

ПРИЧИНИ ПРИШВИДШЕНОЇ КОРОЗІЇ КОЛТЮБІНГОВИХ ТРУБ ЗА КИСЛОТНОГО ПРОМИВАННЯ СВЕРДЛОВИНИ ГАЗОВОГО РОДОВИЩА

В. А. ВИНАР¹, М. Р. ЧУЧМАН¹, М. С. ХОМА¹, В. Р. ІВАШКІВ¹,
Х. Б. ВАСИЛІВ¹, Т. О. ГУРАЛЬ¹, Р. Л. БУКЛИВ², Є. М. РУДКОВСЬКИЙ¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено причини аномально високої швидкості корозії колтюбінгової сталі HT-95 за кислотного промивання газової свердловини Полтавського басейну. Зазвичай корозійні втрати колтюбінгової сталі не перевищують 3,6 mm/year завдяки інгібітору корозії у складі промивного розчину. Виявлено, що після кислотної обробки газової свердловини швидкість корозії сталі збільшилася на три порядки. Показано, що корозія сталі пришвидшується внаслідок нейтралізації дії інгібітора та зміни характеру корозії металу, зумовленої високою концентрацією окиснювачів типу оксидів заліза (III) Fe_2O_3 у свердловині. За взаємодії Fe_2O_3 з хлоридною кислотою промивного розчину утворюється хлорид заліза FeCl_3 , який частково нейтралізує дію інгібітора, що пришвидшує корозію сталі.

Ключові слова: колтюбінгові труби, корозія, сталь, кислотне промивання свердловини, інгібітор.

The causes of accelerated corrosion of a coiled tubing HT-95 steel after acid washing of a gas field well in the Poltava Basin were investigated. Corrosion losses of steel in the washing solution do not exceed 3.6 mm/year due to the presence of a corrosion inhibitor in its composition. It was found that after acid treatment of a gas well, the corrosion rate of steel increased by three orders of magnitude. It is shown that the accelerated corrosion of steel occurs due to neutralization of the inhibitor effect and the change in the nature of metal corrosion caused by the high concentration of oxidizing agents such as iron (III) Fe_2O_3 oxides in the well. When Fe_2O_3 interacts with the hydrochloric acid of the washing solution, iron chloride FeCl_3 is formed, which partially neutralizes the inhibitor effect and accelerates corrosion of steel.

Keywords: coiled tubing, corrosion, steel, acid washing of the well, inhibitor.

Вступ. На сьогодні в Україні є багато діючих нафтогазових свердловин на пізній стадії експлуатації. Одним із перспективних напрямів збільшення видобутку вуглеводнів на виснажених родовищах є застосування колтюбінгових технологій. Колони гнучких труб застосовують для підземного ремонту свердловин і транспортування видобувного продукту [1–4]. Також їх використовують для кислотної обробки пластів для очищення вибоїв та насосно-компресорних труб від сольових, парафіністо-смолистих осадів і продуктів корозії [2–7]. Під впливом розчинів на основі кислот у породах привибійної зони утворюються порожнини, каверни, канали роз'їдання, внаслідок чого збільшується їх проникність, а отже, і продуктивність нафтових (газових) свердловин. Використання гнучкої насосно-компресорної труби забезпечує ефективну подачу промивних кислотних розчинів у безпосередній близькості від перфораційних каналів, а також дає мож-

ливість селективно впливати на продуктивний горизонт у разі спільної експлуатації пластів з різними фільтраційно-ємнісними характеристиками.

Ресурс колтюбінгових труб може знижуватися через корозійні пошкодження, зумовлені відхиленнями від технологій експлуатації чи зберігання у робочому середовищі. Зокрема, на газових свердловинах Полтавського басейну виявлено аномально високу швидкість корозії колтюбінгових труб зі сталі HT-95, які використовували для кислотного промивання пластів: упродовж 4 h експлуатації зафіксовано наскрізні руйнування стінки труби завтовшки 4 mm (рис. 1).

Мета роботи – встановити причини пришвидшеної корозії сталі HT-95 за кислотного промивання свердловини.

Рис. 1. Пошкодження колтюбінгової труби зі сталі HT-95 після експлуатації у свердловині.

Fig. 1. Damage of a coiled tubing pipe made of HT-95 steel after operation in a well.



Методики експериментальних досліджень. Зразки для досліджень вирізали з колтюбінгової труби зі сталі HT-95 такого хімічного складу (mass%): 0,22 C; 0,24 Si; 1,3...1,7 Mn; $\leq 0,3$ Cr; $\leq 0,012$ Cu; $\leq 0,018$ P; $\leq 0,026$ S.

Корозійні (гравіметричні) дослідження виконували за температури 95°C і тиску 0,1 і 5 МПа. Тривалість випробувань 1 h. Хімічний склад промивного розчину, який використовують для кислотної обробки пластів, такий: 10% HCl ($83 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$), інгібітор корозії ($6 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$), лимонна кислота ($4 \text{ g}/\text{dm}^3$), детергенти ($4 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$), NH_4Cl ($3 \text{ g}/\text{dm}^3$). Щоб встановити причини пришвидшеної корозії сталі, через промивний розчин пропускали кисень, а також суміші сірководню та вуглекислого газу за співвідношення парціальних тисків 1:3, що відповідає концентрації сірководню $500 \text{ mg}/\text{dm}^3 + 10\%$ [8]. Такі експерименти виконували в лабораторному автоклаві АСКР-ТТ за температури 95°C і тиску 5 МПа, що моделює реальні умови експлуатації труб. Також у промивний розчин по чергово додавали $0,2 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ MnO}_2$; або $3,7 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; або $0,5 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ FeSO}_4$; або 0,1 і $0,5 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ FeCl}_3$; або $1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$. Електрохімічні характеристики корозійних процесів досліджували у потенціодинамічному режимі за допомогою потенціостата ПИ-2МК-10А. Електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1, допоміжний – платиновий. Швидкість розгортки потенціалу $1 \text{ mV}/\text{s}$.

Хімічний склад продуктів корозії та характер пошкодження сталі вивчали на сканувальному електронному мікроскопі EVO 40XVP зі системою мікрорентгеноспектрального аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра INCA ENERGY 350.

Результати експериментів та їх обговорення. Виявлено, що корозійні пошкодження внутрішньої та зовнішньої поверхонь колтюбінгової труби після експлуатації в свердловині відрізняються. Після видалення продуктів корозії побачили, що внаслідок взаємодії з кислим інгібованим розчином труба всередині і зварний шов практично не пошкоджені, внутрішній діаметр труби майже не змінився. Корозійні зміни зосереджені, здебільшого, на зовнішній поверхні труби, де утворилися численні виразки розміром 20...200 μm (рис. 1, 2). Внаслідок корозії зовнішньої поверхні товщина стінок зменшилася більше ніж наполовину. У нижній частині труби також виявлено наскрізну перфорацію металу (рис. 1). Оскільки пошкодження виникають після 2...8 h взаємодії сталі з середовищем, швидкість її корозії за таких умов становить $\sim 1000\text{...}3000 \text{ mm}/\text{year}$.

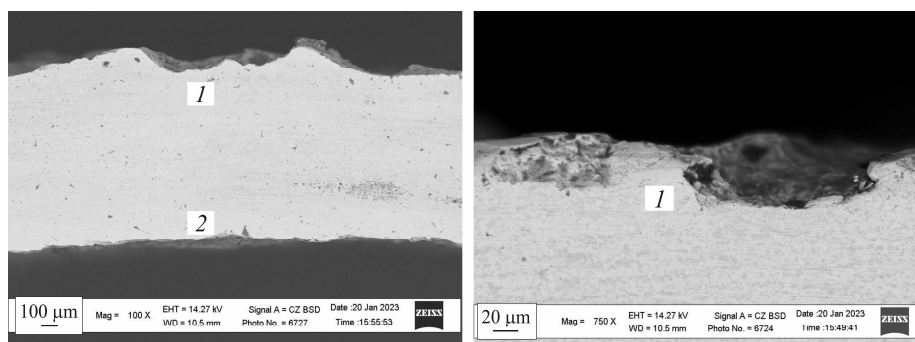
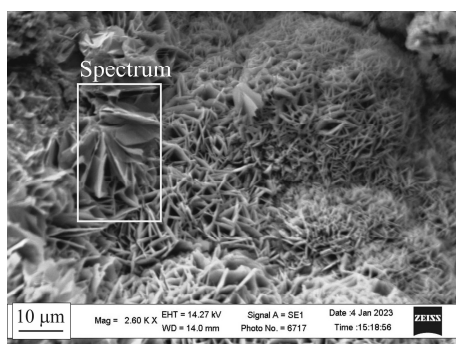


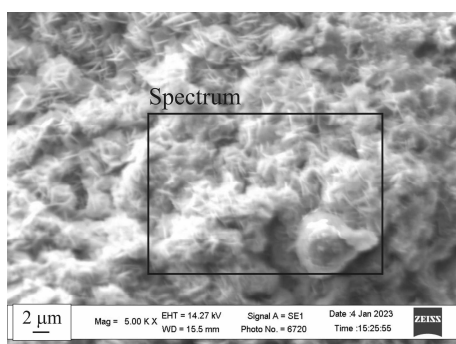
Рис. 2. Корозійні пошкодження зовнішньої (1) і внутрішньої (2) поверхні труби після експлуатації в свердловині.

Fig. 2. Corrosive damage of the outer (1) and inner (2) surface of the pipe after operation in the well.

На зовнішній поверхні сталі виявлено суцільний шар коричнево-чорного кольору, утворений внаслідок нашарування окремих пластинок продуктів корозії, які мають різну структуру і хімічний склад. Локальний елементний аналіз різних ділянок продуктів корозії (рис. 3) показав високу концентрацію кисню, хлору, заліза і марганцю. Це свідчить, що вони містять окисно-гідроксидні сполуки Fe і Mn, а також осажені хлориди. Концентрація марганцю у продуктах корозії у декілька разів вища, ніж у сталі, що можливо є наслідком її селективного розчинення. У продуктах корозії також присутні натрій, калій та кремній, які утворилися в результаті осадження солей з розчину пластових вод за перепаду температур і висихання.



Element	mass%	at. %
O K	15,8	37,21
Cl K	15,0	15,94
Ca K	0,38	0,35
Mn K	5,37	3,69
Fe K	63,45	42,81
Total	100	100



Element	mass%	at. %
O K	24,41	50,49
Cl K	13,71	12,80
Mn K	3,25	1,96
Fe K	58,63	34,75
Total	100	100

Рис. 3. Морфологія та елементний склад продуктів корозії на різних ділянках труби зі сталі HT-95.

Fig. 3. Morphology and elemental composition of corrosion products in different sections of the HT-95 steel pipe.

Зважаючи на велику різницю у швидкості корозії зовнішньої та внутрішньої поверхонь колтюбінгової труби, припустили, що внаслідок взаємодії промивного розчину зі середовищем у свердловині інгібітор втрачає протикорозійні властивості. Отже, інтенсивні корозійні процеси у внутрішньо-свердловинних умовах можна пояснити змінами складу і властивостей промивного розчину.

Щоб встановити причину пришвидшеної корозії сталі НТ-95, електрохімічні дослідження здійснювали у промивному розчині та 10%-му розчині хлоридної кислоти, яка є його основним компонентом. Показано, що у промивному розчині за температури 95°C потенціал корозії сталі НТ-95 додатніший, а густина струму корозії у ~ 1500 разів нижча, ніж у 10%-му розчині HCl (рис. 4; табл. 1). Корозійні втрати сталі у такому розчині мінімізуються завдяки інгібітору корозії у його складі, який і знижує швидкість як катодної, так і анодної реакцій.

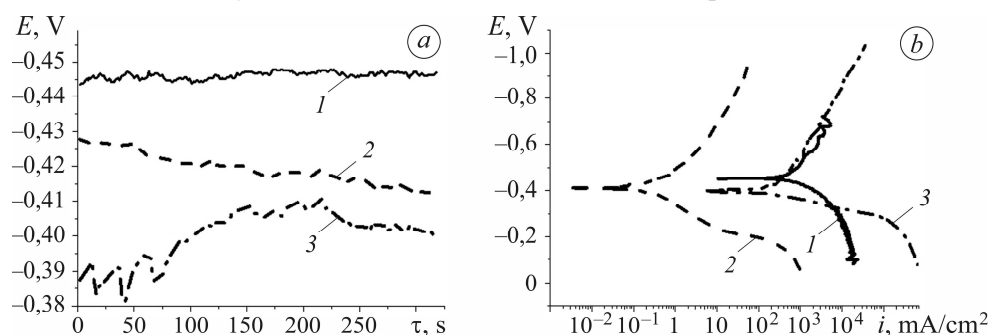


Рис. 4. Характер зміни електродного потенціалу (а) і поляризаційні криві (b) сталі НТ-95 у різних середовищах за температури 95°C: 1 – 10% HCl; 2 – промивний розчин; 3 – промивний розчин + 160 г/л Fe_2O_3 .

Fig. 4. Changes in electrode potential (a) and polarization curves (b) of HT-95 steel in different environments at a temperature of 95°C: 1 – 10% HCl; 2 – washing solution; 3 – washing solution + 160 g/l Fe_2O_3 .

Таблиця 1. Потенціали та струми корозії сталі НТ-95 за температури 95°C

Середовище	E_{corr} , V	i_{corr} , mA/cm^2
10% HCl	-0,45	316,23
Промивний розчин	-0,412	0,2
Промивний розчин + 160 г/л Fe_2O_3	-0,4	198,48

Ефективність інгібітора підтвердили також гравіметричні дослідження. Швидкість корозії сталі у 10%-му розчині HCl за температури 95°C становить 2948,6 mm/year (табл. 2). За додавання інгібітора у розчин хлоридної кислоти корозія сповільнюється у 860 разів (до 3,6 mm/year), що підтверджує його захисну дію. Швидкість корозії сталі у промивному розчині становить 3,5 mm/year завдяки інгібіторному захисту. Результати гравіметричних та електрохімічних досліджень корелюють між собою (табл. 1 і 2).

Отже, отримані результати підтверджують ефективність інгібіторного захисту сталі від корозії. Пришвидшене руйнування труби в умовах експлуатації спричинене взаємодією компонентів середовища з промивним розчином, під час якої змінюється його хімічний склад і нейтралізується дія інгібітора.

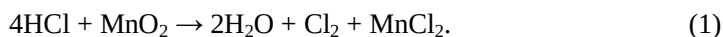
Відомо, що корозійні процеси у свердловинах інтенсифікуються, якщо там присутні розчинені у воді сірководень та вуглекислий газ [8, 9]. Досліджували їх вплив на швидкість корозії сталі за температури 95°C і тиску 5 МПа. Встановили, що за співвідношення парціальних тисків $P_{CO_2} : P_{H_2S} = 3:1$ швидкість корозії

сталі зростає в ~ 145 разів, однак, вона суттєво нижча, ніж після експлуатації у свердловині (табл. 2). Швидкість корозії сталі у промивному розчині, насиченому киснем за тиску 5 МПа, значно менша і становить 30,4 mm/year. Тому кисень, який міг потрапити у свердловину під час її продування азотом, не є основною причиною пришвидшеного руйнування труби.

Таблиця 2. Швидкість корозії сталі у середовищах на основі промивного розчину за температури 95°C

Тиск	Середовище	K , g/(m ² ·h)	$i_{\text{сорт}}$, mA/cm ²	l , mm/year
0,1 МПа	10% HCl	2625,5	251,3	2948,6
	10% HCl + інгібітор	3,2	0,3	3,6
	Промивний розчин	3,1	0,3	3,5
	Промивний розчин + 16 g/l MnO ₂	9,3	0,9	10,5
	Промивний розчин + 220 g/l NaCl	6,2	0,6	6,9
	Промивний розчин + 80 g/l FeSO ₄	11,57	1,1	13
	Промивний розчин + 16 g/l FeCl ₃	225,0	21,5	252,7
	Промивний розчин + 80 g/l FeCl ₃	1109,8	106,2	1246,4
	Промивний розчин + 160 g/l Fe ₂ O ₃	1666,4	159,5	1871,3
5 МПа	Промивний розчин + CO ₂ + H ₂ S ($P_{\text{CO}_2} : P_{\text{H}_2\text{S}} = 3:1$)	463,8	44,4	520,8
	Промивний розчин + O ₂	27,1	2,6	30,4

У продуктах корозії виявлено підвищену концентрацію марганцю (див. рис. 3). Відомо, що MnO₂ – сильний окисник, який за підвищеної температури взаємодіє з хлоридною кислотою з виділенням молекулярного хлору:



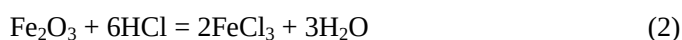
Хлор за взаємодії з інгібітором може змінювати його властивості.

У промивний розчин додавали 16 g/dm³ MnO₂, щоб перевірити його вплив на корозію сталі. Вибрали таку концентрацію, щоб не вся хлоридна кислота вступила в реакцію (1) і розчин не втратив би промивних властивостей. Встановили, що за присутності MnO₂ швидкість корозії сталі за температури 95°C підвищується несуттєво (табл. 2). Також показано, що близька до насичення концентрація хлоридів у розчині (220 g/dm³ NaCl) має незначний вплив на швидкість корозії, що підтверджує високу ефективність інгібіторного захисту сталі.

Оскільки свердловину обслуговували після ремонту, з великою ймовірністю у ній могли накопичитися продукти корозії обсадних чи насосно-компресорних труб, які містять йони Fe²⁺ і Fe³⁺. Для вивчення впливу йонів Fe²⁺ у промивний розчин додавали 0,5 mol/dm³ (80 g/dm³) FeSO₄. Встановили, що за присутності Fe²⁺ сталь розчиняється з відносно невеликою швидкістю (13 mm/year).

Істотніший вплив на корозію мають йони Fe³⁺. Виявлено, що швидкість корозії сталі у промивному розчині з 1 mol/dm³ (160 g/dm³) Fe₂O₃ співмірна зі швидкістю корозії труби за її пришвидшеного руйнування у свердловині та становить 1871,3 mm/year (табл. 2). Це підтверджують також електрохімічні дослідження. За додавання 160 g/dm³ Fe₂O₃ у промивний розчин густина струму корозії сталі зростає у ~ 1000 разів.

У результаті реакції



утворюється хлорид заліза (III). Він частково нейтралізує дію інгібітора (за додавання у промивний розчин FeCl_3 спостерігали його часткове коагулювання), а також прискорює корозію внаслідок реакції



Встановили (табл. 2), що зі зростанням концентрації хлориду заліза (III) у промивному розчині від 0,1 до 0,5 mol/dm³ (від 16 до 80 g/dm³) швидкість корозії сталі зростає від 252,7 до 1246,4 mm/year.

Отже, причиною пришвидшеного корозійного руйнування колтюбінгової труби може бути висока концентрація Fe^{3+} у свердловині. За взаємодії Fe_2O_3 з хлоридною кислотою промивного розчину утворюється хлорид заліза (III), який частково нейтралізує дію інгібітора і пришвидшує корозію за реакцією (3).

ВИСНОВКИ

Встановлено причини пришвидшеного корозійного руйнування колтюбінгової труби зі сталі НТ-95 за кислотного промивання газової свердловини. Корозійні втрати сталі у промивному розчині зазвичай не перевищують 3,6 mm/year через інгібітор корозії у його складі. Виявлено, що після кислотної обробки газової свердловини Полтавського басейну швидкість корозії колтюбінгової труби збільшилася на три порядки. Показано, що корозія сталі пришвидшується через високу концентрацію тривалентного заліза у свердловині. За взаємодії Fe_2O_3 з хлоридною кислотою промивного розчину утворюється хлорид заліза (III), який частково нейтралізує дію інгібітора, пришвидшуючи корозію сталі.

1. *Investigation of corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel coiled tubing in complex operation environments of oil and gas wells* / J. Luo, P. Yan, Y. Fan, Sh. Luo, and Y. Long // *Eng. Failure Analysis*. – 2023. – **151**. – Article number: 107355. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107355>
2. *Syrotyuk A., Vytyaz O., and Ziaja J. Damage to flexible pipes of coiled tubing equipment due to corrosion and fatigue: methods and approaches for evaluation* // *Mining of Mineral Deposits*. – 2017. – **11**. – С. 96–103. <https://doi.org/10.15407/mining11.04.096>
3. *Failure analysis, corrosion rate prediction, and integrity assessment of J55 downhole tubing in ultra-deep gas and condensate well* / G. Mubarak, M. Elkhodbia, I. Gadala, A. Al Fantazi, and I. Barsoum // *Eng. Failure Analysis*. – 2023. – **151**. – Article number: 107381. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107381>
4. *Risk informed integrity management of sub-surface well production tubings subject to combined scale and corrosion degradations* / A. O. Akinsanya, J. Qin, Y. Gua, J. D. Sørensen, and M. H. Faber // *Int. J. of Pressure Vessels and Piping*. – 2021. – **192**. – Article number: 104424.
5. *Metcalfe S., Delorey J., and Allen S. Coiled tubing acid corrosion protection: Laboratory vs. field performance* // *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conf. and Exhibition (September 9–11, 2003, Jakarta, Indonesia)*. – Article number: SPE-80483-MS. <https://doi.org/10.2118/80483-MS>
6. *Вплив корозійно-активних неметалевих включень на корозійну тривкість сталей колтюбінгових труб* / Nengjun Ben, T. O. Гураль, О. М. Василів, О. Ю. Витязь, Ю. М. Неспляк, С. І. Кравчук // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2024. – **60**, № 1. – С. 84–89.
7. *Corrosion resistance of steel for coiled tubing units* / A. Syrotyuk, O. Vytyaz, R. Leshchak, and J. Ziaja // *E3S Web of Conf.* (18 January 2021). – 2021. – **230**. – Article number: 01018. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202123001018>
8. *Tribocorrosion of steel in chloride-acetate environment at the different concentrations of hydrogen sulfide and carbon dioxide* / M. Khoma, V. Vynar, M. Chuchman, C. Vasylyv, and N. Ratska // *J. Bio- and Tribo-Corrosion*. – 2023. – **9**. – Article number: 58. <https://doi.org/10.1007/s40735-023-00781-6>
9. *Corrosion-mechanical properties and susceptibility to hydrogenation of pipe steel in the presence of carbon dioxide gas and hydrogen sulphide in environment* / M. S. Khoma, V. I. Pokhmurskii, M. R. Chuchman, Kh. B. Vasylyv, V. R. Ivashkiv, and N. B. Ratska // *Materials Science*. – 2024. – **59**, № 2. – Р. 205–212. <https://doi.org/10.1007/s11003-024-00764-z>

Одержано 23.03.2024