

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПАССИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ГИБКИХ ТРУБ С ЦЕЛЬЮ СНИЖЕНИЯ ИХ КОРРОЗИИ ПРИ КИСЛОТНЫХ ОБРАБОТКАХ

DEVELOPMENT OF CT SURFACE PASSIVATION TECHNOLOGY FOR REDUCTION OF ACID CORROSION

М.А. СИЛИН, Л.А. МАГАДОВА, Л.Ф. ДАВЛЕТШИНА, О.Ю. ЕФАНОВА, К.А. ПОТЕШКИНА, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
M.A. SILIN, L.A. MAGADOVA, L.F. DAVLETSHINA, O.Y. YEFANOVA, K.A. POTESHKINA, Gubkin Russian State University of Oil & Gas

Большинство месторождений на территории России находятся на стадии эксплуатации, характеризующейся падающей добычей. Поэтому необходимо усовершенствовать технологии для проведения ремонтных работ и повышения нефтеотдачи. В последнее время все больше внимания уделяют колтюбинговым технологиям.

Сегодня в России гибкие трубы (ГТ) чаще всего используются для кислотных обработок скважин. При этом ГТ подвергаются воздействию кислотных растворов, из-за чего покрываются ржавчиной, истончаются, а при наматывании на барабан испытывают дополнительные нагрузки на изгиб. Все это приводит к разрушению гибкой трубы и последующему ее обрыву, из-за чего часть трубы остается в скважине и является источником ионов железа при последующих кислотных обработках, а также требует дорогостоящих ловильных работ [2].

Различными научными институтами изучается вопрос об износостойкости колтюбинга. В основном проводятся работы по исследованию усталости труб при наматывании и разматывании, и только в некоторых статьях упоминается вклад коррозии в разрушение гибких труб.

Однако изучение коррозии стали гибких труб имеет большое практическое значение. Поэтому главной целью нашей работы было изучение коррозии стали ГТ при кислотных обработках и ее нейтрализация методом пассивации поверхности труб.

Коррозионные процессы отличаются широким распространением и разнообразием условий и сред, в которых они протекают. В связи с большим количеством видов коррозии находят

Most of the fields on Russian territory are characterized by falling production rates. That is why it is necessary to improve the technologies of service and production enhancement. A high priority has been given to coiled tubing technologies lately.

In Russia, coiled tubing (CT) is mostly used today for acid treatment of wells. During the process the coiled tubes are subjected to the impact of acid solutions making them rusty and thin. While they are reeled on a spool, the tubes suffer additional bend load. All of it brings about destruction of a CT and its further rupture. Part of the tube remains in the well and produces iron ions during further acid treatments and requires costly fishing operations [2].

Various scientific institutes study fatigue life of CT. Most of the research projects examine CT fatigue as it is reeled or unreeled and only few articles mention the role of corrosion in CT destruction.

Yet, studying CT steel corrosion has great practical importance. That is why our research was aimed mainly at examination of steel corrosion during CT treatment and its neutralization via passivation of the tube surface.

Corrosion processes are widely spread and conditions and types of environment in which they occur are extremely different. Given that the types of corrosion are numerous, various sorts of protection are applied: cathode protection, corrosion inhibitors, application of undersealing on the surface of the material subjected to corrosion [1].

Our study analyzes protection from corrosion with the help of passivators producing thin protective films covering the metal with almost impenetrable

применение различные способы защиты от нее, такие как установка катодной защиты, применение ингибиторов коррозии, а также нанесение защитных покрытий на поверхность корродирующего материала [1].

В нашей работе в качестве метода защиты от коррозии мы применяли обработку пассиваторами, образующими тонкие защитные пленки, покрывающие металл почти непроницаемым слоем, благодаря чему коррозия сильно тормозится или полностью прекращается. В качестве пассиваторов используются водные растворы кислот, таких как серная, азотная и плавиковая. Также используются растворы, содержащие нитрат-, нитрит- и фосфат-ионы.

В лабораторных исследованиях использовалась типовая гравиметрическая методика оценки скорости коррозии стали. В качестве объекта исследования были взяты образцы стали гибких труб HS-70TM CM, изготовленные фирмой Tenaris.

Методика пассивации разрабатывалась на основе технологических требований использования колтюбинговых труб при кислотных обработках. При этом первоначально образцы труб выдерживались в пассиваторах, следующей стадией эксперимента было исследование коррозии обработанных пассиватором образцов в 12%-й соляной кислоте.

В качестве пассиваторов были выбраны следующие вещества: фосфорная, сульфаминовая, серная, азотная кислоты, а также нитрат кобальта, нитрит натрия и модификатор «СК-А», рекомендуемые различными исследователями для этих целей [3]. Выбор наиболее эффективного пассивирующего агента производился на основе сравнения скорости коррозии стали колтюбинговых труб без воздействия пассивирующих растворов и с предварительной обработкой одним из пассиваторов. Образцы ГТ выдерживались в 1%-х пассивирующих растворах 30 минут. Данные исследований представлены в таблице 1. Также представлен внешний вид образцов после воздействия пассиватора, указано изменение массы образца после его воздействия.

Из данных таблицы следует, что скорость коррозии в кислотном составе без пассиватора составляет 0,75 г/час*м², при воздействии пассиваторов колеблется в достаточно широком диапазоне. Наихудшие результаты показали азотная и сульфаминовая кислоты. Растворы на основе нитрита натрия, нитрата кобальта, а также серной и фосфорной кислоты показали результаты выше скорости коррозии без обработки пассиватором.

layer. It inhibits corrosion or stops it completely. Water solutions of sulphuric, nitric and fluorspar acids are used as passivators. Solutions containing nitrate, nitrite and phosphate ions as well are applied as well.

Standard gravimetric method of steel corrosion rate calculation was used in the laboratory tests. Samples of HS-70TM CM CT steel produced by Tenaris were taken for the study.

The method of passivation was designed on the basis of technological requirements for coiled tubes during acid treatment. At first the samples of tubes were kept in passivators. At the next stage of the experiment the passivated samples were placed into 12% hydrochloric acid.

The following substances were used as passivators: phosphorous, sulfamic, sulphuric and nitric acids, cobalt nitrate, sodium nitrate and modifier CK-A, recommended by various research groups for this purpose [3]. The choice of the most effective passivating agent is made on the basis of comparison of CT steel corrosion rate without passivating solutions and with preliminary treatment by one of the passivators. Samples of CT were kept in 1% passivating solutions for 30 minutes. The research data are supplied in Table 1. The outside look of samples treated by passivators is also presented as well as mass changes in samples after treatment.

According to the data of the table, the rate of corrosion in acid composition without a passivator is

В качестве объекта исследования были взяты образцы стали гибких труб HS-70TM CM, изготовленные фирмой Tenaris.

Samples of HS-70TM CM CT steel produced by Tenaris were taken for the study.

0.75 g/h*m². During the impact of passivators it ranges widely. The worst results were demonstrated by nitric and sulfamic acids. Solutions on the basis of sodium nitrate, cobalt nitrate, sulphuric and phosphorous acids showed the results that were higher than the corrosion rate without passivation treatment. Only the modifier CK-A made the corrosion rate substantially below the rate without passivation treatment. The analysis of the exterior of the film suggests that the film produced by modifier CK-A is even and covers a larger area of the sample than other passivators. That is why modifier CK-A was chosen as the only base for passivating solutions in further research.

Since the mechanism of passivation is very complicated, it is suggested that the passivating films include ions of metal, passivating agents, oxygen and water.

И только модификатор «СК-А» показал скорость коррозии значительно ниже скорости коррозии без обработки пассиватором. Из анализа внешнего вида пленки видно, что пленка, образованная модификатором «СК-А», равномерная и по сравнению с другими пассиваторами покрывает большую поверхность образца. Поэтому дальнейшие исследования проводились только с модификатором «СК-А» в качестве основы для пассивирующего раствора.

Так как пассивация по своему механизму – очень сложный процесс, существует предположение, что в состав пассивирующих пленок входят ионы металла, пассивирующих агентов, а также кислород и вода.

Что касается модификатора «СК-А», то можно предположить, что в состав его пассивирующей пленки входят фтор-ферраты, которые в свою очередь нерастворимы в воде, а также в растворе кислот.

Анализ действия модификатора «СК-А» заключался в подборе наиболее эффективной концентрации этого реагента в водном растворе и определении оптимального времени выдержки образцов труб в пассивирующем растворе. Результаты исследований представлены на графике (рисунок 1).

Полученные значения сравнивались со скоростью коррозии в агрессивной среде без предварительной обработки пассиватором.

Целью нашего исследования было подобрать такую концентрацию, при которой скорость коррозии значительно бы снижалась после обработки пассиватором. Область желаемых результатов показана на графике синим цветом. Из графика видно, что этим требованиям удовлетворяют концентрации модификатора «СК-А»

Таблица 1 – Скорость коррозии металла ГТ при воздействии различных пассивирующих агентов

Table 1 – CT metal corrosion rate during treatment by various passivating agents

Пассивирующий агент Passivating agent	Скорость коррозии, г/час*м ² Corrosion rate, g/hour*m ²	Изменение массы, г Mass change	Внешний вид Exterior look
–	0,75	–	
Фосфорная кислота Phosphoric acid	0,78	0,0008	
Сульфаминовая кислота Sulfamic acid	1,40	0,0009	
Серная кислота Sulphuric acid	5,97	-0,0068	
Азотная кислота Nitric acid	5,97	-0,0017	
Нитрат кобальта Cobalt nitrate	1,33	-0,0012	
Нитрат натрия Sodium nitrate	1,40	-0,0012	
Модификатор «СК-А» Modifier CK-A	0,20	-0,0007	

As far as modifier CK-A is concerned, its passivating film may include fluorine ferrates, which are insoluble both in water and acid compositions.

The analysis of modifier CK-A included selection of the most effective concentration of this reagent and the best time of exposure of the tube samples in passivating solution. The results of the researches are supplied in the graph (Figure 1).

Модификатор «СК-А» показал скорость коррозии значительно ниже скорости коррозии без обработки пассиватором.

Only the modifier CK-A made the corrosion rate substantially below the rate without passivation treatment.

The obtained values were compared to the corrosion rate in the aggressive medium without preliminary treatment by a passivator.

Our research was aimed at choosing the ideal concentration for reducing the corrosion rate after passivating treatment. Blue sector on the graph is a field of the intended results. The graph suggests that 0.5, 1.0 and 1.5 % mass concentration of modifier CK-A correspond to the requirements. The curves showing

0,5; 1,0; 1,5 % масс – кривые зависимости скорости коррозии от времени выдержки лежат в этой области.

При анализе влияния времени выдержки на скорость коррозии интересно отметить широкий диапазон времени выдержки с 30 до 60 минут, в котором не видно значительного изменения эффекта пассиватора для выбранных нами рекомендуемых концентраций модификатора «СК-А» – 0,5; 1,0; 1,5% масс.

На основе полученных данных мы предлагаем технологию обработки стали гибких труб пассиватором на основе модификатора «СК-А» перед обработкой пласта соляной кислотой.

Для осуществления пассивации ГТ при открытом трубном пространстве закачивают через гибкую трубу пассивирующий раствор модификатора СКА (1% масс) в объеме НКТ, после чего трубное пространство закрывают и делают выдержку в течение 30 минут. По истечении времени продукты реакции вымывают из гибкой трубы водой через открытое трубное пространство в специальную приемную емкость, после чего проводят работы по кислотной обработке скважины.

Таким образом, в нашей работе:

- Изучена коррозия стали ГТ.
- Доказана эффективность применения в качестве пассивирующего агента модификатора «СК-А».
- Подобраны оптимальные концентрации модификатора «СК-А» в пассивирующем растворе, изучено влияние времени выдержки на интенсивность скорости коррозии.
- Предложена технология обработки пассиватором ГТ перед кислотной обработкой скважины.

ЛИТЕРАТУРА/REFERENCES

1. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и защита металлов / Н. Д. Томашов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 591 с.
2. Булатов, А. И. Колтюбинговые технологии при бурении, заканчивании и ремонте нефтяных и газовых скважин: справочное пособие / А. И. Булатов. – Краснодар: Просвещение-Юг, 2008. – 370 с.
3. Улиг, Г. Г., Ревин, Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревин; под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – Пер. изд., США, 1985. – 261 с. ©

dependence of corrosion rate from time of pssivating stand lie in this field.

While analyzing the influence of the time of passivation in modifier CK-A on corrosion rate, it is interesting to notice a wide diapason of soak period between 30 and 60 minutes, when no substantial changes are observed for the selected concentration values 0.5, 1.0 and 1.5 % of the mass.

On the ground of the obtained results, we suggest a technology of CT steel treatment by a passivator based on modifier CK-A, before exposing a formation to the impact of hydrochloric acid.

In order to produce a CT passivation the solution of the modifier C-KA (1% of the mass) is pumped in via CT with the annular space open. The volume of the solution should be equal to the volume of the tube. After that the annular space is closed and the tube is exposed to the impact of solution for 30 minutes. Then the products of the reaction are washed out from CT by water through the open annular space into a special receiving tank. After that the acid treatment operations are performed.

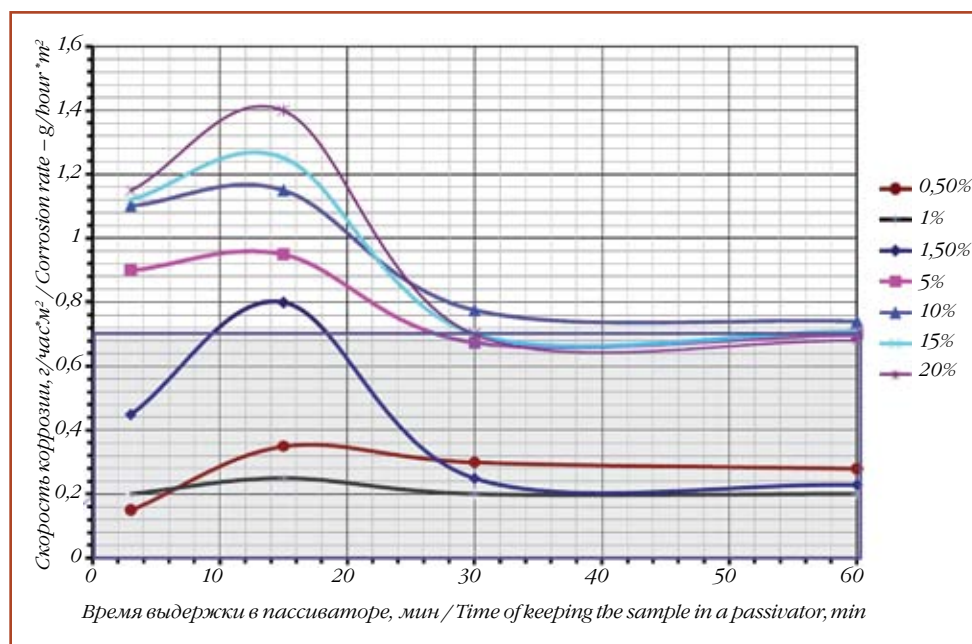


Рисунок 1 – Исследования скорости коррозии стали ГТ при использовании в качестве пассиватора модификатора «СК-А»

Figure 1 – Study of CT steel corrosion rate with Modifier CK-A used as a passivator

Thus our study:

- Demonstrates the processes of CT steel corrosion
- Proves the efficiency of using the modifier CK-A as a passivating agent.
- Suggests the best concentration of modifier CK-A in a passivating solution and specifies the impact of stand time on corrosion intensity.
- Offers a technology of treating the CT with a passivator before well acid treatment. ©