

Andrzej Janocha
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Badania mechanizmu wytrącania się ołowiu w urządzeniach eksploatacyjnych odwiertów gazu ziemnego

Wprowadzenie

Od kilkudziesięciu lat sporadycznie obserwuje się zjawisko pojawiania się w niektórych odwiertach gazowych metalicznego ołowiu oraz osadów polimetalicznych. W przeszłości zanotowano przypadki całkowitego zablokowania rurek wydobywczych – na długości kilkudziesięciu metrów – osadem, którego głównym składnikiem był ołów. W ostatnim czasie stwierdzono prawie całkowite przytkanie ołowiem elementów wyposażenia powierzchniowego na jednym z odwiertów na złożu Radlin. W osadzie tym, obok ołowiu, stwierdzono także obecność: żelaza, baru, rtęci, cyny, strontu, cynku i w mniejszych ilościach: siarki oraz soli wapnia i magnezu. Występujące zjawisko stanowi poważne zagrożenie związane z możliwością niekontrolowanej zmiany przepływu gazu lub nawet całkowitego zaniku tego przepływu. Zjawisko pojawiania się ołowiu w gazie ziemnym nie przyciąga zbyt dużej uwagi. Jednakże wytrącanie osadów ołowiu i obecność innych wytrąceń polimetalicznych w instalacjach produkcyjnych gazu ziemnego może powodować poważne problemy. Każdego roku operatorzy tracą miliony dolarów z powodu powstawania osadów ograniczających produkcję oraz wskutek konieczności likwidacji odwiertów [11].

Celem pracy jest ustalenie źródeł pochodzenia metali, które odkładają się w rurach eksploatacyjnych. Praca obejmuje także badania mechanizmu i przyczyn zarastania rur w odwiertach gazowych oraz szczegółową lokalizację tego zjawiska. Wykonane zostały badania laboratoryjne symulacji redukcji elektrochemicznej związków ołowiu na różnych powierzchniach stali.

Pierwsze opisane wytrącanie się ołowiu w rurkach

wydobywczych zanotowano w 1968 roku w Turkmenistanie, w złożu geotermalnym Cheleken [7], w sąsiedztwie którego wydobywana jest ropa naftowa. Na wewnętrznej powierzchni rur na długości setek metrów stwierdzono istnienie skorupy metalicznego ołowiu o grubości 1÷5 mm.

W USA w centralnej części Missisipi stwierdzono osady w orurowaniu dwóch odwiertów, w jednym mające postać pierścieni utworzonych z płatkowatego barytu o całkowitej grubości 3 mm, któremu towarzyszyły ziarna galeny o średnicy do 20 μm oraz nieciągłe pierścienie z metalicznego ołowiu grubości do 0,2 mm. Osady w odwiercie w drugim złożu składały się prawie wyłącznie z metalicznego ołowiu i zawierały małe nieregularne wytrącenia żelaza [1]. W regionie Altmark we wschodnich Niemczech skorupa z metalicznego ołowiu i związków (stopów) ołowiowo-miedziowych została odkryta w orurowaniu odwiertu i instalacji napowierzchniowych złoża gazu Rotliegend [6]. Różne osady zawierające ołów znajdowano również w urządzeniach produkcji gazu w północnych Niemczech, a w oznaczeniach jego zawartości w gazie ziemnym uzyskano wartości rzędu 1 $\mu\text{g}/\text{m}_n^3$ [12].

Pierwszym w Polsce odwiertem, w którym zaobserwowano wytrącenia ołowiu był odwiert Kaleje-1, wydobywający gaz z utworów czerwonego spągowca, o głębokości 3135 m [8]. W rurach wydobywczych stwierdzono obecność korków polimetalicznych na długości kilkudziesięciu metrów i znaczną korozję rur, co w konsekwencji doprowadziło do oberwania kolumny rur wydobywczych. Wytrącenia polimetaliczne miały postać luźnych i zbitych granul o rozmiarach od kilku do kilkunastu milimetrów.

Interesujące jest, że wszystkie próbki zawierają naturalnie występujące radionuklidy (NOR) pochodzące z łańcucha rozpadu ^{238}U . Wytrącenia (osady) skorupowe wykazują wysoką aktywność (promieniowanie) γ zarówno dla ^{210}Pb , jak i ^{226}Ra , podczas gdy inne próbki jedynie dla ^{210}Pb . Aktywność charakterystyczna dla ^{226}Ra mieści się w zakresie od 200 Bq/g do 2850 Bq/g, co odpowiada stężeniu 5,5÷78 ppb. Aktywność charakterystyczna dla ^{210}Pb mieści się w zakresie od 50 Bq/g do 1590 Bq/g, co odpowiada stężeniu 0,02÷0,56 ppb [11]. W Polsce udowodnione jest występowanie radioizotopów (głównie radonu) w gazie ziemnym [9].

Przeprowadzono eksperymenty z nasyconymi rozтворami chlorku ołowiu. Ustalono, że „rozpuszczalność” ołowiu w metanie kształtuje się w przedziale od 0,1 mg/m 3 do 2,5 mg/m 3 . Eksperymentalne dane i analizy

złożowe są zgodne z modelem transportu ołowiu w postaci chlorków. Dla ropy i gazu wydobywanego tylko w wodzie nasyconej węglowodorami fazy gazowej obserwuje się rozpuszczalność ołowiu w neutralnych kompleksach metanu, co odpowiada poziomowi ołowiu od kilku do kilkudziesięciu gramów dziennie [4].

W kolejnych latach raportowano wiele innych miejsc na świecie, w których pojawiał się ołów i inne wytrącenia polimetaliczne w gazie ziemnym: w USA [10], w Kanadzie [5] i w rurociągach z platform Brazylii [3]. W Chinach, w zachodniej części prowincji Syczuan, odnotowano na kilkunastu złożach wytrącenia polimetaliczne, w których wykryto 51 pierwiastków, w tym ołów. Pochodziły one ze złóż w utworach czerwonego spągowca, górnego triasu, dolomitu, aż po karbon [2].

Lokalizacja występowania zjawiska wytrącania się ołowiu w odwiertach w Polsce

Kruszce ołowiu w Polsce związane są z jednymi z najbogatszych w Europie, czynnymi do dziś złożami cynkowo-ołowiomymi występującymi na Wyżynie Śląskiej i Wyżynie Krakowsko-Częstochowskiej. Ołów towarzyszy w niewielkich ilościach minerałom promieniotwórczym, np. w Sudetach na wyniesieniu czerwonego spągowca. W głębszych warstwach czerwonego spągowca ołów występuje lokalnie na Niżu Polskim, często wraz z helem, gdyż te dwa

pierwiastki są końcowymi produktami rozpadu promieniotwórczego w szeregu uranowym i torowym. Dotychczas udokumentowane poważne ilości wytrąconego ołowiu w gazie ziemnym stwierdzono w Wielkopolsce na dwóch odwiertach: w złożach Kaleje (1987) i Radlin (2010). Złoża te występują w utworach czerwonego spągowca, a skałę zbiornikową stanowią szare i czerwonoszare drobnoziarniste piaskowce o dobrych właściwościach zbiornikowych.

Badania składu osadów zawierających ołów, odkładających się w rurach

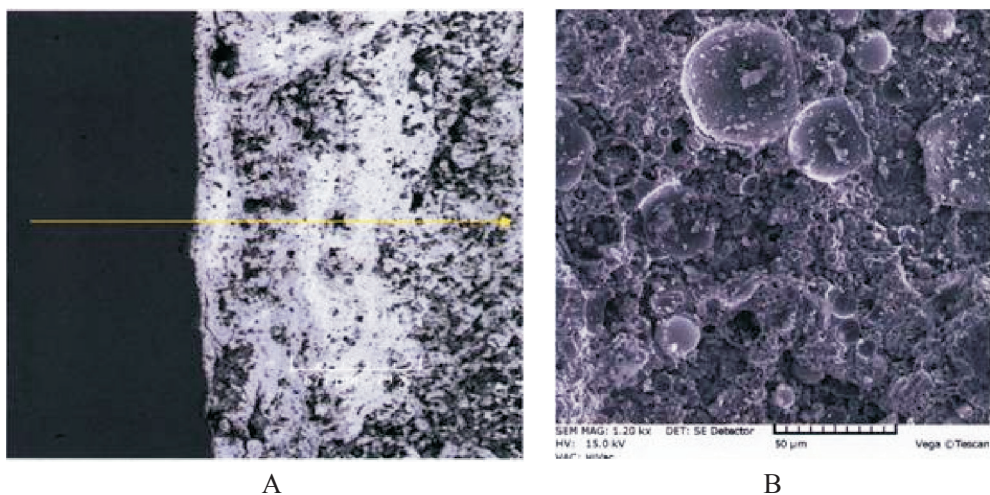
Podczas pozyskiwania materiałów do badań natrafiono na rury zarośnięte twardym, metalicznym osadem – przedstawione na rysunku 1 – a w połączonym z nimi separatorze – na luźny szlam zawierający „piaszczyste” składniki, przedstawione na rysunku 2.

W osadzie polimetalicznym stwierdzono 76,6% ołowiu w postaci metalicznej i tlenkowej, żelazo (2,7%), bar i rtęć (po 1,4%) oraz siarkę (0,5%). W ilościach poniżej 0,5% oznaczono także: stront, cynę, wapń, sód i mangan. Stwierdzono również, że próbka emituje niewielkie pro-



Rys. 1. Przekroje rur zarośniętych osadami polimetalicznymi, zwłaszcza ołowiu (biały kolor to głównie tlenki ołowiu powstałe w wyniku przechowywania próbek na powietrzu)

Rys. 2. Osad (szlam) w separatorze na odwiercie z kopalni Radlin



Rys. 3. Makrostruktura rury z narostem
A – powiększenie 4X, B – powiększenie 40X



Rys. 4. Mikrostruktura stalowego podłoża i narostu (250X)

mieniowanie radioaktywne na poziomie 20 Bq (rozpadów na sekundę) i jest to promieniowanie alfa i beta.

Wykonano szereg zdjęć mikroskopowych o różnym powiększeniu, obrazujących makro- i mikrostrukturę narostu oraz granicę narostu z rurą gazową, które przedstawiono na rysunkach 3-4.

Jak wynika ze zdjęć (rysunki 3 i 4), struktura narostu polimetalicznego nie jest tak zbita, jak wyglądałoby to z oględzin i fotografii bez powiększeń. Badane wycinki podłoża stalowego i narostu są niejednorodne z przestrzeniami wolnymi i widocznymi wtrąceniami obcymi. Wynika to z różnorodności składu narostu oraz prawdopodobnie

Tablica 1. Wyniki pomiarów zawartości radionuklidów metodą spektrometrii gamma

Nuklid	Energia piku [keV]	Stężenie nuklidu [Bq/kg]	Błąd (1σ) [Bq/kg]	LLD, $P = 70\%$ [Bq/kg]	Uwagi
Pb-210	46,54	2915	71	9,2	szereg uranowy
Ra-226	186,10	389	14	12,8	szereg uranowy
Bi-214	609,31	1040	25	2,1	szereg uranowy
Pb-214	351,93	745	26	1,9	szereg uranowy
Ac-228	911,20	1068	20	3,8	szereg torowy
Bi-212	727,33	476	17	14,8	szereg torowy
Pb-212	238,63	155	4	1,6	szereg torowy
Tl-208	583,19	122	3	1,0	szereg torowy

warstwowego powstania osadu na bazie metalicznego ołowiu.

W osadzie (szlamie) z separatora (rysunek 2) wśród dużej ilości krzemionki (ok. 40%) i cynku (31%) stwierdzono także 3% ołowiu. Próbkę wykazała dużą aktywność promieniotwórczą na poziomie prawie 7000 Bq/kg. Rozkład zawartości radionuklidów przedstawiono w tabelicy 1.

Z tabelicy 1 wynika, że źródłem promieniowania są pierwiastki szeregu uranowo-radowego i szeregu torowego oraz w niewielkim stopniu naturalnego izotopu K40. Zawartość Ra-226 odpowiada około 10 ppb, a ołowiu – około 2 ppb, przy czym należy wziąć pod uwagę, że próbka była poddana badaniom radiologicznym po kilku miesiącach od pobrania. Wynika z tego, że początkowa radioaktywność tej próbki jest znacznie wyższa niż opisywanego wcześniej narostu polimetalicznego.

W bardzo wszechstronnych badaniach laboratoryjnych wytrąceń polimetalicznych prowadzonych w INiG przed

laty [8] w składzie osadów (Kaleje-1) stwierdzono: ołów w przedziale od 82% do 98,5%, rtęć w ilości około 1%, miedź – około 0,5%, a także ślady chromu, niklu, srebra, kobaltu i cyny z domieszkami rdzy i krzemionki. Przykładowo dla porównania jedną z analiz składu granulki na zawartość metali w odwiercie Kaleje-1 przedstawiono w tabelicy 2, wraz z danymi własnymi oraz wybranymi danymi literaturowymi z rozdziału pierwszego.

W tabelicy 2 w trzech pierwszych kolumnach zestawiono skład osadów polimetalicznych występujących w wysokociśnieniowej części instalacji wydobywczej (rurki, głowica i redukcja). Narosty te charakteryzują się dużą zawartością ołowiu w osadach. W dalszych trzech kolumnach tabelicy 2 przedstawiono składy osadów (ziarnistych szlamów) w separatorach po redukcji ciśnienia – zawartość ołowiu wynosi od 3% do 8% osadu, obecne są zróżnicowane ilości innych metali, zwłaszcza żelaza, cynku i rtęci.

Tabela 2. Porównanie składów wytrąceń polimetalicznych w różnych odwiertach

Pierwiastek	Radlin (redukcja po głowicy)	Kaleje-1 (rurki wydo- bywcze) [8]	Holandia (zawór po redukcji) [4]	Radlin (osad w separatorze na głowicy)	Holandia (osad w separa- torze) [4]	Kościan-18H (osad w separa- torze)
	[%wag]					
Ołów	76,60	96,00	85,00	3,03	8,00	4,10
Rtęć	1,41	0,80	1,00	0,01	nb	11,17
Miedź	nb	0,50	nb	0,32	nb	nb
Kobalt	nb	0,80	nb	nb	nb	nb
Cynk	0,40	0,50	nb	31,41	4,00	0,10
Cyna	0,93	0,014	nb	0,20	nb	0,35
Bar	1,41	nb	0,91	0,10	3,60	2,11
Siarka	0,56	nb	nb	nb	1,20	nb
Żelazo	0,71	nb	0,90	8,41	16,90	48,82
Stront	0,46	nb	nb	0,03	1,20	0,05

nb – nie badano

Ustalenie źródeł pochodzenia ołowiu i metali w odwiertach gazowych

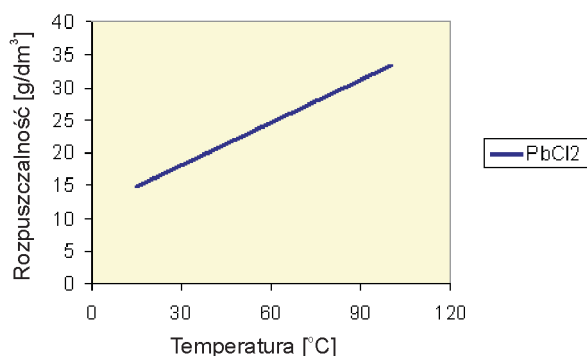
Pochodzenie wytrąceń ołowiu opiera się na dwóch niewykluczających się wzajemnie teoriach. Pierwsza bazuje na wynoszeniu wody złożowej bogatej w rozpuszczone związki ołowiu, a następnie, w wyniku redukcji tych związków, następuje elektroosadzanie się metalicznego ołowiu na rurach wydobywczych i urządzeniach wydobywczych [6, 8]. W pewnym okresie wykreowana została teoria radioaktywnego pochodzenia ołowiu, która znajduje też w wielu przypadkach potwierdzenie w pomiarach promieniotwórczych oraz oznaczeniach radionuklidów

w wytrącaniach polimetalicznych w instalacjach gazowych [11, 4]. Prawdopodobnie mechanizm ten jednak nie jest dominujący.

Występowanie podwyższonych zawartości związków ołowiu w solankach może wynikać z długotrwałego rozpuszczania się skał i minerałów w warunkach złożowych [Lubaś, 1988]. W temperaturze 200°C i ciśnieniu 300 bar roztwory wodne mogą wyekstrahować około 40% pierwotnej zawartości metalu z sedymentów. Okruszczowanie ołowiem i innymi metalami w utworach Niżu Polskiego

występuje także w warstwach kontaktujących się ze złożami gazowymi. W łupkach ołowionośnych można wyróżnić w niektórych przypadkach do 16% ołowiu w przeliczeniu na czysty pierwiastek. W wodach złożowych, które często są wysokozmineralizowanymi solankami chlorkowymi, ołów oznacza się w ilości do kilkudziesięciu $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

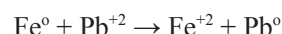
Chemizm rozpuszczania się związków ołowiu w chlorkowych solankach można tłumaczyć wymianą jonową z minerałów ołowiu i powstaniem jonów ołowiu, chlorku ołowiu oraz kompleksów chlorkowych. Związki kompleksowe rozpuszczone w wodzie dysocjują na jony kompleksowe (zespolone) i na jony proste. Rozpuszczalność chlorku ołowiu według różnych źródeł wynosi od $10 \text{ g}/\text{dm}^3$ do $15 \text{ g}/\text{dm}^3$, przy czym szybkość rozpuszczania w dużej mierze zależy od temperatury.



Rys. 5. Zależność rozpuszczalności chlorku ołowiu od temperatury [Poradnik Fizykochemiczny, praca zbiorowa, WNT, Warszawa, 1974]

Jak wynika z rysunku 5, wraz ze spadkiem temperatury zmniejsza się rozpuszczalność chlorku ołowiu w wodzie, co oznacza, że będzie się on osadzał w górnej części rur

wydobywczych i w instalacjach napowierzchniowych, gdzie temperatura jest znacznie niższa niż w złożu. Obok chlorków w solance mogą być rozpuszczone lub zawieszono inne związki ołowiu i innych metali, tworzące elektrolit kontaktujący się ze stalą orurowania i jego produktami korozji. Taki układ stanowi zespół elektrochemiczny sprzyjający różnym reakcjom redoks. Dodatkowo niejednorodność materiału rury, łączników i armatury potęguje te procesy w związku z różnicą potencjałów, powodującą przepływ prądu. Wytwarza się zamknięty obwód elektryczny [8], w którym na powierzchni części katodowej stali pojawiają się wolne elektrony, redukujące kationy ołowiu (Pb^{+2} , PbCl^{+1}) znajdujące się tam w przesyconej solance do metalu (Pb^0). Jednocześnie w strefie anodowej może zachodzić utlenianie się żelaza (niszczenia materiału stali), co ostatecznie można zapisać jako reakcję sumaryczną:



Procesom tym towarzyszy intensywne korozja wżerowa rur wydobywczych. Wżery bywają rozległe i głębokie, prowadzące do perforacji ścianki rury. Rozpuszczone żelazo (np. w postaci chlorków) prawie nie występuje w narostach polimetalicznych, gdyż wraz z solanką przenoszone jest do dalszych części instalacji (np. separatorów). Potwierdzają to analizy przedstawione w tablicy 2, pokazujące, że w szlamach znajdujących w separatorach obecne są niewielkie ilości ołowiu, natomiast wysoki poziom związków żelaza i cynku.

Drugi mechanizm to teoria radioaktywnego pochodzenia ołowiu, który występuje w wytrąceniach polimetalicznych w instalacjach wydobywania gazu, jednak ich stężenie wskazuje, że proces ten nie jest dominujący.

Badania laboratoryjne mechanizmu wytrącania ołowiu metalicznego w rurach wydobywczych

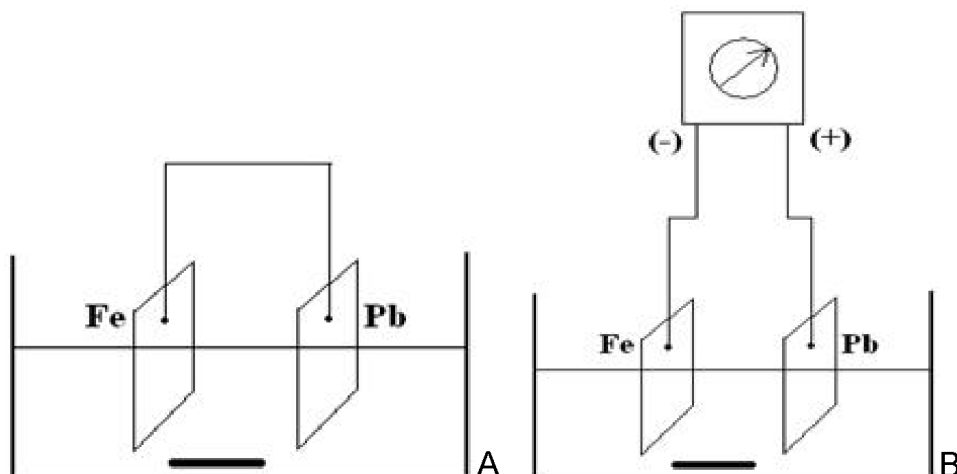
W gazie ziemnym w złożach Radlin i Kaleje występuje dwutlenek węgla w ilościach od 0,4% do 0,8%. Jest on częściowo rozpuszczony, a częściowo związany chemicznie w towarzyszącej mu wodzie złożowej. W obecności związków ołowiu mogą powstawać w dużej ilości wodowęglany ołowiu PbCO_3 lub zasadowe węglany o składzie $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$. Do badań symulujących mechanizm elektrochemicznego wydzielania się ołowiu w rurach i instalacjach wydobywczych zastosowano więc jako pierwotne źródło tego pierwiastka właśnie zasadowy węglan ołowiu $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$. Wszystkie węglanowe związki ołowiu są słabo rozpuszczalne w wodzie destylowanej, ale w solankach ich rozpuszczalność wzrasta. W związku z tym rozpuszczono ten związek w wodzie złożowej z kopalni

Radlin i wyregulowano pH roztworu do poziomu 5 za pomocą kwasu nadchlorowego.

Badania elektrochemiczne prowadzono poprzez zanurzenie w roztworze związku ołowiu elektrod, z których anodą był czysty ołów (99,9+%), a katodą stale, z których wykonywane są rury wydobywcze. Roztwór roboczy (kąpiel elektrolityczna) we wszystkich badaniach mieszany był mieszałem magnetycznym i miał następujący skład:

- węglan ołowiu zasadowy $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ – $55 \text{ g}/\text{dm}^3$,
- kwas nadchlorowy HClO_4 – $10 \text{ g}/\text{dm}^3$,
- żelatyna – $0,5 \text{ g}/\text{dm}^3$,
- woda złożowa z pokładów czerwonego spagowca [dm^3].

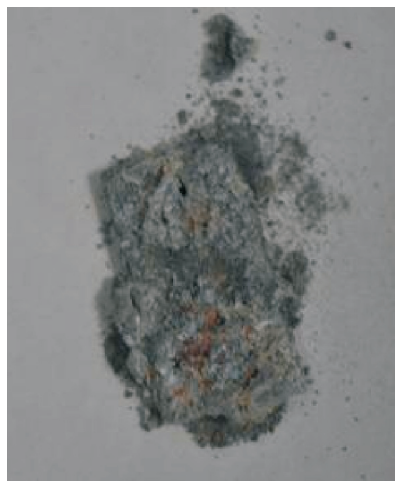
Kąpiel przed każdym badaniem była starannie odtleniona termicznie, a elektrody oczyszczone i odtłuszczone.



Rys. 6. Schemat bezprądowego (A) i prądowego (B) stanowiska obserwacji zjawisk elektrochemicznych

Prowadzono badania bezprądowe i prądowe, ich schematy przedstawiono na rysunkach 6A i 6B.

W badaniach bezprądowych po 24 godz. stwierdzono, że na elektrodzie stalowej (L360) pojawiły się osady ołowiu, a jednocześnie rozpoczął się proces korozji. Po 72 godz. nie stwierdzono dalszego istotnego odkładania się ołowiu, natomiast korozja elektrody była bardzo zaawansowana, co przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Elektroda ze stali węglowej po 72 godz. badań bezprądowych

Badania takie powtórzono dla elektrody ze stali L8013Cr. Zarówno po 24 godz., jak i 72 godz. nie zauważono większych zmian na powierzchni elektrody, poza kilkoma mikroskopijnymi ogniskami korozyjnymi. W obydwu przypadkach elektroda z ołowiu uległa częściowemu rozpuszczeniu (zmniejszenie masy o ok. 3%), a kolor z ciemnosrebrzystego zmienił się na ciemny i matowy. W przypadku stali węglowej proces ten wprawdzie się rozpoczął, lecz szybko postępująca korozja stworzyła

swoistą warstwę ochronną przed bezpośrednim kontaktem jonów ołowiu z metalicznym żelazem. W drugim przypadku (stal chromowa) nie stwierdzono istotnych zmian, co oznacza, że w takiej konfiguracji różnice napięć pomiędzy elektrodami, wynikające z szeregu napięciowego metali, są zbyt słabe, aby następowało elektroosadzanie się ołowiu. Dalsze badania prowadzono z przyłożeniem napięcia prądu stałego do elektrod (badania „prądowe”).

Do badań prądowych używano tych samych elektrod i kąpieli elektrolitycznych co w obserwacjach bezprądowych. Powierzchnia elektrod wynosiła średnio ok. 16 cm².

Jak wynika z tablicy 3, duże natężenie prądu powoduje szybkie rozpuszczanie się elektrody ołowiowej (przechodzenie jonów do roztworu), co nie odpowiada szybkości osadzania się ołowiu na katodzie (elektrody stalowej).

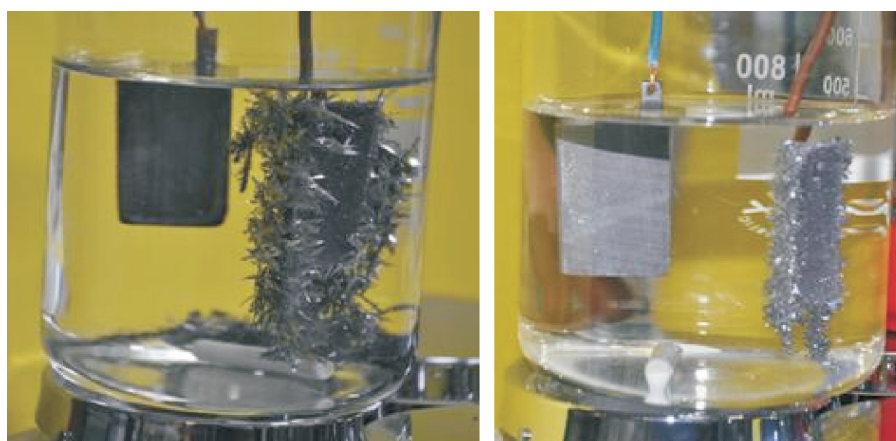


Rys. 8. Elektroda ołowiowa po badaniach prądowych

Przy dużych gęstościach prądu stężenie rozładowujących się jonów w pobliżu katody maleje, w wyniku czego kryształy wykazują tendencję wzrostu w kierunku warstw roztworu, w których stężenie jest większe. Na

Tablica 3. Wyniki prądowych badań elektrolitycznego osadzania się ołowiu na elektrodach ze stali L360

Gęstość prądu [A/dm ²]	Czas pomiaru	Masa elektrody Pb	Masa elektrody Fe	Różnica mas	Uwagi
		[g]			
0,5	przed	18,0721	20,2077	+2,7825 Fe -11,2191 Pb	Dendryty odrywające się od elektrody stalowej
	po	6,8530	23,0902		
0,3	przed	18,1352	20,4645	+5,8728 Fe -5,4629 Pb	Duże puszyste dendryty
	po	12,6723	25,3373		
0,15	przed	18,6303	20,7670	+1,1159 Fe -1,5847 Pb	Ołów ze śladami korozji ściśle przylegający do elektrody
	po	16,0456	21,8829		

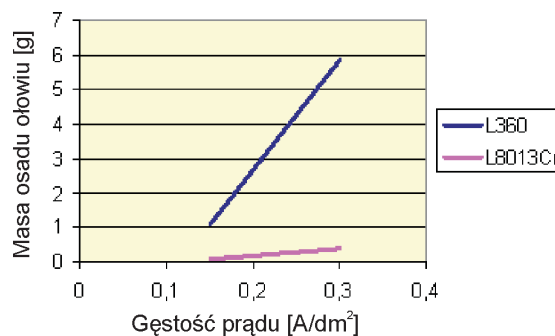


Rys. 9. Ilustracje kryształów ołowiu na elektrodzie ze stali węglowej przy różnych gęstościach prądu

powierzchni powstają narosty (dendryty), a wraz z metalem inkludują sole powodujące rozdrobnienie ziaren i pociemnienie powłoki.

Podobne badania przeprowadzono dla stali chromowej (tablica 4). Wynika z nich, że masa osadów ołowiu na stali chromowej jest bardzo mała w stosunku do ilości ołowiu na stali węglowej, co zilustrowano na rysunku 10.

Jak wynika z tych badań (rysunki 9 i 10), najbardziej regularne i jednorodne osady ołowiu powstają na rurach przy gęstościach prądu na poziomie 0,12÷0,15 A/dm². Powyżej tych wartości powłoki ołowiane są spęczniałe lub w postaci puszystych dendrytów odrywających się od powierzchni stali, zwłaszcza węglowych. Przy mniejszych natężeniach prądu stal chromowa nie jest narażona



Rys. 10. Zależność masy osadu ołowiu na elektrodach od gęstości prądu

na narosty polimetaliczne, natomiast stal węglowa ulega intensywnym procesom korozyjnym.

Tablica 4. Wyniki badań elektrolitycznego osadzania się ołowiu na elektrodach ze stali L8013Cr

Gęstość prądu [A/dm ²]	Czas pomiaru	Masa elektrody Pb	Masa elektrody Fe	Różnica mas	Uwagi
		[g]			
0,30	przed	17,8762	20,4432	+0,3944 Fe -1,1881 Pb	Miękką porowatą powłoką ołowianą na elektrodzie
	po	15,6881	20,8376		
0,15	przed	17,1540	20,8954	+0,1069 Fe -0,1097 Pb	Cienka warstwa ołowiana przylegająca do elektrody
	po	17,0443	21,0023		

Podsumowanie

Badania elektrochemiczne polegały na zanurzeniu w roztworze związku ołowiu elektrod, z których anodą był czysty ołów, a katodą stale, z których wykonywane są rury wydobywcze (stal węglowa L360 i stal chromowa L8013Cr). W laboratoryjnych badaniach bezprądowych (różnica potencjałów mogła wynikać tylko z różnicy materiału elektrod) proces osadzania ołowiu na stali węglowej został przerwany w wyniku powstania obszernej powłoki korozyjnej, natomiast na stali chromowej nie nastąpiły żadne zjawiska elektrochemiczne. W badaniach po przyłożeniu prądu do

elektrod obserwowano zjawiska elektroosadzania się ołowiu. Najbardziej regularne i jednorodne osady z ołowiu powstają na rurach stalowych przy gęstościach prądu na poziomie $0,12 \div 0,15 \text{ A/dm}^2$. Powyżej tych wartości powłoki ołowiowe są spęczniałe lub w postaci puszystych dendrytów odrywających się od powierzchni stali. Badania wskazują, że w przypadku gdy w solankach złożowych znajdują się sole metali szlachetniejszych niż stal węglowa, należy zmienić materiał orurowania na, przykładowo, stal chromową lub zastosować powłoki ochronne albo ochronę katodową.

Literatura

- [1] Carpenter A. B., Trout M. L., Pickett E. E.: *Preliminary report on the origin and chemical evolution of lead- and zinc-rich oilfield brines in central Mississippi*. „Economic Geology” 1974, vol. 69, s. 1191–1206.
- [2] Duoyi W., Meizhou D., Yinghan L., Yawel L., Xingyun L., Renq L.: *Discovery of the Metal Trace Elements in Natural Gas and its Ecological Environment Significance*. „Earth Science Frontiers”, November 2008, vol. 15, issue 6.
- [3] Godoy J. M., Carvalho F., Cordilha A., Matta L., Godoy M. L.: *^{210}Pb content in natural gas pipeline residues and correlation with the chemical composition*. „Journal of Environment Radioactivity” 2005, vol. 83, s. 101–111.
- [4] Hartog F. A., Jonkers G., Schmidt A. P., Schuilling R. D.: *Lead Deposits in Dutch Natural Gas Systems*. SPE 78147, 2002.
- [5] Hitchon B.: *Lead and zinc in formation waters, Alberta Basin, Canada: Their relation to the Pine Point ore fluid*. „Applied Geochemistry” 2006, vol. 21, s. 109–133.
- [6] Kaemmel T., Müller E. P., Krossner L., Nebel J., Unger H., Ungethüm H.: *Sind HgPb₂ und (Hg, Pb), gebildet aus natürlichen Begleitkomponenten der Erdgase der Lagerstätten der Altmark, Minerale?* „Zeitschrift für Angewandte Geologie” 1978, band 24, s. 90–96.
- [7] Lebedev L. M.: *Minerals of contemporary hydrotherms of Cheleken*. „Geochemistry International” 1972, vol. 9, s. 485–504.
- [8] Lubaś J.: *Badanie procesów powstawania wytrąceń polimetalicznych w rurach wydobywczych odwiertów gazowych*. „Nafta-Gaz” 1988, nr 6.
- [9] Pawuła A.: *Wstępne badania radioaktywności gazu ziemnego ze złóż zachodniej Wielkopolski*. „Przegląd Komunalny” 1996, nr 2 (53), s. 9–10.
- [10] Saunders J. A., Swann Ch. T.: *Trace-metal content of Mississippi oil field brines*. „Journal of Geochemical Exploration” 1990, vol. 37, s. 171–183.
- [11] Schmidt A. P.: *Lead precipitates from natural gas production installations*. „Journal of Geochemical Exploration” 1988, vol. 62, s. 193–200.
- [12] Tunn, W.: *Untersuchungen über Spurenelemente in Gasen aus deutschen Erdgas- und Erdöl-Feldern*. W: *Compendium Vorträge der Haupttagung der Deutsche Mineralölwissenschaft und Kohlechemie*. Hamburg 1974. D. Gesellschaft für Mineralölwissenschaft, s. 96–111, 1975.



Dr Andrzej JANOCZA – adiunkt Zakładu Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych Instytutu Nafty i Gazu O/Krosno. W 1982 r. ukończył Wydział Chemiczny UMCS w Lublinie, w 1989 r. uzyskał tytuł doktora nauk technicznych, specjalność: technologia eksploatacji płynów złożowych. Członek SITPNiG, Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz European Society of Membrane Science and Technology.