

Виробничий досвід

УДК 622.244.4.06

ЗМАЩУВАЛЬНІ ДОБАВКИ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ БУРОВИХ РІДИН

¹Є.М. Бакулін, ²О.Т. Драганчук, ²В.Т. Процишин

¹ НАК «Нафтогаз України», 01001, м. Київ, вул. Б. Хмельницького, 6,
тел.: (44) 5863537, факс: (44) 5863310; e-mail: ngu@naftogaz.com

² Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості "МАСМА",
03680, МСП, м. Київ, пр. Палладіна 46, тел.: (44) 4242413, тел./факс (44) 4240264; 4227259,
e-mail: info@masma.ua

Наведена коротка характеристика різного виду змащувальних добавок до бурових рідин, описано їх властивості, вплив на фізико-хімічні та функціональні властивості бурових рідин, шляхи їх розвитку та області використання. Проаналізовано склад і властивості сирової нафти і нафтопродуктів як змащувальних додатків, а також наведені порівняльні характеристики різних агентів та компонентів на мастильні властивості промивальних рідин. Вказано переваги застосування добавок рослинного і тваринного походження.

Ключові слова: мастильні добавки, бурові рідини, мастильні властивості

Приведено краткое описание различных видов смазочных добавок к буровым жидкостям, описаны их свойства, влияние на физико-химические и функциональные свойства буровых растворов, пути их развития и области использования. Анализируются состав и свойства нефти и нефтепродуктов в качестве смазочных добавок, а также приведены сравнительные характеристики различных агентов и компонентов на смазочные свойства буровых растворов. Указаны преимущества применения добавок растительного и животного происхождения.

Ключевые слова: смазочные добавки, буровые жидкости, смазочные свойства

A brief description of different types of lubricant additives to drilling fluids, their properties, effects on the physical and chemical and functional properties of drilling fluids, their development and use are provided. The composition and properties of oil and petroleum products, as lubricant applications are analyzed, and comparative characteristics of various agents and lubricating properties of drilling fluids are presented. The advantages of application of plant and animal origin are shown.

Keywords: lubricant applications, drilling fluids, lubricating properties.

Упродовж багатьох років у несприятливих умовах буріння перевагу надавали буровим розчинам на вуглеводневій основі. Їх властивості, реологія і фільтраційна здатність є сталими навіть за підвищених температур, тобто застосовуючи ці розчини неважко підтримувати задані характеристики буріння. Стійкість стовбура свердловини підвищується за використання бурового розчину на вуглеводневій основі, особливо якщо активність водної фази може бути відрегульована відповідно до активності зв'язаної води в розбурюваних гірських породах.

Порівняно з водними буровими розчинами системи на вуглеводневій основі характеризу-

ються вищою змащувальною здатністю, за рахунок чого сповільнюється зношування долота, що обертається, зменшується момент і опір подовжньому переміщенню труб. У схильних до набрякання глинистих сланцях швидкість проходження зазвичай підвищується за використання бурових розчинів на вуглеводневій основі, що пояснюється суттєво недостатньою взаємодією долота, глинистих сланців і бурового розчину, причому, останній діє як мастило. За використання бурових розчинів на вуглеводневій основі або інвертноемультійних систем відбувається гідрофобізація поверхні долота, шламу і порід. Нафтова плівка перешкоджає

утворенню зв'язків між долотом, глинами а, отже, налипанню глин на долото, що призводить до підвищення швидкості буріння.

Глини прилипають до долота і обважнених бурильних труб, якщо між ними встановиться тісний контакт під дією ваги бурильної колони. Механізм прилипання в цьому випадку обумовлений утворенням водневих зв'язків між двома наявними дифузійними шарами води: на поверхні глин, та адсорбційного на поверхні долота.

В якості змащувальних добавок до бурових рідин часто застосовують нафту, дизельне паливо або композиції на їх основі.

До складу сирої нафти входять неполярні та малополярні вуглеводні: рідкі, тверді або газоподібні алканові (метан та його похідні), нафтеніві, ароматичні тощо. Окрім цих вуглеводнів, у більшості нафт у тій чи іншій кількості містяться полярні компоненти, які, в основному, і визначають їх поверхнево-активні та емульгуючі властивості. До них належать кисневмісні (жирні та нафтеніві і кислоти), сірковмісні (тіоалкани, тіофани тощо), азотисті сполуки, а також високомолекулярні асфальтосмолисті речовини. До високомолекулярних речовин нафти відносять ту її частину, для якої характерна молекулярна маса понад 400 і яка містить залишки після відгонки фракцій до 350-400 оС. У легких нафтах ця частина становить 30-35 %, у важких високосмолистих нафтах – 60 % і більше.

В нафтах різних родовищ масовий вміст сірки складає 0,1 – 5 %, азоту - 0,33-0,55 %, кисню - 0,1-8 %, асфальтосмолистих речовин - до 20 % і більше. Сумарний вміст полярних компонентів коливається від слідів до 40 % і вище.

Вуглеводневі компоненти - це найбільш легка частина нафти з молекулярною масою переважно в межах 400- 800.

До неуглеводневих компонентів нафти належать смоли і асфальтени. Вміст смолистоасфальтенових речовин у нафтах коливається від 2-5 до 20 % і вище. Смоли і асфальтени характеризуються складністю структури, низькою стабільністю, високою реакційною здатністю, полярністю та поверхневою активністю, загалом є характерним для гетероциклічних сполук.

Нафтеніві кислоти належать до природних поверхнево-активних речовин (ПАР) нафти. Їх вміст у нафтах коливається від 0,1 до 2 % і більше. Нафтеніві кислоти концентруються в легких і середніх оливних фракціях. Хімічний склад нафтенівих кислот є різноманітним. У легких фракціях містяться нафтеніві кислоти з числом вуглеводневих атомів 6-12. Серед кислот, виділених з газової фракції, наявні сполуки з конденсованими нафтенівими кільцями. Нафтові кислоти оливних фракцій містять 13-15 і більше атомів вуглецю. В основному, нафтеніві кислоти є гомологами циклопентану. Зі збільшенням молекулярної маси нафтенівих кислот зменшується їх розчинність у воді, натомість збільшується їх розчинність у нафтопродуктах і поверхнева активність.

У лужному середовищі вищі жирні та нафтеніві кислоти, які містяться в нафті, омиляються, утворюючи солі (мила), які добре розчиняються у воді.

Природні поверхнево-активні речовини (ПАР) та емульгатори нафти відіграють важливу роль в усіх технологічних процесах видобутку, транспортування та переробки нафти. Завдяки наявності у своєму складі природних ПАР, сира нафта може використовуватись як змащувальна добавка до бурових рідин.

На сьогодні сира нафта піддається модифікуванню для усунення ароматичних компонентів, що робить її більш безпечною для застосування в бурових розчинах.

Дизельне паливо певний час було також поширеною змащувальною добавкою до бурових рідин, однак через високі екологічні вимоги на сьогодні його використання з цією метою є обмеженим.

Як бачимо, за своїм призначенням сира нафта та дизельне паливо є близькими, однак нафта є більш ефективною. Дизельне паливо та сира нафта забезпечують приблизно однакове покращення змащувальних властивостей бурових розчинів, але лише в випадку, коли вони вводяться постійно, тобто у міру проходження на глибину.

У таблиці 1 наведено дані щодо впливу деяких нафтопродуктів концентрацією 0,3 г/л на коефіцієнт тертя бурового розчину.

Таблиця 1 – Коефіцієнт тертя в бурових розчинах з додаванням і без додавання нафтопродуктів

Нафтопродукт	Коефіцієнт тертя, визначений за методом Тімкена в середовищі:	
	буровий розчин без додавання нафтопродукту	буровий розчин з додаванням нафтопродукту
Нафта	0,25	0,08
Гас	0,25	0,08
Сира нафта	0,25	0,11
Дизельне паливо	0,25	0,08

Впродовж останніх років використання бурових розчинів на вуглеводневій основі скорочувалося у зв'язку з екологічними обмеженнями. Ця тенденція торкнулася навіть бурових розчинів з низьким вмістом ароматичних вуглеводнів. У США бурові розчини на вуглеводневій основі можуть використовуватись, але без скидання спрацьованих розчинів у море або води внутрішніх водойм. На суші необхідність очищення спрацьованих бурових розчинів на вуглеводневій основі може призвести до збільшення витрат і стати причиною відповідальності за екологічний збиток. Висока вартість і негативне відношення громадськості до роз-

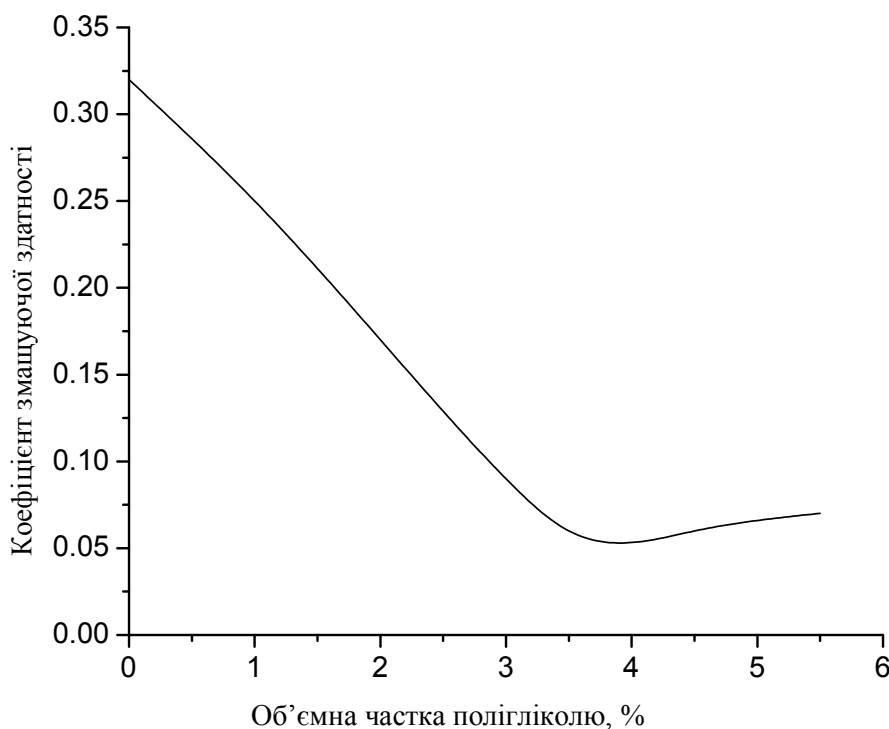


Рисунок 1 – Вплив добавки полігліколю (в % об.) на змащувальну здатність (коефіцієнт змащувальної здатності) бурового розчину на основі вініл-сульфатного кополімера

ливань бурових розчинів на вуглеводневій основі на суші і у прибережних водах є важливими факторами під час вибору промивальної рідини. Екологічні проблеми, пов'язані з використанням таких бурових розчинів, отримали загальне визнання. Тому перед промисловістю виникло завдання розроблення альтернативи буровим розчинами на вуглеводневій основі.

Компанією Milpark Drilling Fluids розроблені промивальні системи MDF – 1402 System на водній основі, які забезпечують покриття долота і бурильної колони «не вуглеводневою» гідрофобною плівкою. В результаті виникає можливість запобігти розвитку міцних зв'язків гідрофільних глин із змочуваною водою поверхнею долота, що є необхідною умовою для утворення на долоті сальників. За рахунок недопущення утворення сальників на долоті підвищується швидкість проходження, і, водночас гідрофобізувальне покриття діє як мастильний матеріал. До складу цієї системи входять кополімер вінілу і сульфонату (AMPS-AM), вуглеводи целюлози і бентоніт; від 1% до 5% об'єму водонерозчинного полігліколевого компоненту, який емульгується у цій системі. На рисунку 1 зображено залежність змащувальної здатності бурового розчину на основі вініл-сульфатного кополімера від добавки полігліколю.

Дані, наведені на рис. 1, свідчать про те, що вініл-сульфатна кополімерна промивальна система, де як емульгатор застосовується полігліколь високої молекулярної маси за його об'ємної частки 1–3,5%, має високі змащувальні властивості.

Окрім того, промислові дослідження засвідчили, що промивальна система на основі ко-

полімера (AMPS-AM) з добавкою полігліколю (об'ємна частка 1–3,5%) є ефективною для запобігання утворенню сальників на породоруйнівному інструменті і збільшення швидкості проходження під час використанні доліт з полікристалічними алмазними вставками. Значення швидкості проходження і ступінь зношування доліт під час використання цієї системи є такими ж, як під час буріння з використанням бурового розчину на вуглеводневій основі. Однак, у порівнянні з вуглеводневими буровими розчинами, ця полігліколева емульсія є екологічно безпечною системою.

Для заміни дизпалива використовувались різні добавки, зокрема такі, як мила, жирні кислоти, спирти, асфальтени, графіт та ін.

У таблиці 2 наведено результати вимірювання коефіцієнта тертя різних бурових розчинів з добавкою нафтопродуктів та деяких більш екологічно чистих продуктів.

Дані табл. 2 свідчать, що деякі із досліджуваних змащувальних реагентів за своєю змащувальною дією перевищують дію нафтопродуктів. Ефективність дії цих змащувальних добавок залежить від складу самих бурових розчинів.

Низку досліджень присвячено вивченню впливу різних компонентів на змащувальні властивості промивальних рідин, що здебільшого впливають на зношування породоруйнівного інструменту. Так, вказано, що високі змащувальні властивості мають високомолекулярні карбонові кислоти, поліоксикислоти і їх естери та суміші цих речовин. Особливістю цих продуктів, на відміну від інших ПАВ, є обмежена розчинність у воді в поєднанні з високими

Таблиця 2 – Коефіцієнт тертя бурових розчинів з додаванням змащувальних добавок

Змащувальна добавка	Концентрація, мг/л	Коефіцієнт тертя, визначений за методом Тімкена			
		вода	буровий розчин А	буровий розчин В	буровий розчин С
Без добавки	-	0,36	0,44	0,23	0,26
Дизпаливо	100	0,23	0,38	0,23	0,26
Нафта	100	0,24	0,29	0,23	0,19
Високомолекулярні спирти	57	0,16	0,40	0,23	0,26
Жирні кислоти	114	0,07	0,14	0,17	0,23
Сульфовані жирні кислоти	114	0,17	0,12	0,17	0,23
Нафтовий сульфонал	114	0,17	0,32	0,23	0,25
Силікати	114	0,23	0,30	0,26	0,26
Сульфовані асфальтени	228	0,25	0,30	0,25	0,25
Графіт	228	0,36	0,40	0,23	0,26

Примітка: Склад бурових розчинів: А – 159 л води і 6,8 кг бентоніту; В – 159 л води, 6,8 кг бентоніту, 27,2 кг глинистого сланцю, 1,36 кг ферохромлігносульфонату; С – 119 л морської води і 40л суміші за рецептурою: 159 л води, 14,5 бентоніту, 1,8 кг ферохромлігносульфонату, 0,18 каустичної соди

значеннями фізичної і хімічної активності по відношенню до поверхонь тертя. Так, насичені синтетичні жирні кислоти (СЖК), які містять вісім і більше атомів вуглецю в молекулі, в воді практично не розчинні, навіть за відносно високої температури. Аналогічні показники розчинності у воді притаманні також високомолекулярним ненасиченим кислотам.

За літературними даними найбільш ефективними добавками до водних промивальних рідин є СЖК з числом атомів вуглецю не менше 8. На жаль, синтетичні жирні кислоти в Україні не випускаються. Широкого застосування знайшли побічні продукти виробництва олій, основою яких є карбонові кислоти. Це, в першу чергу, неочищені жирні кислоти як відходи гліцеринового виробництва.

Рослинні і тваринні продукти, на відміну від нафтових, характеризуються наявністю ненасичених карбонових сполук хімічно більш активних. Їх високі змащувальні властивості пов'язані з підвищеною швидкістю утворення мил в зоні тертя.

Найбільш перспективним у плані широкого застосування в техніці є ріпакова та соняшникова олії, оскільки ці рослини успішно культивуються майже в усіх областях України. Основною перевагою рослинних олій є їх екологічна чистота: після потрапляння до оточуючого середовища вони піддаються порівняно швидкому природному розкладу (протягом 5 діб). Саме тому ведуться інтенсивні дослідження щодо застосування рослинних олій в якості робочих рідин. Дослідженнями встановлені достатньо високі трибологічні властивості рослинних олій – швидка взаємодія з металами, висока змащувальна здатність, корозійний захист, нейтральне відношення до ущільнень. До основних недоліків олій належать інтенсивне

загущування за зниження температури нижче мінус 15°C (повна кристалізація – за мінус 280°C), відносно швидке старіння під час експлуатації, що виявляється в незворотному підвищенні в'язкості, а також схильність до гідролізу під впливом води. Для боротьби із зазначеними недоліками формулюється задача створення добавок з відповідними властивостями до ріпакової олії з врахуванням вимог екологічної безпеки. Широко застосовуються кубові залишки (гудрони) олійно-жирових підприємств, які утворюються в результаті дистиляції жирних кислот із коапстоків олій (соняшникової, соєвої, лляної, ріпакової, бавовняної) або тваринних жирів та їх сумішей. В основному гудрони складаються із високомолекулярних ненасичених і насичених жирових сполук. Окрім того, в їх складі наявні стерини і їх естери, деякі вітаміни, госсипол (пігмент) та інші високомолекулярні сполуки.

Відходом виробництва рослинних олій є також фузи. Фузи містять у своєму складі високомолекулярні насичені і ненасичені жирні кислоти, гліцериди, а також фосфатиди, білки, лактони та деякі інші речовини. Кислотне число фузів – в межах 58-84 мг КОН/г, число омилення – 169-195 мг КОН/г.

Як сировину для одержання змащувальних добавок використовують каніфоль і талову оливу, які одержують із смоли і продуктів перероблення деревини (переважно хвойних порід).

Як змащувальні добавки досліджувались відходи виробництва рибного жиру – жиропенемаси і було встановлено, що ці відходи можуть бути основою для виробництва екологічно чистих змащувальних добавок до бурових розчинів.

Таблиця 3 – Зовнішній вигляд та компонентний склад змащувальних добавок

Країна походження	Змащувальна добавка	Зовнішній вигляд	Компонентний склад
СНД (Росія, Республіка Білорусь)	СПРИНТ 33	Порошкоподібна сипуча речовина світло-сірого кольору	Тваринні жири, аніоноактивні та неіоногенні ПАВ, присадки
	ЭКОС-Б-ЗПТ	Рідина без запаху, світло-коричневого кольору	Продукт етерифікації талової оливи (пеку) з гліколем, неіоногенні ПАР
	ТРИБОС	Рідина або паста, світло-коричневого кольору з запахом рибячого жиру	Продукт на основі сульфованого рибячого жиру, присадки
	ФК-1 (ФК-2)	В'язка рідина від світло-коричневого до темно-коричневого кольору	Фосфатидний концентрат з вмістом насичених тригліцеридів не більше 20%
	ФК-2000	Рідина від світло-коричневого до темно-коричневого кольору	ПАР на основі кислот рослинних олій (соняшникової, кукурудзяної та ін.), лужний агент та присадки
	ЗГВ	Непрозора оливна рідина темно-коричневого кольору	Олива нафтова, віск гірський, олива талова
Польща	SUPERLUB	Прозора рідина жовтого кольору	Суміш оксидетильованих гліцеридів та естерів жирних кислот

Так, відома мастильна добавка до бурових розчинів, що містить фосфатидний концентрат олії, аміак у водному розчині і карбамід.

Зарубіжними фірмами пропонується низка змащувальних добавок до бурових розчинів на основі натуральної сировини. Так фірмою Phillips Petroleum Co. (США) розроблено змащувальну добавку на основі солі сульфованої смоли талової оливи. Її додавання у кількості 3-57 кг/м³ до бурового розчину значно підвищує змащувальні властивості розчину і зменшує фільтрацію.

Фірма Хенкель (ФРН) розробила низку перспективних естерних олив до бурових розчинів. Їх основою є естери одноатомних спиртів з атомами вуглецю від 2 до 12 та ненасичених монокарбонових кислот з атомами вуглецю від 16 до 24.

Одним із сучасних напрямків вдосконалення змащувальних добавок для буріння є розроблення універсальних, багатофункційних змащувальних матеріалів, які одночасно поліпшують технологічні властивості промивальних рідин, їх фільтраційні та структурно-реологічні властивості, а у деяких випадках – колекторські властивості нафтових покладів, що розробляються. За кордоном відомі хімічні реагенти такого типу – лубриканти, наприклад, змащувальні добавки СПРИНТ 33, ФК-2000, що розроблені в ОАО НПО “Бурение” (Росія), добавка ЗГВ виробництва АОА „Завод горного воска” (Республіка Білорусь), продукт BIO-DRILL фірми MILPARK (США), змащувальна добавка SUPERLUB фірми PSPW Sp. z.o.o. (Польща), змащувальні добавки серій GLO EP фірми Global Drilling Fluids & Chemicals (Індія) (табл. 3).

Ефективність показників закордонних змащувальних добавок прийнято оцінювати за стандартом Американського нафтового інсти-

туту (API) на машині тертя фірми Baroid Mud і Lubricity Tester (США) шляхом визначення коефіцієнта тертя Ктр пари метал-метал у середовищі водного і бурового розчинів за різних навантажень на металеву призму, що контактує з крутним валом, у тому числі і за стандартного навантаження, дорівнює 1,02 МПа, та частотою обертання вала 60 хв⁻¹.

Характеристики промислових змащувальних добавок, що застосовуються у нафтовій та газовій промисловості зведені у табл. 3, 4.

Аналіз науково-технічної та патентної літератури дає підстави для висновків щодо сучасного рівня вимог до змащувальних добавок до бурових рідин для буріння нафтогазових свердловин. Змащувальні добавки мають бути реагентами комплексної дії і відповідати таким вимогам:

- мати високі змащувальні та протиприхлювальні властивості;

- добре суміщатися зі всіма реагентами, які застосовуються під час оброблення бурових розчинів;

- сприяти зниженню показника фільтрації бурових розчинів і підвищенню їх питомого електричного опору;

- ефективно функціонувати у складних геологічних умовах, які характеризуються високими температурами та тиском, полімінеральною та сірководневою агресією тощо;

- надавати буровим розчинам антикорозійний властивостей і здатності гідрофобізувати пористе середовище колектора, що, в свою чергу, має сприяти підвищенню проникнення для нафти;

- бути стійкими до дії мікроорганізмів;

- не містити шкідливих, токсичних речовин, легко піддаватися біологічному розщеплюванню, тобто бути екологічно чистими.

Таблиця 4 – Фізико-хімічні та трибологічні характеристики змащувальних добавок

Показники	Змащувальні добавки до бурових розчинів							
	Росія					США		
	СПРИНТ 33	ФК- 2000	ФК-1	ТРИБОС	ЭКОС- БЗПТ	TOR Kease	LUB- E 167	BIO- DRILL
Водневий показник 1%-ного водного розчину	8,5-9,5	8,5-9,5	6,5-7,5	8,0-9,5	7,5-8,5	7,0-9,0	9,5-10,0	6,8-7,5
Коефіцієнт тертя 1%-ного розчину змащувальної добавки за API	0,06-0,08	0,02-0,05	0,04-0,06	0,04-0,06	0,07-0,09	0,15-0,18	0,05-0,08	0,06-0,08
Піноутворення, %	< 600	< 40	< 20	< 60	< 20	< 800	< 60	< 30

Література

1 Гавриленко Н.М. Поверхностно-активные антифрикционные добавки при бурении скважин / Н.М. Гавриленко, А.Н.Давиденко, Н.А.Дудля. – Киев: Наукова думка, 1990. – 103 с.

2 Ятров А.Н. Буровые растворы с улучшенными смазочными свойствами / А.Н.Ятров, Н.А.Жидовцев, К.М.Гильман и др. – М.: Недра, 1975. – 142 с.

3 Шерстнев Н.М. Применение композиций ПАВ при эксплуатации скважин / Н.М. Шерстнев, Л.М. Гурвич, И.Г. Булина и др. – М: Недра, 1988. – 184 с.

4 Пенькова А.Н. Повышение эффективности действия смазочных добавок для буровых растворов / А.Н.Пеньков, Л.П.Вахрущев, В.Н.Кошелев и др. // Нефтяное хозяйство. – 2000. – № 5. – С. 33-35.

5 Четвертнева И.А. Влияние компонентного состава на свойства смазочной добавки для бурения растворов / И.А. Четвертнева // Сб. научн. трудов. Башнипинефть. – 2003. – № 111. – С. 185-194.

6 Лукманов Р.Р. Эффективность смазочных добавок в растворах различного типа / Р.Р. Лукманов, Э.В. Бабушкин, Р.З. Лукманова // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2005. – № 9. – С. 54-58.

Стаття надійшла до редакційної колегії

21.11.11

Рекомендована до друку професором
Мойсишиним В.М.