

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ (МБК) ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ПРОИЗВОДСТВЕ ГИБКИХ НКТ

MICROBIAL INFLUENCED CORROSION (MIC) IN COILED TUBING OPERATIONS AND MANUFACTURING

Х. Б. (Берни) ЛУФТ, кандидат технических наук, профессиональный инженер, компания Trican Well Service Ltd.
H. B. (Bernie) LUFT, PhD, P.Eng, Trican Well Service Ltd.

В процессе микробиологической коррозии участвуют микробы или бактерии, которые присутствуют повсеместно: в воздухе, земле, в пресной и морской воде. Их присутствие тем не менее необязательно связано с проблемой коррозии. В действительности, несмотря на то что микробиологическую коррозию (МБК) с некоторой вероятностью можно встретить в географических регионах с температурой воздуха, типичной для Арктики и Антарктики, более часто она встречается в зонах с умеренным, теплым и влажным климатом, когда речь идет о разведке и добыче нефти и газа. Более того, по сравнению с другими формами коррозии, которые могут встречаться в колоннах гибких насосно-компрессорных труб (НКТ), например, точечной коррозией, водородным растрескиванием и общей коррозией (потерей веса), которые развиваются от контакта с высокосернистыми или иными кислыми скважинными флюидами, либо с ингибированными недолжным образом растворами для кислотных обработок, МБК является весьма редким явлением. Более чем за 20 лет исследований в области повреждений гибких НКТ автору встречалось всего пару случаев МБК. Один такой случай связан с производством гибких НКТ на юге Техаса, США, а в другом случае речь шла о колтюбинговом бурении на юге Австралии. При этом во втором случае имели место уже существовавшие коррозионные язвы, вызванные МБК, которые, вероятно, образовались во время длительного периода морской перевозки.

МЕХАНИЗМЫ И ВИДЫ МБК

На рисунке 1 показано поперечное сечение коррозионной язвы, вызванной колонией микробов, проникших в стенку стальной трубы. Сталь «проедают» бактерии, наподобие тех, что представлены на рисунке 2. Длина таких бактерий, как правило, составляет 6–8 мкм, а диаметр – 2 мкм. Некоторым бактериям необходим кислород (например, аэробным бактериям), в то время как другие бактерии, например, сульфатвосстанавливающие (SO_4^{2-}), являются анаэробными и размножаются в условиях

Microbial corrosion involves microbes or bacteria that are omnipresent; in the air, in soils, and in fresh and seawater. Their presence, however, does not necessarily imply a corrosion problem. In fact, even though microbial influenced corrosion (MIC) can be encountered in unlikely geographical regions with ambient temperatures typical of Arctic and Antarctic regions, it is more commonly encountered in temperate, warm and humid climates as far as upstream oil and gas exploration activities are concerned. Also, to put it into perspective, compared with other forms of corrosion that can occur in coiled tubing (CT) strings such as pitting, hydrogen cracking and general (weight loss) corrosion from contact with sour or other low pH wellbore fluids or improperly inhibited acid treatment fluids, MIC represents a rare occurrence. Over the nearly 20 years of CT failure investigations, the author has encountered only a few cases of MIC, one involving coiled tubing manufacturing in southern Texas, USA, and another during CT drilling in southern Australia where the latter involved pre-existing MIC corrosion pits that were suspected of having been incubated during long shipping periods by ocean transport.

MECHANISMS AND TYPES OF MIC

Figure 1 shows a cross section of a corrosion pit produced by microbial colonies penetrating into the wall of a steel tube. The steel is “consumed” by bacteria such as that shown in Fig. 2 that are typically about 6 – 8 μm long and 2 μm in diameter. Some require oxygen (e.g. aerobic bacteria) while others such as sulphate (SO_4^{2-}) reducing bacteria (SRB) are anaerobic that thrive in oxygen-starved environments. Some of these bacteria thrive at low pH values and all require water (Ref. 1).

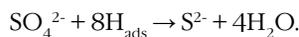
Anaerobic Sulphate Reducing Bacteria: As the name implies, in their metabolic process, sulphate



Рисунок 1 – Коррозионная язва в стальном листе, вызванная колониями бактерий
Figure 1 – Corrosion Pit in Steel Plate Formed by Colonies of Bacterial Microbes

дефицита кислорода. Некоторые из этих бактерий размножаются при низком показателе pH, и всем им необходима вода [1].

Анаэробные сульфатвосстанавливающие бактерии. Как следует из названия, в процессе метаболизма сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ) восстанавливают сульфат-ионы (SO_4^{2-}) до сульфид-ионов (S^{2-}), при этом потребляя абсорбированный водород и образуя воду как побочный продукт, являющийся обязательной средой для всех процессов МБК, как это демонстрирует представленная ниже химическая реакция. Данная реакция протекает в условиях отсутствия кислорода; таким образом, СВБ классифицируются как анаэробные бактерии.



В присутствии стали сульфид-ионы вступают в реакцию с ионами железа (Fe^{2+}) и образуют сульфид железа (FeS), прочный осадок, или черные отложения, являющиеся более эффективным, чем сталь, катодом для выделения водорода в коррозионной реакции, скорость протекания которой регулируется скоростью реакции на катоде. Кроме того, удаление абсорбированного водорода (H_{ads}) с поверхности стали дает эффект деполяризации катодных участков, что приводит к ускорению полуреакции на катоде. Помимо этого, СВБ вырабатывают фермент гидрогеназу, что служит катализатором и увеличивает способность бактерий потреблять водород.

Анаэробные бактерии также могут превращать сульфаты или сульфиты в сульфид водорода (H_2S). Помимо влияния на скорость коррозии в результате рассмотренного выше образования FeS , H_2S в сочетании

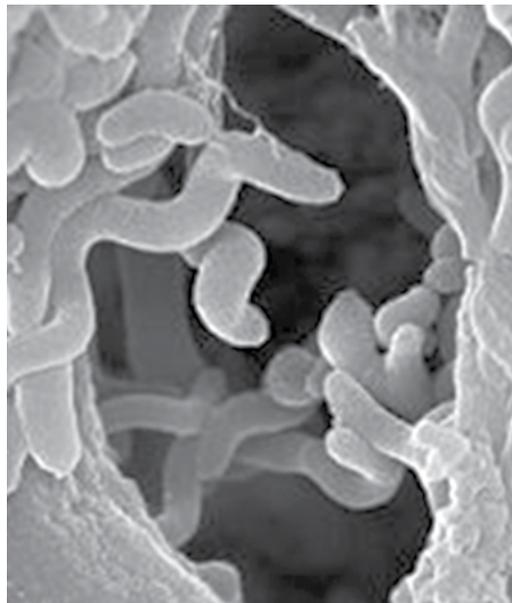


Рисунок 2 – Культура СВБ с карбонатными отложениями [2].
Figure 2 – SRB Culture with a Carbonate Precipitate (Ref. 2)

reducing bacteria (SRB), reduce sulfate ions (SO_4^{2-}) to sulfide (S^{2-}) while consuming adsorbed hydrogen and producing water as a bi-product, an essential medium for sustaining all MIC processes as shown in the following chemical reaction. This reaction occurs in the absence of oxygen; hence SRBs are classified as anaerobic bacteria.

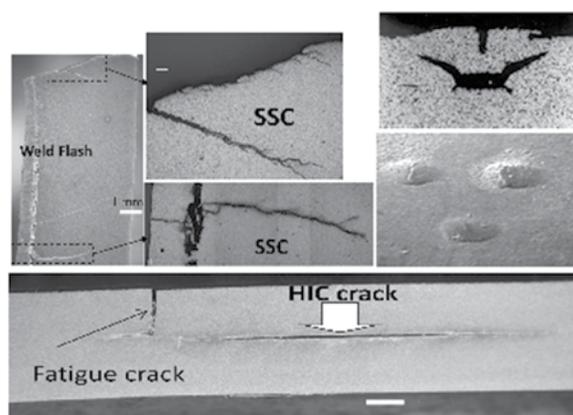
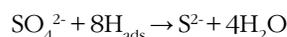


Рисунок 3 – Повреждения от воздействия H_2S в гибких НКТ (сульфидное растрескивание под напряжением – вверху слева, вспучивание – вверху справа, водородное растрескивание – внизу)

(см. семинар компании Trican Well Service в рамках 13-й Международной конференции «Колтюбинговые технологии и внутрискважинные работы», Москва, 2012 год)

Figure 3 – H_2S Damage in Coiled Tubing (SSC top left, Blisters top right, HIC bottom)
(Ref. Workshop on CT Technologies and Maintenance presented by Trican Well Service as a part of the 13th International Coiled Tubing Technologies and Well Intervention Conference, Moscow, 2012)

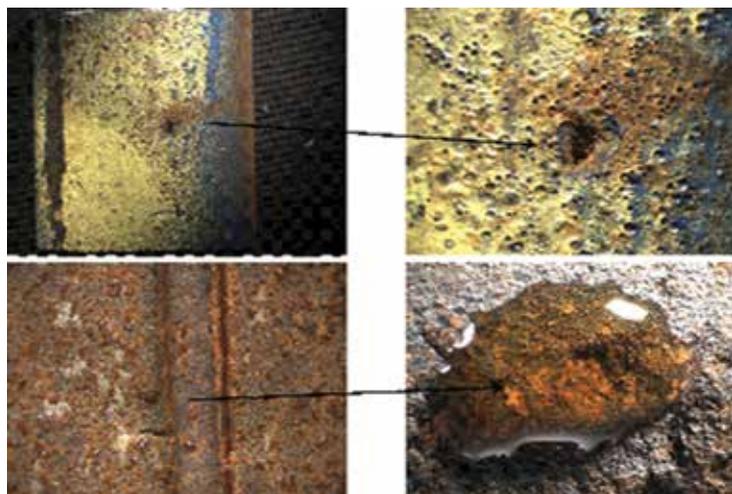


Рисунок 4 – Красновато-коричневые бугорки, или «туберкулы», образованные железоокисляющими бактериями
(см. семинар компании Trican Well Service в рамках 13-й Международной конференции «Колтюбинговые технологии и внутрискважинные работы», Москва, 2012 год)

Figure 4 – Reddish Brown Knoblike Mounds or “Tubercles” Formed by IOB Bacteria

(Ref. Workshop on CT Technologies and Maintenance presented by Trican Well Service as a part of the 13th International Coiled Tubing Technologies and Well Intervention Conference, Moscow, 2012)

с H₂O может привести к любой из общеизвестных форм деградации материала в сернистой среде, такой, например, как водородная хрупкость, водородное растрескивание, включая вспучивание и сульфидное растрескивание под напряжением (см. рисунок 3). Все эти факторы способствуют увеличению скорости микробиологического коррозионного разрушения, которое может достигать 2,5 мм в год (100 миллов в год). Несмотря на то, что для развития сквозной коррозии в стали обычной толщины, как правило, требуется около трех лет, в чугунных трубах толщиной 6,3 мм такая коррозия развилась в течение первого года эксплуатации [3]. МБК гибких НКТ (об этом более подробно будет сказано ниже) приводит к их отказу всего за несколько месяцев! СВБ обнаруживаются в почве, на поверхности земли, в морской воде и даже в обедненной кислородом среде под колониями аэробных бактерий [1].

Аэробные кислотообразующие бактерии.

Кислотообразующие бактерии (КОБ) используют кислород для окисления элементарной серы или сульфидов до серной кислоты (H₂SO₄) или других высококоррозионных органических кислот, которые являются побочным продуктом их метаболизма, достигая концентраций вплоть до 10% [1]. Эти кислоты оказывают агрессивное воздействие на металлы, бетон и полимерные покрытия. В число других аэробных бактерий входят железоокисляющие бактерии (ЖОБ), потребляющие Fe²⁺ и выделяющие катионы Fe³⁺ через свою биопленку, образуя вокруг себя корку из ржавчины. По мере своего роста колония бактерий, как правило, пробивается через эту корку, чтобы расшириться или образовать еще одну колонию с новой коркой. Этот процесс повторяется и приводит к образованию

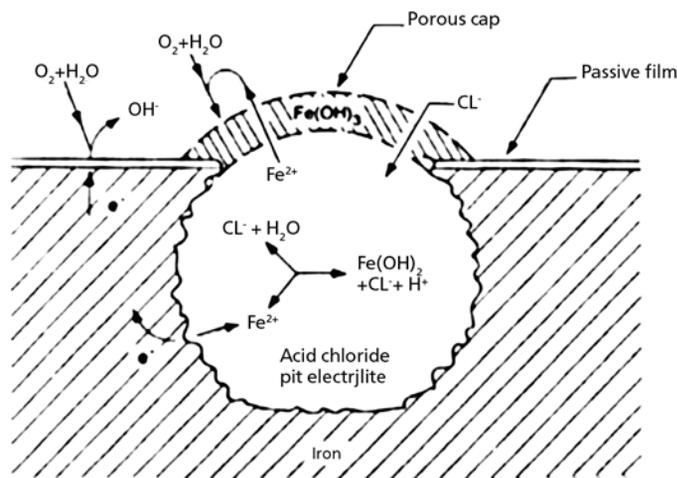


Рисунок 5 – Схема кислородного концентрационного элемента на активно растущей язвине в железе, а также схема действия хлорид-ионов [4]

Figure 5 – Schematic of Oxygen Concentration Cell at an Actively Growing Pit in Iron Including the Effect of Chloride Ions (Ref. 4)

In the presence of steel, the sulfide ion reacts with the ferrous ion (Fe²⁺) to form iron sulfide (FeS), a tenacious precipitate or black scale that forms a more efficient cathode than steel for H₂ evolution during the corrosion reaction, the rate of which is generally controlled at the cathode. Furthermore, the removal of adsorbed hydrogen (H_{ads}) from the steel surface has the effect of de-polarizing the cathode areas which results in an increased rate of the half reaction at the cathode. In addition, the production by SRB of a hydrogenase enzyme, serves as a catalyst by enabling the bacteria to increase their capacity to consume hydrogen.

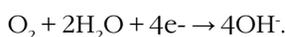
Anaerobic bacteria can also convert sulfate or sulfite into hydrogen sulfide (H₂S). In addition to the corrosion rate effects by the formation of FeS discussed above, H₂S in combination with H₂O, can result in any of the well known forms of material degradation under sour conditions such as hydrogen embrittlement (HE), hydrogen induced cracking (HIC) including blistering and sulphide stress cracking (SSC) as illustrated in Fig. 3.

All of these factors contribute to the rapid rate of MIC corrosion attack that can reach 2.5 mm/year (100 mpy). Although perforations in common steel thicknesses generally occur over a period of 3 years, cast iron pipes, 6.3 mm thick, have perforated within the first year of operation (Ref. 3). MIC in coiled tubing, to be discussed in greater detail below, has resulted in failures within periods of only several months! SRB are found in soils, surface and seawater and may even be found in oxygen depleted regions under colonies of aerobic bacteria (Ref. 1).

Aerobic Acid Producing Bacteria: Acid producing

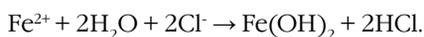
бугорков (или «туберкул») ржавчины (оксида железа (Fe_2O_3) или $\text{Fe}(\text{OH})_3$) на гибких НКТ, что и продемонстрировано на рисунке 4. МБК с участием ЖОБ приводит к щелевой коррозии, ускоряет анодную реакцию и может способствовать увеличению концентрации разрушительных ионов Cl^- .

Все колонии бактерий создают аэрационный дифференциальный элемент, также именуемый «кислородным концентрационным элементом». Самая распространенная катодная реакция протекает в воздухе и представляет собой восстановление кислорода в водной среде в виде следующей химической реакции:



В зоне застоя образуется кислородный концентрационный элемент, в котором закрытый участок под каплей застойной воды в дальнейшем покрывается пористым железооксидным куполом из ржавчины ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ или Fe_2O_3), как показано на рисунке 5. Среда с низким содержанием кислорода создается под данным углублением, металлические стенки которого являются анодными по отношению к остальной поверхности металла, покрытой защитной пассивной пленкой. Согласно вышеприведенной формуле гидроксильные анионы (OH^-) продолжают выделяться вблизи катодной зоны между пористым куполом и пассивированной металлической поверхностью при сохранении подачи воды и кислорода. Поскольку коррозионный потенциал поддерживается за счет восстановления кислорода на наружной поверхности, анодная реакция продолжает протекать в язвине, обедненной кислородом. Как аэробные, так и анаэробные бактерии могут участвовать в процессе микробиологической коррозии, встречающейся в наиболее распространенных местах, где такие анаэробные бактерии, как СВБ, зачастую обнаруживаются в обедненных кислородом участках под колониями аэробных бактерий [1].

При ведении работ с использованием гибких НКТ очень часто приходится иметь дело с хлоридсодержащими средами (буровые растворы на основе KCl , насыщенные минеральные растворы и т.д.). Присутствие любых хлорид-анионов (Cl^-) усиливает точечную коррозионную реакцию путем миграции через пористый оксидный купол в анодную язвину вследствие притяжения положительно заряженных ионов Fe^{2+} . Это приводит к гидролитической реакции между катионами Fe^{2+} и анионами Cl^- , как показано в представленной ниже химической реакции:



Соляная кислота (HCl), полученная в результате этой реакции, приводит к локальному снижению показателя pH (до значения 2–3) на участке инициации, поскольку соединение $\text{Fe}(\text{OH})_2$ имеет более слабое основание по сравнению с сильной кислотой HCl . Это приводит к

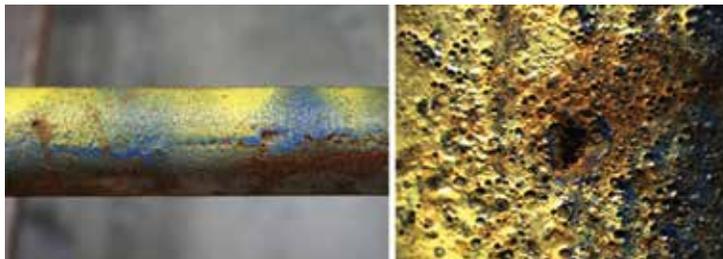
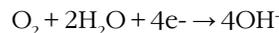


Рисунок 6 – Поврежденный участок гибкой НКТ с изображением крупной изолированной язвы на фоне гибкой трубы с незначительной в целом точечной коррозией
Figure 6 – CT Failure Specimen Showing Major Isolated Pits Among a Generally Minor Pitted CT

bacteria (APB) utilize oxygen to oxidize elemental sulfur or sulfide to form sulfuric acid (H_2SO_4) or other highly corrosive organic acids as a waste bi-product of their metabolism that can reach concentrations up to 10% (Ref. 1). These acids attack metals, concrete and polymer coatings. Other types of aerobic bacteria include iron-oxidizing bacteria (IOB) that consume Fe^{2+} and discharge Fe^{3+} cations through their biofilm to form a crust of rust around themselves. As the bacterial colony grows, it tends to burst this crust to extend or form another colony with a new crust. This process repeats itself and results in the formation of “tubercles” that are knoblike mounds of iron oxide (Fe_2O_3) rust or $\text{Fe}(\text{OH})_3$ which have been observed on coiled tubing as illustrated in Fig. 4. MIC involving IOB cause crevice corrosion, accelerate the anode reaction and can concentrate detrimental Cl^- ions.

All microbial colonies set up a differential aeration cell, also called an “oxygen concentration cell”. The most common cathode reaction occurs in air and involves the reduction of oxygen in an aqueous environment according to the following chemical reaction:



Under stagnant conditions, an oxygen concentration cell is formed in which the shielded region under the stagnant water drop is subsequently covered by a porous iron oxide cap of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ or Fe_2O_3 rust as shown in Fig. 5. An environment of low oxygen is created under this cavity whose metal wall is anodic relative to the rest of the metal surface that is covered by the protective passive film. By the reaction above, hydroxyl anions (OH^-) continue to be exuded near the cathodic interface between the porous cap and passivated metal surface when the supply of water and oxygen is maintained. Since the corrosion potential is maintained by the reduction of oxygen on the outside surface, the anodic reaction continues in the oxygen depleted pit. Both aerobic and anaerobic

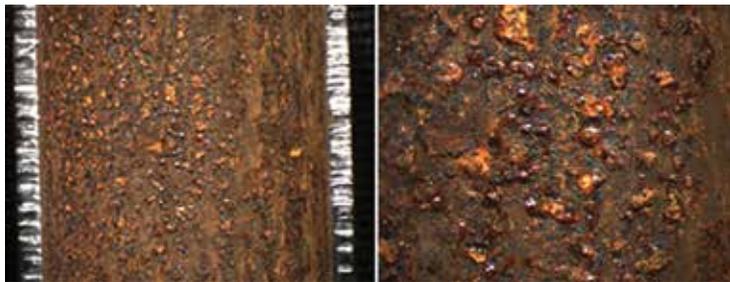


Рисунок 7 – Снимок крупным планом внутренней поверхности гибкой НКТ (слева) и более сильное увеличение этого же фото (справа)
Figure 7 – Close-Up of Inner CT Surface with Higher Magnification on Right

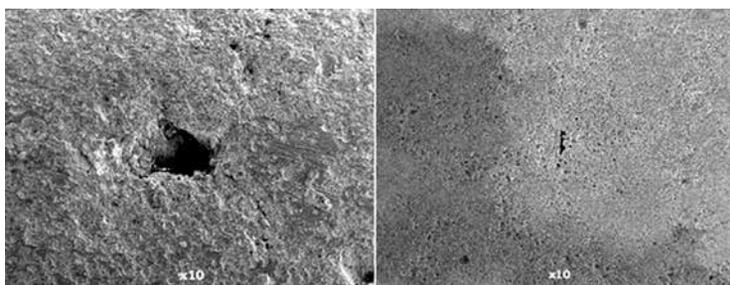


Рисунок 8 – Снимок крупным планом внутренней поверхности около сквозной язвыны после очистки и травления (10-кратное увеличение) (см. семинар компании Global Tubing в рамках 11-й Международной конференции «Колтюбинговые технологии и внутрискважинные работы», Москва, 2010 год)
Figure 8 – Close-Up of Inner Surface at Wall Penetrating Pit After Cleaning and Etching (Mag 10X) (Ref. Workshop on CT Technologies and Maintenance presented by Global Tubing as a part of the 11th International Coiled Tubing Technologies and Well Intervention Conference, Moscow, 2010)

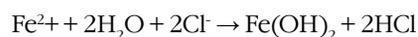
самопроизвольному росту язвыны. Анодное растворение внутри язвыны ускоряется раствором хлорангидрида, который в свою очередь добавляет в язвину еще больше хлоридов, при этом концентрируя локализованное коррозионное разрушение в данной язвине.

АНАЛИЗ КОНКРЕТНЫХ СЛУЧАЕВ МБК ГИБКИХ НКТ

Анализ случая 1. После проведения нескольких сервисных операций в стволе континентальной скважины, включая промывание и очистку от песка, колонна гибких НКТ CT-80 с внешним диаметром 31,2 мм и толщиной стенки 2,4 мм претерпела некоторые механические повреждения. Колонна была восстановлена путем удаления поврежденного участка и повторного соединения с помощью стыкового или кольцевого (т.е. труба к трубе) сварного шва. После проведения гидроиспытаний, за которыми не последовала визуальная проверка трубы (путем перемотки с одного барабана на другой) на предмет иных механических и/или коррозионных повреждений, и хранения колонны на протяжении некоторого времени на прибрежном складе она была введена в эксплуатацию на шельфе, где использовалась для промывочных операций с применением пены. Имелись неподтвержденные основания полагать, что при создании рабочей пенистой

bacterial activity can be involved in the MIC process occurring at a common location where anaerobic bacteria such as SRB are often found in the O₂ depleted regions under colonies of aerobic bacteria (Ref. 1).

In coiled tubing operations, chloride containing environments are abundant (KCl drilling muds, brines, etc.). The presence of any chloride anions (Cl⁻) exacerbate the pitting corrosion reaction by migrating through the porous cap of oxide into the anodic pit region under the attraction of the positively charged Fe²⁺ ions. This results in a hydrolysis reaction between the Fe²⁺ cations and Cl⁻ anions in accordance with the following chemical reaction:



The hydrochloric acid (HCl) produced from this reaction results in a local reduction of pH (values of 2–3) at the initiation site since the Fe(OH)₂ is a much weaker base compared to the strong HCl acid. This results in a self-propagating mechanism of pit growth. The anodic dissolution within the pit is accelerated by the acid chloride solution which in turn introduces more chlorides in the pit while concentrating the localized corrosion attack in this pit.

CASE STUDIES OF MIC IN COILED TUBING

Case Study 1: After several on-shore wellbore service interventions that included well washing and sand cleanouts, a 31.2 mm OD X 2.4 mm wall thickness (WT) CT-80 coiled tubing (CT) string incurred some mechanical damage. The string was repaired by removing the damaged section and rejoining the string with a butt or girth (i.e. tube to tube) weld. After hydro-testing but without conducting a reel to reel inspection for other mechanical and/or corrosion damage, and after some unknown length of time of storage at a sea-side location, the string was placed into service at an offshore location performing wash jobs using foam prepared with nitrogen. It was suspected, but not confirmed, that sea water was used to create the working foam fluid. After several trips running in and out of hole, two (2) pinholes were noted, one approximately 100 m from the whip (i.e. free) end and the second pinhole approximately 300 m from the same end. It was also not confirmed how many foam wash jobs had been performed nor the length of time between each job that the string remained idle.

Visual inspection of the outer surface of the ~1–1/2 m long failure specimen showed only minor pitting uniformly distributed over the complete CT surface except at one location where severe pitting was concentrated within a few centimeters in the

жидкости использовалась морская вода. После нескольких спуско-подъемных операций были обнаружены два малых отверстия: одно на расстоянии примерно 100 м от свободного конца, а второе – примерно на расстоянии 300 м от того же конца. Также отсутствовали сведения о количестве проведенных промываний с использованием пены и продолжительности периодов между промываниями, когда колонна не эксплуатировалась.

Визуальный осмотр наружной поверхности поврежденного участка длиной порядка 1,5 м показал всего лишь незначительную точечную коррозию, равномерно распределенную по всей поверхности гибкой НКТ, за исключением одного места с сильной коррозией, сконцентрированной в пределах нескольких сантиметров от отверстия (рисунок 6). Обратите внимание на признаки ранее образовавшихся бугорков вокруг большой изолированной язвы на фотографии справа, снятой крупным планом (рисунок 6).

В результате осмотра внутренней поверхности гибкой НКТ были обнаружены следующие особенности, изображенные на рисунке 7. Обратите внимание на красновато-коричневую корку и наличие многочисленных бугорков. После очистки этих поверхностей были выявлены дополнительные подробности, продемонстрированные на рисунке 8. Кратерообразные структуры вокруг каждой из двух изолированных язв в центре этих микроснимков говорят о наличии МБК как первичного механизма точечной коррозии. Также было определено, что коррозионная язва в центре правой фотографии на рисунке 8 является сквозной.

Измерения толщины стенки на обоих концах поврежденного участка не выявили заметного истончения стенки в результате общей коррозии (потери веса). Продукты коррозии имели красновато-коричневый оттенок и легко соскабливались, что свидетельствовало о наличии в их составе гематита (Fe_2O_3). Также было обращено внимание на участки черной окалины, вероятно, состоящей из магнетита (Fe_3O_4) или сульфида железа (FeS). Внутрискважинная среда на момент отказа НКТ содержала остатки диоксида углерода (CO_2), но не сульфида водорода (H_2S). Расположение отверстий рядом со свободным концом колонны говорит о том, что внешний конец трубы, будучи намотанным на барабан, мог подвергнуться точечной коррозии во время хранения из-за присутствия морской воды.

Необходимо было провести более тщательное обследование с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), чтобы рассмотреть точечную коррозию с гораздо более сильным увеличением. На рисунке 9 показаны сделанные с помощью РЭМ снимки сквозной язвы в центре правой фотографии рисунка 8. Он раскрывает еще одну особенность МБК, а именно кавернозную структуру язв(-ы) с острыми и зубчатыми краями. Отчетливо видна кратерообразная поверхность

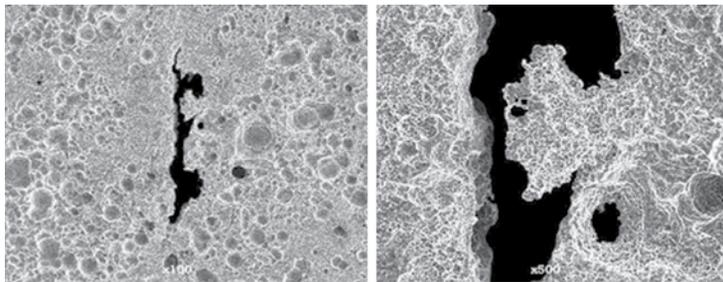


Рисунок 9 – Энергодисперсионные спектры сквозной коррозионной язвы на правой фотографии рисунка 8 (100-кратное увеличение – слева, 500-кратное увеличение – справа) (см. семинар компании Global Tubing в рамках 11-й Международной конференции «Колтюбинговые технологии и внутрискважинные работы», Москва, 2010 год)
Figure 9 – SEM Images of Wall-Penetrating Corrosion Pit on the Right Side of Fig. 8 (Mag 100X left, 500X right) (Ref. Workshop on CT Technologies and Maintenance presented by Global Tubing as a part of the 11th International Coiled Tubing Technologies and Well Intervention Conference, Moscow, 2010)



Рисунок 10 – Второе отверстие. Наружная поверхность – слева, внутренняя поверхность – справа. Обратите внимание на отверстие в виде хрупких изломов и наличие бугорков
Figure 10 – Pinhole at Second Location. External Surface on Left. Internal Surface on Right. Note Brittle Appearance of Pinholes and Presence of Tubercles

vicinity of the pinhole (Fig. 6). Note the evidence of pre-existing tubercles surrounding a large isolated pit on the close-up photo on the right of Fig. 6.

Examination of the inner CT surface revealed the details illustrated in Fig. 7. Note the reddish-brown scale and presence of numerous tubercles. After cleaning these surfaces, further details were revealed as illustrated in Fig. 8. The moon-cratered morphology surrounding each of the two different isolated pits in the centre of these micrographs suggests the presence of MIC as the primary corrosion pitting mechanism. It was also determined that the pit in the centre of the right side photo of Fig. 8, completely penetrated the wall.

Wall thickness measurements at both ends of the failure specimen showed no appreciable wall loss due to general (i.e. weight loss) corrosion. The products of corrosion were reddish brown in color and were easily scraped off that inferred the

из образовавшихся ранее бугорков. Кроме того, наличие четко выраженного пика кислорода на энергодисперсионной спектрограмме свидетельствовало о том, что бактерии, связанные с данным повреждением, относятся к аэробной разновидности.

На левой (правой) фотографии рисунка 10 изображено второе отверстие на наружной (внутренней) поверхности трубы. Внутреннее отверстие расположено по левую сторону от заусенца (грата) продольного сварного шва. На первый взгляд, эти отверстия не проявляют типичных признаков усталостных трещин в пластичном материале гибкой НКТ, а именно: не имеют Y-образных концов. Также заметны те же красновато-коричневые бугорки, которые мы могли наблюдать на рисунке 7.

Гибкая НКТ со вторым отверстием была подвергнута испытанию на растяжение по всей длине трубы. Разрыв при растяжении отображен на рисунке 11. Отсутствие «губы среза» («губа среза» наблюдается при пластических изломах), зубчатые и острые края поверхности разрыва

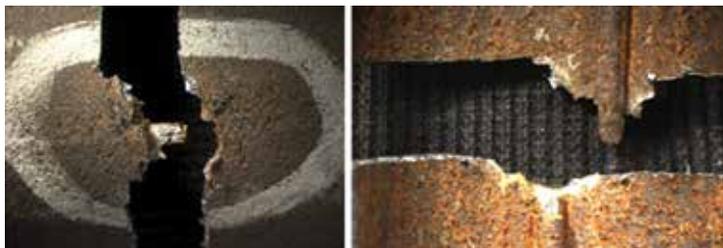


Рисунок 11 – Структуры разрыва при растяжении. Наружная поверхность – слева, внутренняя поверхность – справа. Обратите внимание на хрупкие изломы, зубчатые края и отсутствие «губы среза» (см. семинар компании Global Tubing в рамках 11-й Международной конференции «Колтюбинговые технологии и внутрискважинные работы», Москва, 2010 год)
Figure 11 – Tensile Test Fracture Morphologies. External Surface on Left, Internal Surface on Right Note Brittle Appearance; Jagged Edges and Absence of Shear Lip
(Ref. Workshop on CT Technologies and Maintenance presented by Global Tubing as a part of the 11th International Coiled Tubing Technologies and Well Intervention Conference, Moscow, 2010)



Рисунок 12 – Отверстия, расположенные в двух разных местах на внешней поверхности одной и той же гибкой трубы
Отверстие № 1 – слева, отверстие № 2 – справа
Figure 12 – Pinholes on the External Surfaces at 2 Different Locations Within the Same CT String
Pinhole #1 on Left, Pinhole #2 on Right

являются четким свидетельством хрупкого излома. Было сделано предположение о водородной хрупкости материала трубы, вызванной выработкой сульфида водорода (H₂S) сульфатвосстанавливающими бактериями, уже упомянутыми в обсуждении механизмов МБК.

Было сделано заключение, что отверстия стали результатом МБК с характерным для нее быстрым ростом язвыны, способствующим развитию сквозной коррозии тонкой стенки гибкой НКТ в относительно короткие сроки. Однако достоверно установить происхождение бактерий, участвующих в МБК, не представлялось возможным. Возможным источником могла быть вода, использованная при гидроиспытаниях гибкой НКТ после ее ремонтной сварки, или морская вода, которая использовалась для приготовления пенной промывочной жидкости и/или для промывки колонн гибких НКТ во время капитального ремонта шельфовой скважины.

Анализ случая 2. В данном случае была повреждена колонна из разностенных гибких НКТ СТ-80 с внешним диаметром 60,3 мм (толщина стенок 5,7 мм/5,2 мм),

composition of hematite (Fe₂O₃). Also noted were areas of black scale possibly consisting of magnetite (Fe₃O₄) or iron sulphide (FeS). The downhole environment, at the time of failure, included traces of carbon dioxide (CO₂) but not hydrogen sulphide (H₂S). The location of the pinholes close to the whip end of the string suggested that the outer wrap of the string, while still spooled on the reel, may have incurred some salt water pitting during its period of storage.

Even closer examination with a scanning electron microscope (SEM) was desirable to observe the pitting at much higher magnification. Figure 9 shows SEM images of the wall penetrating pit in the centre of the right of Fig. 8. It reveals yet another characteristic of MIC, namely the cavernous morphology of the pit(s) with the sharp and jagged edges. The moon-cratered appearance of the surface from pre-existing tubercles is clearly visible. Additionally, the presence of a distinct oxygen peak on the energy dispersive spectrograph (EDS) scan indicated that the bacteria associated with this failure were of the aerobic variety.

Figure 10 shows the second pinhole on the external and internal surfaces on the left and right side of the figure respectively. The internal pinhole is located just to the left of the longitudinal weld flash. An immediate observation is that these pinholes do not exhibit the usual appearance of a fatigue crack in a ductile CT material, namely a “Y” at the ends of the crack. Also visible are the same reddish brown tubercles that were observed at the first pinhole as illustrated in Fig. 7.

The CT specimen containing the second pinhole was subjected to a full body tensile test. The tensile test fracture is shown in Fig. 11. The absence of

поставленная другим производителем гибких НКТ, который базируется в той же южной части Техаса, что и производитель гибких труб, описанных в первом случае. После 18-дневного хранения, гидроиспытаний и морской транспортировки неизвестной продолжительности было обнаружено просачивание на расстоянии примерно 1400 м от края гибкой трубы толщиной 5,2 мм. При этом было произведено всего две операции по бурению. Для проведения первой операции, длившейся примерно 36 часов, использовался 2%-й буровой раствор KCl и N₂, после чего бурильная колонна была промыта и продута азотом. Не удалось установить, была ли вода, используемая для промывки, пресной или добытой из береговой скважины. Вторая операция бурения была проведена спустя неделю после первой с использованием 4%-го азерированного азотом бурового раствора KCl. Отверстие было обнаружено после 8 часов бурения. Впоследствии было выявлено и тщательно обследовано еще несколько отверстий для того, чтобы установить основную причину повреждений.

На рисунке 12 изображены два разных отверстия, которые были обнаружены на внешней поверхности данной колонны. Отверстие на фотографии слева мы обозначим как № 1, а отверстие на фотографии справа – как № 2. В обоих случаях имели место короткие поперечные трещины, при этом отверстие № 2 имело Y-образные концы, характерные для пластических усталостных трещин, в то время как отверстие № 1 таких признаков не проявляло. На поверхности вокруг отверстия № 1 можно наблюдать участки с коркой черного цвета на фоне преимущественно красновато-коричневой корки, в то время как отверстие № 2 не проявляло непосредственных признаков деятельности аэробных или анаэробных бактерий.

Более тщательное обследование отверстия № 1. Внутренняя поверхность гибкой НКТ после травления обнаружила изолированное скопление язвин (рисунок 13), наиболее крупная из которых ассоциировалась с отверстием № 1. На этом рисунке также представлено поперечное сечение язвы глубиной 4,1 мм, что составляет ~80% от общей толщины стенки. Усталостная трещина в конечном счете распространилась через оставшуюся часть стенки и образовала протекающее отверстие.

Схожий механизм был обнаружен и в отверстии № 2. Наличие пика кислорода на энергодисперсионных спектрограммах продуктов коррозии в обоих отверстиях свидетельствовало о том, что коррозия была вызвана в первую очередь аэробными железокисляющими бактериями в сочетании с небольшой водородной хрупкостью, если таковая вообще имела место, оставшейся части стенки до образования отверстий. Было установлено, что источником агрессивных бактерий стала вода, используемая для гидравлической опрессовки на заводе по производству колтюбинга. Вода для гидроиспытаний могла быть загрязнена флюидами, содержащимися в колоннах гибких НКТ клиентов, привезенных в сервисный центр предприятия-производителя. Производитель гибких

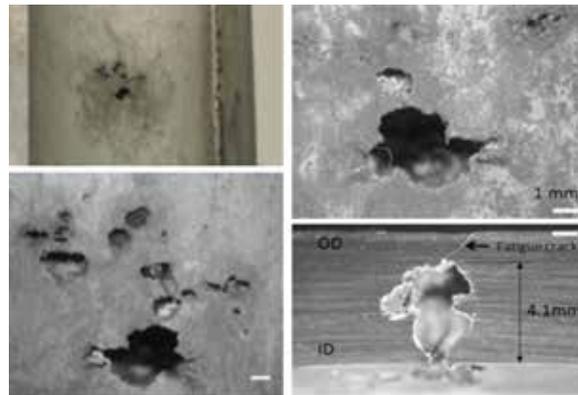


Рисунок 13 – Внутренний макроснимок отверстия № 1 после травления с целью удаления продуктов коррозии (толщина стенки 5,2 мм)

Figure 13 – Internal Macrograph of Pinhole #1 after Pickling to Remove Corrosion Products (5.2 mm WT)

shear lip (shear lip is observed in ductile fractures), jagged and sharp edges of the fracture surface is a clear indication of a brittle type failure. Hydrogen embrittlement was suspected from the production of hydrogen sulphide (H₂S) by SRB mentioned in the discussion of MIC mechanisms above.

It was concluded that the pinhole failures were the result of MIC with its characteristic rapid rate of pit growth enabling penetration of the thin CT wall in a relatively short time. The origin of the MIC bacteria involved could, however, not be determined with certainty. Possible sources included the water used during the hydro-testing following CT repair welding or the seawater used to either produce the foam wash fluid and/or possibly the use of sea water for flushing CT strings during offshore well workover operations.

Case Study 2: This failure involved a 60.3 mm OD, CT-80 tapered (5.7 mm/5.2 mm WT) coiled tubing string obtained from a different CT manufacturer who was situated in the same southern Texas location as the CT manufacturer involved in the first case study above. Following an 18-day storage period after hydro-testing and an ocean going shipping period of unknown duration, a pinhole leak was detected at approximately 1400 m in the 5.2 mm wall, after only two (2) drilling jobs. A 2% KCl and N₂ drilling mud was used for the first drilling job that lasted approximately 36 hours after which the CT drill string was flushed and purged with nitrogen. The source of the water used for flushing, whether fresh or produced from the onshore well, was not confirmed. The second drilling job, following the first after approximately one week, used a nitrified 4% KCl mud with the pinhole being observed following 8 hours of drilling. Several other pinholes were subsequently discovered and examined in detail to determine the root cause(s) of these failures.

НКТ безотлагательно принял меры по недопущению загрязнения имеющейся воды для гидроиспытаний инородными флюидами, поступающими в оборудование для опрессовки. Обследование повреждения, вызванного МБК, было проведено несколько лет назад, и на сегодняшний день автору неизвестно о повторных случаях МБК гибких труб, связанных с проведением гидроиспытаний на заводах или сервисных центрах производителей гибких НКТ.

СМЯГЧЕНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ И МОНИТОРИНГ МБК ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ГИБКИХ НКТ

Несмотря на то, что бактерии, участвующие в МБК, лучшим образом размножаются в умеренном и теплом климате с температурой окружающего воздуха в пределах 25–35 °С, существуют зафиксированные случаи МБК в трубах, транспортирующих подогретую сырую нефть, на Аляске. Также имеются публикации на тему образования биопленки на металлических поверхностях в водах Антарктики [5]. Это означает, что скорее локальная, а не окружающая температура определяет возможность развития МБК при ведении нефтяного промысла в таких регионах, как Россия или Канада. Тем не менее автору неизвестны какие-либо случаи проявления МБК при *локальных* температурах ниже нуля.

Опыт показывает, что меры по смягчению последствий МБК в колоннах гибких НКТ включают в себя мероприятия, схожие с мерами, применяемыми для предотвращения коррозии при хранении, а именно: промывку и просушку труб для профилактики образования луж стоячей воды, формирующихся в нижних точках витков гибких НКТ на барабане. Поскольку, как правило, сложно полностью высушить внутреннюю часть колонн длинных НКТ, и так или иначе будут образовываться лужи конденсированной воды, в программы борьбы с коррозией при хранении необходимо включать как ингибиторы, так и биоциды. Существует масса компаний, производящих химические ингибиторы. Одна из таких компаний отмечена в [6].

При проведении гидроиспытаний на объекте или даже в сервисном центре, или промывании колонн гибких НКТ после капитального ремонта скважин, или при подготовке колонн к хранению необходимо проводить анализ проб воды из морских и береговых источников. Комплекты для отбора проб на предмет МБК имеются в продаже. Некоторые позволяют проводить анализ на самом объекте, в других случаях пробы необходимо отправлять в лаборатории, как в двух примерах, приведенных в [7] и [8]. Также следует отметить, что хотя метод серийного разведения и является наиболее распространенным способом определения бактериального загрязнения, в продаже имеются и другие комплекты для отбора проб в полевых условиях, которые удобны в использовании и требуют меньше времени для получения результатов. Публикация Национальной ассоциации инженеров-специалистов по коррозии, указанная в [9], представляет результаты исследования по оценке преимуществ и ограничений некоторых

Figure 12 shows two different pinholes that were found on the external surfaces of this string that we shall identify as pinhole #1 on the left and pinhole #2 on the right of this figure. Both were short transverse cracks with pinhole #2 exhibiting signs of the characteristic “Y” ends of a ductile fatigue crack whereas these signs were not apparent in pinhole #1. Patches of black colored scale interspersed within a predominantly reddish-brown scale can be seen surrounding pinhole #1 whereas pinhole #2 did not immediately betray the possible presence of either aerobic or anaerobic bacteria activity.

Closer Examination of Pinhole #1: The internal CT surface after pickling showed an isolated cluster of pits (Fig. 13), the largest of which was associated with pinhole #1. This figure also shows a cross section through the pit that measured 4.1 mm deep or ~80% of the wall thickness. A fatigue crack ultimately propagated through the remaining ligament to form a leaking pinhole.

A similar mechanism was found for pinhole #2. The presence of an EDS oxygen peak found in the corrosion products for both pinholes indicated that the corrosion was primarily due to aerobic iron-oxidizing bacteria with little, if any, hydrogen embrittlement of the remaining ligament prior to formation of the pinholes. The source of the offending bacteria was ultimately traced to the water used for hydro-static pressure testing at the tubing mill. The hydro-test water could have been contaminated by fluids contained in customers' used CT strings brought to the manufacturer's service center at the mill site. The CT manufacturer took immediate action to ensure foreign fluids entering their pressure testing facilities do not contaminate their existing hydro-test water. The MIC failure investigation occurred several years ago and to date, the author is unaware of any re-occurrence involving hydro-testing at any CT manufacturer's mill site or service centre.

MITIGATING AND MONITORING FOR MIC IN COILED TUBING OPERATIONS

Although bacteria involved in MIC thrive best in temperate and warmer climates with ambient temperatures in the range of 25C–35C, documented cases exist for MIC in Alaskan pipelines carrying heated crudes. Publications also exist on biofilm formation on metal surfaces in the waters of Antarctica (Ref. 5). This implies that the local temperature rather than the ambient temperature determines if MIC can occur in oilfield activities in regions such as Russia or Canada. However, the author is not aware of any MIC occurrences when the *local* temperature is in sub-zero range.



таких комплектов для отбора проб в полевых условиях в сравнении с методом серийного разведения.

При приобретении новых колонн рекомендуется уточнить у производителя гибких НКТ информацию о наличии надлежащих мер по мониторингу качества воды для гидроиспытаний, поскольку она, как правило, находится в замкнутых системах и, следовательно, подвержена загрязнению в результате внедрения воды из инородных источников. Такие красноречивые свидетельства, как изолированные скопления язвин на неповрежденной в целом поверхности вокруг этих язвин, или наличие бугорков, изображенных на рисунках 4 и 7, должны сопровождаться незамедлительным и тщательным обследованием поврежденных участков, так как язвины МБК растут с довольно высокой скоростью. Так как почти все технические сплавы подвержены МБК (исключение составляет лишь титан, так как он образует высокоустойчивую пассивную пленку), использование гибких НКТ из коррозионно-стойких сплавов не является решением проблемы. Тем не менее колонны гибких НКТ из коррозионно-стойких сплавов некоторых составов предлагают множество иных преимуществ при использовании во многих других коррозионных средах, не говоря уже об их повышенной малоцикловой усталостной прочности. Для получения дополнительной информации о МБК, в частности, подходах к мониторингу МБК и стратегиях профилактики или смягчения последствий МБК, читатель может обратиться к превосходному учебнику авторства Д-ра Бренды Литтл и Джейсона Ли [10]. ☉

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Bradford, S. A., "Corrosion Control", Van Nostrand Reinhold, ISBN 0-442-01088-5, (1993)
2. CLI Houston Corrosion and Materials Technology, Sulfate Reducing Bacteria (SRB), www.clihouston.com/knowledge-base/sulfate-reducing-bacteria-srb.htm
3. Roberge, P. R., "Corrosion Inspection and Monitoring", John Wiley & Sons Inc., Publication, ISBN 978-0-471-74248-7, (2007).
4. Jones, D. A., "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd Edition, Prentice Hall, (1996), pp. 214.
5. Maki, J. S., Little, B. J., Wagner, P. And Mitchell, R., "Biofilm formation on Metal Surfaces in Antarctic Waters", Biofouling, Vol. 2, pp 27-38, (1990).
6. Mid South Chemical, Biocides, www.midsouthchemical.com/echem-biocides.htm
7. CorrConsult Corrosion and Failure Analysis, Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) Sampling and Test Kit, www.corrconsult.com/mic.htm
8. Intertek Services, Microbiology Media Test Kits for the Oil and Gas Industry, www.intertek.com/microbiology/media-kits-oil-gas/
9. Al-Sulaiman, S., Wahab Al-Mithin, A., Murray, G., Biederman, A. J. and Islam, M, "Advantage and Limitations of Using Field Test Kits for Determining Bacterial Proliferation in Oil Field Waters", NACE International, Corrosion 2008, Paper No. 08655, March 16-20 (2008).
10. Little, B. J. and Lee, J. S., "Microbial Influenced Corrosion", John Wiley & Sons Inc., Publication, ISBN 978-0-471-77276-7, (2007).

If experience dictates, mitigating against MIC attack in CT strings would include similar measures used to prevent storage corrosion, namely flushing and drying to prevent puddles of stagnant water accumulating at low points of CT wraps on the storage reel. Since it is usually difficult to completely dry the insides of a long CT strings and puddles of condensed water may still accumulate, storage corrosion inhibitor programs should include the addition of biocides. Many sources of chemical inhibition products are available, just one of these is given in Ref. 6.

When conducting hydro-testing on location or even at a service center, or flushing CT strings following well workovers or preparing strings for storage, analyzing water samples from either onshore or offshore sources should be conducted. MIC sampling kits are commercially available, some enabling on-site evaluation and others requiring samples to be shipped to laboratories such as those of Refs. 7 and 8 as just two examples. It is also worth noting that although the Serial Dilution Technique is the most common methodology used to determine bacterial contamination, there are several other bacteria field test kits commercially available that are simple to use and require less time to obtain results. The National Association of Corrosion Engineers (NACE) publication given in Ref. 9, presents the findings of an investigation that was conducted to assess the advantages and limitations of some of these field kits compared to the conventional Serial Dilution Technique.

When purchasing newly milled strings, it would be advisable to confirm with the CT manufacturer(s) that adequate measures are in place to monitor the quality of their hydro-test water since these are generally closed loop systems and therefore susceptible to contamination from the introduction of foreign water sources. Telltale signs such as isolated cells of pits in a generally unaffected surface surrounding these pits or the presence of tubercles such as those illustrated in Figs. 4 and 7, should be immediately investigated in greater detail considering that MIC pits grow at a relatively fast rate. Since nearly all engineering alloys are susceptible to MIC except titanium (because it forms a highly resistant passive film), using coiled tubing manufactured from corrosion resistant alloys (CRA), would *not* provide a mitigating solution. However CRA-CT strings of specific alloy designs, offer many other advantages for use in many other corrosive environments not to mention their increased low cycle fatigue strength. For additional reading on MIC, specifically approaches for monitoring of MIC and strategies to prevent or mitigate MIC, the reader is referred to an excellent text book by Dr. Brenda Little and Jason Lee, Ref. 10. ☉