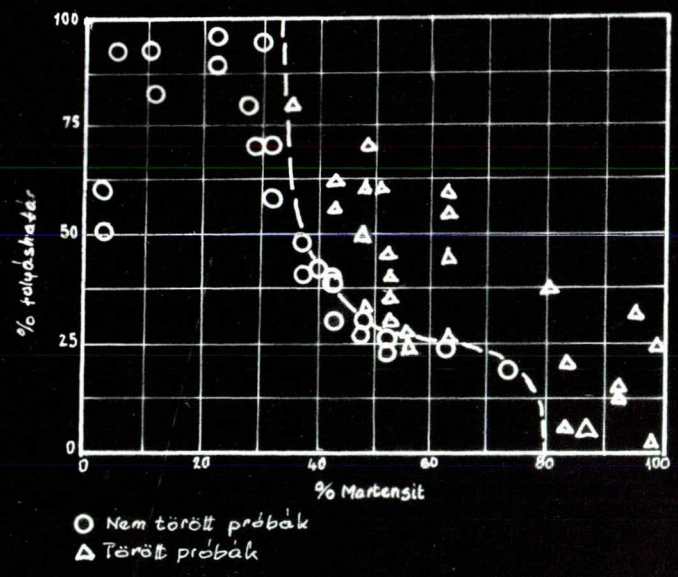
45. sz. felvétel



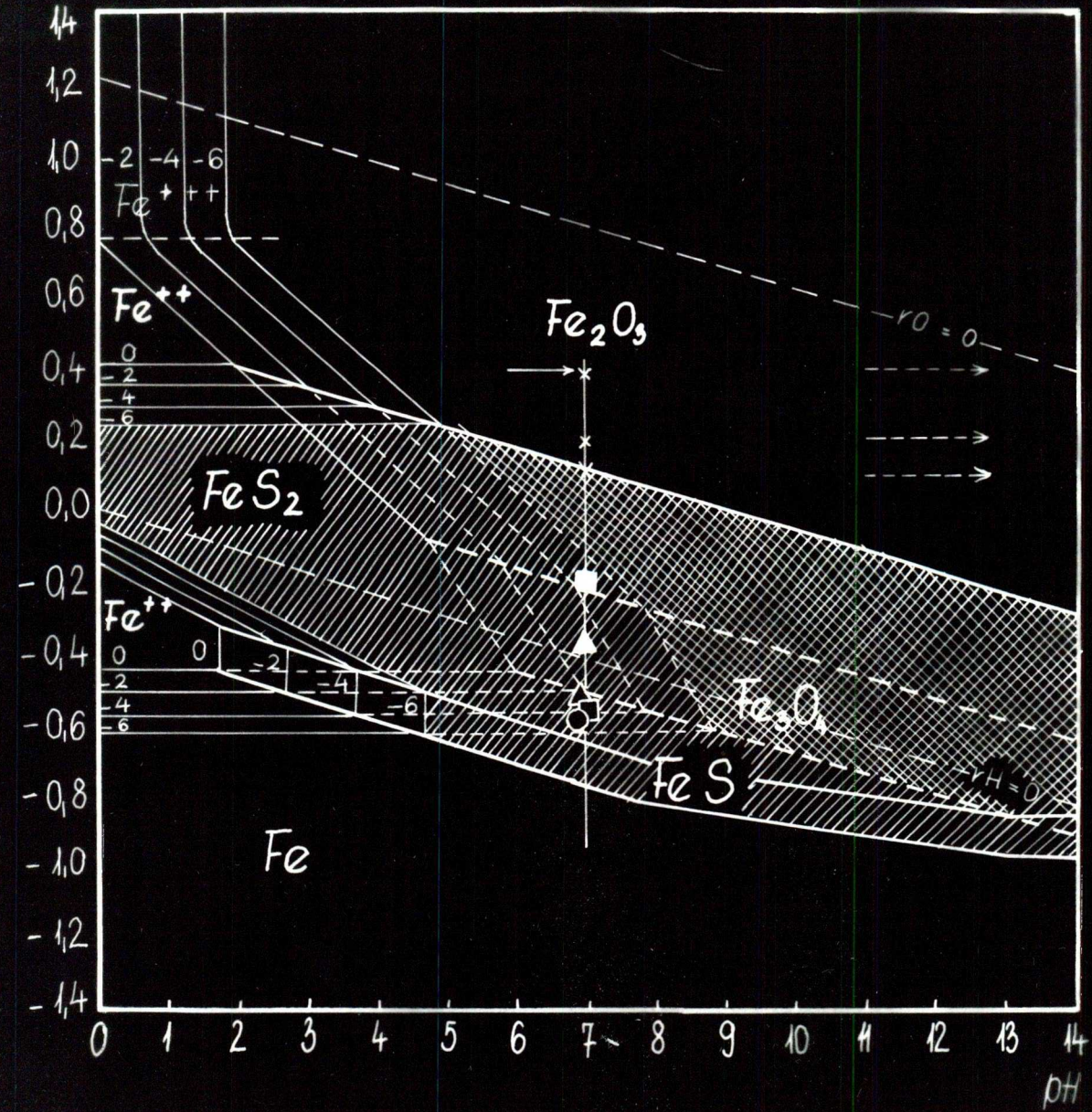
46. sz. felvétel



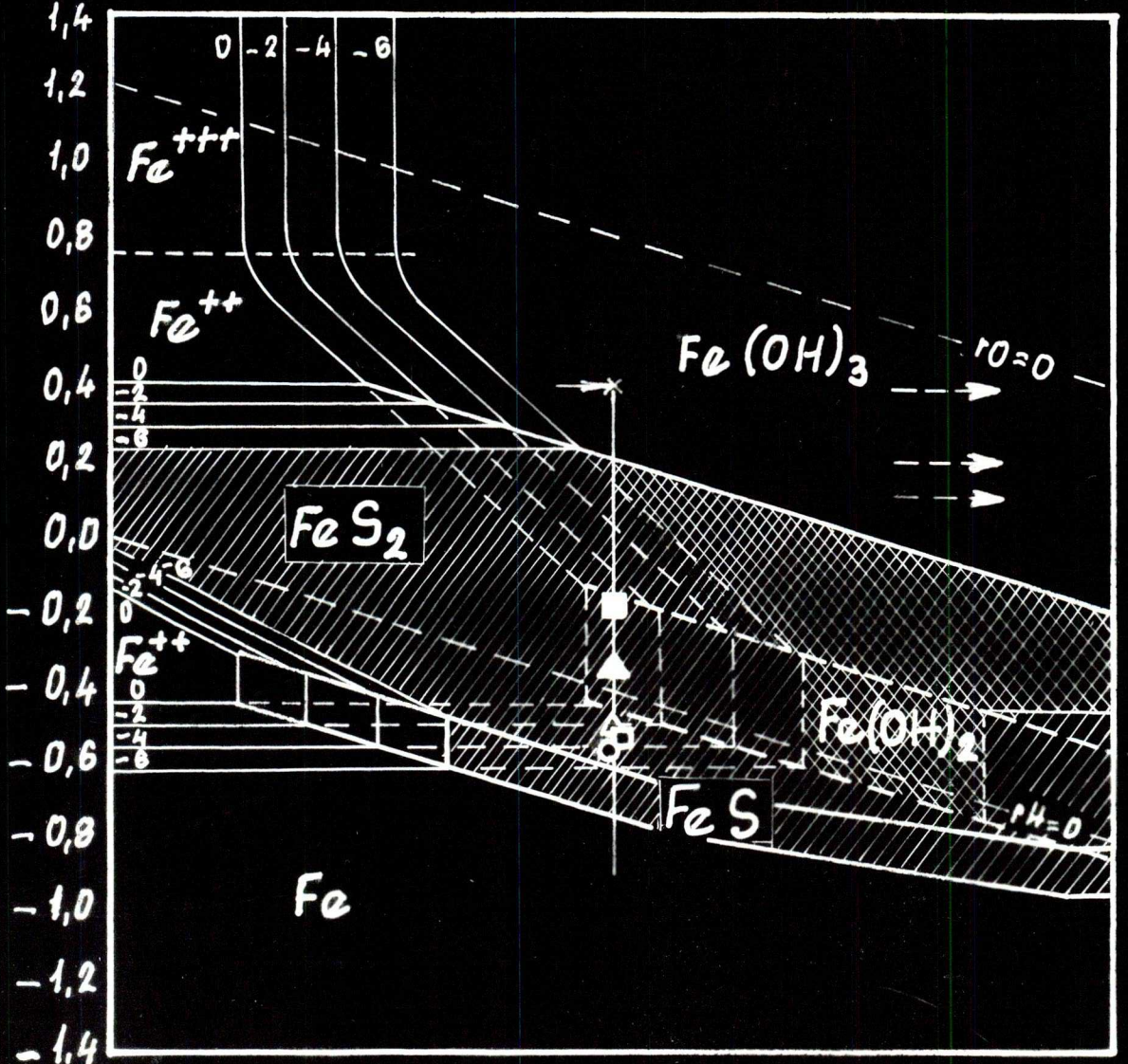
1 sz. ábra



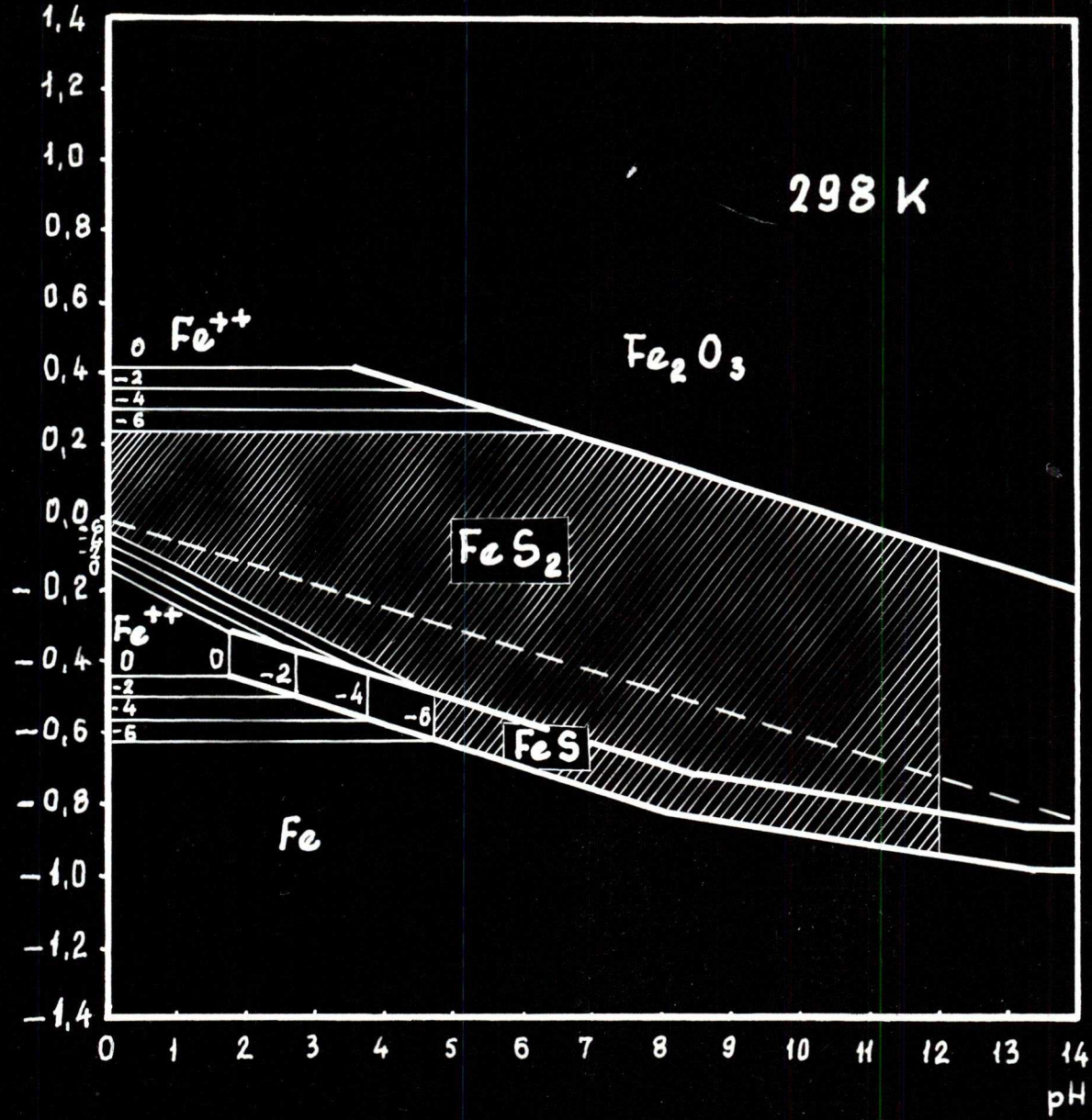
2 sz. ábra


1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
- 0,2
- 0,4
- 0,6
- 0,8
- 1,0
- 1,2
- 1,4
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH
-2 -4 -6
Fe++
Fe++
0
-2
-4
-6
Fe2O3
rO = 0
FeS2
Fe++
0 0
-2
-4
-6
Fe3O4
FeS
rH = 0
Fe

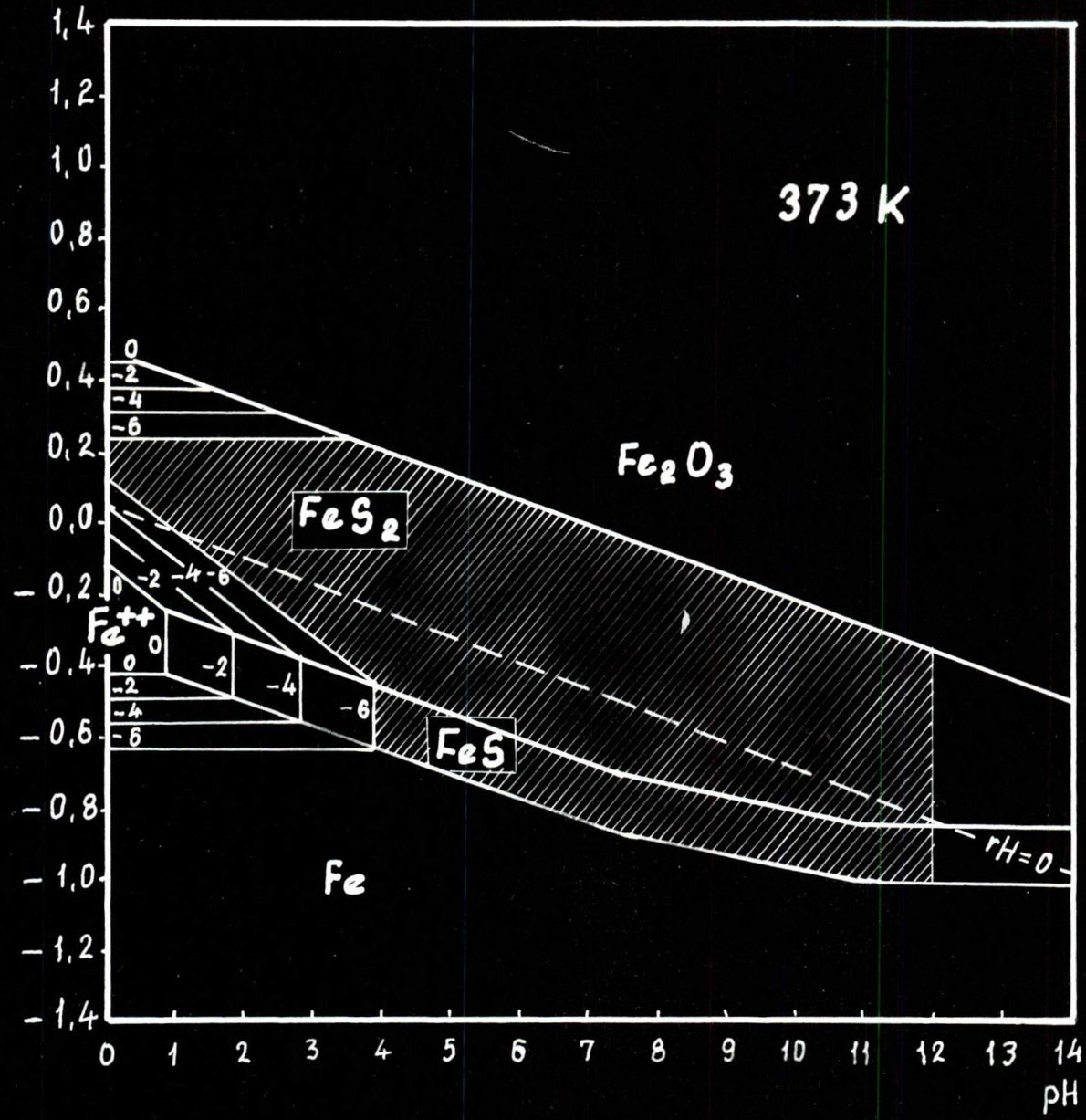
3 sz. ábra.


1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
-0,2
-0,4
-0,6
-0,8
-1,0
-1,2
-1,4
0 -2 -4 -6
Fe+++
Fe++
Fe(OH)3
rO=0
FeS2
Fe++
Fe(OH)2
FeS
pH=0
Fe
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH

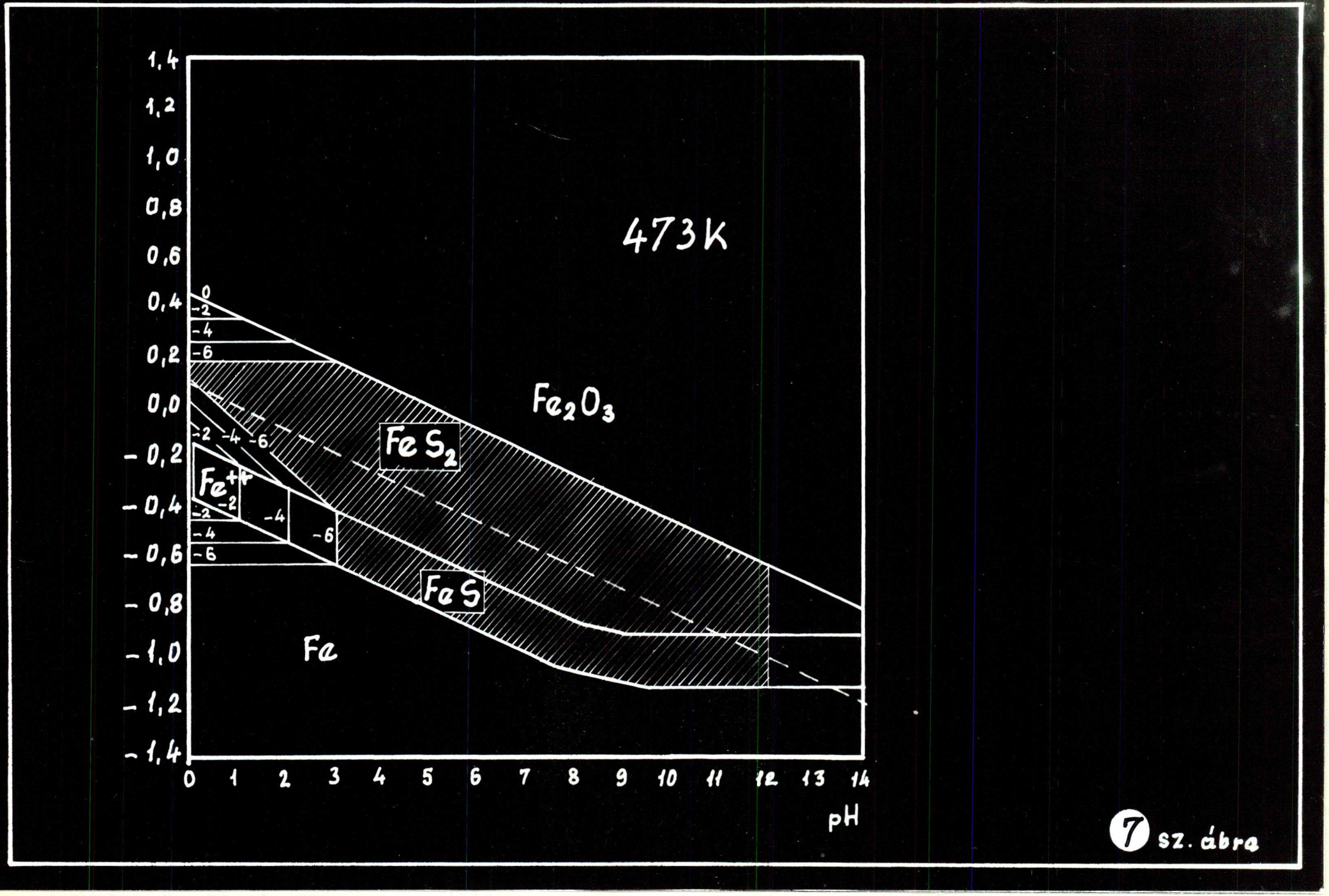
4 sz. ábra


298 K
Fe^{++}
Fe_2O_3
FeS_2
FeS
Fe
0
-2
-4
-6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
-0,2
-0,4
-0,6
-0,8
-1,0
-1,2
-1,4
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH

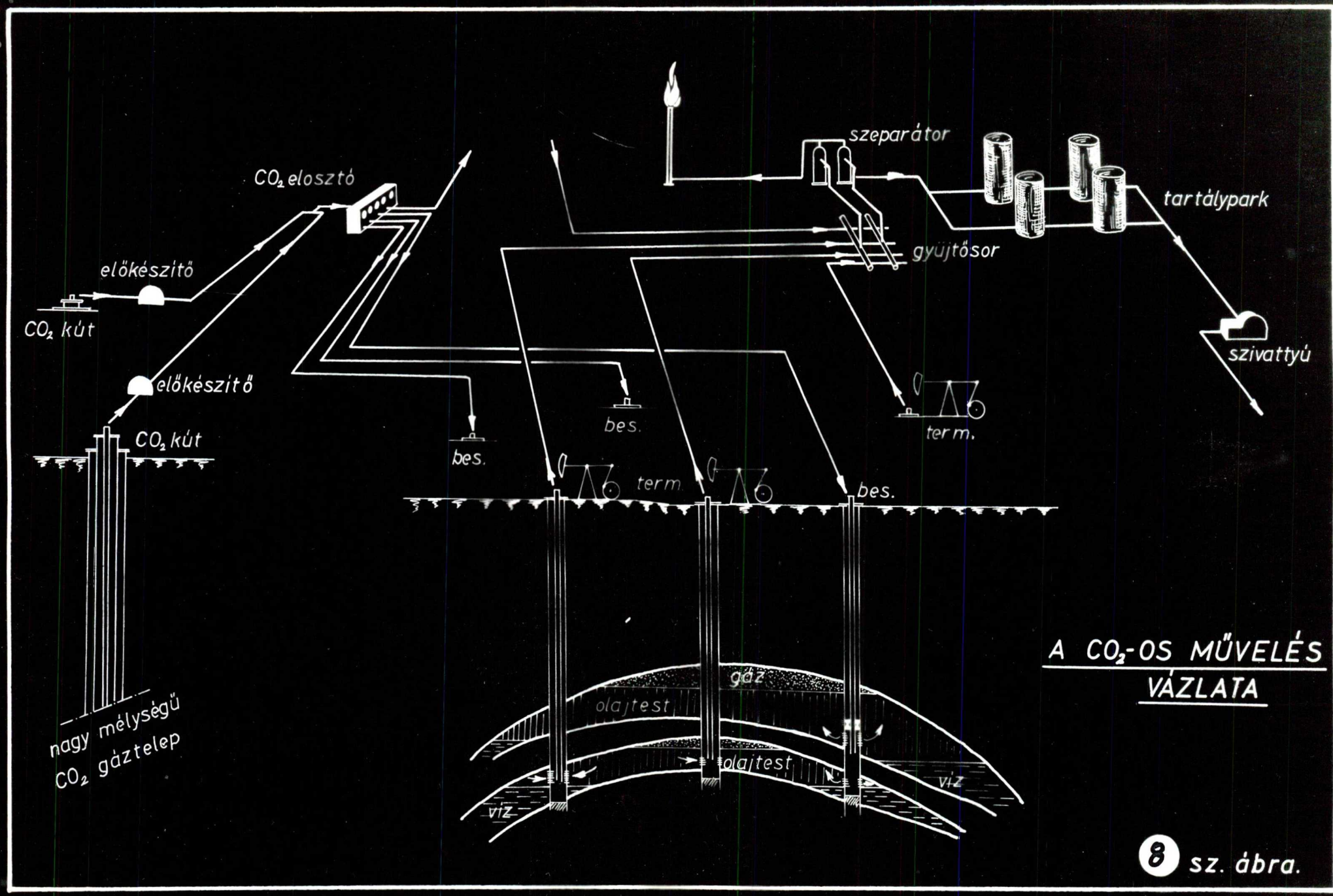
5 sz. ábra


373 K
Fe2O3
FeS2
FeS
Fe
Fe++
rH=0
pH
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
-0,2
-0,4
-0,6
-0,8
-1,0
-1,2
-1,4
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
0
-2
-4
-6

6 sz. ábra

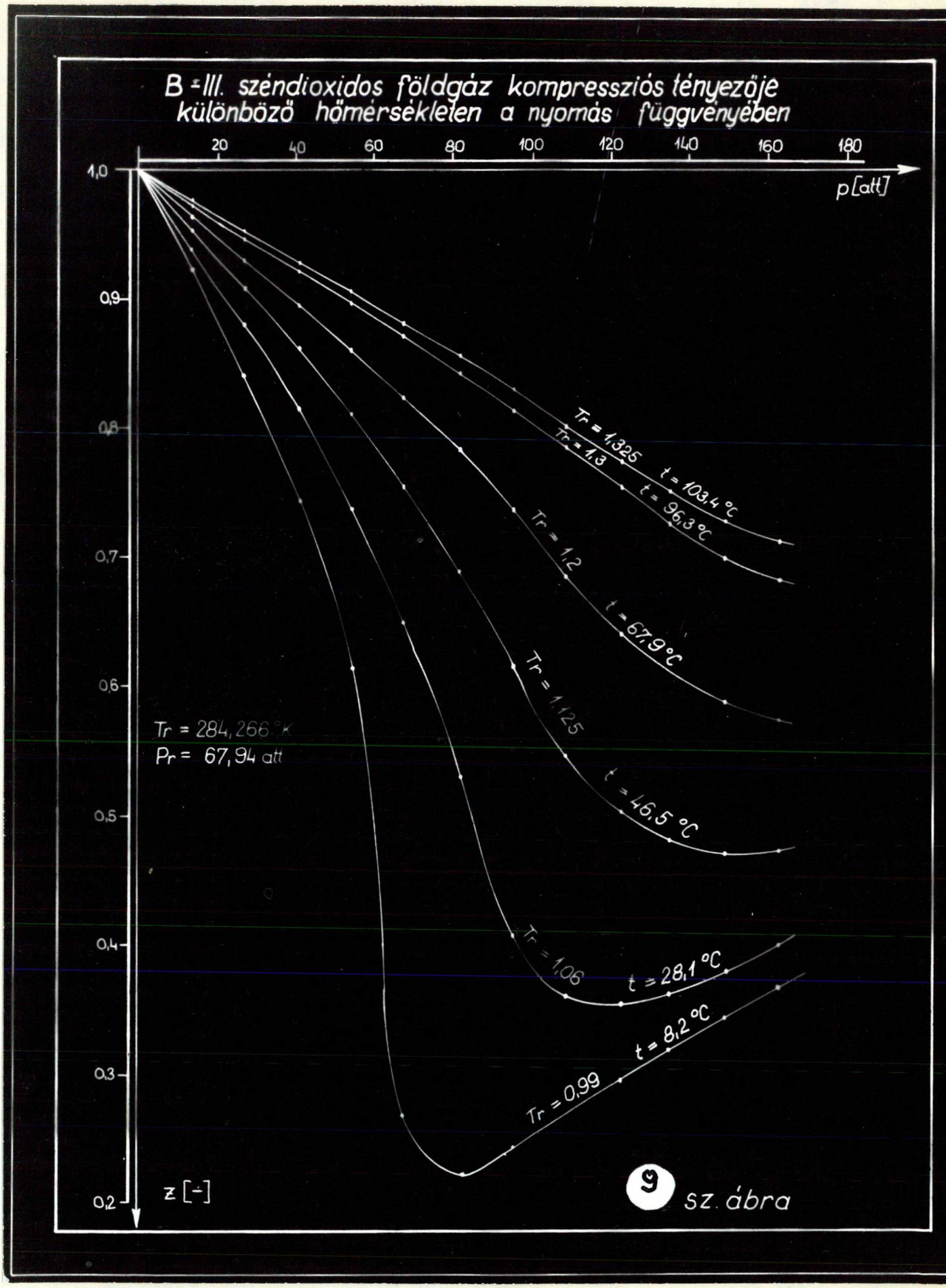

473K
Fe2O3
FeS2
Fe++
FeS
Fe
0
-2
-4
-6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
- 0,2
- 0,4
- 0,6
- 0,8
- 1,0
- 1,2
- 1,4
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH

7 sz. ábra

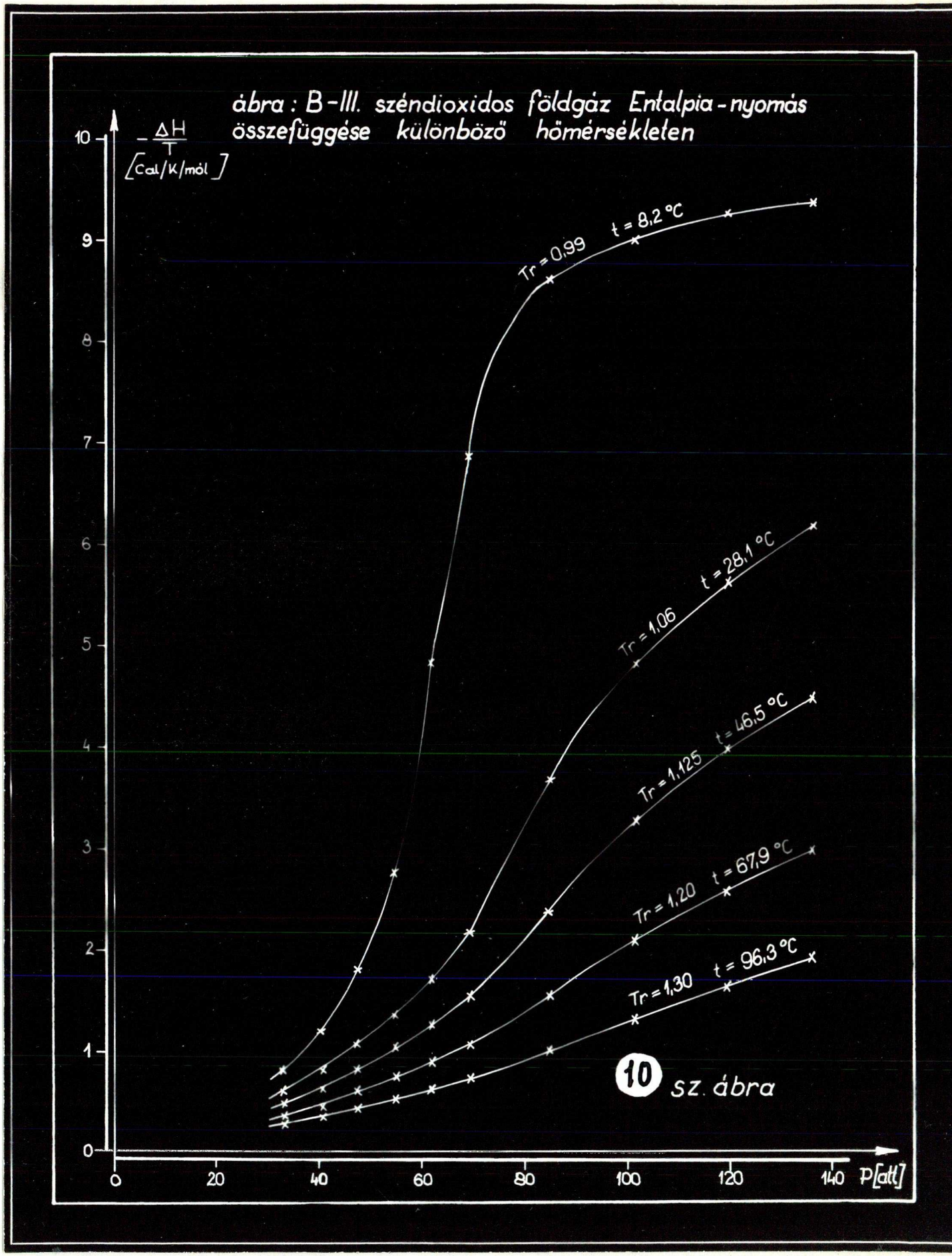


A CO_2-OS MŰVELÉS VÁZLATA

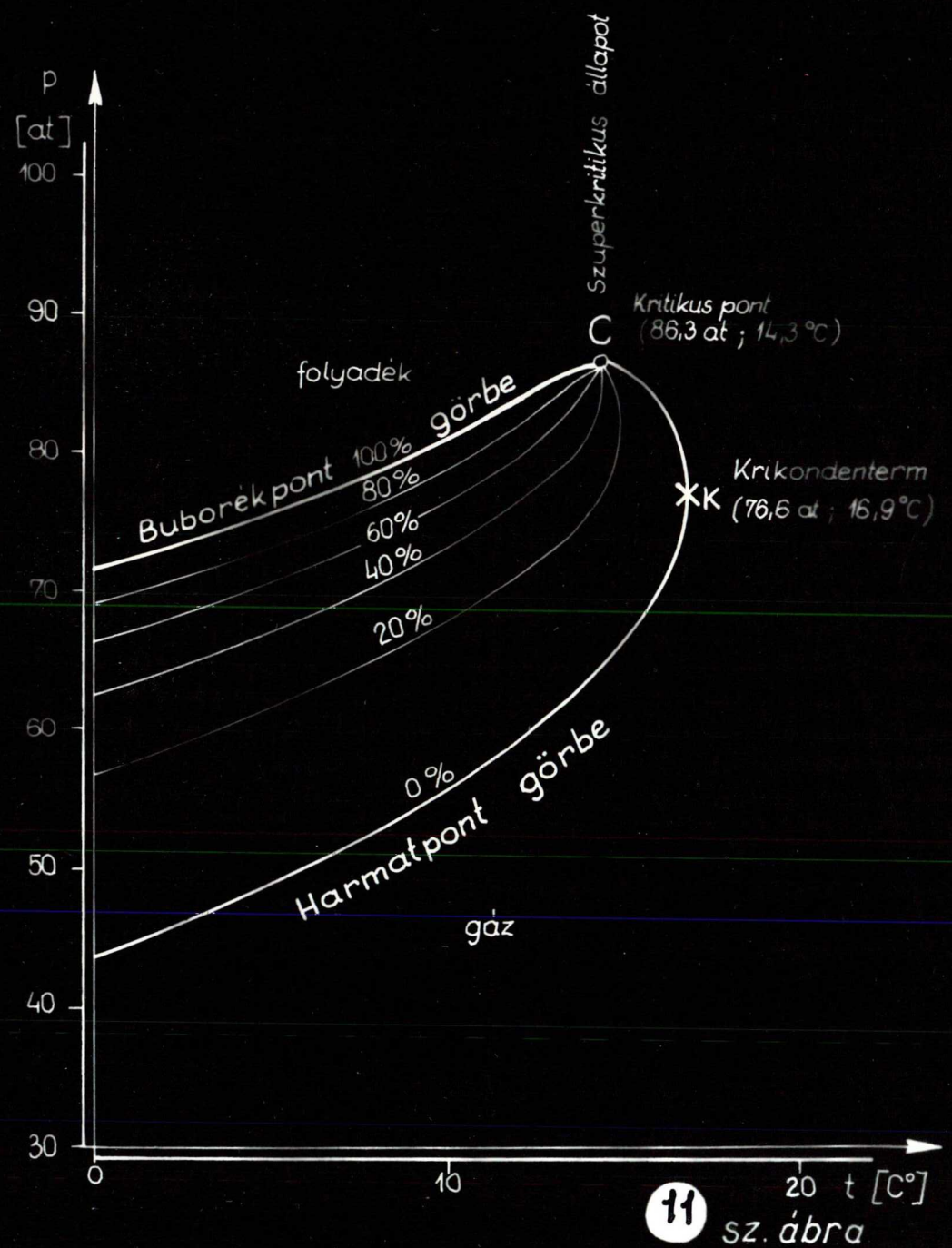
8 sz. ábra.


B = III. széndioxidos földgáz kompressziós tényezője
különböző hőmérsékleten a nyomás függvényében
20
40
60
80
100
120
140
160
180
p [att]
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
z [-]
Tr = 1,325
t = 103,4 °C
Tr = 1,3
t = 96,3 °C
Tr = 1,2
t = 67,9 °C
Tr = 1,125
t = 46,5 °C
Tr = 1,06
t = 28,1 °C
Tr = 0,99
t = 8,2 °C
Tr = 284,266 °K
Pr = 67,94 att

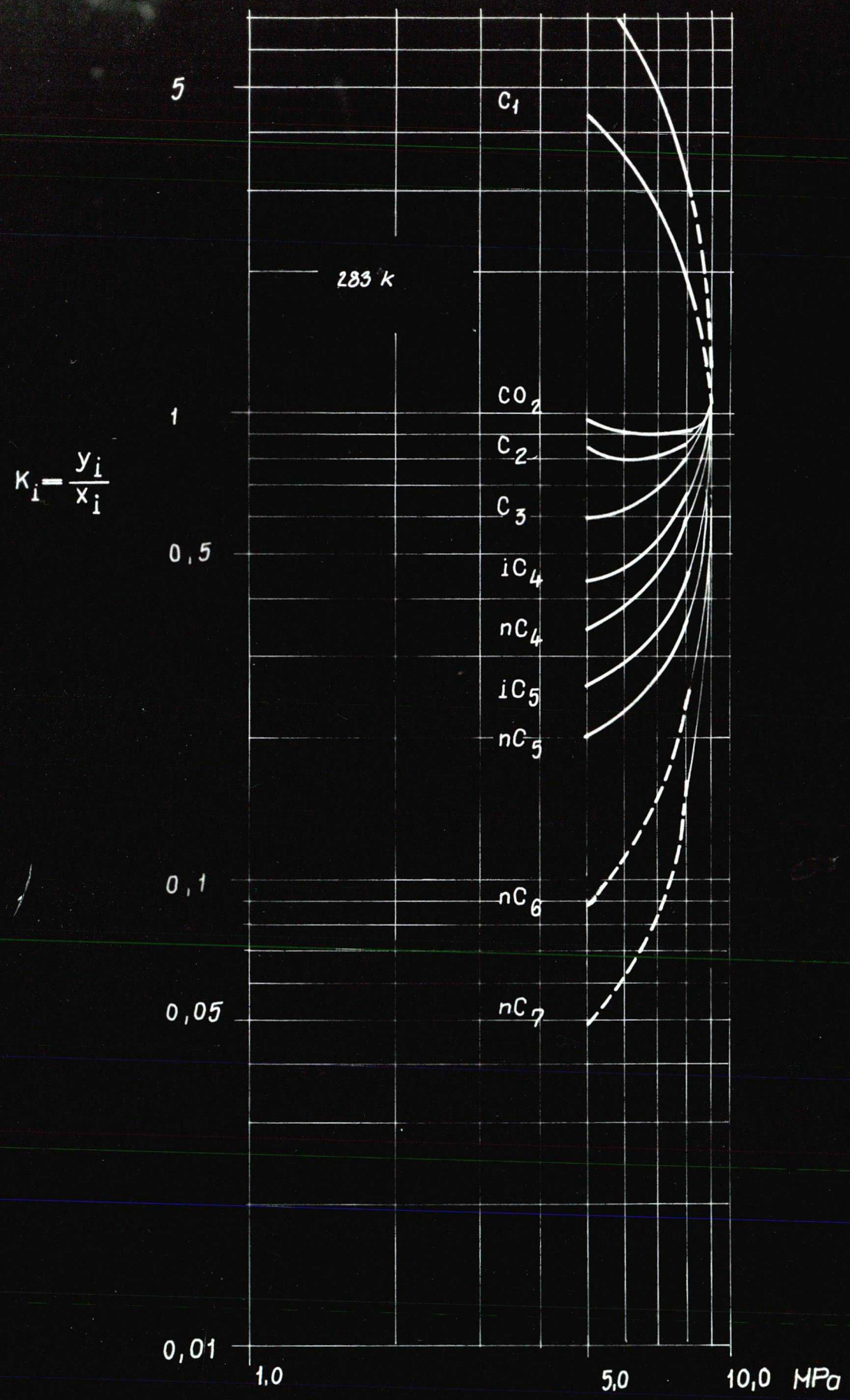
9 sz. ábra


ábra : B-III. széndioxidos földgáz Entalpia-nyomás összefüggése különböző hőmérsékleten
$-\frac{\Delta H}{T}$ [cal/K/mól]
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0
20
40
60
80
100
120
140
P[atl]
Tr = 0,99 t = 8,2 °C
Tr = 1,06 t = 28,1 °C
Tr = 1,125 t = 46,5 °C
Tr = 1,20 t = 67,9 °C
Tr = 1,30 t = 96,3 °C
10 sz. ábra

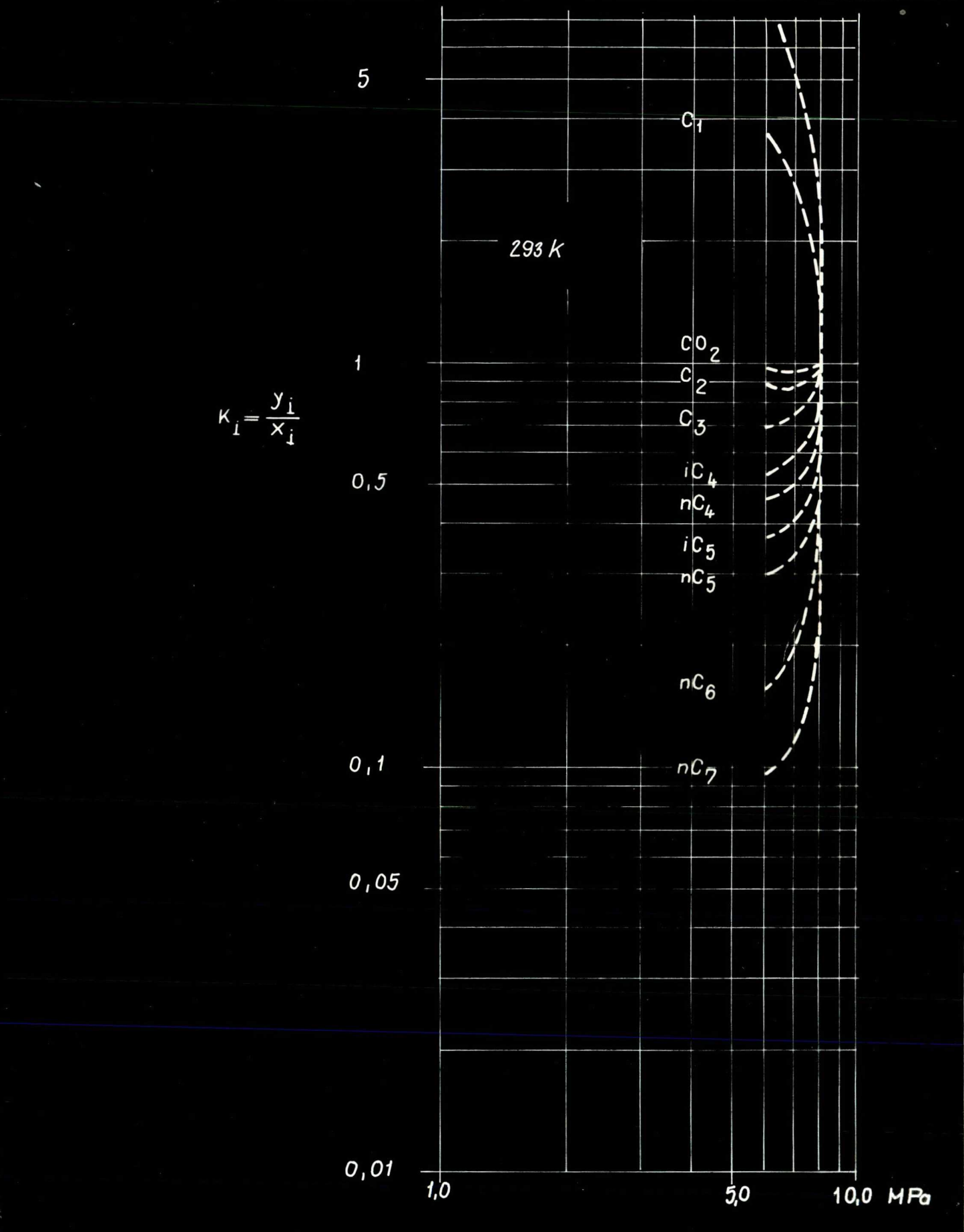
82 tf % szén-dioxidot tartalmazó földgáz
/B-III/ fázis diagramja



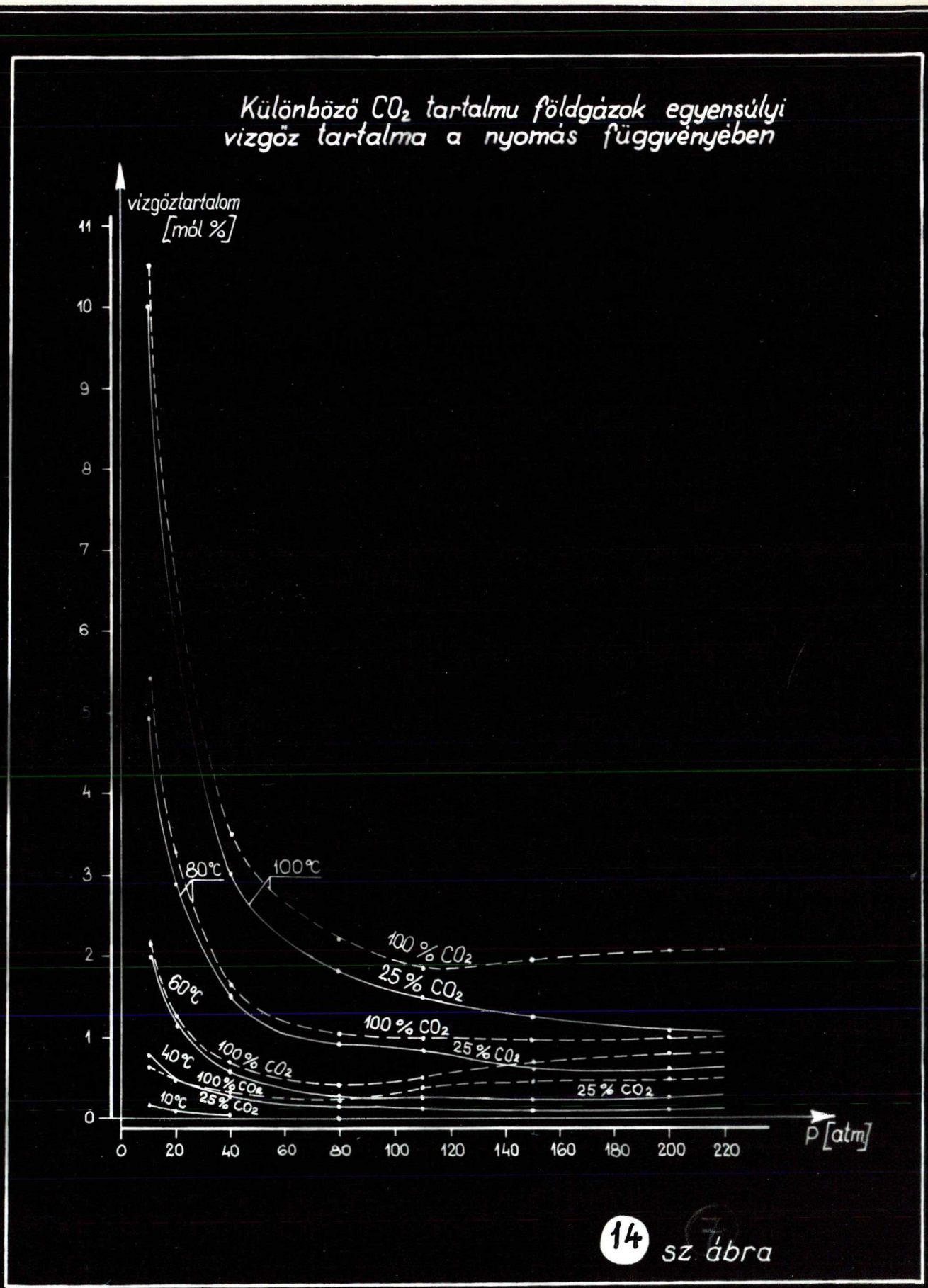
11 sz. ábra


5
1
0,5
0,1
0,05
0,01
283 k
$K_i = \frac{y_i}{x_i}$
C_1
CO_2
C_2
C_3
iC_4
nC_4
iC_5
nC_5
nC_6
nC_7
1,0
5,0
10,0 MPa

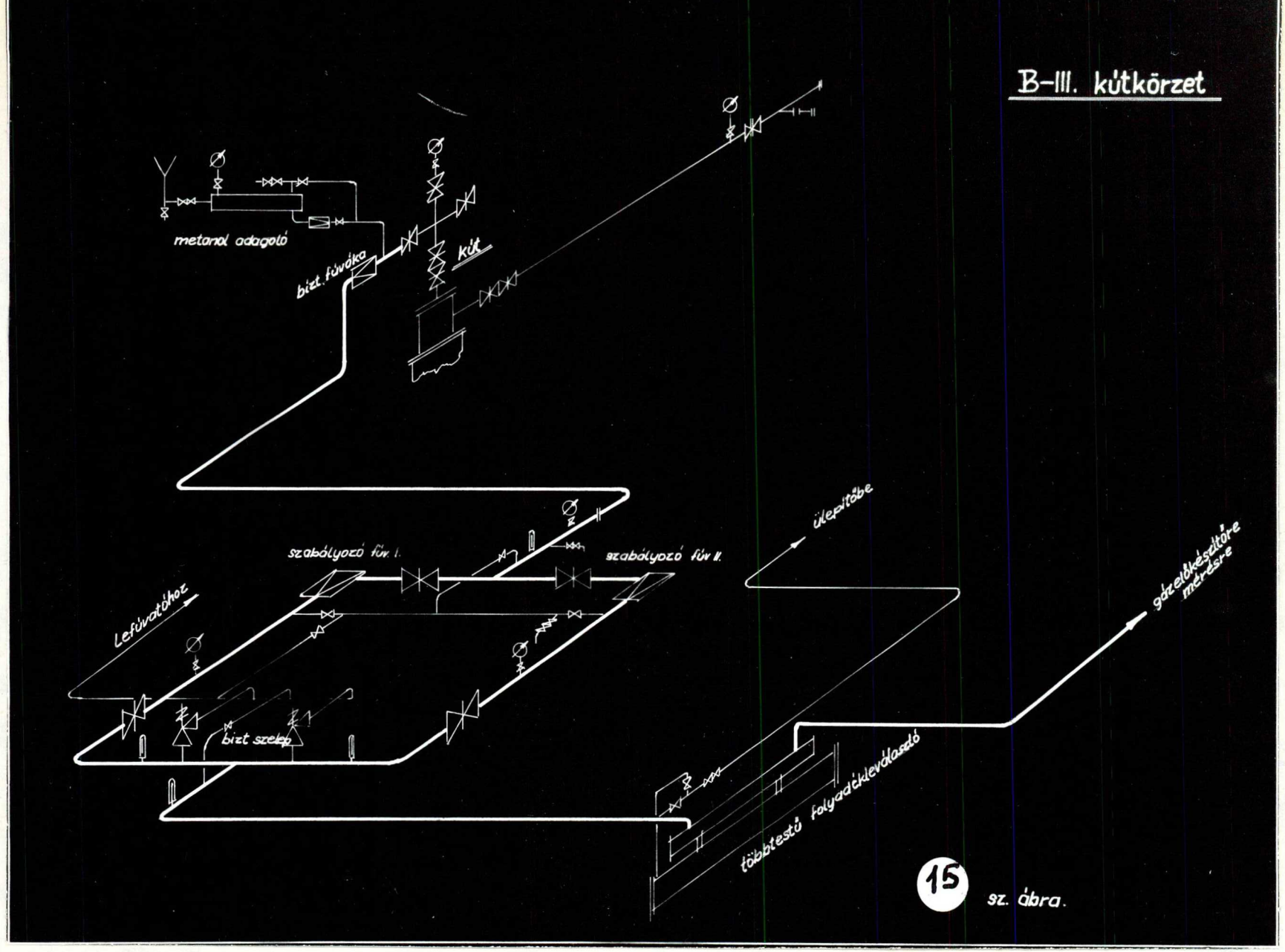
12 sz. ábra


5
1
0,5
0,1
0,05
0,01
$K_i = \frac{y_i}{x_i}$
293 K
C_1
CO_2
C_2
C_3
iC_4
nC_4
iC_5
nC_5
nC_6
nC_7
1,0
5,0
10,0 MPa

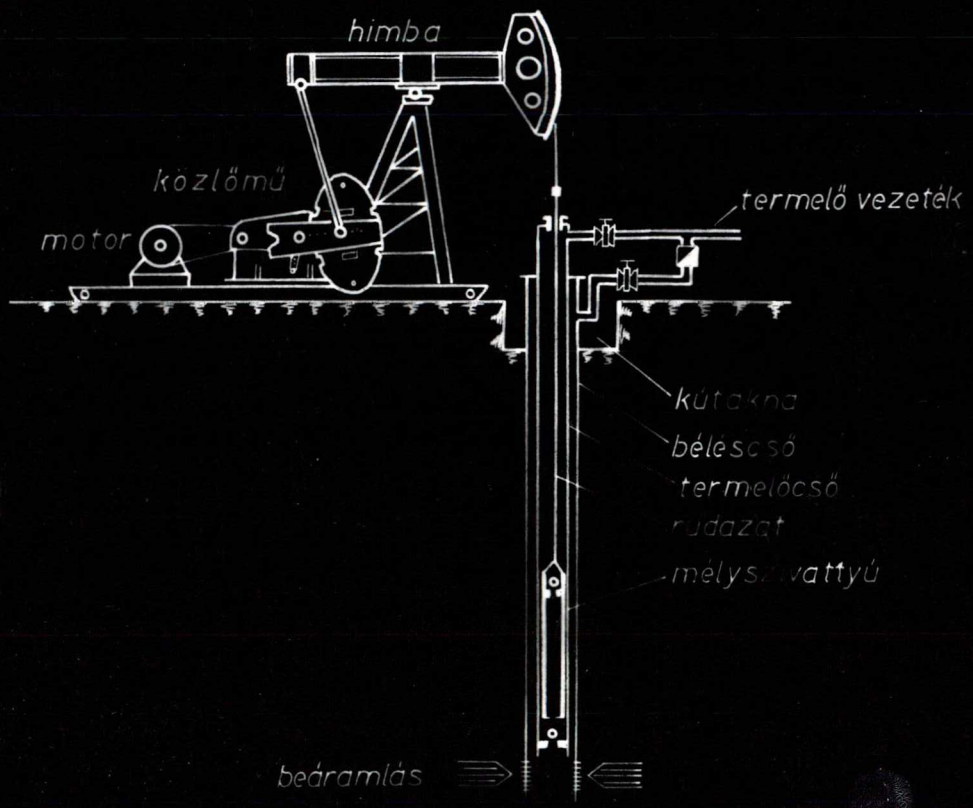
13 sz. ábra.


Különböző CO_2 tartalmu földgázok egyensúlyi vizgöz tartalma a nyomás függvényében
vizgöztartalom [mól %]
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
80°C
100°C
100 % CO_2
25 % CO_2
60°C
100 % CO_2
25 % CO_2
40°C
100 % CO_2
25 % CO_2
10°C
25 % CO_2
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220
P [atm]

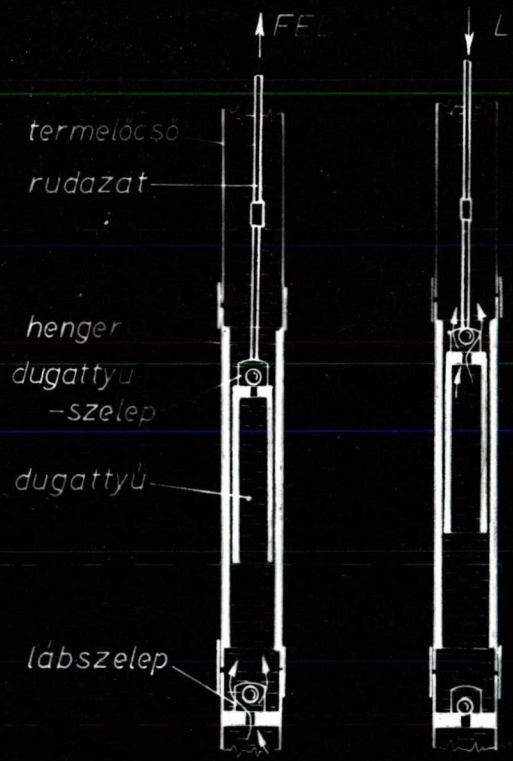
14 sz. ábra


B-III. kútkörzet
metanol adagoló
bizt. fúvóka
kút
szabályozó fúv. I.
szabályozó fúv. II.
Lefúvatóhoz
bizt szelep
ülepítőbe
gázelőkészítőre mérésre
többtestű folyadékleválasztó
15
sz. ábra.

MÉLYSZIVATTYÚS KÚT VÁZLATA

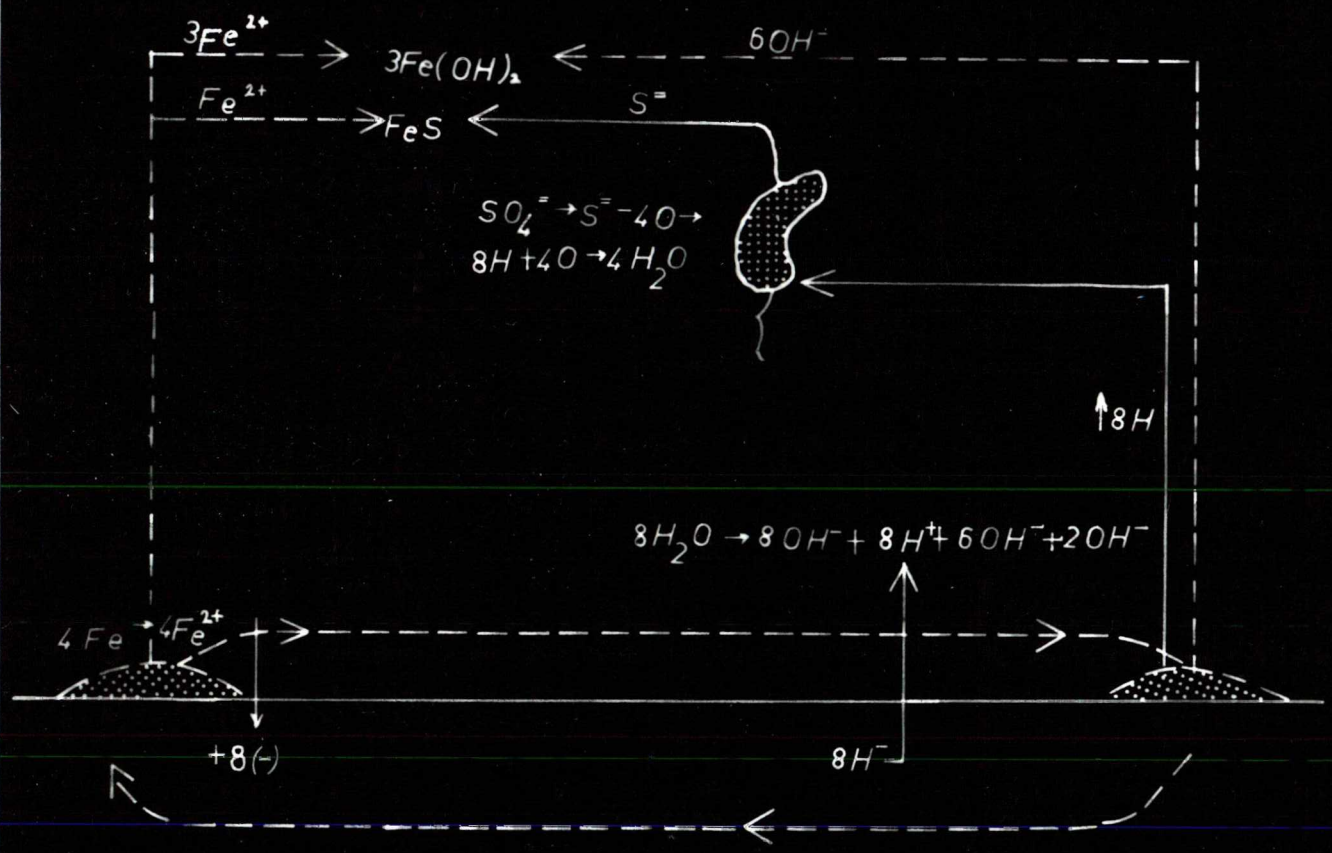


sz. ábra.

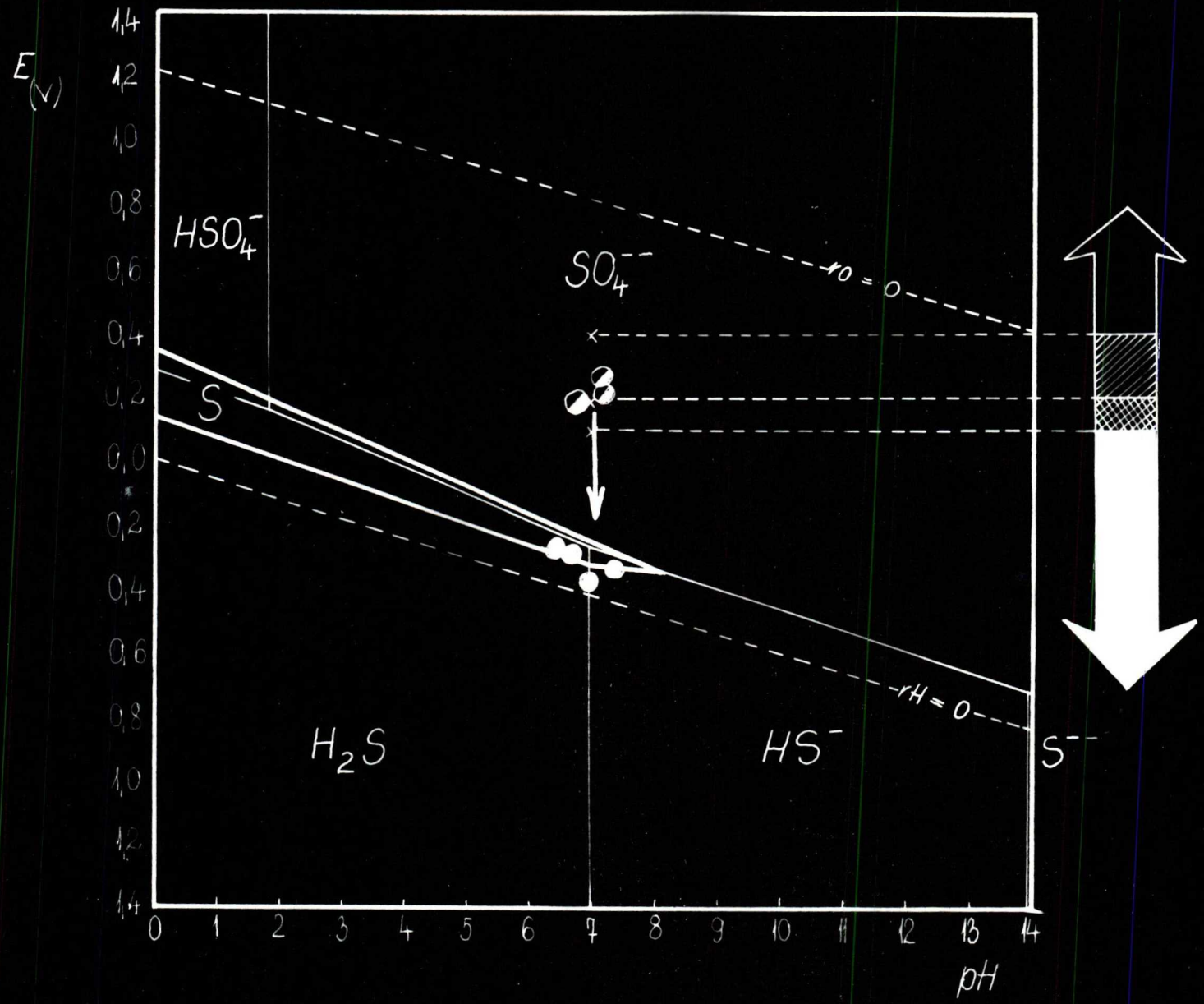


A MÉLYSZIVATTYÚ MŰKÖDÉSI ELVE

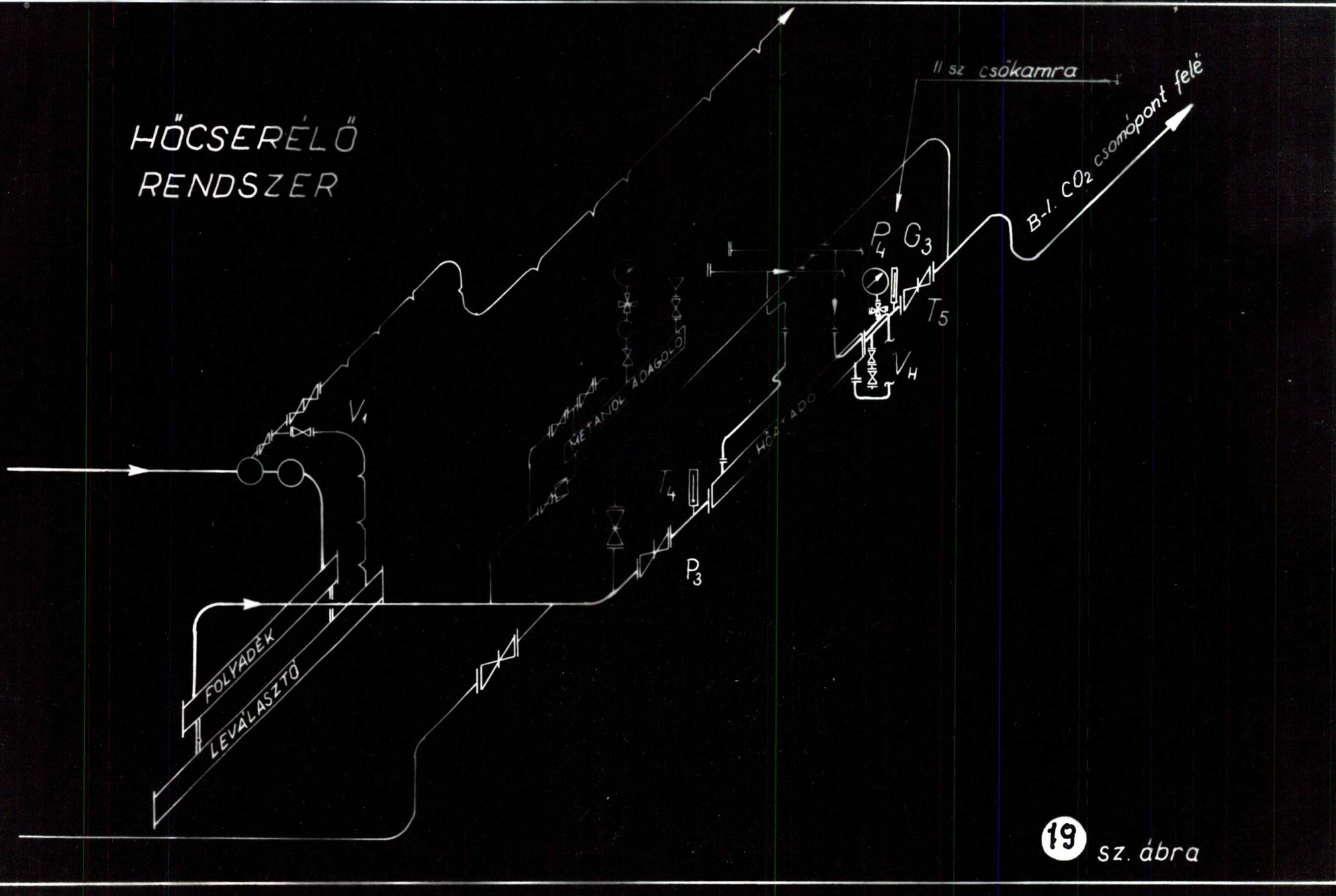
16 sz. ábra.


$3Fe^{2+}$
$3Fe(OH)_2$
$6OH^-$
Fe^{2+}
FeS
$S^=$
$SO_4^= \rightarrow S^= -4O \rightarrow$
$8H + 4O \rightarrow 4H_2O$
$\uparrow 8H$
$8H_2O \rightarrow 8OH^- + 8H^+ + 6OH^- + 2OH^-$
$4Fe \rightarrow 4Fe^{2+}$
$+8(-)$
$8H^-$

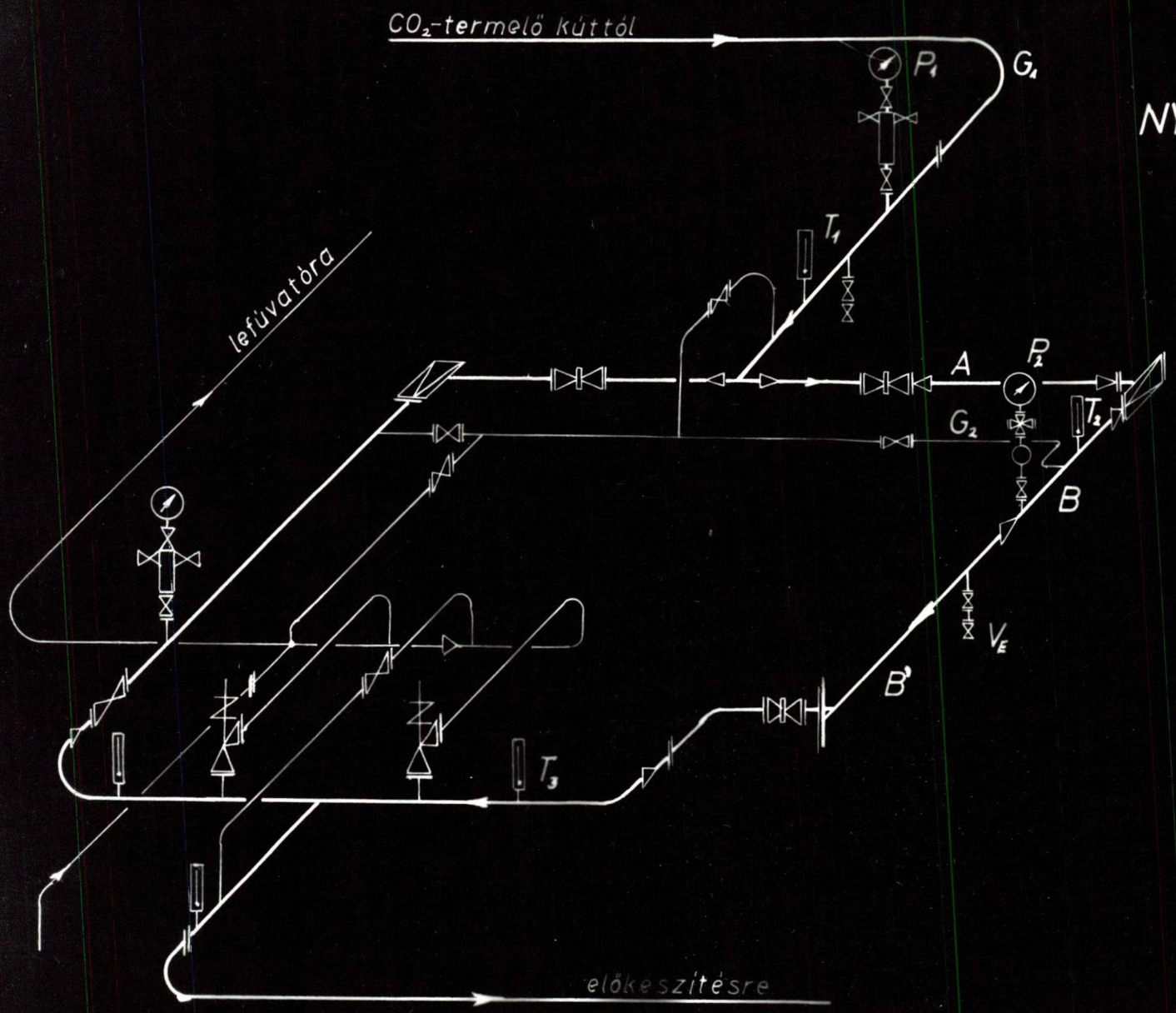
11 sz. ábra.


E (V)
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
HSO4-
SO4--
rO = 0
S
H2S
HS-
rH = 0
S--
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH

18 sz. ábra.


HŐCSERÉLŐ
RENDSZER
II sz csökamra
B-I. CO2 csomópont felé
P4 G3
T5
VH
V1
METANOL ADAGOLÓ
HŐÁTADÓ
T4
P3
FOLYADÉK
LEVÁLASZTÓ

19 sz. ábra



NYOMÁSCSÖKKENTŐ RENDSZER

20 sz. ábra.

TŐKÉS RELÁCIÓ

USA						OLASZ				NSZK				HOLLAND		ANGOL	
BAROID	C 2215	97,6	VISCO	Q 21C	78	KONTOL 143	97,9	CRONOX 602	87	HoeE 1641	88,8	FOROQUITANE 10	84,6	SERVOCK	337	55	OBC 720	96
	C 1815	96,4		974	97,1										340	0		
				998	97,6										352	91		
															364	97,2		
															451	93		

SZOCIALISTA RELÁCIÓ

ROMÁN			NDK		SZOVJET		JUGOSZLÁV	
ACOR	22	96,7	KOREX F 50	94,3	AZNIPINEFT	68	EMULIN CR 282	14
	23	95,9			IKANAZ-3	93,4		

HAZAI GYÁRTMÁNYOK

HUNGAROKORR		EVM				NAKI	
AV 101	47	I	87	II/4	62	JN 4B	48,5
AV 401	89,5						
3A	18,6						

Laboratóriumi vizsgálati adatok különböző inhibitorok vedőképességére, százalékban kifejezve

p = 100 atm
T = 100 °C
gázközeg: B-III gáz
próbatest: B-III retegvízben tárolt A-SZK mintalemez
alkalmazott higítás 10% os gázolinos oldat
vizsgálati időtartam 96 óra

21 sz. ábra