

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

**РАХМАТУЛЛИНА ГУЗЕЛЬ ВАЛЕРЬЕВНА**

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СРЕДСТВ УЛУЧШЕНИЯ  
АНТИКОРРОЗИОННЫХ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
БУРОВЫХ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

Специальность 25.00.15– Технология бурения и освоения скважин

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н., профессор Исмаков Р. А.

Уфа-2014

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. Обзор исследований в области совершенствования триботехнических и антикоррозионных свойств буровых промывочных жидкостей .....	12
1.1 Триботехнические свойства промывочных жидкостей, методы и средства их улучшения.....	12
1.2 Антикоррозионные свойства промывочных жидкостей, методы и средства их улучшения.....	24
1.3 Взаимосвязь триботехнических и антикоррозионных свойств промывочных жидкостей .....	30
1.4 Анализ строения и свойств защитных граничных слоев на рабочих поверхностях бурильного и породоразрушающих инструментов.....	41
1.5 Особенности методологии изучения триботехнических и антикоррозионных свойств промывочных жидкостей .....	56
1.6 Выводы по главе 1 .....	61
Глава 2 Обоснование выбора методов изучения триботехнических и антикоррозионных свойств промывочных жидкостей.....	63
2.1 Постановка задачи .....	63
2.2 Методика изучения противоизносных свойств промывочных жидкостей	65
2.3 Методика изучения антифрикционных свойств промывочных жидкостей	71
2.4 Методика изучения антикоррозионных свойств промывочных жидкостей.....	73
2.4.1 Определение антикоррозионных свойств методом вольтамперометрии .....	73
2.4.2 Лабораторный рН–метр–милливольтметр типа «рН–637.М» .....	76

2.4.3	Определение скорости коррозии методом линейного поляризационного сопротивления .....	78
2.5	Методы изучения защитных граничных смазочных слоев.....	79
2.6	Выводы к главе 2 .....	85
Глава 3. Исследование антикоррозионных и триботехнических свойств промывочных жидкостей на водной основе и разработка средств их улучшения		86
3.1	Постановка задачи .....	86
3.2	Теоретические предпосылки создания средств комплексного улучшения антикоррозионных и триботехнических свойств промывочных жидкостей.....	87
3.3	Исследование коррозионной активности водных растворов минеральных солей .....	92
3.4	Исследование влияния различных кислородсодержащих соединений на технологические свойства промывочных жидкостей .....	95
3.5	Исследование влияния реагента САБ–3 на технологические свойства буровых промывочных жидкостей.....	102
3.6	Исследование влияния композиции формиата натрия и САБ–3 на технологические свойства буровых промывочных жидкостей.....	113
3.7	Корреляционные взаимосвязи между антикоррозионными и триботехническими свойствами промывочных жидкостей.....	128
3.8	Исследование механизма защитного действия различных реагентов.....	136
3.9	Выводы к главе 3.....	143
Глава 4. Промысловые испытания и оценка эффективности нового реагента....		144
4.1	Промысловые испытания реагента САБ-3 .....	144
4.2	Разработка ресурсного метода оценки сметной стоимости скважин.....	153
4.3	Оценка эффективности применения САБ-3.....	156

4.4 Выводы к главе 4.....	159
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ.....	160
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	161
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Акт о проведении опытно-промысловых испытаний смазочной добавки САБ-3 производства НИПИнефтегаз при бурении скважин №2006 Трошкинского месторождения .....	183
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Акт о проведении опытно-промысловых испытаний смазочной добавки САБ-3 при бурении скважин №1683,1684,1686, 1688, 1690 Волковского месторождения .....	185
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Акт о проведении опытно-промысловых испытаний смазочной добавки САБ-3 при бурении скважины №1683 Волковского месторождения....	190
ПРИЛОЖЕНИЕ 4 Расчет фактического экономического эффекта при применении смазочной и антикоррозионной добавки САБ-3.....	196
ПРИЛОЖЕНИЕ 5. ТУ 2415-014-00151816-2-2010 - Смазочная и по применению смазочной антикоррозионная добавка САБ-3 для буровых промывочных жидкостей.....	200
ПРИЛОЖЕНИЕ 6. Инструкция по применению смазочной антикоррозионной добавки САБ-3 для буровых промывочных жидкостей.....	205
ПРИЛОЖЕНИЕ 7. Справка непосредственном участии в проведении испытаний. ....	211



**ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ**

БР	-	базовый раствор
ИР	-	исходный раствор
КМЦ	-	карбоксиметилцеллюлоза
КССБ	-	конденсированная сульфит-спиртовая барда
ПАВ	-	поверхностно-активные вещества
ОВС	-	окислительно-восстановительная способность
ОВП	-	окислительно-восстановительный потенциал
ИСК	-	индикатор скорости коррозии
КТК	-	коэффициент трения корки
ПФ	-	показатель фильтрации
УВ	-	условная вязкость
ТЭП	-	техничко-экономические показатели
БПЖ	-	буровая промывочная жидкость
УВ	-	условная вязкость
ЛБТ	-	легкосплавные бурильные трубы
СБТ	-	стальные бурильные трубы
ИК	-	ингибитор коррозии
ГСС	-	граничные смазочные слои
СОП	-	самогенерирующие органические пленки
ЦВА	-	цикловольтамперограмма
ПС	-	поверхностные слои
ФА	-	физическая адсорбция
ХС	-	Хемосорбция
ПКПЗ	-	поверхностный комплекс с переносом заряда

## ВВЕДЕНИЕ

Эффективным методом увеличения коэффициента извлечения нефти (КИН) месторождений является бурение скважин с горизонтальными окончаниями, в интервалах продуктивных горизонтов. Строительство скважин со сложными профилями сопряжено с такими трудностями, как высокие энергозатраты на сопротивление движению колонны бурильных труб, высокие нагрузки на породоразрушающий и бурильный инструмент, значительное увеличение крутящего момента, некачественная очистка забоя скважины от шлама. Данные факторы непосредственно влияют на технико-экономические показатели бурения (ТЭП). Решить вышеуказанные проблемы возможно путем усовершенствования состава бурового раствора смазывающими добавками, которые созданы на основе современных достижений физикохимии дисперсных систем. Также улучшение триботехнических свойств буровых промывочных жидкостей (БПЖ) является эффективным средством повышения качества и скорости бурения скважин. Например, при использовании гидрофобно-эмульсионных растворов снижаются потери энергии на трение бурильной колонны о стенки скважин на 20 – 25% [97-99].

Применяемые сегодня промывочные растворы для бурения скважин являются, в основном, дисперсными системами на водной основе. Глинистые, полимерные растворы, содержащие различные соли, и агрессивные газы имеют высокую коррозионную активность, которая в свою очередь, в сочетании с достаточно низкими противоизносными, смазочными свойствами снижает работоспособность бурового инструмента, долот, забойных двигателей.

Процесс коррозии усиливается при высоких контактных нагрузках в 100–1000 раз [123,168,200], по сравнению со скоростью коррозии без нагружения. Поэтому изучение и улучшение антикоррозионных свойств промывочных жидкостей является одним из путей повышения долговечности бурового оборудования, и в целом повышения технико-экономических показателей бурения.

Эффективность большинства существующих противоизносных и смазочных добавок в буровые промывочные жидкости ограничена условиями бурения, а

именно попаданием в раствор солей пластовых вод, наличием высоких контактных нагрузок и температур, агрессивных сред.

Получение высокоэффективного реагента для буровых растворов, улучшающего триботехнические и антикоррозионные свойства, является крайне важной, трудной задачей и требует постановки специальных экспериментальных исследований.

**Целью работы** является повышение качества буровых промывочных жидкостей совершенствованием состава и технологии применения реагентов, улучшающих антикоррозионные и триботехнические свойства растворов.

### **Основные задачи исследований**

1. Выбор методик проведения лабораторных и промысловых исследований.
2. Исследование взаимосвязи показателей антикоррозионных и триботехнических свойств промывочных жидкостей с привлечением современных электрохимических методов, машин трения и устройств.
3. Обоснование выбора реагентов на основе производных растительного сырья и реагентов синтетической природы при бурении глубоких скважин.
4. Промысловые испытания реагента САБ-3 и разработка ресурсного метода составления сметной стоимости бурения скважин, оценка эффективности реагента.

## **Методология и методы исследования**

Методы решения поставленных задач включают теоретическое и экспериментальное изучение коррозионных, смазочных и противоизносных свойств буровых промывочных жидкостей. Также использовалась методика планирования эксперимента и статистическая обработка результатов лабораторных и промышленных испытаний с помощью программы «STATGRAPHICS».

Для изучения триботехнических свойств БПЖ использовались следующие установки: прибор КТК–2, моделирующий пару трения «металл-глинистая корка», тестер «FANNN», ЧШМ, ЧМТ-1, демонстратор износа, которые имитируют работу пары трения «металл- металл» в буровых растворах.

Оценку антикоррозионных свойств БПЖ производили по скорости коррозии, а именно по:

- а) току коррозии - чем выше ток коррозии, тем выше скорость протекания коррозионных процессов;
- б) индикатору коррозии - Монитор 2М (в мм/год);
- в) pH среды (металлы группы железа), чем ниже pH, тем выше скорость коррозии (при pH=1 наибольшая скорость коррозии, при pH=13 наименьшая);
- г) удельной электропроводности (УЭП).

Изучение адсорбционных слоев проводили с помощью:

- а) прибора «СТОПА», для оценки толщины смазочного слоя;
- б) приборов ПИ-50-1.1 и АНИОН 4100, для снятия цикловольтамперограмм (ЦВА), на основе которых определяли образование и разрушение защитного адсорбционного слоя на поверхности металла.

## **Научная новизна выполненной работы**

1. Обоснован и реализован принцип получения защитных реагентов антикоррозионно-смазочного действия для промывочных жидкостей, заключающийся в сочетании компонентов, образующих прочные межмолекулярные связи в виде

поверхностных комплексов с переносом заряда в составе многослойных пленок на границе раздела фаз.

2. Установлено, что композиция формиата натрия и смазочно-коррозионного реагента САБ-3 при объемном соотношении 4:1 в составе промывочных жидкостей обеспечивает устойчивое состояние образующихся на металлических поверхностях интермедиатов.

### **Практическая ценность и реализация результатов работы**

1. Реагенты САБ-3 и САБ-3М в составе промывочных растворов апробированы при бурении и вскрытии продуктивных пластов на 14 скважинах месторождений Башкортостана и Западной Сибири с положительным эффектом.

2. Разработана и утверждена в филиале ООО «Башнефть-Геострой «Уфимское управление буровых работ» «Инструкция по технологии применения смазочной и антикоррозионной добавки для буровых растворов САБ-3» от 25.12.2009 г.

3. Технология получения реагента САБ-3 освоена опытным производством ООО «Уфабурнефть» г. Уфа (согласно ТУ 2458-014-00151816- 2010г.).

4. Материалы диссертационной работы используются в учебном процессе в виде учебного пособия «Буровые промывочные и тампонажные растворы», при чтении лекций по дисциплинам «Буровые промывочные жидкости», «Промывочные жидкости и промывка скважин сложного профиля» и при выполнении выпускных работ студентами и магистрантами направления «Нефтегазовое дело», специальности «Бурение нефтяных и газовых скважин».

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты исследований взаимосвязи противоизносных и антикоррозионных свойств буровых промывочных жидкостей, позволяющих количественно

оценить взаимосвязь показателей интенсивностей износа и коррозии материалов бурового инструмента;

2. Обоснование состава и технологии применения новой противоизносной и антикоррозионной добавки САБ-3 на основе эфира рапсового масла;

3. Обоснование принципа улучшения антикоррозионных свойств промывочных жидкостей, образованием прочных межмолекулярных связей в виде ПКПЗ на границе раздела фаз многослойных пленок;

4. Обоснование ввода формиата натрия и смазочно-антикоррозионного реагента САБ-3 (при объемном соотношении 4:1) в состав БПЖ, подтверждает сохранение устойчивого состояния интермедиатов на металлических поверхностях;

5. Результаты промысловых испытаний реагента САБ-3 в условиях бурения в Башкирии и Западной Сибири – предприятиями ООО «Башнефть-Геострой» и ООО «Башнефть-Бурение».

#### **Степень достоверности и апробация результатов:**

Основные положения диссертационной работы представлены в материалах: Всероссийской научно-технической конференции «Инновационные решения в строительстве скважин», 2011, г. Уфа; Научно-технической конференции с международным участием «Инновационные решения для нефтегазовой отрасли (Опыт и перспективы)», 2012, г. Оренбург; II-ой Всероссийской научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии», 2012, г. Уфа; IX Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения», 2012, г.Туапсе, I-ой Международной научно-практической конференции «Проблемы и тенденции развития инновационной экономики: международный опыт и практика», 2013г, г.Уфа, XIII Международной научной конференции «Трибология и надежность», 2013г, г. Санкт-Петербург.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 211 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка литературы и 7 приложений формата PDF, включает 31 таблицу, 43 рисунка. Библиографический список включает 226 наименований, в том числе 14 иностранных работ.

# **Глава 1. Обзор исследований в области совершенствования триботехнических и антикоррозионных свойств буровых промывочных жидкостей**

## **1.1 Триботехнические свойства промывочных жидкостей, методы и средства их улучшения**

Применяемые при проводке глубоких скважин на нефть и газ, буровые промывочные жидкости (БПЖ) в основном являются жидкостями на водной основе, которые характеризуются такими показателями как: плотность, условная вязкость (УВ), показатель фильтрации (ПФ), статическое и динамическое напряжение сдвига. Важными показателями буровых промывочных жидкостей, которые оказывают большое влияние на качественную и эффективную проводку скважин являются их триботехнические и антикоррозионные свойства. Поясним, вкратце, используемые в дальнейшем термины.

Триботехника – наука о контактном взаимодействии твердых тел при их относительном движении, охватывающая весь комплекс вопросов трения, изнашивания и смазки машин. В некоторых странах, в том числе и в России, вместо термина триботехника употребляют термины трибология и трибоника [204].

Трибология – наука о трении, износе и смазке и взаимодействии контактирующих подвижных поверхностей. [204].

Название научной дисциплины трибология образовано от греческих слов «трибос» – трение и «логос» – наука. Она охватывает теоретические и экспериментальные исследования физических (механических, электрических, магнитных, тепловых), химических, биологических и других явлений, связанных с трением, изнашиванием и смазкой. Как наука, трибология имеет научно – технические разделы: трибофизику, трибохимию, триботехническое материаловедение, трибомеханику, трибоинформатику и др. Триботехнические (трибологические) свойства



промывочных жидкостей связаны со способностью их в первую очередь снижать коэффициенты трения трущихся поверхностей: «сталь - сталь», «сталь - глинистая корка», «сталь-горная порода» а также предотвращать схватывания (задиры) и изнашивание контактируемых металлических поверхностей [204].

Механическая скорость бурения – показатель, который характеризует производительность разрушения горной породы на забое скважин. Механическая скорость, соответствующая начальному периоду его работы (после приработки долота), как правило, имеет наиболее высокие значения при установившихся режимных параметрах, а затем, по мере постепенной сработки элементов опор и вооружения, монотонно снижается в процессе всего долбления.

Одним из основных путей повышения производительности шарошечных долот воздействием триботехнических свойств промывочных жидкостей и смазок опор, является увеличение износостойкости долотных материалов, долговечности их рабочих элементов. Замедление темпа роста площади контактной поверхности зубцов вооружения, уменьшение затрат энергии на трение в опорах долот при этом считается важной предпосылкой улучшения технико-экономических показателей разрушения горной породы.

На повышение буримости горных пород может оказать влияние и промывочная жидкость, если учесть хемомеханический эффект, сущность которого заключается в пластифицировании кристаллов горных пород снижением поверхностного потенциального барьера и облегчением скольжения за счет энергии поверхностной химической реакции между активными компонентами раствора и горной породы [4, 190].

Улучшение антифрикционных свойств промывочных жидкостей может также способствовать повышению производительности работы долот за счет увеличения механической скорости. За счет этого уменьшается зависание бурильной колонны и, как следствие, растет фактическая нагрузка на долото, а также облегчается внедрение зубцов вооружения долота в горную породу и удаление продуктов разрушения с забоя.

Следует иметь в виду, что промывочная жидкость с высокими антифрикционными свойствами, способная создавать на поверхности забоя прочные защитные адсорбционные слои, оказывает одновременно положительное и отрицательное влияние на эффективность разрушения горных пород. Это обуславливается дополнительными затратами энергии на удаление адсорбционного слоя и, что особенно может быть существенным, уменьшением мощности, реализуемой в контакте зубцов долота с породой. Подобные эффекты могут привести к снижению механической скорости бурения (например, при использовании для промывки растворов на углеводородной основе). Для того чтобы сохранить на том же уровне или повысить механическую скорость бурения в подобных ситуациях, надо существенно увеличить осевую нагрузку на долото, что не всегда возможно из-за недостаточной несущей способности граничных слоев смазки опор долот и снижения долговечности опор.

Применение смазочных добавок к промывочным жидкостям улучшает технологию промывки скважин, способствует сокращению расхода химических реагентов [105, 171, 172]. Для бурения особенно ценными считаются смазочные добавки многоцелевого действия: антикоррозионные, пеногасящие, подавляющие сероводород, избирательно флокулирующие или стабилизирующие частицы твердой фазы и при этом на высоком уровне выполняющие свое основное целевое назначение.

Одно из основных направлений совершенствования технологии бурения связано с повышением надежности и долговечности породоразрушающего инструмента, гидравлических забойных двигателей и бурильной колонны в целом. Долговечность элементов и узлов различных систем трения зависит от многих факторов конструкторского, технологического и эксплуатационного характера. При этом определяющими эксплуатационными факторами считаются режим работы, смазка и охлаждение узлов трения. Специфической особенностью буровой технологии в процессе проводки скважин является осуществление охлаждения и смазки, различных по своему существу систем трения одной и той же промывочной жидкостью. Буровой раствор выполняет функции смазочно-охлаждающей

жидкости и в негерметизированных опорах шарошечных долот по мере удаления из них специальной смазки.

В технической литературе имеется много публикаций, показывающих эффективность применения буровых промывочных жидкостей и смазок для опор долот с улучшенными триботехническими свойствами для повышения долговечности бурового оборудования и инструмента. Многочисленными экспериментальными исследованиями подтверждается, что обработка промывочных жидкостей смазочными добавками повышает долговечность буровых насосов, гидравлических забойных двигателей, бурильных и обсадных труб, породоразрушающих инструментов.

Применение смазочных добавок к промывочным жидкостям улучшает технологию промывки скважин, способствует сокращению расхода химических реагентов. В настоящее время имеется свыше 100 видов материалов для улучшения смазочных и противоизносных свойств буровых промывочных жидкостей, в основном это реагенты минерального происхождения, токсичные, экологически «проблемные» и не полностью учитывающие условия применения, такие как высокие энергетические загрузки пар трения, солевая и газовая агрессия, высокая коррозионная активность БПЖ.

Силы сопротивления движению инструмента в скважинах во многом зависят от качества промывочной жидкости и, прежде всего, от уровня ее антифрикционных и адгезионных свойств. При разработке средств улучшения триботехнических свойств промывочных жидкостей важно учитывать влияние их на прихватоопасность, на затраты энергии при СПО в бурящихся скважинах.

Существуют разные взгляды на природу возникновения сил сопротивления движению колонн в скважинах, обусловленных качеством бурового раствора. Это: низкие антифрикционные, высокие адгезионные и структурно-механические свойства фильтрационных корок, неоправданно высокие гидростатические давления в стволе скважин, водогазонефтепроявления, желобообразование и неустойчивость стенок, насыщение раствора шламом, сальникообразование и др. Очевидно, не все из перечисленных факторов проявляются одновременно и в равной сте-

пени, однако силы трения и адгезии действуют при этом почти всегда. В большинстве случаев силы адгезионного взаимодействия при прихватах колонн составляют 30–60% от механических сил сопротивления [59, 185], вызванных объемным деформированием материалов при трении, и, следовательно, пренебрегать ими нельзя. Невольно напрашивается вывод что, существенно улучшив триботехнические свойства растворов возможно на порядок снизить вероятность прихватов, которые в свою очередь являются очень серьезной и часто встречающейся проблемой в бурении.

Одними из первых смазочных добавок в буровые промывочные жидкости была нефть и нефтепродукты. Нефть, содержащаяся в эмульсии, гидрофобизирует поверхности трения и снижает вероятность сальникообразования на долоте и трубах. Она уменьшает вероятность прихвата бурильного инструмента. Смазочная добавка способствует повышению гидравлической мощности, подводимой к забою. Добавка в БПЖ смазки уменьшает силы трения между металлической поверхностью и глинистой коркой [7, 8, 98]. Однако, добавка к глинистому раствору нефти даже в количестве 10% недостаточно эффективна, так как в условиях высоких контактных нагрузок, нефть не создает на стальных поверхностях достаточно прочной пленки [23, 25]. Нефтепродукты также использовались в качестве смазочных добавок, это такие реагенты, как пиролизная и полиалкилбензольная смолы, а также дизельное топливо. Широкое применение в 70-80 г.г. прошлого столетия в качестве смазочных добавок нашли СМАД-1 (окисленный петролатум в смеси с дизельным топливом), разработанный во ВНИИБТ. По смазочному действию добавка в буровой раствор 2-3% СМАД-1 эквивалентна добавке 10-15% нефти. Также в качестве смазочных добавок в БПЖ применялись и отходы нефтеперерабатывающих заводов в виде нефтяных шламов, отходы контактной очистки масел [22-25, 31-33, 36]. Гудрон соапстока (СГ), является побочным продуктом (отходом) масложирового производства предложенный УкрНИИПНД. В СГ активным смазочным веществом являются жирные кислоты и их сложные эфиры. Эффективность смазочной добавки СГ зависит от pH среды и наличия в ней катио-

нов кальция и магния. В результате взаимодействия СГ с этими катионами, а также при  $\text{pH} > 10,5$  эффективность её падает.

Имеется опыт использования для улучшения смазочных свойств бурового раствора и снижения прихватоопасности в процессе бурения скважин поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1]. Согласно исследованиям Ребиндера П.А. [165] ПАВ, адсорбируясь на твердых поверхностях, создают ориентированные молекулярные слои. Они обладают определенной механической прочностью и изменяют энергетические характеристики этих поверхностей [178]. В качестве смазочных добавок используют главным образом ПАВ анионактивные – различные алкиларилсульфонаты (сульфонол, сульфо-натриевая соль - СНС, КЧНР и др.), неионогенные – полиоксиэтилированные алкилфенолы (ОП-10, шкопау, превоцел и др.) [99, 104, 105, 162, 182, 212]. Из числа алкиларилсульфонатов наиболее распространены сульфонолы разных видов – их применяли в Туркмении, Азербайджане, Башкирии. Их применяли как смазочные добавки, и как реагент, способствующий сохранению проницаемости пласта [44]. Вместе с тем, исследования Конесева Г.В. показали, что в области высокой напряженности сульфонол способствует повышению скорости изнашивания стали, а применение сульфонола в минерализованных водах дает хлопьевидные осадки [44, 58, 104]. Контакт черный нейтрализованный рафинированный (КЧНР) [104] обладает высокими триботехническими свойствами благодаря развитой способности к электронно-донорно-акцепторному взаимодействию. КЧНР снижает коэффициент трения между металлом и фильтрационной коркой на 15%. Дихтярь Т.Д. и Конесевым Г.В. и были разработаны составы смазочных добавок на его основе [69].

По результатам исследований Копылова В.Е и Чистякова Ю.А. применение СМАД-1 в буровом растворе позволяет увеличить проходку на долото на 25...40%, повысить механическую скорость бурения на 20...25%, сократить количество прихватов и затраты времени на их ликвидацию. При введении смазочной добавки СПРИНТ, разработанной во ВНИИКРнефть, в буровой раствор в количестве 0,3...0,5% достигается снижение коэффициента трения на 50...60%.

В исследованиях, выполненных Ангелопуло О.К., Андерсоном Б.А., Булатовым А.И, Бастриковым С.Н., Вахрушевым Л.П., Конесевым Г.В., Кошелевым А.Т., Лушпеевой О.А., Мавлютовым М.Р., Спиваком А.И., Шариповым А.У., Шахмаевым З.М. [8, 21, 23, 32, 33, 43, 69, 104, 105, 132, 163] показаны ряд разработанных ими эффективных смазочных добавок и технологических разработок, применение, которых существенно повысило эффективность бурения скважин.

Установлено, что карбоновые кислоты, спирты и их производные обладают хорошими смазочными и противоизносными свойствами при высокой энергетической нагрузке пар трения. Активность этих реагентов возрастает с ростом длины цепи радикалов (Кистер Э.Г., Rosenberg M., Tailler R. и др.) [98, 99, 214, 217]. В исследованиях Гильмана К.М, Конесева Г.В., Лушпеевой О.А., Жидовцева Н.А., Ярова А.Н. и др. [104,105,132,135,136,212] показано, что противоизносные и смазочные реагенты на основе растительного и животного сырья более эффективны, чем смазки из углеводов. Введение в БПЖ жирных кислот таллового, касторового масел придает растворам высокие триботехнические свойства. Также широкое применение нашли кубовые остатки, содержащие продукты перегонки жирных кислот. Верховской Н.Н., Любимовым В.С., Мотылёвой Т.А. и др. [141], предложены смазочные добавки на жировой основе, которые состоят из легкого таллового масла и гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ-10, ГКЖ-11). Для условий солевой агрессии (что, конечно вызывает наибольший интерес в связи с освоением морских месторождений) разработана смазочная добавка, содержащая отход производства адипиновой кислоты – смесь дикарбоновых кислот при соотношении 12,5%- ДКК, 37,5% -ГКЖ-10, 50 % -ЛТМ. Исследователи из ВНИКРнефть: Гноевых А.Н., Коновалов Е.А., Мойс Ю.Н., Рябоконт А.А. предложили смазочные композиции на основе масел и жиров растительного и животного происхождения – серия реагентов с торговым наименованием «Жирма». Ученые БашНИПИнефть разработали смазочные добавки на основе модифицированных кислот талловых масел (ИКБ-4В, ИКБ-4ТМ, ДСБ-4ТТП, ДСБ-4ТМП) [203]. Основными компонентами смазочных композиций, разрабо-

танных Гриневским И.Н., Андерсоном Б.А., Утумбаевой В.Н., Четвертнёвой И.А., Шахмаевым З.М. [9, 203] являются жирные кислоты таллового масла.

Исследованиями кафедры бурения нефтяных и газовых скважин УГНТУ. установлена перспективность использования смазочных добавок на основе кислородсодержащих соединений диоксановых спиртов (Т-66,Т-80), а также соединений ряда метил, фенил диоксанов [104, 105].

Конесев Г.В., Матякубов М.Ю. установили, что эффективными смазочными добавками для буровых растворов являются модифицированные кубовые остатки растительных масел в сочетании с реагентом Т-80 или кубовые остатки производства Высокие триботехнические свойства БПЖ придают синтетические жирные кислоты с этилендиамином [104105]. Бастриков С.Н. [23] предложил смазочные композиции на основе рыбожировых продуктов, которые нашли широкое применение при бурении в Западной Сибири. В ОАО НПО «Бурение» исследователями Арсланбековым А.Р. Бармотиной К.С., Бортовой А.В., Васильченко С.В., Гарьяном С.А., Кузнецовой Л.П., Фроловой Н.В. были разработаны смазочные добавки серии «ФК». Ученые Вахрушев Л.П., Мойс Ю.Н., Пеньков А.И., Лушпеева О.А. разработали и запатентовали серию экологически безопасных смазочных добавок для БПЖ на основе жирных кислот высшего ряда с длиной углеродной цепи  $C_8$  и более [135, 136].

Для улучшения противоприхватных свойств полимерглинистого раствора предложены многофункциональные присадки ИНХП-21 и ВНИИНП-360. Сравнивались эффективность применения смазочных добавок: остатков Высокие триботехнические свойства БПЖ придают синтетические жирные кислоты (ОСЖК), рыбожировая смазка (РЖС) и графит [141]. Были получены следующие результаты: снижение коэффициента трения для ОСЖК - до 50%, РЖС – до 40%, графита – до 25%. При содержании смазочной добавки РЖС 0,3...1,0% обеспечивается снижение коэффициента трения на 30...50% по сравнению с исходным глинистым раствором [141].

Эффективность смазочного материала определяется свойствами граничных пленок, которые образуются на трущихся металлических поверхностях в резуль-

тате адсорбции. Причем плотность покрытия поверхности смазочной плёнкой зависит от пространственной структуры молекул смазки и положения полярной группы. Эффективность снижения трения слоями адсорбированных молекул с одинаковой длиной цепи радикалов уменьшается в ряду: жирные кислоты; эфиры жирных кислот; спирты; углеводороды. Пленки, образовавшиеся в результате хемосорбции молекул смазки с кислотными группами, представляют собой органо-металлические мыла и характеризуются более высокой устойчивостью к сдвигу. Они менее чувствительны к термическому воздействию, чем пленки из соответствующих адсорбированных молекул, не содержащих подобных функциональных групп.

Достаточно широкое применение нашли такие смазочные добавки, как политал, глитал, МТМ-1, ФК, СОНБур, СПРИНТ

Политал – смазочная добавка для буровых растворов, реагент комплексного действия [157,158]. Продукт применяется для:

- улучшения смазывающих и ингибирующих свойств промывочных жидкостей;
- улучшения фильтрационных свойств бурового раствора;
- обеспечения стабильности ствола скважины;
- улучшения выносящей способности;
- уменьшения крутящего момента;
- данные в области изучения процессов трения и смазочных добавок для бурения показывают, что эффективность предотвращения налипания разбуриваемой породы на долото.

Глитал – смазочная добавка для буровых растворов, реагент комплексного действия [157].

Продукт применяется для:

- улучшения смазывающих и ингибирующих свойств промывочных жидкостей;
- предотвращения вспенивания бурового раствора;
- улучшения фильтрационных свойств бурового раствора;



– сохранения текучести при отрицательных температурах.

МТМ–1 – полифункциональный реагент на основе масел и жирных кислот растительного происхождения [157]. Обеспечивает высокие смазочные, противосальниковые и антиприхватные свойства буровых растворов. Кроме того, способствует сохранению естественной проницаемости продуктивных пластов при первичном вскрытии.

Смазочные добавки для буровых растворов серии ФК марок ФК–Н и ФК–М изготавливаются на основе фосфатидного концентрата (ФК) растительных масел подсолнечного, кукурузного или других растительных масел и модифицирующих ингредиентов [135,136,137]. Эти добавки неустойчивы при высоких температурах.

Отличительной особенностью ФК–М является повышенная устойчивость к сероводородной и микробиологической агрессии, пониженная температура застывания продукта (до - 35 °С) для массового применения в различных климатических и горно-геологических условиях Сибири и Сахалина, Северного Кавказа и Прикаспия, Крайнего Севера и шельфа РФ.

СОНБур–1104[203] – представляет собой многокомпонентную систему, в которой компоненты обеспечивают исполнение определенных функций:

- полная совместимость с компонентами бурового раствора;
- низкие значения коэффициента трения и липкости глинистой корки;
- антикоррозионные свойства.

СПРИНТ – смазочная добавка предложена институтом ВНИИКРнефть. СПРИНТ реагент на основе натриевых солей жирных карбоновых кислот и неионогенных ПАВ [137]. Оптимальная концентрация добавки составляет 0,6–1% от объема раствора. Реагент имеет твердую гранулированную форму и хорошо растворим в воде. При концентрации смазочной добавки в буровом растворе 0,5% коэффициент трения по глинистой корке снижается на 60% по сравнению с БПЖ без добавки. Недостатками смазочной добавки является пенообразование раствора и из-за этого снижается плотность БПЖ, эффективность действия СПРИНТ сводится на нет при сероводородной и солевой агрессии.

Большинство из вышеперечисленных смазочных реагентов являются добавками на углеводородной основе. Их применение, наряду со свойственными каждому реагенту ограничениями, сопряжено с экологическими проблемами, то есть загрязнением окружающей среды и бурового шлама углеводородами. Поэтому, при использовании таких смазочных добавок необходимо решить задачу очистки шлама и снижения процента ввода реагента до экологически допустимого уровня содержания углеводородной фазы в БПЖ. Более целесообразно было бы применение альтернативных по действию, но экономически выгодных и экологически чистых смазочных добавок. В мире широко практикуется ввод в нефтяное дизельное топливо присадок, а также использование метиловых эфиров кислот растительных масел в чистом виде в качестве дизельного топлива. [89, 90, 91]. Показано, что при дозировании уже небольшого количества метиловых эфиров (0,5%) смазывающие свойства малосернистого дизельного топлива удовлетворяют требованиям стандартов. В зарубежной научной литературе много внимания уделяется методам получения, исследованиям кинетики процесса и свойств метиловых и этиловых эфиров различных масел [149, 150]. На сегодняшний день известен целый ряд смазочных добавок, полученных на основе продуктов растительного и животного происхождения и прошедших промышленные испытания: легкое талловое масло, рыбжировая смазка (РЖС), гудроны соапстока растительных или животных жиров [23, 141] .

В составе хлопкового соапстока содержатся жирные кислоты, нейтральный жир и госсипол, продукты его превращения, окисления, взаимодействия с белками, фосфатидами, жирными кислотами и нейтральным жиром. При дистилляции жирных кислот происходит весьма сложные процессы дальнейшего превращения производных госсипола, взаимодействия их между собой, с ненасыщенными кислотами и другими сопутствующими веществами. В результате этих процессов одновременно с отгонкой жирных кислот образуется госсиполовая смола [103]. По составу, структуре и свойствам госсипол относится к полифенолам. Он обладает свойствами высокоэффективного антиоксиданта, универсального стабилизатора комплексного действия и оказывает пластифицирующее и модифицирующее

действие на поверхность трения [79, 103]. Несмотря на высокие антифрикционные свойства госсиполовой смолы, его использование в качестве смазочной добавки затруднено из-за его высокой вязкости при температуре ниже 10С. Введение же в состав госсипола нефтепродуктов не получило распространение в связи с их дефицитностью. Улучшение смазочной способности буровых растворов добавками типа СМАД-1 и СГ при относительно небольших концентрациях щелочи может быть объяснено повышением степени их эмульгирования в растворе, а также пластифицирующей способностью образовавшихся натриевых мыл. При повышении pH БПЖ происходит резкое ухудшение противоизносных свойств буровых растворов с этими смазочными добавками, что объясняется их коллоидным растворением и смыванием их с поверхности металла [41, 103]. Применение СМАД -1 и СГ в буровых промывочных жидкостях затрудняет интерпретацию результатов электрометрических работ, также оказывает отрицательное влияние на показания газового каротажа. В связи с жесткими требованиями к охране окружающей среды, исключающей применение нефти и нефтепродуктов в процессе бурения, реагенты типа СМАД-1 и СГ в настоящее время имеют очень ограниченное применение или вообще исключены из применения, например, при бурении разведочных скважин.

Для уменьшения вероятности прихвата бурильных труб, обсадных колонн и различного забойного инструмента отечественными и зарубежными авторами [20] предложено использовать стеклянные или пластмассовые микросферы, снижающие плотность БПЖ и коэффициент трения пары «сталь-глинистая корка» за счет образования миниатюрных подшипников в зоне трущихся поверхностей. Применение микросфер в БПЖ снижает сопротивление вращению и осевому перемещению бурильной колонны при бурении, что улучшает и ускоряет процесс углубления скважины. Экспериментальные исследования также показали, что наличие в БПЖ микросфер вызывает абразивный износ поверхностей трения и это приводит к снижению долговечности бурильного инструмента и долот [20].

## **1.2 Анतिकоррозионные свойства промывочных жидкостей, методы и средства их улучшения**

Буровые промывочные жидкости на водной основе по природе своей являются коррозионно-активными. Вопросами изучения коррозионной активности буровых промывочных жидкостей, повышения коррозионной стойкости нефтепромыслового оборудования посвящены работы Андерсона Б.А., Ахметшина Э.А., Беликова В.А., Бочкарева Г.П., Булатова А.И., Гутмана Э.М., Давлетбаева М.Г., Карабалина У.С., Карташова А.В., Кистера К., Конесева Г.В., Лернера Р.С., Лобанова С.А., Мавлютова М.Р., Масник О.Т., Мухина Л.К., Посташа Н.Б., Рогозина Г.В., Рябонь С.А., Саакяна Л.С., Сорокина Г.М., Северинчика Н.А., Четвертневой И.А., Юнусова З.И., и др. [8, 9, 16-18, 26, 52, 59, 99, 104, 105, 160, 182, 183, 191, 203, 220]. Коррозионная активность БПЖ определяется ее рН и жесткостью [97,98]. Величина рН буровых растворов изменяется в широких пределах и является важным фактором, позволяющим регулировать основные технологические свойства промывочных жидкостей на водной основе [52, 71, 94, 129]. Большинство буровых растворов, применяющихся при проводке нефтяных и газовых скважин, имеют повышенную щелочность. Коррозионная активность буровых промывочных жидкостей зависит от их компонентного состава. Применяемые для различных геолого-технических условий буровые промывочные жидкости также разные. Это облегченные, утяжеленные глинистые и полимерсолевые буровые растворы, а также нефтяные и эмульсионные жидкости. При попадании, в процессе бурения, в БПЖ солей [71], агрессивных газов (сероводород и двуокись углерода), а также кислорода [129] её коррозионная активность значительно усиливается. Коррозионная активность буровых растворов в значительной степени определяется наличием в них кислорода [98], который может попадать в буровой раствор при прохождении его по желобной системе на поверхности. Кислород попадает в БПЖ при очистке раствора на виброситах, или же он может неравномерно вводиться в поток при бурении с использованием аэрированных промывочных жидкостей. [129]. В аэрированных буровых растворах вследствие коррозии могут образовыв-

ваться сквозные отверстия в бурильных трубах всего за 48ч [129, 183]. Поэтому, компоненты раствора, поглощающие или нейтрализующие агрессивные газы и кислород, улучшают антикоррозионные свойства БПЖ.

Коррозионная активность БПЖ оказывает существенное влияние на долговечность бурильных труб, бурового оборудования. Легкосплавные бурильные трубы (ЛБТ) и стальные бурильные трубы (СБТ) в процессе бурения подвергаются как коррозии в среде БПЖ, так и атмосферной коррозии. Трубы в среднем 30% времени находятся в среде БПЖ. Коррозионная активность БПЖ зависит от компонентов, входящих в их состав солей. Среднеминерализованный БПЖ содержит до 10% растворенных солей, в основном это хлористые соли натрия калия, кальция, магния, в высокоминерализованных, содержание солей превышает 10%. По отношению к металлу, то в статических условиях и циклических нагрузках наивысшей коррозионной активностью обладает буровой раствор с содержанием 3% хлористого натрия.

Агрессивность промывочной жидкости по отношению к алюминиевым сплавам можно снизить путем уменьшения концентрации хлоридов и других агрессивных ионов, ограничения допустимого интервала pH и применения замедлителей коррозии - сульфанола ИХ-А, НК. СТ-1 и др. [129]. Введение в водную систему нефтяной неполярной составляющей приводит к улучшению антикоррозионных свойств БПЖ, если ее поверхностная активность повышается. Содержание сероводорода и углекислого газа в буровом растворе повышает коррозионную активность БПЖ, углекислый газ хорошо растворяется в растворе, уменьшая тем самым его pH, а сероводород - за счет наводороживания металла. Циклические нагрузки ускоряют скорость протекания коррозионных процессов в сотни, а иногда в тысячи раз [123]. Исследованиями, проведенными в УГНТУ, доказано, что в процессе нагружения долотных материалов в среде буровых промывочных жидкостей коррозионные процессы ускоряются в 25-40 раз [105].

Уменьшить скорость коррозии можно за счет:

- подбора соответствующих легирующих добавок в сплавы;
- изменения состава среды;

- применения защитных покрытий;
- изоляции металла от агрессивной среды слоем более стойкого материала;
- применения электрохимических методов защиты.

Первую группу методов защиты реализуют на стадии изготовления металла, в процессе его термической и механической обработки.

Вторая группа методов борьбы с коррозией — это обработка среды с целью уменьшения агрессивности ее путем введения ингибиторов коррозии. Эти методы находят все более широкое применение.

Нанесение изолирующего покрытия на поверхность металла позволяет в значительной степени снизить скорость его коррозии. Этот метод является универсальным и его давно, применяют. Бывают органические (лакокрасочные) покрытия. Также есть неорганические покрытия (гальванические, фосфатные и т.д.). В ряде случаев, для повышения защитного действия, комбинируют неорганическое и органическое покрытие.

К электрохимическим методам борьбы с коррозией относятся такие, в основе которых лежит принцип непосредственного воздействия на скорость протекания сопряженных анодных и катодных реакций. Прежде всего, это выражается в изменении потенциала защищаемого металла. Различают катодную и анодную электрохимическую защиту.

Для снижения отрицательного воздействия коррозионно-активной промышленной жидкости на буровое оборудование, бурильные трубы и породоразрушающий инструмент изготавливают из высоколегированных сталей, используют напыление специальных коррозионно-стойких составов [3, 5, 66, 88, 100, 107, 108, 116]. При легировании стали хромом, он легко пассивируется и образует на поверхности металла защитную окисную пленку хрома, таким образом, тормозя анодные процессы, за счет чего достигается защитный эффект.

Высокопрочные стали аустенитно-мартенситного класса получают в результате мартенситного превращения обработкой при низких температурах или холодной деформацией с последующим старением при температурах 350-550°C, когда происходит выделение избыточных фаз. Коррозионная стойкость стали это-

го класса несколько ниже хромированной стали 1X18H9T, но выше стали 2X13 при этом механические свойства одинаковы [143].

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов очень высока во многих средах, что связано с ярко выраженной способностью алюминия пассивироваться. При сероводородной агрессии целесообразно использовать бурильные трубы из специального сплава Д16Т (легкосплавные «алюминиевые» бурильные трубы), причем в этом случае коррозионная стойкость «алюминиевых» труб выше, чем в колонне стальных труб [107]. Отмечается, что стальные замки, соединяющие ЛБТ, в присутствии сероводорода также более стойки, чем в колонне стальных труб [107], так как в этом случае алюминиевый сплав, очевидно, обеспечивает электрохимическую защиту замков.

Но при высоком значении рН жидкости равной 11 и выше ЛБТ в такой среде фактически не работают. Исследование влияния щелочности бурового раствора проводили Мухин Л.Х., Рыбальченко В.С. [145, 146]. Повышение щелочности буровых растворов при ограниченной концентрации водородных ионов ( $\text{pH} \leq 10$ ) не вызывает коррозии ЛБТ в практически опасных пределах. Они установили, что значительный рост коррозии сплава Д16Т отмечается при  $\text{pH} > 10$ .

Следует иметь в виду, что цинк и его сплавы весьма интенсивно растворяются в кислых средах, поэтому в случае применения оцинкованных замков или протекторов использование кислых промывочных жидкостей недопустимо, так как это может вызвать полное растворение защитного металла [189].

В промышленных условиях эксплуатации в ряде случаев уменьшение потерь от коррозии может быть достигнуто при помощи изменения состава среды. Повышение антикоррозионных свойств БПЖ является одним из эффективных средств защиты бурового оборудования, бурильного и породоразрушающего инструмента. Используют два приема:

- удаление из среды веществ, вызывающих коррозию металлов;
- введение в агрессивную среду специальных веществ, которые вызывают значительное снижение скорости коррозионных процессов. Такие вещества называются замедлителями или ингибиторами коррозии.

Это возможно либо нейтрализацией (в случае сероводородной и углекислотной агрессивной среды) либо применением специальных добавок в БПЖ-ингибиторов коррозии.

При нейтрализации сероводорода и углекислого газа применяют соединения, вступающие в химическую реакцию с ними. Для сероводорода используют такие соединения, как двуокись марганца, металилсульфонат натрия, окислы металлов: железа, меди, цинка. Также широкое применение нашли - Т-66, Т-80, пиритовые огарки, гипохлорит натрия, гексаметиленetetрамин и др. [16-18,152].

Для нейтрализации содержащегося в растворе углекислого газа применяют гидроксиды натрия или калия, эффективны смеси окиси кальция с едким натром, также широко распространено применение этаноламина [152].

Удаление и нейтрализация углекислого газа и сероводорода дорогое мероприятие и иногда неэффективное (неполное удаление), часть газов растворяется в жидкости. Поэтому желательно использовать для защиты металла от сероводородной и углекислотной коррозии реагенты, обладающие поглощающей способностью и способностью ингибирования, т.е. образовывать стойкие защитные пленки на поверхности металла. Ингибиторы вводятся в агрессивную среду и создают на поверхности металла адсорбционную плёнку, тормозящую электродные процессы и изменяющие электрохимические параметры металлов. Согласно стандарта ISO 8044-1986 ингибиторами коррозии (ИК) называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента. Ингибиторами коррозии могут быть и композиции химических соединений. Содержание ингибиторов в коррозионной среде должно быть небольшим.

Эффективность ингибиторов оценивается степенью защиты  $Z$  (в процентах) и коэффициентом торможения  $\gamma$  (ингибиторный эффект). Степень защиты определяется по формулам:

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \times 100 = \frac{i_1 - i_2}{i_1} \times 100, \quad (1).$$



Где  $K_1$  и  $K_2$  – скорость растворения металла в среде без ингибитора и с ингибитором соответственно, г/(м<sup>2</sup>·ч);

$i_1$  и  $i_2$  – плотность тока коррозии металла в среде без ингибитора и с ингибитором соответственно, А/см<sup>2</sup>.

Коэффициент торможения показывает, во сколько раз уменьшается скорость коррозии в результате действия ингибитора

$$\gamma = \frac{K_1}{K_2} = \frac{i_1}{i_2}. \quad (2).$$

$Z$  и  $\gamma$  связаны между собой

$$Z = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \times 100; \quad (3).$$

$$\gamma = \frac{1}{1 - Z/100}. \quad (4).$$

Ингибиторы подразделяются:

- по механизму своего действия – на катодные, анодные и смешанные;
- по химической природе – на неорганические, органические и летучие;
- по сфере своего влияния – в кислой, щелочной и нейтральной среде.

Действие ингибиторов обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции ингибитора или образованием с катионами металла труднорастворимых соединений. Защитные слои, создаваемые ингибиторами, всегда тоньше наносимых покрытий.

Ингибиторы могут действовать двумя путями: уменьшением площади активной поверхности или изменением энергии активации коррозионного процесса.

В результате адсорбции ингибитора происходит изменение структуры двойного электрического слоя, в том числе и величины адсорбционного скачка потенциала  $\Psi_2$ . Экранирование части поверхности  $\Theta$  сплошной пленкой ингиби -

тора исключает ее из коррозионного процесса, который протекает на поверхности равной  $(1 - \Theta)$ .

Катодные и анодные ингибиторы замедляют соответствующие электродные реакции, смешанные ингибиторы изменяют скорость обеих реакций. Адсорбция и формирование на металле защитных слоев обусловлены зарядом частиц ингибитора и способностью образовывать с поверхностью химические связи.

Катодные ингибиторы замедляют катодные реакции или активное растворение металла. Для предотвращения локальной коррозии более эффективны анионные ингибиторы. Часто для лучшей защиты металлов используют композиции ингибиторов с различными добавками. При этом может наблюдаться:

- аддитивное действие, когда ингибирующий эффект отдельных составляющих смеси суммируется;
- антагонизм, когда присутствие одного из компонентов ослабляет ингибирующее действие другого компонента;
- синергизм, когда компоненты композиции усиливают ингибирующее действие друг друга. Известны ряд реагентов – ингибиторов коррозии буровых промысловых жидкостей ИКБ-4В, Т-66, Т-80, СОНБур, сульфонол, гудроны, поверхностно-активные вещества, кислородсодержащие соединения – метил-фенил диоксаны, аминные соединения, ИХ-А, НК. СТ-1, Олазол Т2П, [67, 98, 100, 104, 105, 106, 154, 203]. Они обладают удовлетворительными защитными свойствами, улучшают антикоррозионные, смазочные и противоизносные свойства растворов. Однако антикоррозионные свойства БПЖ, применяемых в настоящее время при сооружении глубоких скважин не достаточно полно удовлетворяют современным условиям бурения, в частности: они, обладают низкими антикоррозионными свойствами, экологически «проблемные» - это в основном соединения минерального происхождения, аминоксодержащие, кислородсодержащие (диоксаны, эфиры)

### **1.3 Взаимосвязь триботехнических и антикоррозионных свойств промысловых жидкостей**

В работах Виноградова В.И., Конесева Г.В, Мавлютова М.Р., Посташа С.А.,

Спивака А.И., Жидовцева Н.А., [33, 39, 40, 104, 105, 163] показано, что высокие коррозионные свойства буровых промывочных жидкостей усиливают абразивный, усталостный, тепловой виды изнашивания инструмента, опор и вооружения породоразрушающего инструмента. Городнов В.Д. подчеркивает роль коррозионной агрессивности буровых промывочных жидкостей в осложнениях и авариях, происходящих при бурении скважин [59].

В исследованиях Дарли Г.С. и Грей Д.Ж. [184] показано, что коррозионные свойства промывочных жидкостей оказывают равнозначное влияние, как на долговечность опор шарошечных долот, так и работоспособность бурильных труб. Вопросам коррозии посвящены работы ученых Абдуллина И.Г., Акимова Г.В., Батракова В.Г., Бахвалова Г.Т., Гоник А.А., Гутмана Э.М., Жука Н.П., Ефремова А.П., Колотыркина Я.М., Кузнецова М.В., Лазарева Г.Е., Полака А.Ф., Похмурского В.И., Прозорова Я.С., Розенфельда И.Л., Саакяна Л.С., Сорокина Г.М., Сухотина Л.М., Скорчеллетти В.В., Томашева Н.Д., Улига Г., Удыма П.Г., Фокина М.Н., Фрумкина А.М., Фрейман Л.И., Эванса Ю.Р. [3, 5, 6, 11, 19, 57, 63, 64, 75, 102, 107, 108, 115, 116, 119, 123, 124, 163, 179, 183, 184, 191, 194, 196, 210].

Кроме связанных с коррозией прямых потерь, существуют еще большие косвенные потери. К ним относятся расходы, обусловленные потерей эксплуатационных свойств металла, мощности оборудования, его вынужденными простоями из-за аварий, а также расходы на ликвидацию последствий аварий.

Коррозионные процессы классифицируют по механизму взаимодействия металлов с внешней средой по виду коррозионной среды и условиям протекания процесса; по характеру коррозионных разрушений; по видам дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды

По механизму процесса различают химическую и электрохимическую коррозию металлов.

Химическая коррозия – это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного

компонента среды протекают одновременно в одном акте [83]. Продукты взаимодействия пространственно не разделены.

Электрохимическая коррозия – это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала.

По виду коррозионной среды и условиям протекания различают несколько видов коррозии.

Газовая коррозия – это химическая коррозия металлов в газовой среде при минимальном содержании влаги (как правило, не более 0,1%) или при высоких температурах.

Атмосферная коррозия – это коррозия металлов в атмосфере воздуха или любого влажного газа.

Подземная коррозия – это коррозия металлов в почвах и грунтах.

Биокоррозия – это коррозия, протекающая под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов.

Контактная коррозия – это вид коррозии, вызванный контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите.

Радиационная коррозия – это коррозия, обусловленная действием радиоактивного излучения.

Коррозия внешним током и коррозия блуждающим током. В первом случае – это коррозия металла, возникающая под воздействием тока от внешнего источника. Во втором случае – под воздействием блуждающего тока.

Коррозия под напряжением – коррозия, вызванная одновременным воздействием коррозионной среды и механических напряжений. Если это растягивающие напряжения, то может произойти растрескивание металла. Это очень опасный вид коррозии, особенно для конструкций, испытывающих механические нагрузки.

Если металлические изделия подвергаются циклическим растягивающим напряжениям, то можно вызвать коррозионную усталость. Происходит пониже-

ние предела усталости металла. Такому виду коррозии подвержены рессоры автомобилей, канаты, валки прокатных станов, бурильные трубы.

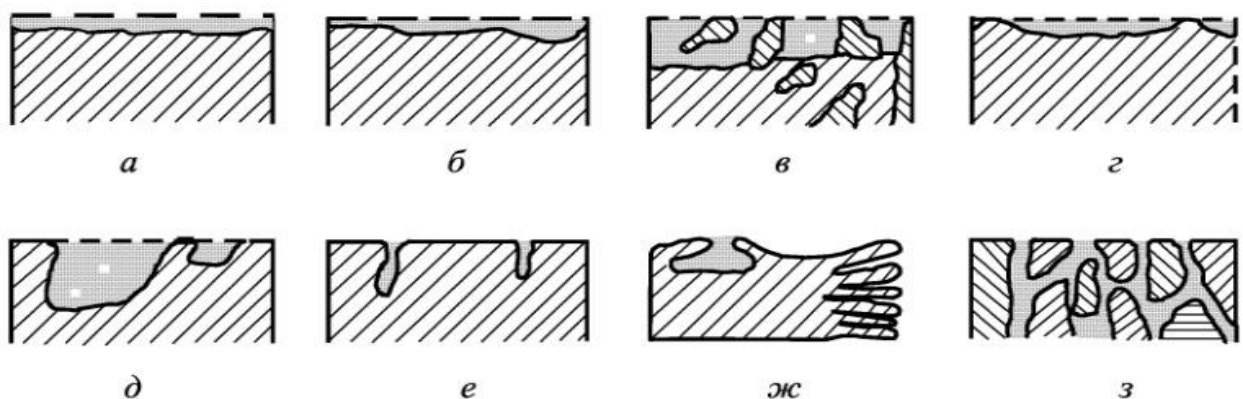
Коррозионная кавитация – разрушение металла, обусловленное одновременным коррозионным и ударным воздействием внешней среды.

Фреттинг-коррозия – это коррозия, вызванная одновременно вибрацией и воздействием коррозионной среды.

Устранить коррозию при трении или вибрации возможно правильным выбором конструкционного материала, снижением коэффициента трения, применением покрытий и т.д.

По характеру изменения поверхности металла или сплава различают несколько видов коррозионных разрушений (рисунок 1).

Коррозия называется сплошной (рисунок 1, а и б), если она охватывает всю поверхность металла. Сплошная коррозия может быть равномерной (рисунок 1, а), если процесс протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла, и неравномерной (рисунок 1, б), когда скорость процесса неодинакова на различных участках поверхности. Равномерная коррозия наблюдается, например, при коррозии металлических труб на воздухе.



а – сплошная равномерная; б – сплошная неравномерная; в – структурно-избирательная; г – пятнами; д – язвами; е – точками (питтинговая);

ж – подповерхностная; з – межкристаллитная

Рисунок 1 – Виды коррозии

При избирательной коррозии (рисунок 1, в) разрушается одна структурная составляющая или один компонент сплава. В качестве примеров можно привести графитизацию чугуна или обесцинкование латуней.

Местная (локальная) коррозия охватывает отдельные участки поверхности металла (рисунок 1, г, д, е). Местная коррозия может быть выражена в виде отдельных пятен, не сильно углубленных в толщу металла (рисунок 1, г); язв – разрушений, имеющих вид раковины, сильно углубленной в толщу металла (рисунок 1, д), или точек (питтингов), глубоко проникающих в металл (рисунок 1, е).

Подповерхностная коррозия (рисунок 1, ж) начинается на поверхности, но затем распространяется в глубине металла. Продукты коррозии оказываются сосредоточенными в полостях металла. Этот вид коррозии вызывает вспучивание и расслоение металлических изделий.

Межкристаллитная коррозия (рисунок 1, з) характеризуется разрушением металла по границам зерен. Она особенно опасна тем, что внешний вид металла не меняется, но он быстро теряет прочность и пластичность и легко разрушается. Этому виду разрушений особенно подвержены хромистые и хромоникелевые стали, никелевые и алюминиевые сплавы.

Щелевая коррозия вызывает разрушение металла под прокладками, в зазорах, резьбовых креплениях и т.д.

Возможность коррозии и стремление металла к самопроизвольному окислению зависит от степени его термодинамической неустойчивости в конкретных условиях, т.е. величины изобарно-изотермического потенциала  $G$  данного процесса. Эта величина – мера превращения потенциальной химической энергии в полезную работу данного химического процесса (например, в гальванических элементах – превращение в электричество). Знак «минус» перед величиной  $G$  показывает, что от значения ее в конечном (окисленном) состоянии отнимается значение ее в начальном (не окисленном). Если при протекании химической или электрохимической реакции ее термодинамический потенциал возрастает  $G$  больше 0, то самопроизвольный процесс невозможен, если величина  $G$  убывает, т.е. меньше 0, то возможен. Если система находится в равновесии, то скорости

процессов окисления и восстановления равны между собой. Окисление металла в электролитах называется анодной реакцией ионизации металла, а обратная катодная реакция восстановления. Обозначив соответственно их скорости переноса массы ионов через единицу площади граничной поверхности в единицу времени  $I_a$  и  $I_k$  получаем в равновесном состоянии  $I_a = I_k$ , коррозии нет. В процессе переноса массы вещества и электрических зарядов через границу раздела металл - среда и при обратимом равновесном состоянии происходит полный баланс: перенос как по массе так по заряду. Рассмотрим протекание электрохимических процессов на электроде, погруженном в электролит. Величина термодинамического потенциала характеризуется однозначно связанной с ней величиной скачка равновесного (обратимого) электрического потенциала на границе металл-электролит  $f = G/ZF$ , где  $Z$ -валентность иона металла,  $F$  - число Фарадея,  $G$  – работа химических сил при окислении,  $f_0 Zf$  - работа, производимая электрическими силами при восстановлении моля металла. Повышение потенциала электрода выше равновесного (обратимого) приведет к сдвигу равновесия в сторону анодной реакции окисления, снижение потенциала ниже равновесного сдвинет реакцию в сторону преобладания катодной реакции восстановления.

Появление электрических сил и скачка электродного потенциала на границе металл – электролит вызвано переносом зарядов (катионов) из металла в прилегающую область электролита, которая совместно с оставшимися в электроде избыточными электронами образует обкладки двойного электрического слоя. Внутри этого слоя действует электрическое поле, направленное из электролита в электрод и стремящееся возратить катионы металла из электролита в электрод. По мере накопления катионов в электролите устанавливается динамическое равновесие, характеризуемое величиной плотности тока обмена катионами.

$$I_o = I_a = I_k,$$

Если бы при погружении идеального металлического электрода в электролит на границе раздела всегда протекал только процесс восстановления – ионизация данного металла, то всегда достигалось бы равновесное (обратимое) состояние, достаточное для формирования двойного электрического слоя.

В большинстве случаев на поверхности реальных электродов одновременно протекают процессы с участием посторонних ионов, что препятствует установлению равновесного состояния и вызывает некомпенсированный перенос массы металла из электрода в электролит, т.е. коррозию.

Электрические явления при трении сходны по своей природе с природой электрохимической коррозии. Основные отличия электрохимических процессов при трении от процессов, обычно рассматриваемых в электрохимии, связаны с тем, что они протекают в условиях движущихся деформируемых дискретных контактов отдельных микронеровностей и, поэтому, необходимо учитывать возможность образования короткозамкнутых гальванических микроэлементов. Постников С.Н. [165], рассматривая акт взаимодействия в присутствии щелевой прослойки электролита, приходит к заключению, что на границе «металл – раствор» будут возникать скачки потенциала, а в местах металлического контакта – контактная разность потенциалов. Э.Д.С. образующегося элемента способствует протеканию на его электродах окислительно-восстановительных реакций (рисунок 2) [165].

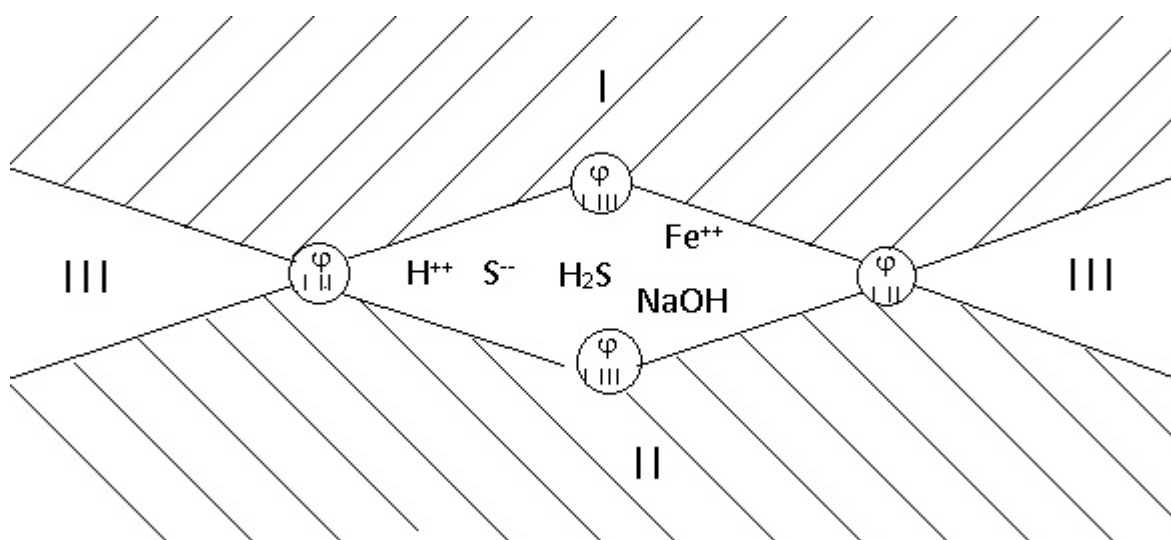


Рисунок 2 - Схема возникновения потенциалов на поверхностях трения

Величина потенциалов при трении может значительно отличаться от – потенциалов, измеренных в статистических условиях. Во-первых, это связано с меха-



ническим удалением поверхностных пленок (процесс зачистки). Во-вторых при трении образуются вторичные структуры, также сдвигающие в положительную или отрицательную сторону. И, наконец, большое влияние на сдвиг может оказать пластическая деформация. Разность в величине на дислоцированных атомах и атомах совершенной кристаллической решетки составила по данным Герасимова В.В. [51] 0,11-0,22 В. Трение представляет собой импульсивный колебательный процесс, при котором, помимо сдвига потенциалов, возможны также и их колебания. По модели Шпенькова Г.Г. [207] если на двойной слой со стороны жидкости или электрода действует периодическая механическая сила, то потенциал электрода будет периодически меняться с частотой равной частоте возбуждения (эффект упругого заряжения) [207].

В случае трения, как и в случае других контактных взаимодействий, электроны перетекают из сжатых (напряженных) областей в смежные области так, чтобы уровень Ферми (химический потенциал электронов) был постоянным [207].

В результате сжатые области получают положительный заряд и становятся анодами по отношению к остальной поверхности металла, получающей отрицательный заряд и выполняющей, таким образом, роль эффективного катода.

В последнее время под термином «коррозия» стали понимать не просто разрушение металла, сопровождающееся потерей его массы или изменением цвета поверхности, а самопроизвольный процесс ухудшения поверхностных свойств металла при физико-химическом взаимодействии его с окружающей средой [63]. Если о коррозии наружных поверхностей металлоизделий можно говорить как о ржавлении, то применительно к внутренним поверхностям подшипников, прецизионных пар узлов трения приходится говорить о невидимых глазу коррозионных поражениях.

В результате при химическом и электрохимическом взаимодействии металла с коррозионно-активной средой в условиях трения, вибрации, высоких нагрузок и частот вращения теряются важные эксплуатационные свойства металлов.

В долотах происходит коррозия под напряжением, к которой относят коррозионную усталость, коррозионное растрескивание, коррозионно-механическое изнашивание [62, 64, 191].

Коррозионное растрескивание понимается как анодное растворение металла, находящегося в напряженном состоянии, сопровождающееся такими явлениями как адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера) [178], образование и разрушение оксидных пленок. Коррозионному растрескиванию подвержены, в основном, высокопрочные нержавеющие стали, алюминиевые и магниевые сплавы.

Работа узла трения при одновременном воздействии на металл циклических знакопеременных или знакопостоянных нагрузок и коррозионной среды приводит к коррозионной усталости. Впервые коррозионную усталость исследовал Хейг [94]. Основные выводы, первое, что коррозия и циклические нагрузки гораздо сильнее влияют на выносливость металлов, чем действие каждого из этих факторов в отдельности или обеих последовательно. Второе, что среда, не вызывающая явной коррозии, может значительно снизить выносливость металла, т.е. отсутствие явных признаков коррозии не означает, что коррозионным действием при сочетании его с циклическостью нагрузки, можно пренебречь. Коррозия при трении является специфическим случаем коррозии под напряжением. Трение может резко активизировать коррозионные процессы.

Сорокин Г.М., Ефремов А.П., Саакян Л.С. в своей работе [191] по коррозионно-механическому изнашиванию отмечают, что коррозионные процессы резко ускоряются в процессе трения и процесс изнашивания металла резко интенсифицируется за счет коррозионных явлений.

Прозоров Я.С. [116] исследовал процессы коррозионно-механического изнашивания, рассмотрел исследования коррозионно-механического изнашивания различных авторов, проанализировал, описал различные подходы и математические модели коррозионно-механического изнашивания. Приведем вкратце эти выкладки. Коррозионно-механический вид изнашивания, называемый также трибокоррозией [115, 116, 191], установлен как преобладающий для большого количества узлов трения оборудования химической, нефтяной, пищевой, деревообраба-

тывающей, целлюлозно-бумажной и ряда других отраслей промышленности [123, 124, 191]. Трибокоррозия - это явление разрушения поверхности материала при совместном действии механических нагрузок и химических реакций с агрессивной внешней средой в зоне контакта при трении [72]. Для трибокоррозии характерен синергизм механических и химических явлений, т.е. эффект совместного влияния, который не может быть определен простым суммированием эффектов отдельных составляющих. Электрохимический процесс при коррозионном воздействии среды может значительно повышать интенсивность изнашивания металлических поверхностей. Это обусловлено тем, что непрерывное разрушение продуктов электрохимической коррозии обуславливает большую скорость взаимодействия металла с окружающей средой. Помимо этого, продукты коррозии в большинстве случаев оказываются менее прочными, чем основной металл, на котором они образуются и имеют слабую адгезию к основному металлу. С ростом интенсивности механического воздействия роль электрохимического фактора убывает и может сводиться к «разрыхлению» поверхности металла, то есть к уменьшению механической прочности и разрушению поверхностного слоя в отдельных микрообъемах [122, 123]. В процессе трения в свою очередь ускоряется протекание коррозионных процессов в зоне фрикционного контакта. Как известно, коррозионная стойкость технических металлов и сплавов в электролитах определяется скоростью двух сопряженных процессов: анодного и катодного. Анодный процесс - переход ионов металла из кристаллической решетки в раствор, катодный - ассимиляция освободившихся при анодной реакции электронов. При трении коррозионные процессы ускоряются в тысячи раз [122, 168], что обусловлено нижеследующим: механическое удаление образующихся продуктов коррозии при трении приводит к постоянной регенерации химического потенциала поверхности и замедлению пассивации. На изменение потенциала влияет пластическая деформация, обусловленная наличием, движением и выходом на поверхность дислокаций. Таким образом, поверхность трения работает в условиях импульсного колебания химического потенциала [204]. Кроме того, большое значение имеет изменение в зоне трения энергии активации - избыточная энергия,

которой должны обладать молекулы и атомы, чтобы их взаимодействие могло привести к образованию нового вещества. Для трибохимических процессов накопителем избыточной энергии является материал поверхности трения, а ее источником подводимая механическая энергия. Процесс трения является тем фактором, который способствует резкому снижению энергии активации. Так для термохимической реакции окисления железа она составляет порядка 51-63 кДж/моль, а трибохимической-0,7кДж/моль [116]. Исходя из этого, можно заключить, что коррозионно-механическое изнашивание - это сложный процесс, в котором коррозионный и механический факторы взаимосвязаны. Поэтому математические модели трибокоррозии в формализованном виде обычно состоят из двух или трех компонентов, соответственно описывающих вклад одного из факторов износа. Существующие расчетные модели коррозионно-механического изнашивания можно условно разделить на три типа: эмпирические (полуэмпирические), усталостные и кинетические [27, 116, 214, 215, 220].

Эмпирические модели, разработанные зарубежными учеными Diomidis N., Celis P., Ponthiaux P, Wenger F. [214, 215, 220], Stolarski R [220] представляют собой простейшую математическую аппроксимацию экспериментальных результатов. В них механические характеристики связываются с характеристиками процесса изнашивания (износостойкостью, скоростью изнашивания) через безразмерные эмпирические коэффициенты, не имеющие четкого физического смысла.

Полуэмпирические модели включают параметры, для каждого из которых установлена связь с физико-механическими свойствами материалов, характеристиками процессов и т.д.

Экспериментальная оценка этих параметров позволяет производить анализ реальных физических явлений. Расчетные зависимости в полуэмпирических моделях строятся из физических соображений, с учетом размерностей параметров. В усталостных моделях (Янг Я. ,Стак М.М. [215]) изнашивание рассматривается как диссипативный фазовый переход от стадии накопления микрповреждений, к стадии развития микро - и мезотрещин, вызывающих лавинообразное диспергирование поверхностного слоя. Для моделирования трибокоррозии дополнительно-

но вводятся компоненты, характеризующие влияние химических реагентов в зоне контакта на частоту возникновения микроповреждений и рост микротрещин.

Необходимо учитывать коррозионную агрессивность БПЖ при решении проблемы улучшения триботехнических (трибологических) характеристик промывочных жидкостей, т.е. смазочные и противоизносные реагенты для буровых промывочных сред должны также обладать защитными антикоррозионными свойствами.

#### **1.4 Анализ строения и свойств защитных граничных слоев на рабочих поверхностях бурильного и породоразрушающих инструментов**

Адсорбционные граничные смазочные слои, образующиеся на трущихся поверхностях, имеют огромное значение для всех видов трения и изнашивания при бурении скважин.

Повышение несущей способности узлов трения и срока их службы в большой степени зависит от обоснованного выбора смазочных материалов. Постоянное развитие техники приводит к созданию новых смазочных материалов с заданными эксплуатационными параметрами. Поэтому, современные смазочные материалы часто представляют собой многокомпонентные смеси, имеющие в своем составе до нескольких десятков различных присадок. Назначение присадок может быть различным, однако, их взаимодействие может приводить как к усилению, так и к снижению действия каждой присадки. На данном этапе развития трибологии процесс подбора смазочных композиций осуществляется большей частью эмпирически, следовательно, очень большую значимость приобретает вопрос разработки методов исследований триботехнических характеристик различных смазочных материалов и пар трения.

Одно из основных действий смазочного материала – это образование на поверхности трения адсорбционных граничных смазочных слоев, приводящих к значительному снижению сил трения и износа. Независимо от назначения, практически все присадки обладают способностью образовывать адсорбированные

слои на поверхности металла. Следовательно, при разработке новых смазочных композиций необходимы методы исследований, позволяющие определять свойства адсорбционных граничных смазочных слоев, причем желательно эту информацию получать непосредственно в процессе трения

Адсорбционные граничные слои были обнаружены рентгеноструктурными методами, измерением диэлектрической проницаемости [46, 67].

Эти методы подтверждают существование адсорбционных граничных слоев, но результаты измерения их толщины и других параметров часто не совпадают.

Действительно, адсорбционные граничные слои жидкостей могут иметь различное происхождение. Слои, сформированные водными растворами электролитов (двойным слоем адсорбированных ионов), чувствительны к изменению концентрации раствора, его состава и температуры. Адсорбционные граничные слои, возникшие под действием поверхностных сил твердого тела, по-видимому, не достигают значительной толщины (до 5,0–15,0 нанометра) и мало зависят от состава жидкости. Адсорбционные слои растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) в углеводородных жидкостях могут иметь толщину порядка нескольких сот и более нанометров [208, 209]. Толщина и механические свойства таких слоев зависят от состава и концентрации ПАВ и природы растворителя, а их изучение обуславливает решение ряда технических задач [15, 46, 67, 208]. Поверхностные явления в системе жидкость – твердая фаза обусловлены структурой и свойствами монослоев, структурно-механическими свойствами адсорбционных слоев жидкостей, находящихся в контакте с твердыми телами, адгезией жидкостей к твердым поверхностям и другими показателями.

В работе [66] при исследовании адсорбционных граничных слоев полимеров, образовавшихся из разбавленных растворов, установлено изменение конформации адсорбированных молекул по мере возрастания степени покрытия поверхности. Также установлено, что толщина ориентированных адсорбционных слоев жирных высокомолекулярных кислот на поверхности металла может достигать 10 мкм. Морисон С. для адсорбционных граничных слоев вазелина, пицеина, жиров,

трипольмитина нашел общее для них расстояние между смежными  $\text{CH}_2$  – группами, равное 0,256 нанометр [142].

Все полярные вещества – нормальные жирные кислоты, спирты, эфиры, металлические мыла. Растворы этих веществ в неполярном масле, а также и натуральные масла (например, касторовое) – способны к образованию на твердых поверхностях граничных слоев с правильно ориентированными молекулами. Процесс формирования слоев идет во времени [160]. Плассеевым А.В. методом измерения скачка межфазного потенциала была исследована миграция молекул адсорбционных слоев жирной кислоты по поверхности полированной пластины. Структура адсорбционных граничных слоев при прочих равных условиях обусловлена физико-химическими свойствами образующих ее веществ. В последние два десятилетия систематическое изучение адсорбционных слоев на поверхности тел проводилось в основном в лабораториях.

Адсорбционные граничные слои жидкостей могут(в зависимости от строения и физико-химических свойств твердого тела) находиться в твердом и жидком состояниях [15, 67].

В связи с этим свойства граничных слоев изменяются в широких пределах: от свойств чисто вязких веществ, вязкопластичных, до свойств тел, имеющих упругость формы, а также и высочайшую механическую прочность (монослои карбоновых кислот), известную лишь для кристаллических тел алмазо-подобного строения. В литературе существуют данные о физических свойствах адсорбционных слоев. Так, Гарди [222] подчеркивал, что граничные смазочные слои обладают очень высокой механической несущей прочностью, способных выдерживать нагрузки в млн. МПа. Дерягиным Б.В. [68], реализовано несколько вариантов метода интерференции поляризованных лучей для измерения толщин тонких слоев полярных жидкостей на поверхности стекла и металлов. Дерягин Б.В. определил предел текучести адсорбционных слоев в системе стеклоаминовая кислота – порфирин [68]. Рассматривая процессы пластического течения адсорбционных слоев, следует иметь в виду особую группу явлений, связанных с физико-химическими взаимодействиями на границах раздела фаз, с «пластификацией» поверхностных

слоев металла молекулами среды. Разрушение граничных адсорбционных слоев при сдвиге наблюдается лишь при большой толщине адсорбционного слоя. Пластическое течение граничных слоев в большей или меньшей степени затруднено и переходит в скольжение; граничный слой разделяется на две части, скользящие одна относительно другой. Возникновение такого процесса является специфическим свойством граничных слоев.

Многочисленными исследованиями [15, 48] установлено, что граничные слои полярных жидкостей находящихся в среде действия поверхностных сил, обладают особыми механическими свойствами по сравнению со свойствами этих жидкостей в объеме, что является следствием их иной надмолекулярной структуры. В работах [15, 48] показано, что граничные слои нитробензола у поверхностей стекла или кварца имеют теплоемкость меньшую, чем нитробензол в объеме. Дерягин Б.В. и Грин-Келли Р. [70] обнаружили явление двойного лучепреломления в граничных слоях воды и, следовательно, оптическую анизотропию тонких слоев воды, содержащихся в набухающем водном растворе на замещенном монтмориллоните. Таким образом, было установлено, что под действием силового поля твердой фазы формируются граничные слои жидкости со свойствами, значительно отличающимися от свойств жидкости в объеме. Поскольку кинетика формирования, составы и свойства граничных слоев определяются условиями трения необходимо проведение комплекса экспериментальных исследований по изучению особенностей строения и свойств этих слоев [70].

Граничный смазочный слой (пленка), образованный адсорбированными кислотами, эфирами и им подобными поверхностно-активными веществами, имеет определенное строение. Оно характерно тем, что полярные молекулы этих веществ (в граничном слое) ориентированы по отношению к поверхности трущихся пар. Молекулы первичного слоя, непосредственно связанного с поверхностью металла, наиболее сильно ориентированы. По мере отдаления молекулярных слоев от поверхности металла ориентация уменьшается. Граничный смазочный слой нивелирует микрорельеф поверхности, которая приобретает свойства квазитвердой поверхности. Если же размеры углублений велики, то они будут заполнены



либо жидкой фазой, либо полярным веществом с четко выраженными объемными свойствами [197]. Граничные, смазочные слои обладают истинной упругостью формы и подчиняются закону Гука. Их механические свойства определяются условиями всестороннего сжатия. Смазочные слои ПАВ между поверхностями трения, обладающие благодаря строению концевых групп хорошими смазочными свойствами, в то же время обладают большим сопротивлением сжатию и разрыву пленки. Большая грузоподъемность граничных слоев обусловлена большой энергией адсорбционной связи граничного слоя с поверхностью металла - адгезионной связью и большой энергией когезионной связи между ориентированными молекулами адсорбента [68].

Толщина граничного смазочного слоя, формирующегося на поверхностях трения, является одним из наиболее информативных показателей, характеризующих смазочную способность масел и активность материалов. В связи со сложностью структуры и с нестабильностью во времени образующихся на поверхностях трения адсорбционных слоев и твердообразных самогенерирующихся органических пленок вопрос исследования законов формирования, изнашивания и регенерации этих слоев является весьма актуальным. Для проведения таких исследований необходимо измерять толщину граничных слоев в процессе работы обсадной колонны, что весьма непросто, поскольку ранее рассмотренные методы определяют суммарную толщину смазочного слоя, включающего наряду с граничными пленками также и толстые гидродинамические пленки. [61].

Современные представления о толщине граничного смазочного слоя связаны с основными положениями контактно-гидродинамической теории трения.

А. С. Ахматов [15] рассматривает формирование граничных смазочных слоев как одно из явлений кристаллизации. Граничные слои, по мнению Ахматова А. С., представляют собой моно- или поликристаллические тела, возникающие за счет зародышевой функции первичного слоя. Смазочные материалы в очень тонких слоях под двусторонним влиянием поверхностей трущихся металлов обнаруживают исключительные антифрикционные свойства. Молекулы смазочных веществ в зависимости от строения и физико-химических свойств твердого те-

ла, расположенных в граничных слоях, обеспечивают достаточно большую прочность на сжатие и легкость сдвигов в горизонтальном направлении. Этим и объясняются небольшие коэффициенты трения при скольжении смазанных поверхностей. В исследованиях Ребиндера П.А., Дерягина Б.В., Ахматова А.С. установлено, что тонкие смазочные слои могут снижать не только силу трения, но и оказывают значительное влияние на величину износа [67, 178]. Согласно представлениям об адсорбционной модели, чем выше величина адсорбции смазочной среды на металле, тем лучше ее противоизносные свойства в граничном режиме трения. Принято считать [15, 67], что адсорбционные модели износа металлов пригодны только для относительно мягких режимов трения в средах, со смазочными реагентами не содержащих химически активные присадки.

Адсорбционная и химическая модели в отдельности не в полной мере отражают все особенности поведения смазочной среды в граничном режиме трения и, в частности, не объясняют экстремальной зависимости износа от содержания смазочной среды в БПЖ. Снижение износа с повышением концентрации смазочной среды объясняется увеличением ее адсорбции и созданием более прочных граничных смазочных слоев. Дальнейшее увеличение содержания присадки приводит к интенсификации химических процессов на границе раздела металл - масло. Силы Ван-дер-Ваальса определяют характер взаимодействия поверхностей трения с химически инертными компонентами смазочной среды, т. е. адсорбционный эффект. Они определяют структуру и свойства граничных смазочных пленок на поверхностях трения. Особенностью взаимодействия сил Ван-дер-Ваальса является слабая энергия связи, которая на два-три порядка ниже энергии химических связей. Поэтому все структуры, обусловленные этой связью, малоустойчивы и имеют сравнительно низкие температуры плавления, что очень важно для обеспечения низкого сопротивления сдвигу между слоями.

Толщина пленки с устойчиво ориентированными молекулами в граничном смазочном слое зависит от поверхностно-активных свойств присадок в смазочном материале [178].

Центральным в проблеме граничной смазки является вопрос о толщине и свойствах эффективного граничного смазочного слоя. В то время как некоторые, главным образом, английские исследователи [213, 218], исходят из предположения, что смазочное действие определяется свойствами монослоев смазки, фиксированных на поверхностях трения, у нас в стране получены как косвенные, так и прямые доказательства правильности противоположной концепции полимолекулярности граничного смазочного слоя и его особых свойств [179].

В работах Виноградова Г. В. и Кутькова А. А. [48, 121] электронографическими исследованиями доказано, что на поверхности некоторых полимеров образуются граничные смазочные слои. Однако, механизм их образования не ясен. Представления о механизме образования граничных смазочных слоев на металлах и на полимерах разные. И недопустимо их отождествлять в силу ряда обстоятельств. В работе [66], выполненной в специальной лаборатории материаловедения, показаны результаты исследований механизма образования граничных смазочных слоев на полимерах. Методом спектрального анализа установлено следующее: поверхностная активность полиамидных смол высокая, вследствие чего на их поверхности образуются слои адсорбированных молекул жирных кислот. При трении полимеров активность поверхности полиамидных смол возрастает, вследствие чего плотность адсорбированного слоя увеличивается. Поверхностная активность полиамида возрастает, из-за образующихся при трении зарядов статического электричества. Поверхностная активность, наведенная зарядами статического электричества, была названа временной [121].

При трении же металла в условиях граничной смазки процесс трения происходит как в подшипнике, при котором обеспечивается более низкая температура на поверхности трения и этим самым граничный смазочный слой не разрушается. Особенности трения металла в граничных условиях: а) высокая теплопроводность; б) высокая теплоемкость; в) особое геометрическое строение поверхности, улучшающее снабжение смазкой участков трения или теплоотвод; г) свойство подшипникового материала легко пластически деформироваться при трении или изнашиваться, в результате чего достигается снижение местных удельных

давлений и температуры (так называемая прирабатываемость); д) свойство подшипникового материала создавать сравнительно большую упругую деформацию (вследствие низкой величины модуля упругости), в результате чего также достигается более равномерное распределение нагрузки на поверхности подшипника [112].

В области граничной смазки лучшими антифрикционными свойствами обладают те материалы, у которых (в равных внешних условиях) коэффициент трения меньше, а разрыв граничного смазочного слоя происходит при более высокой нагрузке или при сочетании более высоких нагрузки и скорости (Хрущев М.М.) [201]. Зависимость величины износа металла от содержания присадок в масле, изложенную в работе [201], авторы также связывают с изменением характера адсорбции, а именно - изменением ориентации молекул поверхностно-активных веществ в граничных смазочных слоях [182]. Изменение условий трения и среды, в которой происходит оно, существенно влияют на величину коэффициента трения. Наличие в зоне трения даже небольшого граничного смазочного слоя может понижать коэффициент трения во много раз [201].

Между тем на практике необходимо оценивать смазочные реагенты не только в отношении их объемно-механических свойств, определяющих действие смазки при жидкостном трении, но и в отношении тех свойств смазочного материала, которые определяют положительное действие смазки в условиях граничного трения. Это совпадает с требованием оценивать маслянистость смазки, понимая под ней вышеуказанный комплекс свойств [165].

Известно, что способность граничной пленки масла удерживаться на поверхностях трения и разделять их при относительном движении в значительной степени зависит от материала этих поверхностей. Исследования, проведенные в последнее время, показали, что одной из основных причин, вызывающих разрушение граничного слоя смазки, является возникновение температуры на поверхности трения, достигающей некоторой величины, характерной для сочетания данных металлов и смазки. При этом при определенной, так называемой критической, температуре, для данного масла на данном металле граничный адсорбиро-

ванный слой масла разрушается, возникает непосредственный контакт поверхностей с характерными для сухого трения явлениями схватывания и заедания металлов. Для надежной работы необходимо, чтобы на участках граничного трения местная температура не превосходила критическую. Это необходимо для предотвращения разрушения граничного смазочного слоя и возникновения сухого трения. Следовательно, для выбора и рекомендации смазки и материала подшипника необходимо знать критическую температуру граничной масляной пленки для различных сочетаний смазки и металлов [52]. Одной из важнейших характеристик граничного смазочного слоя является температурная стойкость адсорбционной пленки. По методике, приведенной в работах [38, 40, 103] определяется это свойство граничного смазочного слоя. Испытание проводится на четырехшариковой машине типа МАСТ при постоянной нагрузке и скорости вращения верхнего шара, равной 1 в зависимости от строения и физико-химических свойств твердого тела в зависимости от строения и физико-химических свойств твердого тела в зависимости от строения и физико-химических свойств твердого тела [178].

При жидкостной смазке внешняя нагрузка, как известно, уравнивается гидродинамическим клиновым действием, зависящим от вязкости смазочной жидкости. При чрезмерной нагрузке или слишком малой скорости скольжения подобное равновесие может стать невозможным, и толщина слоя смазки, резко уменьшившись, должна будет определяться уже другими факторами. Среди них, в первую очередь, следует рассмотреть, как это было сделано в ряде предшествовавших работ [201], расклинивающее действие смазочного слоя не гидродинамического, а уже молекулярного происхождения, зависящего от взаимодействия граничного смазочного слоя с поверхностями трения [179].

Имеется определенная взаимосвязь между процессами физической и химической адсорбции компонентов смазочной среды на поверхностях трения и образованием вторичных структур. Так, повышение прочности граничного слоя смазки приводит к деконцентрации напряжений в поверхностных слоях металла, уменьшению толщины и снижению уровня активации тончайших поверхностных слоев. Добавка в состав смазки поверхностно-активных веществ резко расширяет

область существования вторичных структур на поверхностях трения металлов. От прочности граничного смазочного слоя зависит уровень активации поверхностных слоев металла, а, следовательно, и соответствующая ему определенная степень пассивации и тип вторичных структур [180].

Решение задачи обоснованного подбора материалов трибосопряжений и рабочих сред неразрывно связано с исследованиями процессов их взаимодействия в условиях нормального трения. Поэтому проблему смазывания узлов трения нельзя отделять от изучения взаимодействия смазочного материала с металлической поверхностью контактных пар и влияния на это взаимодействие структурных факторов металла и активных компонентов смазочного материала.

Как известно, трение в условиях граничного режима смазки - собирательное понятие, которое охватывает процессы трения поверхностей, покрытых пленками разных видов: оксидными, адсорбционными, пленками мыл и продуктов реакции содержащихся в масле активных компонентов с металлом поверхности.

Самоорганизация трибосистемы в режиме граничного трения проявляется путем образования защитных структур, которые экранируют металлические поверхности пар трения от непосредственного контакта, схватывания и интенсивного разрушения (Заславский Ю.С., Санин П.И.) [79, 186].

Именно такие защитные структуры и представляют собой тонкие граничные пленки, формирование которых определяет совместное действие деформации, нагрева, диффузии и химических реакций [191].

Все эти пленки различаются не только по своей природе, но и по характеру зависимости сил трения от скорости, нагрузки, температуры и других факторов. Исследование физико-химических явлений, имеющих место при формировании граничных пленок на твердых поверхностях, имеет фундаментальное значение для изучения процессов трения, изнашивания, решения многих триботехнических задач, а в конечном итоге, для повышения надежности, долговечности машин и механизмов, возможности продления ресурса элементов трибосистем.

При рассмотрении вопросов, связанных с формированием модифицированных слоев металла, образованием граничных смазочных слоев (ГСС) на контакт-

ных поверхностях, необходимо учитывать влияние пластической деформации, сопровождающей процесс трения в условиях граничного режима смазки.

Как известно, наибольшее распространение и экспериментальное подтверждение получила дислокационная теория пластичности, разработанная Тейлором Г., Орована Е., Поляни М [192, 193], Одингом И [194]. Буше Н.А. для объяснения процессов деформирования металлов при трении использовал представления о дислокационном строении твердых тел [195], фундаментальные исследования дислокационных механизмов пластической деформации при трении впервые выполнены Костецким Б.И. [196]. Последним установлено, что в процессе пластической деформации металла, увеличение плотности несовершенств является основным фактором, определяющим взаимодействие твердой фазы, граничного слоя и смазочной среды.

Процессы образования квазикристаллического смазочного слоя при трении, его механические характеристики, процессы физической адсорбции, диффузии и формирования модифицированных поверхностных слоев определяются полем металлической фазы, активированной в процессе деформирования, что находит подтверждение в работах Ахматова А.С. и других исследователей [15, 67, 68, 109, 114].

В свою очередь смазочные материалы обладают способностью оказывать влияние на процессы пластической деформации и разрушения поверхности металла. Именно под действием смазок процесс пластического деформирования тонких поверхностных слоев (ПС) пар трения обуславливает диффузионную активность металла и, таким образом, оказывает существенное влияние на его модифицирование, физико-химические процессы, протекающие в ГСС. Они также определяют характер формирования дислокационной структуры в поверхностном слое металлов [202, 203].

Влияние смазочной среды с поверхностно-активными веществами (ПАВ) на процессы деформации поверхностных слоев контактных пар связано с проявлением эффекта Ребиндера П.А., который, как известно, может быть реализован в двух вариантах [204]. Конечным результатом проявления данного эффекта может ока-

заться существенное упрочнение ПС вследствие значительно большей, чем в отсутствии ПАВ, предшествующей пластической деформации.

Фактически адсорбция - это и есть взаимодействие поля твердого тела с полями атомов (молекул) жидкости или газа, в результате чего на ПС трибосопряжений образуются ГСС. Данный процесс идет до насыщения адсорбционного слоя, равновесное состояние которого определяется условиями равенства скоростей адсорбции и десорбции [205].

Общеизвестно, что адсорбция может быть двух видов - физическая, которая определяется силами Ван-дер-Ваальса, и химическая - в случае химической реакции между активной частью молекул адсорбента и молекул твердого тела (хемосорбция).

По свидетельству авторов многих работ, в процессе образования ГСС сначала физически адсорбируются на поверхности трения, затем вступают в химическую реакцию с образованием хемосорбционных пленок, которые характеризуются высокой энергией связи [206, 207 и др.].

Известно, что наибольшей способностью к адсорбции обладают ПАВ, т. е. вещества, молекулы которых ориентируются при адсорбции перпендикулярно к поверхности. В то же время даже масла, состоящие из углеводородов насыщенными рядами, имеющие неполярные молекулы, адсорбируются под влиянием поляризации углеводородных молекул электрическим полем металлической поверхности [197, 201, 204, 208 и др.].

В подтверждение вышесказанного можно привести работу [19], автор которой указывает на способность практически всех технических масел адсорбироваться на металлических поверхностях. При этом образуются на ПС пары трения предельной квазикристаллической фазы. Они образуют прочные связи с поверхностью и между молекулами в самом смазочном слое - на площадях фактического контакта. На этих контактах может произойти взаимное внедрение поверхностей без нарушения целостности смазочного слоя.

Безусловно, важна оптимальная концентрация ПАВ в базовых средах, кроме того, в образовании прочного граничного слоя в присутствии ПАВ существенную



роль играет и сама базовая среда. В частности, по утверждению авторов работы [210], максимальный эффект получен при равенстве длины цепи базового масла и ПАВ. При такой комбинации возникают наиболее благоприятные межмолекулярные силы, повышающие адгезию граничного слоя к металлической поверхности.

В работе [212] описаны результаты исследований, которые подтверждают наличие эффекта антагонизма за счет конкурентного взаимодействия двух или более поверхностно-активных присадок, одновременно находящихся в масле, с поверхностями трения.

При хемосорбции полярные концы молекул, связываясь с поверхностью твердого тела, образуют в ней монослой, который подобен химическому соединению. Хемосорбция (ХС), в отличие от физической адсорбции (ФА), носит избирательный характер, она протекает только при достижении определенной температуры, с большей интенсивностью в местах нарушения регулярности кристаллической решетки и требует значительной энергии активации. При правильном выборе химически активных присадок их взаимодействие с металлом происходит только в тех местах поверхностей трения, где имеет место разрыв смазочного слоя, возникает высокая мгновенная температура и появляется опасность схватывания [212].

Экспериментально доказано, что при контакте с нагретой металлической поверхностью не только химически активные присадки минерального масла, но и его инактивные компоненты могут формировать ХС-слои на поверхности трения [213].

Во многих случаях ФА и ХС протекают одновременно, но одна из них является преобладающей. При работе трибосистемы время образования адсорбционных пленок имеет принципиальное значение, т. к. всегда существуют условия ее разрушения. С ростом скорости трения адсорбция на разрушаемых поверхностях из-за роста температуры и дефицита времени может тормозиться или вообще отсутствовать [201].

В отличие от хемосорбции, при которой только 1-й слой металлической поверхности имеет химические связи с монослоем смазочной среды, возможно об-

разование химически модифицированных слоев. Он образован в результате химических реакций (при наличии в жидкой или газовой среде) таких активных в химическом отношении элементов, как сера, сероводород, хлор, хлористый водород, фосфор и др. В этом случае формируются глубокие модифицированные слои из соединений железа с этими элементами [203, 212, 214].

В результате взаимодействия активированных ПС материала с активными элементами среды - пассиваторами, основные из которых перечислены выше, образуются однофазные или гетерогенные тонкопленочные объекты, получившие название вторичных структур. Формирование силицидных, сульфидных и фосфидной фаз происходит на базе тех химических ингредиентов, которые находятся в присадках или в использованном смазочном материале [25].

В общем случае механизм действия химически-активных присадок может состоять из трех процессов: адсорбции (или хемосорбции), химических превращений (разложения) при повышенных температурах в месте контакта и химического взаимодействия наиболее активных продуктов разложения присадки с металлом [216].

На сегодняшний день совершенно очевидным является влияние кислорода воздуха на процессы формирования защитных поверхностных структур на трибосопряжениях, который, адсорбируясь на поверхностях трения, обеспечивает развитие окислительных процессов со скоростью, превышающей скорость процессов схватывания.

Окисление ПС металлов происходит под воздействием кислорода воздуха и продуктов окисления углеводородов. На окисном слое в результате адсорбционного взаимодействия происходит образование квазикристаллических граничных слоев из активных молекул смазочной среды; на нем же возможно формирование хемосорбционных слоев в результате химических процессов между компонентами масел и оксидной пленки [212, 215].

По свидетельству авторов ряда работ, монослои кислорода, адсорбированные на металлических поверхностях, при трении сохраняются. Если в какой-то момент происходит их частичное разрушение, то пленка восстанавливается прак-

тически мгновенно, поскольку процесс адсорбции характеризуется во времени микросекундами, причем скорость хемосорбционного взаимодействия кислорода с поверхностью металла значительно превышает даже скорость адсорбции ПАВ [196, 217].

В работах Виноградова Г.В., Заславского Ю.С., Евдокимов А.Ю., Кройца К.Л., Кадомского В.П., Подольского Ю.Я., Райко М.В., Санина Р.С., Файнаб Л.И., Фукс И.Г. и др. [79, 80, 85, 125, 151, 186, 190, 212] установлено, что смазочное действие в широком диапазоне температур (60-200 °С) обеспечивается образованием на трущихся поверхностях (углеводородами масла и некоторыми присадками) хемосорбционных пленок, названных авторами, самогенерирующимися органическими пленками - СОП (в зарубежной литературе они чаще представлены под названием полимеров трения). Пленки СОП образованы в результате сложных окислительных и полимеризационных процессов составляющих масел с активным участием кислорода воздуха. Образование СОП минеральными маслами происходит при деструкции молекул индивидуальных углеводородов парафинового, нафтенового и ароматического классов, участии кислорода воздуха и воздействии активированного трением металла [218].

По утверждению автора работы [219], с химической точки зрения узел трения, работающий в контакте с воздухом, представляет собой реактор, потребляющий кислород и преобразующий углеводородные компоненты смазочных масел в продукты окисления, разложения и полимеризации.

В результате окисления масла в трибосопряжениях агрегатов машин образуются продукты, молекулы которых являются полярными, что способствует появлению на металлических поверхностях и на взвешенных в масле твердых частицах граничных масляных пленок. Возможность адсорбции продуктов окисления масла на частицах износа определяется тем, что в момент отрыва от поверхности эти частицы имеют искаженную кристаллическую решетку и термодинамически способны в максимальной степени адсорбировать на себе полярно-активные продукты окисления масла.

Состояние граничных смазочных слоев - это комплексная характеристика, определяемая его структурными изменениями. Структурные изменения ГСС определяются рядом измеряемых параметров (прочностных, антифрикционных, противозадирных, термоокислительной стабильностью и т. д.), которые в совокупности обуславливают эксплуатационные свойства смазочных материалов [221].

Очевидно, что продление ресурса агрегатов машин во многом определяется условиями формирования и свойствами граничных смазочных слоев на трущихся поверхностях, однако кинетика образования и деструкции, механизмы структурных изменений ГСС, приводящие к их самоорганизации, требуют дальнейшего изучения.

При работе бурильного и породоразрушающего инструментов в агрессивной и абразивной среде необходимо учитывать антикоррозионные и триботехнические свойства БПЖ. Поэтому одним из требований к добавкам, повышающих триботехнические и антикоррозионные свойства БПЖ, является способность их образовывать прочные антикоррозионные и смазочные хемосорбционные пленки на поверхностях металлов.

### **1.5 Особенности методологии изучения триботехнических и антикоррозионных свойств промывочных жидкостей**

Под условным термином «смазочная способность» в технической литературе понимают способность окружающей среды обуславливать низкое сопротивление контактируемых поверхностей тангенциальным силам сдвига и высокое сопротивление сближению их под действием нормальных нагрузок. Этот термин распространен применительно к граничному трению, в условиях которого эксплуатируется подавляющее большинство трущихся деталей, и характеризует взаимодействия, в частности, в системе «металл – среда – металл». При бурении скважин по этой схеме работают опоры породоразрушающего инструмента. Также работают опоры некоторых гидравлических забойных двигателей и элементы

гидравлической части буровых насосов (втулки, клапаны). Смазочная способность буровых растворов в данной системе оценивается их триботехническими свойствами: противоизносными, противозадирными и антифрикционными и характеризуется следующими показателями: коэффициентом трения, износостойкостью пары трения и критическими значениями нагрузок разрушения смазочной пленки. При этом в качестве основного параметра оптимизации при исследованиях используют показатель скорости изнашивания материалов наименее износостойких элементов подшипников, а критическую нагрузку и коэффициент трения принимают как ограничивающие или определяющие параметры.

Таким образом, смазочная способность бурового раствора в данном случае проявляется в уменьшении коэффициента трения и способности защищать твердые поверхности от непосредственного соприкосновения и недопустимо быстрого их износа.

При моделировании работы реальных узлов трения бурового оборудования в лабораторных условиях важно обеспечить воспроизводство свойств взаимодействующих тел, условий взаимодействия, механизма и характера их изнашивания. Это достигается использованием для пар трения материалов, идентичных применяемым в промышленном бурении, а также моделированием характера их взаимодействия при соответствующей энергетической загрузке.

Исследования триботехнических свойств буровых растворов проводят на машинах трения или специальных установках.

Наиболее известны машины трения типа четырехшариковых, Амслер, М–22М, МИ–1М, Тимкен, Фалекс, Бароид, ИС–1р, ИС–1с, АИ–3, АИ–4, Экспресс [104, 105], различающихся между собой по геометрическому характеру контакта испытываемых образцов и по степени их нагружения. Испытания на четырехшариковой машине трения (ЧШМ, ЧМТ-1) [104, 105] обычно проводят в режиме преобладающего трения скольжения, но возможен и режим преобладающего трения качения с той или иной величиной скольжения. Узел трения в таких машинах представляет собой четыре шара, расположенные в тетраэдре. В режиме преобладающего скольжения верхний шар тетраэдра скользит по трем неподвижным ша-

рам, а в режиме преобладающего качения три нижних шара вращаются свободно. На некоторых установках такого типа исследования смазочной способности промывочных жидкостей можно проводить при создании высоких давлений (до 100 МПа) и температур (до 200°C) [97].

В машинах трения Амслера (МИ–1М, М–22М) схема контакта представляет собой вал – вкладыш [104]. Отличительной особенностью этой схемы является постоянство площади контактирования в процессе опыта. Изнашивание образцов осуществляется ступенчатым нагружением пары трения до наступления установившегося износа, который определяется при помощи электрического самописца.

Принцип действия машин трения типа Тимкена, Фалекс, Бароид заключается в изнашивании бруска из долотной стали, прижатого к испытательному кольцу или манжете. Оценка смазочных свойств БПЖ проводится в режиме трения скольжения металла в среде исследуемой жидкости. При этом коэффициент трения коррелирует с силой тока и чем меньше его значение, тем лучше смазочные свойства жидкости.

Установки ИС–1р и ИС–1с, созданные на базе машины трения СМЦ–1, работают по схеме качения со скольжением. Испытательный узел представлен парой трения «диск – ролик». Установка ИС–1 р отличается от установки ИС–1с тем, что имеет рабочую камеру определенных размеров и специальной конструкции, в которую в процессе испытаний подается исследуемый раствор. Процесс трения во время проведения опытов контролируется электронными самописцами. По ряду важнейших критериев подобия пара взаимодействия установок ИС–1 соответствует роликовому подшипнику долота. Применение же реальных сред, материалов пары трения и воспроизведение напряженности их работы обеспечивает воспроизводство характера и механизма изнашивания пары «ролик – цапфа» шарошечного долота. Это позволяет применять установки ИС–1С для триботехнических испытаний смазок или буровых растворов.

Схема взаимодействия металл – среда – горная порода характерна для вооружения шарошечных долот при бурении скважин, а также для бурильных труб (муфтовых, замковых соединений), непосредственно соприкасающихся в необса-

женном стволе с горной породой. Смазочная способность бурового раствора в этом случае рассматривается как один из факторов повышения износостойкости вооружения долот и снижения износа бурильных труб, интенсивность которого велика особенно при роторном способе вращения породоразрушающего инструмента. Применение буровых растворов с высокой смазочной способностью при данной системе взаимодействия способствует снижению сил сопротивления при движении бурового инструмента в скважине при спускоподъемных операциях, проведении геофизических работ и снижает вероятность прихватов бурильной колонны.

Установки первого типа (например, АИ–3) предназначены для изучения триботехнических свойств промывочных жидкостей применительно к изнашиванию вооружения шарошечных долот и замков бурильных труб.

На установке АИ–3 (условное название АИ–3 означает: абразивное изнашивание – третий вариант) обеспечивается взаимодействие натуральных образцов пород и материалов вооружения долот, замков и бурильных труб по схеме «стальной диск – горная порода».

Предусмотрена замена испытательного узла на схему «диск ролик.» Момент трения диска о горную породу непрерывно записывается на диаграммной ленте электронного самописца. Специальная камера обеспечивает полное погружение образца металла в исследуемую жидкость в процессе всего опыта, а широкий диапазон изменения скоростей его скольжения позволяет получать различную скорость обтекания поверхности металла. Отличительной особенностью установки АИ–3, по сравнению с ее предыдущими моделями является большая мощность привода, позволяющая создавать в широком диапазоне нагрузки на образцы стали с помощью пневматической системы, что обеспечивает удельные нагрузки, в 1,5–2 раза превышающие по интенсивности максимальные нагрузки на шарошечные долота при разрушении горных пород. Таким образом, вышеописанные установки позволяют оценить смазочную способность среды, в основном с точки зрения влияния триботехнических свойств БПЖ на показатели работы вооружения шарошечных долот.

Установки второго типа, также реализующие схему взаимодействия металл – среда – горная порода, оценивают смазочную способность бурового раствора в качестве одного из способов предупреждения потерь мощности на холостое вращение колонны, а также осложнений, связанных с затяжками, посадками и прихватами бурильного инструмента в процессе бурения скважин.

Подобные установки в общем случае представляют собой пару трения, моделирующую взаимодействие горной породы с бурильной трубой, помещенную в камеру высокого давления, в которую с помощью нагнетательной системы закачивается буровой раствор. Конструкция установки обеспечивает возможность формирования на модели пласта фильтрационной корки, взаимодействия с ней модели бурильной трубы и возможность сдвига (или отрыва) модели бурильной трубы относительно фильтрационной корки. Таким способом реализуется попытка смоделировать процесс прихвата в скважине. Смазочная способность бурового раствора в данном случае характеризуется следующими показателями: величиной силы трения или крутящего момента при страгивании, коэффициентом трения.

Пара трения на некоторых установках представлена плоским металлическим диском, имитирующим трубу, и пористым шлифовальным камнем, имитирующим проницаемый пласт. На других установках в качестве модели пласта используется цилиндрическая трубка. С целью расширения диапазона исследований, в некоторых узлах трения предусматривается замена моделей пласта (испытание моделей с различными проницаемостями, пористостью, диаметром и т.д.) и трубы (испытание моделей, изготовленных из различных материалов и имеющих различные диаметры). Рабочие модели пласта и трубы устанавливаются параллельно друг относительно друга. Исследования, возможно, проводить при горизонтальном расположении пары трения или при различных углах наклона относительно горизонтали. В некоторых приборах горную породу моделирует цилиндр с перфорированными стенками. Внутри цилиндра в зоне возможной фильтрации уложена фильтровальная бумага.



Нагнетательная система установок иногда позволяет осуществлять циркуляцию промывочной жидкости и соответственно проводить опыты в этих условиях.

Экспериментальные установки, как правило, имеют электрооборудование, электрическая схема которого дает возможность при заданных перепадах давлений и температурах бурового раствора измерять в процессе опыта толщину образующейся на модели пласта фильтрационной корки, величину ее деформации при контакте с трубой, а также площадь контакта. Кроме того, установки снабжены полуавтоматическим устройством, позволяющим измерять, во-первых, величину крутящего момента, необходимого для проворачивания, прихваченного к модели пласта диска, и во-вторых, усилие сдвига модели трубы относительно фильтрационной корки, а также усилие, соответствующее моменту отрыва трубы от корки по истечении заданного времени их неподвижного контакта. В последнем случае, таким образом, возможно, устанавливать порознь силы влияния механических и адгезионных (способствующих прилипанию) сил взаимодействия на силу трения в сопряженной паре. По получаемым в процессе проведения опытов результатам можно контролировать изменения (нарастание, уплотнение) фильтрационной корки, определять силу трения на границе контакта моделей трубы с коркой, устанавливать влияние промывочных жидкостей с разными смазочными свойствами на явление прихвата, эффективность применения нефтяных и других ванн, снижающих силу и вероятность прихвата.

## **1.6 Выводы по главе 1**

1. Несмотря на большое многообразие существующих смазочных материалов, для улучшения свойств буровых промывочных жидкостей необходимо разрабатывать новые рецептуры композиций, улучшающих антикоррозионные и триботехнические показатели БПЖ, соответствующие современным экологическим требованиям и обладающие высокими техническими и технологическими свойствами.

2. Триботехнические и антикоррозионные свойства буровых промывочных жидкостей взаимосвязаны, и в условиях высокой загрузки пар трения при разработке реагентов, улучшающих противоизносные и смазочные свойства БПЖ, необходимо учитывать коррозионную агрессивность буровых растворов.

3. При исследовании триботехнических и антикоррозионных свойств БПЖ необходимо учитывать важную роль адсорбционной способности реагентов и изучать их способность создавать хемосорбционные пленки на поверхности металла.

4. При проведении исследований для повышения триботехнических и антикоррозионных показателей БПЖ необходимо использовать комплексный подход, включающий проведение лабораторных, промышленных испытаний и оценку экономической эффективности предложенных технических решений.

Исходя из вышеизложенного, поставлена цель данной работы и сформулированы задачи, которые необходимо решить для достижения цели.

## **Глава 2 Обоснование выбора методов изучения триботехнических и антикоррозионных свойств промывочных жидкостей**

### **2.1 Постановка задачи**

Для достижения поставленной цели повышения качества буровых промывочных жидкостей совершенствованием состава и технологии применения реагентов с высокими антикоррозионными и триботехническими свойствами в представленной работе применялась комплексная методика лабораторных исследований триботехнических, антикоррозионных и общетехнологических показателей БПЖ с учетом и анализом ранее проведенных исследований в этой области. Как известно, при разработке ингибиторов коррозии, а также добавок, повышающих противоизносные и смазочные свойства, возникает вопрос оперативного получения достоверных экспериментальных данных по определению эффективности разработанных продуктов. Работы эти трудоемки и связаны с наличием соответствующей квалификации у занятых этими работами специалистов и наличием достаточных материальных и временных ресурсов. В этом отношении очень выгодно привлечение современных электрохимических методов исследования, обладающих необходимым уровнем достоверности и требующих значительно меньшее время на получение надежных результатов. Поэтому нами обращено главное внимание на разработку новых методических приемов и методов электрохимического анализа разрабатываемых продуктов.

Особенно трудоемок процесс получения информации об уровне эффективности в случае применения реагентов, показывающих слабо отличающиеся друг от друга значения соответствующих показателей в данных конкретных условиях испытаний, в то время как при других параметрах испытаний эти продукты могут отличаться друг от друга по эффективности в несколько раз. Получение информации об антикоррозионных свойствах реагентов значительно менее трудоемко, а объем и достоверность получаемой информации в случае электрохимических экспериментов, как увидим ниже, значительно выше. Отбраковка продуктов, показы-

вающих близкую эффективность при определенном уровне нагрузок или параметров испытаний, намного достовернее и проще.

Критерием достоверности методик исследований является проверка результатов лабораторных исследований в промысловых условиях при бурении скважин. Анализ и обработка результатов исследований проводился с привлечением программных средств ПЭМВ и методов матстатистики.

Основные методы исследования коррозионного поражения металла производится в «статике» – без напряжения изучаемого металла. Поэтому, как отмечалось выше [204], при трении и износе появляются в металле «пульсирующие токи». Это возможно осуществить, снимая цикловольтамперограммы (ЦВА). Изучение граничных антикоррозионных и смазочных слоев на поверхности металла возможно применением сложных и дорогих методик и приборов, либо используя более «простой» и быстрый, так называемый «метод стопы», с дальнейшей проверкой этих измерений снятием кривых ЦВА, позволяющих также зафиксировать разрушение и восстановление защитных «самоорганизующихся» адсорбционных пленок. Антикоррозионные и триботехнические показатели БПЖ определяются с привлечением стандартных методов, устройств, установок с привлечением статистических методов обработки результатов исследований с привлечением программ обработки на ПЭВМ.

Окончательные выводы о «правильности» результатов лабораторных исследований триботехнических и антикоррозионных свойств БПЖ делают после проведения промысловых испытаний и апробаций их в условиях бурения скважин. Необходимо также провести оценку экономической эффективности применения новых инновационных технологий и материалов. В современных рыночных условиях достаточно проблемно корректно определить стоимость тех или иных видов работ, материалов. Многими буровыми предприятиями принято использовать для этого индексный метод перерасчета стоимости проведения буровых работ, соответственно это вносит большой разброс в оценке тех или иных инновационных мероприятий, проводимых при строительстве скважин. Нами в УГНТУ совместно с ООО «СамараНИПИнефть» ОАО «Роснефть» разработана и предложена ре-

сурсная методика расчета сметной стоимости строительства скважин. Нами рассчитан фактический экономический эффект от применения новой технологии и разработанной добавки в буровые промывочные жидкости.

Для организации исследований взаимосвязанных и взаимовлияющих друг на друга антикоррозионных и триботехнических свойств буровых промывочных жидкостей необходимо выработать методологию их изучения. Существует мнение, что в первую очередь следует изучать антикоррозионные свойства БПЖ в связи с тем, что исследовать непосредственно коррозию при нагружении металла крайне затруднительно. Но не менее сложной задачей является создание реагентов с высокими показателями триботехнических свойств. Уровень проявления их, как это видно из выполненного литературного обзора, существенно зависит от энергетической нагрузки пар трения, и в целом, от условий применения смазочных добавок. Поэтому необходимы поэтапные экспериментальные исследования совместимости опытных реагентов с промывочными жидкостями на водной основе, тестовые предварительные испытания базовых и опытных растворов с применением экспресс методов и последующая апробация лучших образцов реагентов на модельных установках (стендах) и при промысловом бурении скважин. Для изучения механизма защитного антикоррозионного, противоизносного и антифрикционного действия разрабатываемых реагентов к промывочным жидкостям нами совместно с Асфандиаровым Л.Х. была предложена методика оценки самоорганизации на поверхности металлов защитных пленок. Ниже приведено краткое описание использованных в диссертационной работе методик экспериментальных исследований.

## **2.2 Методика изучения противоизносных свойств промывочных жидкостей**

Самые высокие контактные нагрузки испытывают опорные элементы шарошечных долот. В опорах скольжения контактные нагрузки достигают 30 – 40 МПа, а в опорах качения их значения варьируют от 3000 до 5000 МПа [163]. В

связи с этим для исследований противоизносных свойств буровых растворов были выбраны лабораторные установки, создающие нагрузки в узлах трения, близкие к нагрузкам, которые испытывают буровые инструменты при бурении скважин. Для исследования противоизносных свойств БПЖ были использованы следующие лабораторные установки:

А. Комбинированный тестер FANN предельного давления (ПД) и смазывающей способности – это высококачественный прибор, используемый для измерения смазывающей способности буровых растворов, получения данных для определения типа и количества смазочных добавок и скорости изнашивания механических деталей в исследуемых жидкостных системах.

При испытании смазывающих свойств производится измерение сопротивления между двумя закалёнными движущимися стальными поверхностями при усилии 400 Н (что в пересчете даёт давление от 34,470 до 68,940 кПа) в среде БПЖ. При испытании смазывающих свойств стальной брусок прижимают к вращающемуся стальному кольцу. Отсчёт нагрузки в дюйм–фунтах ведётся непосредственно по лимбу рычага моментомера.

Порядок работы:

1) подготовка тестера к проведению испытаний:

- очищают кольцо и блок с помощью обычного очистителя и тщательно ополаскивают водой. Перед началом испытаний все части устройства в зоне нахождения образца очищают. В их состав входят, чашка из нержавеющей стали и водный изолятор, держатель чашки, держатель блока и нижняя часть оси;
- помещают кольцо на основную ось и, используя гаечный ключ, закрепляют его на держателе. Кольцо должно быть расположено перпендикулярно оси вала. Так как загрязнение может исказить результаты испытания, желательно не дотрагиваться до кольца;
- помещают блок в держатель (плоская часть должна быть справа);
- подключают прибор через трансформатор к источнику электроэнергии и дают поработать в течение 15 минут;

- устанавливают счётчик крутящего момента на 60 об/мин. (верхний регулятор – RPM), а показатель счётчика (нижний регулятор – TORQUE) в положение «0»;
- заполняют чашку для образца дистиллированной водой и ставят на подставку;
- подставку поднимают так, чтобы пара «кольцо–блок» была погружена в жидкость, и закрепляют винтом;
- определяют положение динамометрического ключа так, чтобы подогнать его под внутреннюю вогнутую часть зажима рукоятки. Поворачивают рукоятку зажима несколько раз против часовой стрелки, чтобы убедиться, что никакая сила на блок не действует;
- повторно устанавливают счётчик крутящего момента на 60 об/мин. (верхний регулятор – RPM), а показатель счётчика (нижний регулятор – TORQUE) в положение «0»;
- дают прибору поработать в течение 5 минут;
- устанавливают «0» на шкале динамометрического ключа;
- поворачивают рукоятку зажима по часовой стрелке так, чтобы получить значение 150 дюйм-фунтов крутящего момента;
- дают поработать прибору в течение 4–5 минут;
- по истечении 4–5 минут проверяют показания счётчика.

Коэффициент трения составляет показания счётчика крутящего момента, делённое на 100. Значение коэффициента трения для воды должно находиться в диапазоне от 0,33 до 0,37 при 60 об/мин и силе 150 дюйм-фунтов. Если значение коэффициента трения для воды находится в этих пределах, приступают к очистке и измерению образца.

## 2) проведение опытов:

- 1) перемешивают исследуемую жидкость в течение 10 минут;
- 2 ) вливают жидкость в чашку, помещают чашку на подставку и поднимают до погружения всех металлических поверхностей (держатель блока и кольцо) в жидкость;

- 3) закрепляют данное положение винтом;
- 4) повторно проверяют RPM (60 об/мин) и крутящий момент («0»);
- 5) прикладывают крутящий момент 150 дюйм-фунтов и дают прибору поработать 3–5 минут;
- 6) после 3–5 минут работы прибора записывают показания крутящего момента, затем снижают крутящий момент.

В. Методика испытаний на модернизированной трибометрической установке «демонстратор износа».

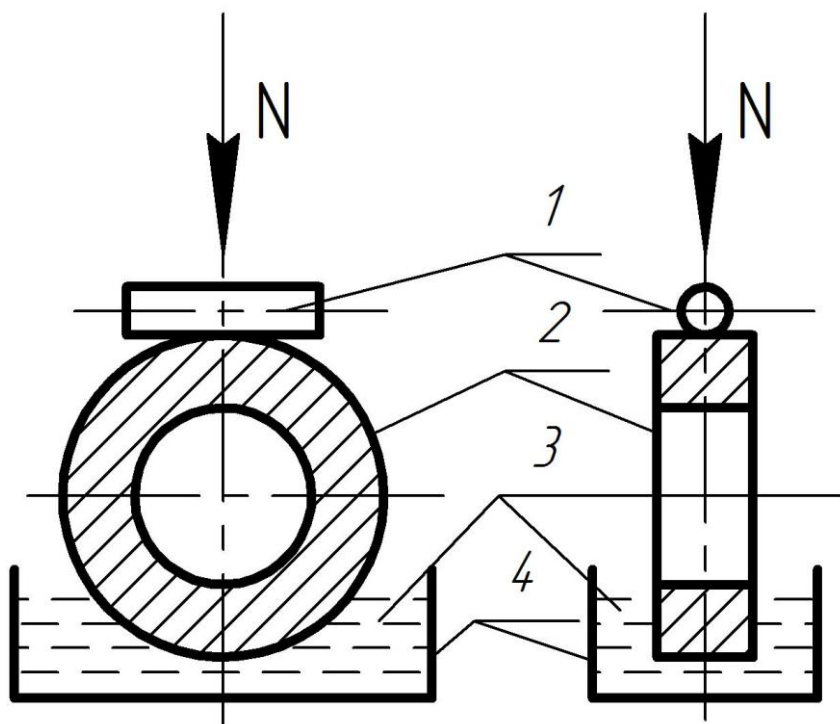
Трибометрическая установка – компактная переносная машина трения вращательного действия, содержащая пару трения «обойма–ролик». Схема трения представлена на рисунке 3. Испытания на данной установке имитируют метод Райхерта («обойма–ролик»), согласно международному стандарту ASTM D2782 [206].

Обойма наружным диаметром 35 мм из стали ШХ–15 от конического роликового подшипника. Ролик – цилиндрический образец диаметром 8 мм и длиной 20 мм из стали ШХ–15.

Частота вращения обоймы постоянна и равна 440 об/мин, максимальная нагрузка на пару трения 3000 Н (давление в контакте – 700КПа). Изменение нагрузки производится ступенчато путем снятия или навешивания грузов на подвижную штангу рычажного механизма: один груз массой 0,5 кг обеспечивает нагрузку 357 Н. Методика испытаний проста и наглядна. Электромотор через шкив вращает вал с закрепленной на нем обоймой (2) от конического роликового подшипника. К наружной поверхности обоймы прижимается цилиндрический образец-ролик (1), установленный в полость рычага. Смазывание пары трения «обойма–ролик» осуществляется посредством погружения нижней части обоймы в ванну (4) с испытуемым смазочным материалом. Через систему рычагов калиброванными грузами к образцу прикладывается нагрузка. Таким образом, между обоймой и роликом моделируются процессы трения и изнашивания. После включения привода обойма, покрытая смазочным материалом, начинает вращаться, контактируя с роликом.



Увеличивая силу прижима обоймы к образцу можно определить предельную нагрузочную способность смазочного материала, а замеряя пятно контакта и потерю массы образца, определяются показатели износа, определяется сила тока в обмотке электродвигателя, являющейся пропорциональной силе трения вместе контакта обоймы и образца. С помощью термопары и термометра многоканального ТМ 5233 фиксируется температура в смазочной ванне.



1 – ролик; 2 – обойма; 3 – смазочный материал; 4 – смазочная ванна;  
N – сила прижима (максимальная величина 3000Н)

Рисунок 3 – Схема работы демонстратора трения

Порядок проведения испытаний:

- перед началом испытания каждого образца смазочного материала все поверхности трибометрической установки, с которыми соприкасается смазка во время испытания, обойму, ролик обезжиривают растворителем, протирают ватой и высушивают на воздухе. Наружную поверхность обоймы, перед каждым испытанием, зачищают шлифовальным инструментом;

- заполняют смазочную ванну (4) испытываемым смазочным материалом. Ролик (1) помещают в полость рычага, устанавливают необходимое количество грузов для создания силы прижима обоймы (2) к ролику;
- включают амперметр и термометр ТМ 5233;
- включают трибометрическую установку;
- записывают показания амперметра и термометра ТМ 5233 через фиксированные промежутки времени;
- при определении предельной нагрузочной способности смазочного материала проводят ряд последовательных замеров с возрастающими нагрузками, максимально приближенными к предполагаемой предельной нагрузке. Предельной нагрузкой ( $P_{пр}$ , кгс) считают наименьшую нагрузку, при которой произошло заклинивание обоймы с роликом в процессе испытания.

После испытания производится обработка результатов:

- 1) измеряют размеры пятна износа, взвешивают образец после испытания и определяют показатели износа: площадь пятна износа ( $S_{из}$ , мм<sup>2</sup>), изменение массы образца после испытания ( $M_{из}$ , грамм);
- 2) по результатам показаний амперметра строят кривую «сила тока в обмотке двигателя – время»;
- 3) по результатам показаний термометра строят кривую «температура – время»;
- 4) оценку эффективности смазочного материала по антифрикционным свойствам производят по формуле:

$$F_{ТР1} = ((F_{ТР1} - F_{ТР2}) / F_{ТР1}) \times 100 \%, \quad (6)$$

где,  $F_{ТР1}$  – значение силы трения с эталонной смазкой, Н;

$F_{ТР2}$  – значение силы трения с исследуемой смазкой, Н;

- 5) все режимы испытаний и результаты заносятся в протокол испытаний.

К протоколу испытаний прилагаются графики «сила тока в обмотке двигателя – время» и «температура – время».

Преимущество данного метода заключается в том, что испытания не требуют больших затрат времени и наглядно демонстрируют свойства испытываемых смазочных материалов и добавок к ним. Погрешность результатов измерения 5 %.

По совокупности полученных результатов в ходе испытаний судят об эффективности применяемого состава и образовании сервовитной пленки на поверхности образца, проводят тщательную очистку всех элементов прибора.

С. При исследованиях была применена четырехшариковая машина трения (ЧМТ-1). по ГОСТ Принцип работы заключается в трении стальных шариков между собой под нагрузкой в среде испытываемого материала. При работе ЧМТ-1 узлом трения является пирамида из четырех контактирующих друг с другом шариков. Три нижних шарика закрепляются неподвижно в чашке машины с испытываемым смазочным материалом. Верхний шарик, закрепленный в шпинделе машины, вращается относительно трех нижних под заданной нагрузкой от 60 до 1000 Н с частотой вращения  $1460 \pm 70$  мин<sup>-1</sup>.

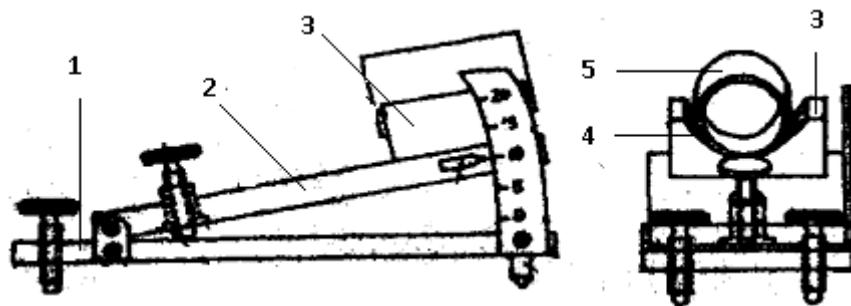
С помощью четырехшариковой машины трения, возможно, определить, критическую нагрузку, индекс задира, показатель износа испытываемого материала, диаметр пятна износа, нагрузку сваривания.

### **2.3 Методика изучения антифрикционных свойств промывочных жидкостей**

Профилактика прихватов – один из наиболее актуальных вопросов при разработке компонентов и рецептур бурового раствора. Одна из причин образования прихватов – липкая корка. Этот вопрос становится особенно актуальным в скважинах с большим углом искривления, где бурильные трубы практически лежат на стенках скважины. При турбинном бурении, когда колонна остаётся в покое, в процессе бурения возможность прихвата возрастает. Для предупреждения такого рода осложнения требуется достижение минимальной по толщине корки с низким коэффициентом трения.

Суть методики с применением прибора КТК – 2 (рисунок 4) заключается в измерении угла, при котором цилиндр начнёт движение по корке. Цилиндр находится на корке, полученной при измерении показателя фильтрации на приборе ВМ – 6. Углы соответствуют коэффициентам трения корки (КТК).

Прибор типа КТК – 2 прост в конструктивном плане и позволяет сократить время проведения исследования смазочной способности растворов, но следует подчеркнуть, что применение подобных приборов возможно, и оправдано лишь для предварительных оценок эффективности смазочных добавок в буровом растворе и впоследствии требует подтверждения полученных результатов на установках более сложной конструкции или при проведении промысловых испытаний. Погрешность измерения результатов испытаний при работе на приборе КТК – 2, согласно паспорту прибора, составляет 4%.



1 – столик-основание, 2 – подвижная плита с закрепленной на ней ложей 3 – цилиндрическая поверхность, 4 – фильтрационная корка, 5 – цилиндрический пуансон.

Рисунок 4 – Прибор КТК – 2 для определения коэффициента трения фильтрационной корки буровой промывочной жидкости

Измерение проводится следующим образом. Прибор с помощью регулировочных винтов и уровня устанавливается горизонтально. Груз протирают авиационным бензином и просушивают. Фильтрационную корку, полученную на приборе ВМ–6, вместе с фильтром устанавливают на вогнутое ложе, на корку кладут груз. Медленным вращением винта по часовой стрелке приводят в движение подвижную плиту и наблюдают за положением груза. В момент сдвига груза прекра-

щают вращение винта, по шкале и стрелке определяют угол  $\varphi$ , а по тарировочным кривым определяют коэффициент трения  $K_{тр}$ . Измерения повторяются через 5, 10 и 20 мин.

## **2.4 Методика изучения антикоррозионных свойств промывочных жидкостей**

### **2.4.1 Определение показателей антикоррозионных свойств методом вольтамперометрии**

Способность исследуемых добавок защищать металл от общей и локальной коррозии модели бурового раствора, содержащего коррозионно агрессивные компоненты, как  $H_2S$  или  $O_2$ , изучались электрохимическими методами на потенциостате типа «ПИ–50–1.1» производства завода испытательных приборов г. Гомель Республики Беларусь. На рисунке 5 показан потенциостат.

Испытания на потенциостате проводятся в электрохимической трехэлектродной стеклянной ячейке емкостью 90 мл с хлоридсеребряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом в цепи понециостатируемого рабочего торцевого электрода. Рабочий электрод выполнен из марки Ст., впрессованного в фторопластовый кожух.

Для изучения влияния исследуемых добавок на коррозионную агрессивность модели бурового раствора принята методика снятия кривых «коррозионный ток – время» при потенциале +20 мВ относительно потенциала коррозии.

Коррозионный или стационарный потенциал устанавливается в электростатической ячейке на рабочем электроде в испытуемой среде за 10 – 15 минут при интенсивном перемешивании [169, 173, 176].

Наиболее характерной для углеродистых сталей считается равномерная коррозия. Однако, как показывает практика, углеродные стали также подвержены локальной коррозии, характерной главным образом для сплавов и для бурильного инструмента.

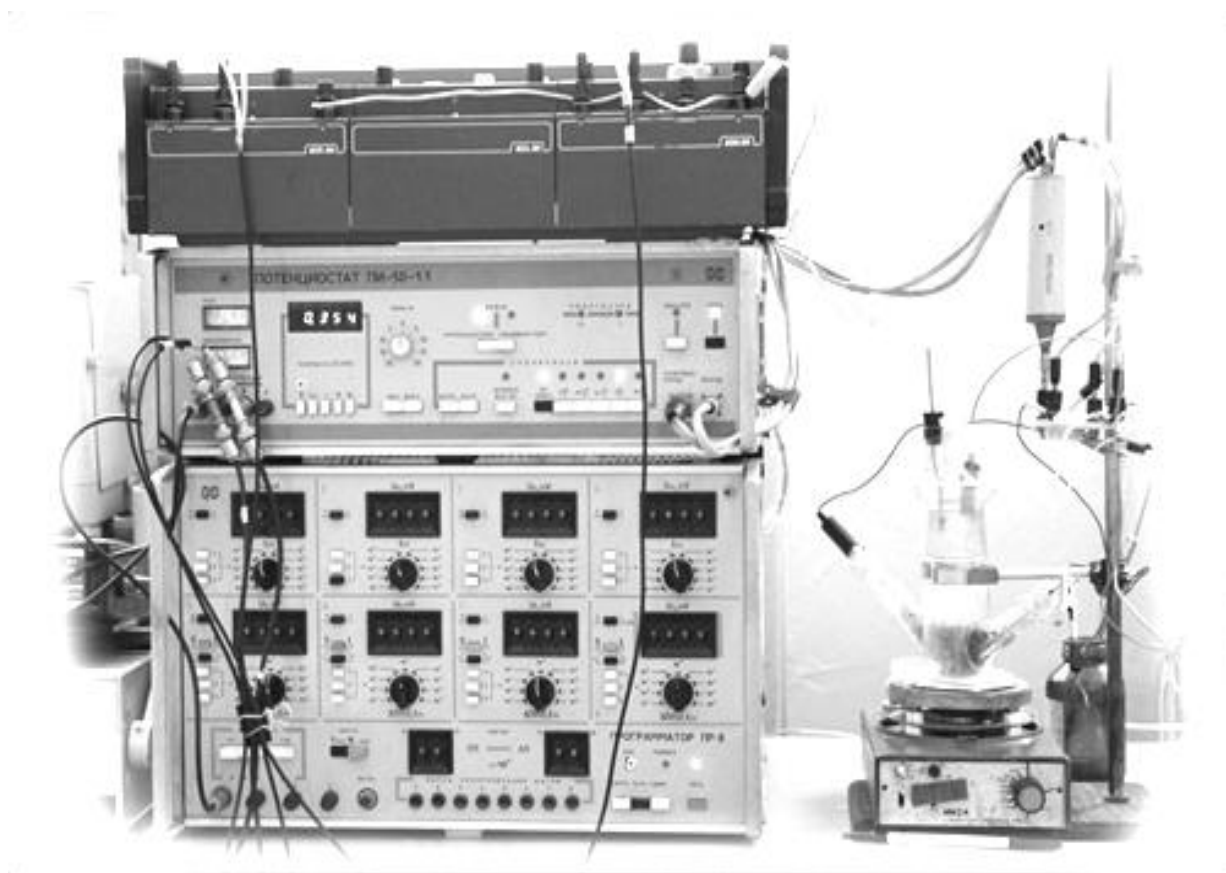


Рисунок 5 – Внешний вид потенциостата «ПИ–50–1.1» с программатором «ПР–8», двухкоординатным самописцем «ENDIM 622.01» и электрохимической ячейкой

Для установления способности антикоррозионной добавки защищать металл от локальной коррозии нами использовался метод снятия ЦВА кривых, заключающийся в поляризации электрода до 200 мВ по модулю относительно потенциала хлоридсеребряного электрода сравнения.

Применимость этого метода для оценки способности металла противостоять локальной коррозии обусловлена тем, что, поляризуя электрод в анодной области до значения, равного + 200 мВ, по модулю, относительно потенциала хлоридсе-

ребряного электрода сравнения, этот метод моделирует состояние корродирующего металла в области его локального разрушения независимо от механизма коррозии. Таким образом, этот метод позволяет выявить добавки, способные замедлять локальную коррозию за счет образования защитной пленки на поверхности металла.

При подаче напряжения на металлический электрод, находящейся в испытываемой среде, происходит разрушение пассивирующей защитной пленки, выражающееся в возникновении тока коррозии определенной величины. ую коррозию за счет образования защитной пленки на поверхности металла.

При постепенном снятии напряжения до величины равной 0 происходит восстановление защитной антикоррозионной пленки на поверхности металла, характеризующейся снижением тока коррозии до 0. Это позволяет зафиксировать процесс образования («самоорганизации») или не возникновения адсорбционного антикоррозионного слоя из реагента, находящегося в испытываемой среде. Процесс «самоорганизации» защитной антикоррозионной пленки визуально выражается в образовании «вилки» при подаче и снятии напряжения.

Процедура тестирования сводится к следующему:

- в электрохимическую ячейку устанавливается «свежий» электрод;
- в ячейку заливается свежая вода (модель бурового раствора, либо модель нефтепромысловой среды, например 3%NaCl+0,5% уксусной кислоты в дистиллированной воде) и экспозиция электродов устанавливается до установления стационарного потенциала;
- снимается цикловольтамперограмма с линейной разверткой потенциала со скоростью 0,2 мВ/с по следующей схеме: стац.потенциал  $\rightarrow$  +250 мВ  $\rightarrow$  стац.потенциал. Из цикловольтамперограммы определяется максимальное значение индуцированного анодного тока ( $I_{\text{махнач}}$ );
- вводится ингибитор или антикоррозионная добавка с требуемым уровнем дозировки и смешивается, и система остается на 15–20 часов на перемешивание;

– по истечении этого времени снимается аналогично первому цикловольтамперограмма (как в предыдущей стадии) и из нее определяется максимальное значение индуцированного анодного тока ( $I_{\text{маккон}}$ );

– оценивается защитный эффект данной добавки при данной дозировки.

Критерием оценки защитных свойств добавки в случае локальной коррозии, как и в случае общей коррозии, служит количественный показатель – степень защиты действия реагента.

Кинетические кривые изменения коррозионной агрессивности нефтепромысловых сред или бурового раствора под воздействием исследуемых добавок снимаются, как описано выше в электрохимической ячейке при подаче на рабочий электрод потенциала +30мВ относительно стационарного.

Коррозионные свойства БПЖ характеризуются величиной pH буровой жидкости [169]. Для металла из группы железа величина pH менее 6 (кислая среда) считается уже коррозионно-активной, при величинах pH, равным 2 –5 происходит растворение железа в среде. Для алюминиевых сплавов (ЛБТ) коррозионно-активной средой будет БПЖ с pH выше 7 (щелочная среда). Окислительно-восстановительная способность БПЖ также характеризует его коррозионную активность. Ниже приведены методы определения pH и окислительно-восстановительной способности буровых реагентов.

#### **2.4.2 Лабораторный pH–метр–милливольтметр типа «pH–637.М»**

Лабораторный pH–метр–милливольтметр типа «pH–637.М» (рисунок 6) представляет собой настольный прибор, состоящий из преобразователя и штатива.

Измерительная часть схемы выполнена в виде отдельного блока, который крепится ко дну корпуса преобразователя. Связь между блоком измерения и остальной частью электрической схемы осуществляется внутри прибора с помощью разъема.



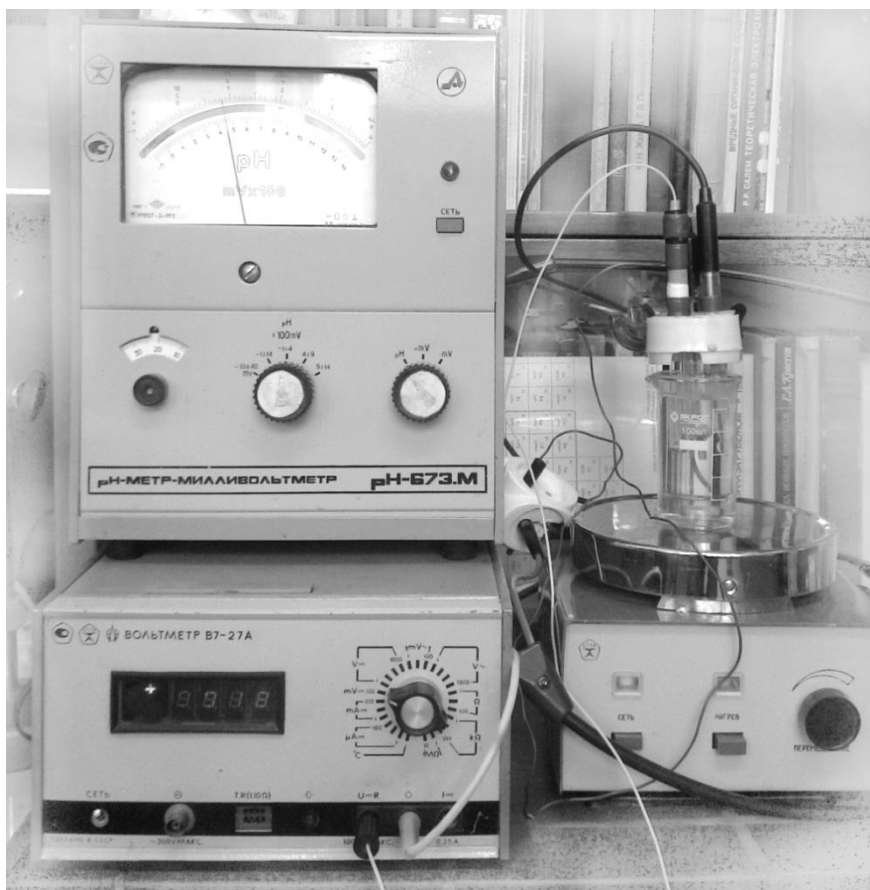


Рисунок 6 – Внешний вид рН–метр–милливольтметра «рН–673.М»

Определение окислительно – восстановительной способности (ОВС) буровых реагентов проводили потенциометрическим и вольтамперометрическим методами.

Потенциометрические измерения проводились в 3–х электродной стеклянной электрохимической ячейке с инертным индикаторным – (платиновым типа ЭПВ–1), сравнительным (хлоридсеребряным – типа ЭВЛ–2М.1), стеклянным – (типа ЭСЛ–43–07) электродами и снабженной микробюреткой для титранта.

Навеску пробы смазочной добавки или бурового реагента растворяют в 50 мл дистиллированной воды и вносят в электрохимическую ячейку. Затем измеряются рН среды и окислительно – восстановительный потенциал.

По полученным данным строится кривая зависимости ОВП от времени и рН от времени.

### 2.4.3 Определение скорости коррозии методом линейного поляризационного сопротивления

Измерения проводятся на приборе Монитор – 2М (рисунок 7).

Порядок проведения измерений: прибор подключается к исследуемой измерительной ячейке в соответствии с РД 39–3–611. Нажатием кнопки «Р» вбирают режим, чтобы на дисплее появилось сообщение «Р–01». Нажимают кнопку «П» (пуск измерения). Индикатор на время измерения (65 сек.) выводит точку.

В конце измерения, раздаются короткие звуковые сигналы, и на индикаторе появляется числовое значение измеренной скорости коррозии без компенсации сопротивления раствора. Индикатор показывает значение скорости коррозии в мм/год. По полученным данным строится график зависимости скорости коррозии от времени.



Рисунок 7– Индикатор скорости коррозии Монитор–2М

## 2.5 Методы изучения защитных граничных смазочных слоев

Одним из основных механизмов защитного действия смазочных материалов является образование на поверхности трения прочно связанных с металлом граничных смазочных слоев, приводящих к снижению сил трения и износа. Независимо от назначения практически все смазочные материалы обладают способностью образовывать адсорбционные слои на поверхности металла. Поэтому при разработке новых смазочных композиций необходимы методы исследований, позволяющие определять несущую способность граничных смазочных слоев [15]. Рассмотрим основные методы, нашедшие применение в экспериментальных исследованиях тонких слоев жидкости на твердых поверхностях.

Механические методы составляют наиболее обширную группу методов исследования граничных слоев жидкости, так как их механические свойства непосредственно связаны со строением аномальных слоев и действующими на них молекулярными силами.

Статические методы исследования позволяют оценить такие важные параметры граничных слоев, как прочность, упругость, толщина. Исследования свойств граничных слоев этими методами сопряжены с изменениями структуры, а следовательно, и свойств изучаемых образцов, вследствие больших механических напряжений, возникающих в граничных слоях.

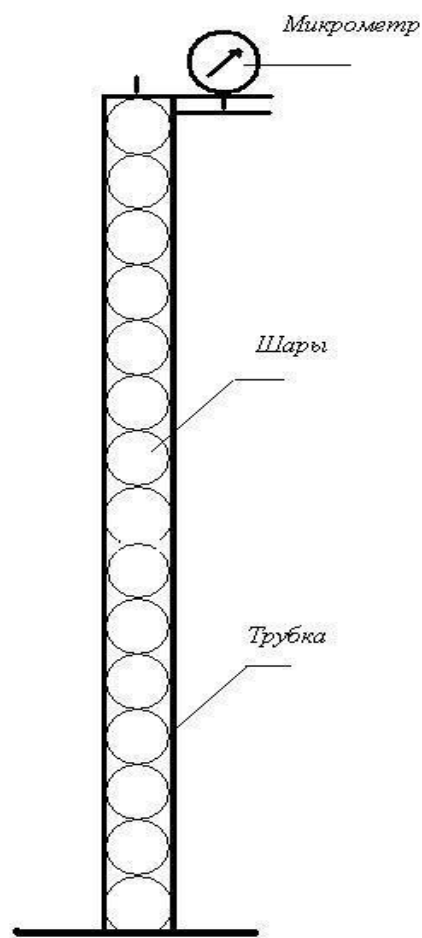
На кафедре бурения нефтяных и газовых скважин УГНТУ [170, 177] нами была предложена принципиальная схема для реализации метода «стопы» с целью экспериментального определения толщины смазочного слоя и изготовлено соответствующее устройство (рисунки 8,а и 8,б).

Приведем порядок замеров и расчеты толщин граничных слоев без смазки и со смазками. Толщина смазочного слоя рассчитывается по формуле:

$$h = \frac{\Delta h}{n}, \quad (7).$$



а) устройство в сборе



б) схема устройства

Рисунок 8 – Устройство по измерению толщины адсорбционного слоя

где  $\Delta h = h_2 - h_1$ ,  $h_1$  – суммарная высота шаров в воздухе,  $h_2$  – суммарная высота шаров в среде смазки, тогда  $h = h_2/n - h_1/n$ .

$n$  – Рисунок 13 – Структурная формула эфира эруковой кислоты

количество точечных пятен контакта шариков, закатанных в трубку.

Пример замера: показание микрометра в одной точке до того как шары будут находиться в трубке, равно 5150 мкм (исходная величина микрометра).

Результат показания микрометра с шарами без смазки на воздухе равен 880, величина  $h_1$  определяется:  $h_1 = 5150 \text{ мкм} - 880 \text{ мкм} = 4270 \text{ мкм}$ .

$h = 4350 \text{ мкм} - 4270 \text{ мкм} = 80 \text{ мкм}$ , толщина водной адсорбционной пленки вычисляется как  $h = 80 \text{ мкм} / 20 = 4 \text{ мкм}$ . Определим точность замеров и ошибку результатов, полученных на вышеупомянутом устройстве. Для этого проведем повторные (10 раз) замеры.

Результат замера после контакта шаров с водой+мыло равен 800, получаем величину  $h_2 - h_1 = 5150 \text{ мкм} - 800 \text{ мкм} \times 4 = 4350 \text{ мкм}$ . Вычислим величины  $\Delta h$  для водной среды и для масла И-30, результаты сведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты опытов в различных средах.

№№ опытов	Величины $\Delta h$ , мкм	
	Для воды+мыло	для масла (И-30)
1	78	227
2	82	232
3	86	237
4	81	226
5	76	236
6	81	228
7	76	236
8	78	238
9	81	229
10	79	235
Среднее значение Толщина смазочного слоя	80 $80:19=4.2$	232 $232:19=12.2$

Расчет ошибки опытов проведем по методике, изложенной в [77, 167]. Определим среднеквадратичную ( $S_n$ ) и среднелинейное отклонение ошибки ( $d$ ), величину вариации ( $B_v$ ) [167]. Среднеквадратичное отклонение равно :с водой  $S_{nB}=2,72$ , с маслом  $S_{nM}=3,9$  ; среднелинейное отклонение :с водой  $d_B=2,4 \text{ мкм}$ ; с маслом  $d_M=3,4 \text{ мкм}$ . Величина вариации: на воде  $B_{vB}=3.4\%$ ;на масле  $B_{vM}=1.7\%$ . По величине коэффициента вариации можно сделать вывод, что при использовании рассмотренного метода «Стопы» получают однородные величины измеренных толщин граничных адсорбированных слоев. Ошибку эксперимента определяли по формуле [167]:

$$\Delta x = \frac{t_{\alpha n} S_n}{\sqrt{n}}, \quad (8).$$

где  $t_{\alpha n}$  – коэффициент Стьюдента, при значениях  $n=10$  и  $\alpha=0.05$  по таблице 2 [167], отсюда  $t_{\alpha n}=2,6$

Ошибки эксперимента в средах воды и масла будут равны соответственно  $\Delta x_{\text{в}}=2.58$  мкм;  $\Delta x_{\text{м}}=3.7$  мкм.

Разрешающая способность микрометра равна 10 мкм. Все величины меньше 10, т.е. мы имеем возможность определять толщину смазочных слоев с ошибкой в водных средах 2,58 мкм, а масла – 3,7 мкм.

В качестве примера, подтверждающего эффективность метода «Стопы», рассмотрим таблицу 2 работы [10]. Из таблицы 2 видно, что величины толщин смазочных слоев, измеренных по методу «Стопы», имеют тот же порядок значений, характеризующих толщину масел, определенных электрическим методом. Электрические характеристики слоев, покрывающих поверхность металла, различны: чем больше толщина адсорбционного граничного слоя, тем выше величина напряжения пробоя ( $U_{\text{пр}}$ , В) этого слоя. По этой величине напряжения пробоя определяется толщина смазочного слоя, образуемого различными маслами /

Таблица 2 – Величины электрических характеристик различных масел

Тип смазочного материала	Электрическая прочность $U_{\text{пр}}$ , В	Сила трения, $F_{\text{тр}}$ , усл. единицы	Толщина граничного слоя, $dS$ , мкм
Масло вазелин.	116	2.12	8.3
Масло Castrol HL40	137	1.41	13.6
HL40+0, 1%пр.	183	0.44	16.4
HL40+0, 5%пр.	204	0.21	17.8
HL40+1.5%пр	132	1.43	14.1

Применение цикловольтамперометрического метода снятия поляризационных кривых применяется для фиксирования образования и растворения защитных пленок на поверхности корродирующего металла

Известно применение метода снятия цикловольтамперограмм, принятого Международной ассоциацией инженеров-коррозионистов (NACE) при определении эффективности ингибиторов коррозии металлов против локальной коррозии.

Процедура тестирования по этому методу сводится к следующему:

1. В чистую электрохимическую ячейку устанавливаются:

а) Рабочий электрод, представляющий собой торец стального провода диаметром в 3 мм, оправленного во фторопластовый кожух с тем, чтобы не допустить контакта агрессивной исследуемой среды на нерабочую (боковую) поверхность проволоки из стали марки Ст.3;

б) Вспомогательный электрод из платиновой проволоки;

с) Вспомогательный хлорид-серебряный электрод.

2. В электрохимическую ячейку заливается агрессивная среда. После этого электрохимическая ячейка устанавливается на магнитную мешалку и в нее опускается якорек для перемешивания залитой в ячейку исследуемой среды и выводы электродов подключаются к выводам потенциостата без подачи поляризирующего напряжения до установления стационарного (коррозионного) потенциала. При интенсивном перемешивании исследуемой среды с помощью магнитной мешалки стационарный потенциал (Ест.) устанавливается за 10–15 мин экспозиции электрода в исследуемой среде.

3. После установления Ест., приступают к снятию цикловольтамперометрической кривой (ЦВА) линейной разверткой потенциала со скоростью 5 мВ/сек по следующей схеме:

Ест.  $\rightarrow$  +250мВ.  $\rightarrow$  Ест

4. После получения ЦВА определяется максимальное значение начального индукционного анодного тока  $I_{\text{max}} \text{ нач.}$  и фиксируется  $I_{\text{ст.}}$ .

В данном случае, при исследовании закономерностей растворения солевой пленки, которая при Ест. обладает способностью снижать скорость коррозии, другими словами, прямо пропорциональную ей величину анодного тока до нуля. Однако, как только потенциал начинает расти в анодном направлении, солевая пленка начинает растворяться, открывая доступ агрессивной среде к поверхности

металла. При достижении потенциала, равного +250мВ, индуцированный ток –  $I_{\text{max. нач.}}$  принимает значение, равное (см. рисунок 1) 1850 мА. При переходе развертки потенциала в обратном направлении не наблюдается резкого снижения величины тока коррозии, что говорит в пользу того, что восстановление защитной солевой пленки идет с той же скоростью, как и растворение при развертке в анодном направлении, т.е. по восходящей кривой растворения пленки.

По окончании описанных выше процедур в ячейку вводится исследуемая среда, и система остается на 1,5–2 часовое непрерывном перемешивании без приложения поляризационного напряжения. По истечении указанного времени снижается ЦВА, как описано выше, и определяется конечное значение  $I_{\text{max. кон.}}$  при данной дозировке исследуемой добавки. Эффективность исследуемых ингибиторов определяется по выражению:

$$\text{Злок. корр.} = [(I_{\text{max. нач.}} - I_{\text{max. кон.}}) / I_{\text{max. нач.}}] * 100\%. \quad (9).$$

Подача на ячейку с развертки потенциала в анодном направлении, хотя и приводит к растворению защитной антикоррозионной пленки, состоящей из хемосорбированных анионов формиата натрия, проходит значительно менее интенсивно. Можно вычислить из выражения (1): эффективность формиата натрия как ингибитора локальной коррозии составляет 88%, причем скорость восстановления защитной пленки в 3%-ном растворе хлористого натрия, значительно выше, чем в солевой пленке. Облагораживание «стационарного» потенциала, (определенная по точке пересечения оси абсцисс с осью потенциалов исходящей ветви) составляет около 230мВ. И величина тока коррозии, пропорциональная скорости растворения защитной пленки в случае восходящей ветви, составляет 1500мА, что подтверждает исключительно высокую скорость образования защитной антикоррозионной пленки способом «самоорганизации».



Метод ЦВА позволяет экспериментально подтверждать возникновение на поверхности металла защитной пленки способом структурной «самоорганизации».

## 2.6 Выводы к главе 2

1. Для изучения триботехнических свойств БПЖ обосновано применение следующих приборов и устройств: прибор КТК–2, для измерения пары трения «металл - глинистая корка», тестера «FANNN», машин трения ЧШМ, ЧМТ-1, демонстратора износа, которые имитируют работу пары трения «металл – металл» в буровых растворах.

2. Обоснован выбор методов оценки антикоррозионных свойств БПЖ. В основу оценки положено определение коррозионной активности сред по:

а) току коррозии: чем выше ток коррозии, тем выше скорость протекания коррозионных процессов;

б) скорости коррозии по индикатору коррозии – Монитор 2М (в мм/год);

в) pH среды (металлы группы железа): чем ниже pH, тем выше скорость коррозии (при pH=1 наибольшая скорость коррозии, при pH=13 наименьшая);

г) удельной электропроводности (УЭП).

3. Измерение толщины смазочного слоя предложено методом «СТОПА».

4. Обосновано процесс образования и разрушения защитного адсорбционного слоя на поверхности металла исследовать снятием цикловольтамперограмм (ЦВА).

### **Глава 3. Исследование антикоррозионных и триботехнических свойств промывочных жидкостей на водной основе и разработка средств их улучшения**

#### **3.1 Постановка задачи**

Промывочные жидкости, в зависимости от условий бурения выполняют комплекс из 15-20 гидростатических, гидродинамических и физико-химических функций, оптимальный подбор которых является залогом успешного строительства нефтегазовых скважин. Такие физико-химические функции, как снижение затрат энергии на трение бурильных колонн о стенки скважин, защита бурильных и обсадных колонн, поршневой и клапанных групп насосов, долот, от коррозионно-механического изнашивания является особо актуальными при проводке временных стволов сложного профиля.

Неоднократно отмеченная выше общность механизмов процессов коррозии и износа инструментов, работающих в среде промывочных жидкостей позволяет целенаправленно решать задачу поиска средств подавления указанных процессов формированием, в частности защитных слоев экранирующего типа на трущихся поверхностях. Методология решения этой задачи крайне трудоемкая, в связи с наличием тесной связи свойств защитных пленок с энергетикой контактных взаимодействий, необходимостью формирования многослойных пленок, прочно связанных с поверхностью металлов и обладающих низкой адгезией и малым сопротивлением сдвигу на поверхностях горных пород, слагающих стенки скважин.

Задача поиска способов управления количественными взаимосвязями показателей антикоррозионных и триботехнических свойств промывочных жидкостей является также актуальной, и решение ее представляется вполне доступным благодаря хорошо развитой методологии изучения антикоррозионных свойств различных смазочно-охлаждающих материалов, достигнутыми в общем машиностроении успехом в области создания ингибиторов коррозии.

### **3.2 Теоретические предпосылки создания средств комплексного улучшения антикоррозионных и триботехнических свойств промывочных жидкостей**

Изучение отечественного и зарубежного опыта в области совершенствования свойств буровых промывочных жидкостей во взаимосвязи с особенностями конкретных условий их применения даёт достаточно оснований полагать, что триботехнические и антикоррозионные свойства БПЖ тесно связаны друг с другом. Причём значительное влияние на интенсификацию процессов выхода из строя бурового инструмента и оборудования, многократного снижения сроков их эксплуатации, в том числе и на ухудшение технологических свойств БПЖ и в целом ТЭП бурения оказывают коррозия и связанные с ней явления. Реализация химико-технологических методов антикоррозионной защиты позволит снизить развитие износа, отказы оборудования и улучшить технологических свойств БПЖ. Главная сложность, возникающая при этом, заключается в правильном выборе антикоррозионных добавок в БПЖ [187], поскольку последние должны отвечать целому ряду жестких, подчас и противоречащих друг другу требований. Положение дел облегчается тем, что к настоящему времени практика подбора и разработки ингибиторных композиций является продвинутой областью исследований в нефтяной и нефтехимической отрасли, и в этом направлении уже достигнуты существенные успехи. Имеется развитая теоретическая и экспериментальная база. Как будет показано далее, между антикоррозионными характеристиками и показателями триботехнических свойств БПЖ имеются тесные корреляционные связи с коэффициентом корреляции выше 80% .

Общая и локальная коррозия, а так же механическое разрушение металла зависит от адсорбции молекул воды на его поверхности [15].

Начиная с 2000–х годов внимание исследователей привлекла возможность использования явлений самоорганизации для защиты сталей от коррозии [79, 186]. Способные на самоорганизацию молекулы с необычными свойствами, например, со склонностью к образованию на поверхности раздела фаз плотных упо-

рядоченных слоев с выраженной структурой, могут самопроизвольно создавать вполне устойчивые защитные пленки. Эти пленки, как увидим ниже, защищают металл в определенной степени не только от коррозии (общей и локальной), но и от износа за счет улучшения смазочной способности БПЖ.

С помощью ввода в БПЖ реагентов, содержащих молекулы, склонные к самоорганизации, можно придавать поверхностям раздела фаз требуемые свойства для конкретных условий. В энергетическом и функциональном отношении, в самоорганизующихся слоях, выделяют три части. Первая из этих частей, (функциональная группа), как правило, отвечает за сильное взаимодействие молекул с металлической поверхностью. Это взаимодействие должно быть хотя бы в определенной мере хемосорбционным. Периферийный же слой должен определять основные или «искомые» характеристики модифицированных поверхностей металла, горных пород. Этот слой подбирают в зависимости от целей дальнейшего применения, например, металла, с модифицированной поверхностью. В нашем случае для снижения коэффициента трения и повышения «несущей способности» граничных смазочных слоев. «Прокладка» или связующее звено между этими слоями обеспечивает упорядоченную плотно упакованную структуру самоорганизованного слоя на основе относительно слабых, в т.ч. ван – дер – ваальсовых сил. Данное звено включает алкильные цепочки определённой длины, вполне возможно, что эту роль могут сыграть и интермедиаты, образующиеся при сильных энергетических взаимодействиях в процессе трения из продуктов распада или взаимодействия молекул.

Необходимо при этом учитывать, что сильное влияние на процесс самоорганизации оказывают строение и состав поверхности самих металлов, как ювенильная поверхность, так и покрытая стабильными окисными или пассивационными пленками. По мнению отечественных и зарубежных исследователей, некоторые проблемы могут возникнуть в случаях, когда самоорганизующиеся молекулы контактируют с непрерывно изменяющимися поверхностями или с металлами, покрытыми нестойкими пористыми оксидами. Из дальнейшего изложения будет видно, что в основе сильных корреляционных взаимосвязей между антикоррози-

онными и триботехническими свойствами лежат одни и те же механизмы и закономерности образования самоорганизующихся слоев на поверхностях металла, находящихся в контакте с БПЖ.

Как известно из работ Подобаева А.Р., Лазаренко-Маневич Р.М [125, 126], механизмы равновесного и локального растворения, пассивации, а также коррозионно-механического разрушения металлов группы железа в слабощелочных, нейтральных и кислых водных средах различного анионного состава тесно связаны с адсорбцией молекулы воды на поверхности металла и взаимодействием анионов среды с адсорбированной водой и металлом. Суть этого взаимодействия заключается в следующем: кислородные концы молекул воды при адсорбции на поверхности металла образуют поверхностные комплексы, которые принимают участие в первой стадии ионизации металла, находящегося в контакте с водной средой.

Вхождение же анионов раствора в комплексы «металл – вода» приводит к ускорению их распада и стимулирует процесс растворения металла (рисунок 9). И наоборот, образование прочных адсорбционных комплексов «металл–адсорбированная молекула воды – анион» может тормозить процесс растворения.

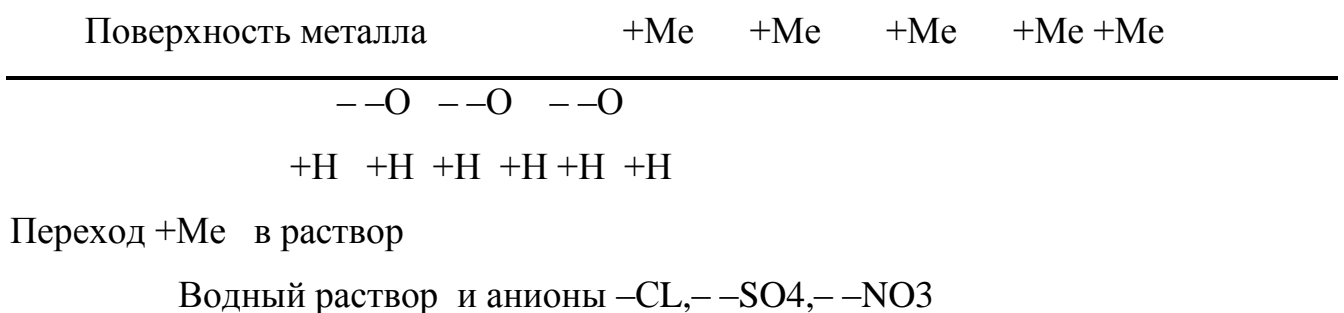


Рисунок 9 – Первая стадия ионизации металла в водной среде

В работах Подобаева А.Р., Лазаренко-Маневич Р.М.[126] электроны адсорбированных на поверхности в активной области растворения металла молекул воды, которые частично обобществлены с электронным газом металла, предложено

называть поверхностными комплексом переноса заряда (ПКПЗ). Схема образования ПКЗП показана на рисунке 10.

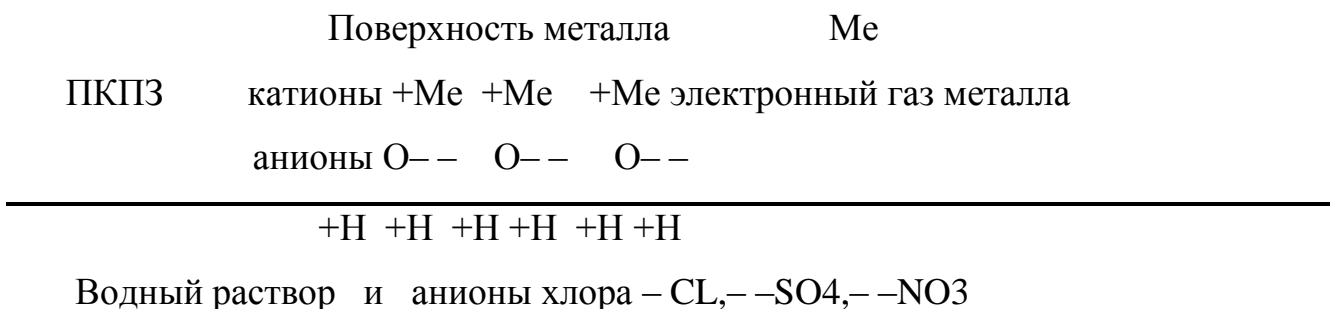


Рисунок 10 – Схема образования ПКПЗ

В настоящее время общепризнано [126], что направление и эффективность электродных процессов, например процесса растворения железа и сплавов на его основе, а также сталей в кислых, нейтральных и слабощелочных средах во многом определяются превращениями образующихся интермедиатов – поверхностных комплексов с переносом заряда. Как было отмечено выше, ПКПЗ представляют собой адсорбированные кислородными концами (в активной области растворения) на поверхности металла молекулы воды, электроны которых частично обобществлены с электронным газом металла. Считается, что эти ПКПЗ способны диссоциировать на протон и адсорбционно – связанные гидроксидионы. На основе представления о ПКПЗ как интермедиате процесса растворения металла стало возможным подойти по-новому к вопросам ускорения и торможения растворения металла под воздействием анионов. Анионы, согласно современным представлениям, в процессе активного растворения металла в водных растворах, влияют на состав и степень переноса заряда ПКПЗ. Образую водородную связь с адсорбированной водой, анионы-стимуляторы способствуют уменьшению продолжительности жизни ПКПЗ. Действие же анионов-ингибиторов, как оказалось, сводится к вытеснению ими первичных ПКПЗ с поверхности металла, что приводит, в свою очередь, к образованию комплекса металла с анион-ингибитором, обладающим крайне низкой реакционной способностью. В силу последнего обстоятельства этот новый комплекс может сыграть роль экрана, минимизирующего скорость

коррозии металла. А также становится понятно влияние величины заряда некоторых органических анионов на их способность стимулировать или ингибировать процесс растворения железа и сплавов на его основе. Исходя из этих положений механизма коррозии металла из группы железа возможно разрабатывать и подбирать реагенты для введения в БПЖ, с целью улучшения ее антикоррозионных и триботехнических свойств, а именно реагент, диссоциирующий на анионы в водной среде и блокирующий образование ПКПЗ.

При выборе компонентного состава смазочной добавки к промывочной жидкости необходимо руководствоваться следующими принципами:

1. Процессы коррозии и изнашивания металлов взаимосвязаны, активируют развитие и течение друг друга, особенно в условиях интенсивных и многократных циклических деформаций.

2. Органические ингибиторы коррозии априори являются менее токсичными по сравнению с такими неорганическими аналогами, как хроматы, фосфаты и др.

3. Линейное строение радикала косвенно свидетельствует о лучшей биоразлагаемости в окружающей природной среде.

4. С уменьшением длины радикала снижается поверхностная активность соединений и взаимодействие между радикалами.

5. В ПКПЗ работа адсорбции значительна:

энергия межмолекулярной Н–связи 2–15 ккал/моль;

энергия ПКПЗ и ионных межмолекулярных взаимодействий – до 50 ккал/моль.

энергия Ван–дер – Ваальсовых взаимодействий – около 1 ккал /моль.

6. Многослойные полимолекулярные пленки должны состоять из «твердообразного «(хемосорбционного) слоя, на котором располагается «жидкообразный» слой (структура «сэндвича»);

7. Синергетический эффект защиты металлов достигается при сочетании ингибитора экранирующего типа (очищает поверхность от воды) и ингибитора-донора (образует на очищенной поверхности хемосорбционные связи).

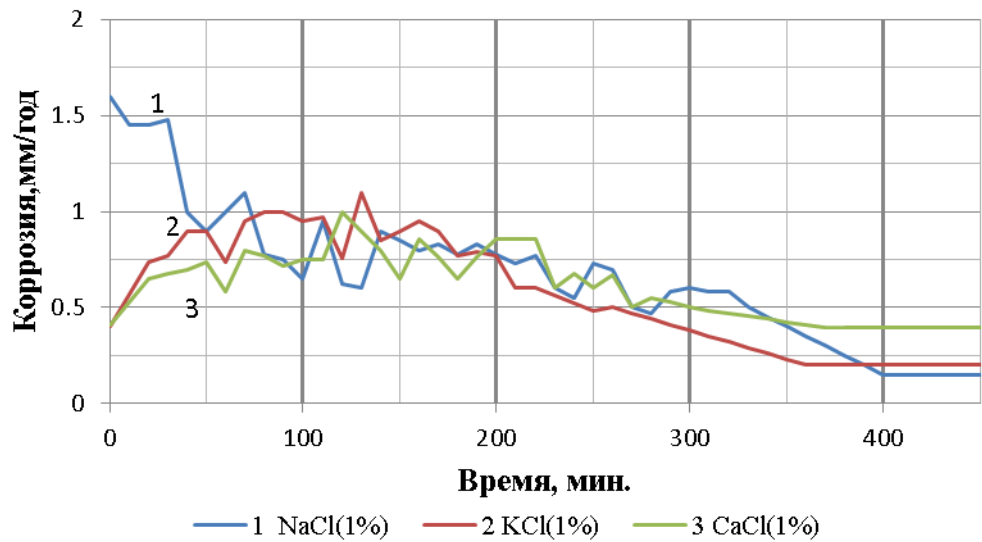
В работах [99, 104, 105, 202, 203, 212] сформулированы основные требования к смазочным добавкам в БПЖ. Смазочные добавки, как и большинство химических реагентов, используемых для регулирования свойств БПЖ, должны отвечать требованиям экологии и охраны труда, технико-технологических и технико-экономически соответствовать потребностям буровой технологии. Вместе с тем, для достижения поставленной в данной диссертационной работе цели необходимо, чтобы разрабатываемые смазочные добавки создавали на рабочих поверхностях металлических инструментов многослойные адсорбционные пленки, обладающие высокими антикоррозионными, противоизносными и смазочными свойствами.

### **3.3 Исследование коррозионной активности водных растворов минеральных солей**

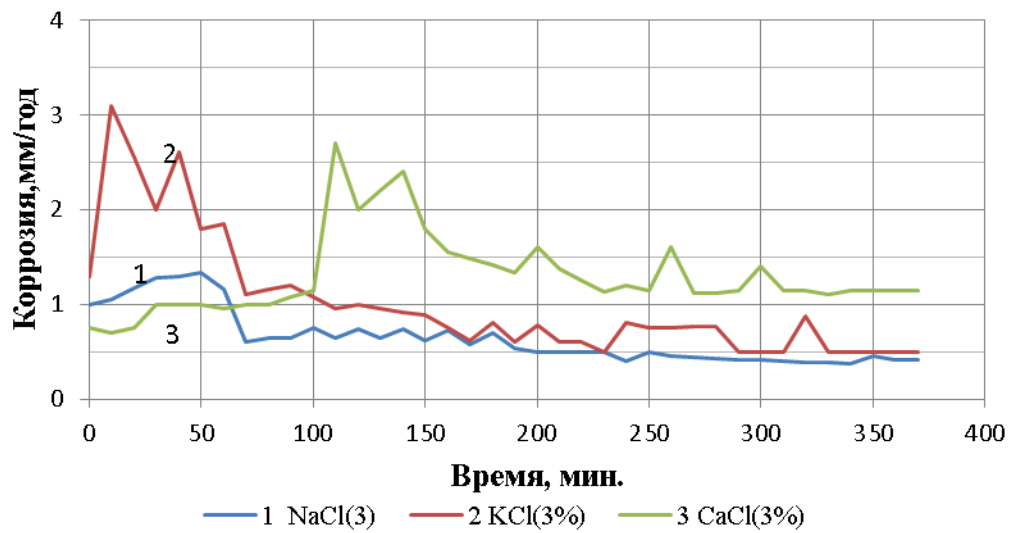
При бурении глубоких скважин на нефть и газ в буровую промывочную жидкость попадают различные соли: в основном хлористые соли кальция, калия, натрия. Они попадают в БПЖ или с пластовой жидкостью, или же при прохождении пропластков горных пород, состоящих из солей. При этом соли, попадая в буровую промывочную жидкость, растворяются в ней. Увеличивается плотность и вязкость БПЖ. Некоторые химические реагенты, содержащиеся в растворах, «высаливаются», т.е. вступают в химическую реакцию и теряют свое назначение, как например ионогенные ПАВ (сульфонол, НЧК и др.). Противоизносные и смазочные функции таких ПАВ теряются [104]. Изменяется коррозионная агрессивность буровой промывочной жидкости на водной основе. Определение степени коррозионной активности электролитов при различных концентрациях солей проводили на приборе «Монитор–2М». Результаты исследований приведены на рисунке 11.

В качестве агрессивных сред были взяты 1%(а) 3%(б), а также насыщенные растворы (в) солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  в дистиллированной воде.

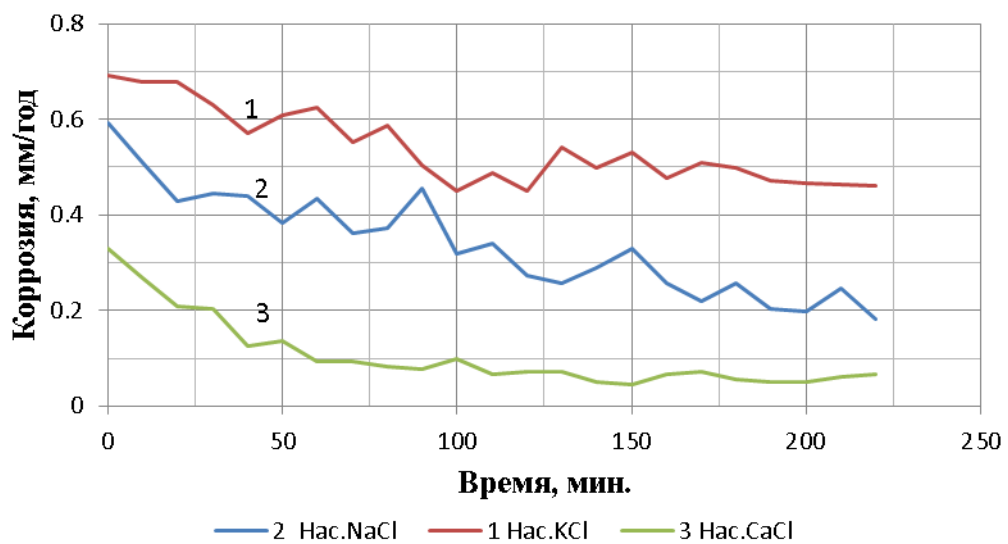




а



б



в

Рисунок 11 – Скорость коррозии Ст3 в водных растворах электролитов при различных концентрациях

Из рисунка 11 видно, что с увеличением концентрации солей до 3% скорость коррозии увеличивается, а затем снижается и достигает минимума при концентрациях насыщения (это связано со снижением растворимости кислорода в воде [105, 107, 129]).

Соответственно для дальнейших экспериментов при изучении коррозионной агрессивности БПЖ применяли 3%-ный раствор электролитов щелочноземельных металлов.

Методом «СТОПА» изучено влияние различных хлористых солей щелочных и щелочноземельных металлов на толщину адсорбционной пленки, образуемой водными растворами.

В таблице 4 приведены относительные толщины (относительно толщины адсорбционной пленки воды) различных водных растворов.

Таблица 4 – Относительные величины толщин граничного слоя в водных растворах солей

Раствор	Концентрация добавки, %	Относительные толщины граничных слоев $S_p/S_v$
Вода	—	1
Вода + NaCl	1	0,78
	3	0,71
	25	0,62
Вода + CaCl <sub>2</sub>	1	0,88
	3	0,79
	28	0,50
Вода + KCl	1	0,93
	3	0,50
	25	0,12

Из таблицы 4 видно, что анион хлора, вышеуказанных солей, уменьшает толщину адсорбционной водной пленки, т.е. является стимулятором коррозии стали.

Эти результаты согласуются с ранее проведенными исследованиями на кафедре бурения УГНТУ (бывший Уфимский нефтяной институт) [104] влияния различных хлористых солей щелочных и щелочноземельных металлов на коррозионную агрессивность водных растворов применительно к долотной стали. Было установлено, что максимальная коррозионная активность водных растворов по отношению к долотной стали 20ХНЗМ приходится на концентрацию хлористых солей кальция, магния, калия, натрия, равной 3%. Дальнейшее увеличение концентрации солей в растворе приводит к снижению коррозионной активности водного раствора.

### **3.4 Исследование влияния различных кислородсодержащих соединений на технологические свойства промывочных жидкостей**

Перспективным сырьём для получения смазочных материалов в области строительства скважин с улучшенными эксплуатационными и экологическими свойствами, предотвращающими перегрев узлов трения, защищающими от коррозии материалы в процессе трения, является растительное масло.

Активным веществом противоизносных присадок обычно являются кислородсодержащие соединения (карбоновые кислоты и их сложные эфиры), так как наибольшими смазывающими свойствами из группы поверхностно-активных органических веществ, содержащих гетероатомы серы, азота и кислорода, обладают именно кислородсодержащие соединения [133].

Для получения присадок обычно применяют продукты растительного происхождения (кислоты растительных масел - талловое масло и др.).

Такие присадки относятся к растительным маслам, молекулы которых в отличие от молекул масел минерального происхождения, имеют активные радикалы, тем самым нарушая симметрию структуры молекулярной цепи и распределение зарядов таким образом, что один конец звена становится преимущественно положительным, а другой отрицательным.

Такие молекулы называются полярными, и их полярные фрагменты, содержащие радикалы, характеризуются определенным притяжением к металлическим поверхностям. Они соединяются с поверхностью металла, а гидрофобные цепи стремятся расположиться перпендикулярно поверхности. Способность к сцеплению называют свободной энергией адгезии.

При использовании минеральных масел их эксплуатационные показатели могут быть улучшены добавлением небольшого количества (~1%) активного полярного радикала (например, олеиновой кислоты, эруковой кислоты).

В целом растительные масла [81] классифицируются:

1) по консистенции на:

- а) твердые (пальмовое, масло какао, кокосовое, пальмоядровое);
- б) жидкие (подсолнечное, соевое, рапсовое, льняное);

2) по способности образовывать пленки при высыхании:

-а) высыхающие-окисляются на воздухе и образуют гладкие, прозрачные, смолоподобные эластичные пленки, нерастворимые в органических растворителях (льняное, конопляное, тунговое);

-б) полувысыхающие – медленно образующие мягкие, липкие пленки (подсолнечное, кукурузное, соевое, маковое);

-в) невысыхающие – не образуют пленок и не загустевают при нагревании (оливковое, рапсовое, арахисовое, горчичное, пальмовое, пальмоядровое, масло какао).

3) по содержанию жирных кислот.

Вкратце поясним обозначения: цифры после символа углерода означают содержание углерода, после двоеточия: 0, 1 и др. обозначают изомеры (нулевой, первый и т.д.) жирных кислот.

Жирнокислотный состав C<sub>4</sub>:0 – масляная кислота, C<sub>6</sub>:0 – капроновая, C<sub>8</sub>:0 – каприловая, C<sub>10</sub>:0 – каприновая, C<sub>10</sub>:0 – деценовая, содержится в маслах кокосовом, пальмоядровом от 0.2 % до 10.2%.

C<sub>12</sub>:0 – лауриновая, C<sub>14</sub>:0 – миристиновая, C<sub>14</sub>:1 – миристолеиновая, C<sub>16</sub>:0 – пальмитиновая, C<sub>16</sub>:1 – пальмитолеиновая, C<sub>18</sub>:0 – стеариновая, C<sub>18</sub>:1 – олеиновая,

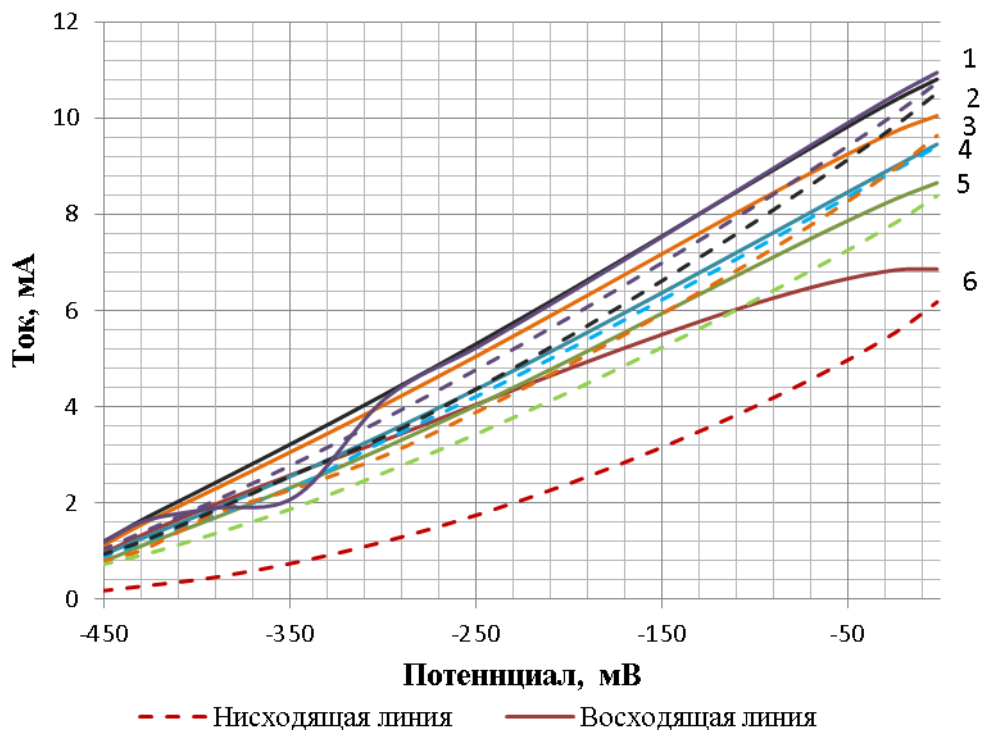
$C_{18:2}$  – линолевая,  $C_{18:3}$  – линолевая,  $C_{20:0}$  – арахидоновая,  $C_{20:1}$  – гадолеиновая,  $C_{20:1}$  – эйкозадиеновая,  $C_{22:0}$  – бегеновая,  $C_{22:1}$  – эруковая,  $C_{22:2}$  – докозадиеновая,  $C_{24:0}$  – лигноцериновая,  $C_{24:1}$  – нервоновая содержится в маслах оливковом, соевом, подсолнечном, масло подсолнечное высокоолеиновое, рапсовое, пальмовое, какао, пальмоядровое, кокосовое от 0,3 – до 60%. Больше всего кислот содержится в маслах: подсолнечном – до 69 %, рапсовом – до 60%, соевом – до 57 %. Нами были изучены масла: подсолнечное, соевое, рапсовое, хлопковое, для сравнения изучали антикоррозионные свойства минерального масла И-40, смазочной добавки ФК -2000. С целью оперативной отбраковки заведомо низкоэффективных масел из ряда полученных растительного сырья, было проведено изучение их способности противостоять локальной коррозии методом снятия цикловольтамперометрических кривых на потенциостате серии JPC pro M.

ЦВА кривые, как это отмечено выше (глава 2), были сняты в трехэлектродной электрохимической ячейке. Агрессивной средой служил 3% водный раствор NaCl. Рабочим электродом являлся торец стальной проволоки диаметром в 3 мм, оправленной в кожух из политетрафторэтилена. Вспомогательный электрод – отрезок платиновой проволоки. Сравнительный электрод – хлорсеребряный. Результаты экспериментов представлены на рисунке 12.

Анализ представленных на рисунке 12 линий ЦВА показал, что наибольший эффект как ингибитор коррозии из исследованных растительных масел показало рапсовое масло. Лучший эффект как антикоррозионная добавка принадлежит реагенту ФК – 2000.

Как видно из анализа кривых, наихудший результат по снижению коррозионной агрессивности среды показало масло индустриальное И – 40, а масла растительные расположились в ряд по возрастанию антикоррозионной эффективности – хлопковое, соевое, подсолнечное, рапсовое.

Таким образом, способность масел препятствовать локальной коррозии коррелирует с содержанием в них высших жирных кислот [1, 75, 133, 175].



1 – промышленное И – 40; 2 – соевое; 3 – подсолнечное; 4 – хлопковое; 5 – рапсовое; 6 – ФК – 2000

Рисунок 12 – ЦВА Ст.3 в водном растворе NaCl с добавлением масел

. Таким образом, способность масел препятствовать локальной коррозии коррелирует с содержанием в них высших жирных кислот [1, 75, 133, 175].

По результатам первого этапа подбора растительного масла выбрано рапсовое масло как наиболее перспективное сырье для получения комплексного антикоррозионно-смазочного реагента.

Из 3 тонн семян рапса, содержащих до 60 % эруковой кислоты, получают отжимом около 1 тонны рапсового масла. Рапсовое масло доступно в больших количествах. В начале 2000 г. в РФ производили 13 млн. тонн рапсового масла, из которых 10% уходило на технические нужды. Это является хорошей предпосылкой широкого применения в качестве компонента добавок для улучшения характеристик буровых промывочных жидкостей.

Фукс Г.И., Фукс И.Г., Евдокимов А.Ю., Дадашев М.Н., Облащикова И.Р., Семипядная Е.Г., Бугаев А.М., Иманкулов Н.Н., Балабеков О.К. [29, 65, 80-85, 149, 150, 89, 90, 91] исследовали рапсовое масло как компонент смазочных мате-

риалов в моторные масла или как компонент биотоплива. Показана перспективность использования рапсового масла как гидравлической жидкости, а этерификацией кислот, содержащихся в рапсовом масле, едким калием или гидроокисью кальция получается продукт, повышающий смазочные и противоизносные свойства индустриального масла И-40. Тем не менее, их применение ограничено неустойчивостью в области высоких и низких температур и высокой стоимостью. Стоимость разработанных производных на основе растительного масла намного выше, чем масел на нефтяной основе.

В основе принципов получения масла - и водорастворимых ПАВ, (а, именно, к такого рода химическим соединениям относятся действующее начало или основное действующее вещество) добавок, придающих БПЖ антикоррозионные и смазочные свойства, лежат два подхода, один из которых заключается в выделении из сырой или очищенной нефти [1] или продуктов ее переработки, так называемых естественных ПАВ.

Второй подход это специальный синтез, состоящий, как правило, из трех основных стадий. Первая стадия это выбор углеводородного сырья из числа нефтепродуктов (нефтяное сырье) или его синтеза, т.е. выбора будущей углеводородной части молекулы ПАВ. Вторая стадия - введение в молекулу одной или нескольких активных групп нужного качества при помощи процессов окисления, сульфирования, титрования, конденсации, нейтрализации и т.п. Третья стадия заключается в выделении и очищении продукта [28, 86, 91, 93, 192].

Нами обоснован рентабельный метод повышения термостойкости производных растительного масла с сохранением его основного химического состава. Молекулы триглицеридов рапсового масла представляют собой в основном триглицериды эруковой ненасыщенной жирной кислоты. Цепочки молекул жирной кислоты включают двойные связи, что приводит к их разрыву в области высоких температур. УГНТУ совместно с ООО «Химмотолог» созданы более устойчивые молекулы к повышению температур за счет постепенного уменьшения количества

двойных связей. Полученный эфир способен работать при низких и высоких температурах, удовлетворяя требованиям, предъявляемым к смазочным добавкам, используемым для приготовления буровых растворов.

Для проверки стойкости синтезированного эфира рапсового масла к высоким энергетическим нагрузкам (температурная стойкость) были проведены его испытания на машине трения ЧМТ-1 и «демонстраторе износа [206].

Результаты испытаний смазочных материалов на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1 приведены в таблице 5.

Из таблицы 5 видно, что высокотемпературная основа эфира эруковой кислоты обладает лучшими смазывающими свойствами по сравнению с образцами рапсового масла.

Таблица 5 – Результаты испытаний смазочных материалов на машине ЧМТ-1

Образцы смазочных материалов	Показатели трения и износа на ЧМТ-1				
	Нагрузка сваривания ( $P_c$ ), Н	Показатель износа ( $D_{и}$ ), мм(1000 Н;10сек)	Показатель износа( $D_{и}$ ), мм ( 400Н;1 час)	Критическая нагрузка ( $P_k$ ), Н	Индекс задира ( $I_z$ )
И-40	1260	2,67	0,90	500-630	20
Масло рапсовое	1480	1,88	0,79	700-900	28
Эфир эруковой кислоты	2450	0,87	0,69	800-1000	33

Прослеживается связь с толщиной пленки рапсового масла, масла И-40 с критическим нагрузками (нагрузками сваривания, заедания), которые они выдерживают.

Ранее проведенными исследованиями Шель Н.В.,Четыриной О.Г. [208] по измерению толщины (замеры производили гравиметрическим методом) смазочной пленки образуемой на медной пластине различными средами было определены размеры адсорбционных слоев образуемых : дизельным топливом – 5 мкм;



маслом И-40 – 14 мкм; отработанным маслом ММО – 16 мкм; рапсовым маслом – 18 мкм.

Чем больше толщина смазочного слоя, тем выше противоизносные и антикоррозионные свойства смазочных материалов.

Результаты испытаний образцов смазочных материалов на трибометрической установке «демонстратор износа», представленные в таблице 6, говорят о том, что лучшие противоизносные и противозадирные свойства у рапсового масла и эфира рапсового масла, обеспечивающих работу узла трения при высоких температурах. Температура заклинивания узлов трения с эфиром рапсового масла на 85 °С выше, чем рапсового масла.

Таблица 6 – Результаты испытаний образцов смазочных материалов на трибометрической установке «демонстратор износа»

Образцы смазочных материалов	Площадь пятна износа ( $S_{и}$ ), мм <sup>2</sup> , 15 мин работы				
	Нагрузка 5 Н;	Нагрузка 10 Н ;	Нагрузка 15 Н;	Нагрузка 20 Н;	Нагрузка 25 Н;
И-40	3,20	заклинило	–	–	–
Рапсовое масло	1,80	2,7	2,95	3,55	заклинило
Эфир эруковой кислоты	1,65	2,0	2,85	3,25	3,60

На основе эфира растительного рапсового масла получена смазочно-антикоррозионная добавка (САБ-3) для буровых промывочных жидкостей, которая представляет собой жидкость плотностью 900 – 1050 кг/м<sup>3</sup>, с температурой замерзания минус 25 °С, температурой вспышки 95 °С.

Химическая формула САБ-3:  $C_{22}H_{41}NH_2O_2$ , ниже на рисунке 13 приведена структурная формула эфира эруковой кислоты.

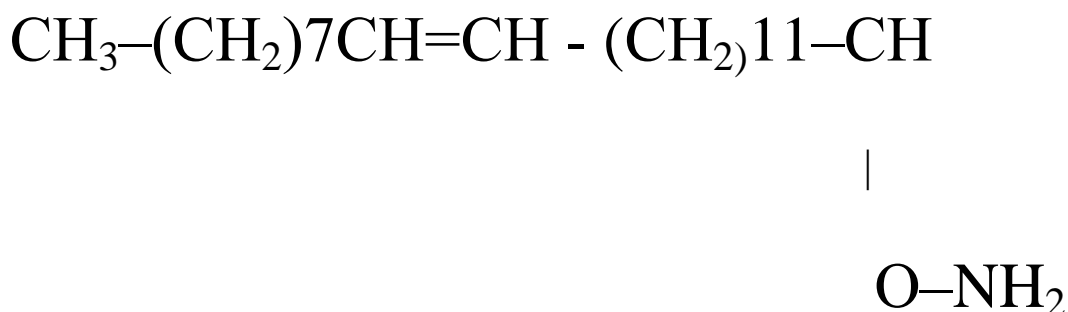


Рисунок 13 – Структурная формула эфира эруковой кислоты

Из рисунка 13 видно, что в молекуле полученного сложного эфира содержатся активные функциональные группы  $\text{COOH}, \text{NH}_2$ .

### **3.5 Исследование влияния реагента САБ–3 на технологические свойства буровых промывочных жидкостей**

Особенностью применения смазочных добавок к промывочным жидкостям является необходимость согласованного влияния на триботехнические и общетехнологические свойства жидкостей. Поэтому при условии эффективного влияния на смазочные свойства добавок обязательно учитывается и анализируется их влияние на основные технологические параметры растворов.

В осложненных условиях наиболее эффективно использовать смазочные добавки, комплексно улучшающие триботехнические и общетехнологические свойства глинистых растворов, позволяющие предупредить осложнения, заменить или сократить расход дефицитных и дорогостоящих материалов и химических реагентов.

В качестве буровых растворов для исследования противоизносных, смазочных и антикоррозионных свойств испытывались глинистые, полимерглинистые и утяжеленные мелом буровые промывочные жидкости. Предварительно определялось оптимальное содержание реагента САБ-3 в глинистом растворе, утяжелен-

ном мелом. Для исследований глинистого бурового раствора приготовили исходный раствор №1, состоящий из:

- бентонита – 4%;
- кальцинированной соды – 0,2%;
- мела – 16%;– Унифлока – 0,3%;
- КМЦ – 0,6%;
- КССБ – 0,5%;
- ПЭС–1 – 0,01%;
- Технической воды – остальное.

Параметры исходной БПЖ приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Параметры исходной буровой промывочной жидкости

Состав	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	УВ, с	ПФ, см <sup>3</sup> /30мин	$\eta$ , мПа·с	$\tau$ , Па	Коэффициент трения $K_{тр}$ (сталь-глинистая корка) через, мин		
						5	10	20
Исходный раствор №1	1100	55	5	30,3	6,81	0,1423	0,1577	0,1836

Параметром оптимизации является коэффициент трения стали по глинистой корке, его значение должно быть минимальным. Значение коэффициента трения пары «сталь – глинистая корка» в значительной мере зависит от трех факторов: концентрации смазочной добавки в буровой промывочной жидкости, времени неподвижного контакта «металл-глинистая корка», содержания мела в БПЖ. В последующем изучение влияния смазочной добавки и мела на коэффициент трения глинистой корки проводилось на приборе КТК-2.

Для проведения экспериментов были приняты следующие условия:

- время формирования фильтрационной корки 30 минут, на приборе ВМ - 6;
- время неподвижного контакта цилиндрического пуансона с фильтрационной коркой 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 минут.

Исследования проводились методом планированного эксперимента [77,167], который включает в себя: а) разработку матрицы планированного эксперимента; б) выполнение лабораторных экспериментов; в) обработка результатов опытов.

Планированный эксперимент типа  $3^2$  т.е. рассматриваются три фактора на 2-ух уровнях:

- 1) фактор – концентрация реагента САБ-3 ,  $X_1$ ;
- 2) фактор – время контакта цилиндра с глинистой коркой,  $X_2$ ;
- 3) фактор – концентрация мела,  $X_3$ .

Границы изменения концентрации ( $X_i$ ) реагентов приведены в таблице 8.

Основной уровень рассчитывают по следующей формуле:

$$Xi = \frac{x_i^{\max} + x_i^{\min}}{2}. \quad (10).$$

Интервал варьирования рассчитывается по формуле:

$$Xi = \frac{x_i^{\max} + x_i^{\min}}{2}. \quad (11).$$

Для перевода значения уровней в концентрации бурового раствора воспользуемся формулой:

$$X_i = \frac{x_i - x_{i0}}{\Delta x_i}, \quad \Rightarrow \quad x_i = X_i \cdot \Delta x_i + x_{i0}, \quad (12).$$

где  $X_i$  – значение  $i$ -го фактора;  $x_i$  – натуральное текущее значение  $i$ -го фактора, %;  $x_{i0}$  – начальный уровень  $i$ -го фактора, %;  $\Delta x_i$  – интервал варьирования  $i$ -го фактора, %. Значения выбранных уровней (нижний и верхний уровни концентраций реагентов в растворе, времени контакта цилиндра и корки) варьируемых факторов приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Значения варьируемых факторов

Уровень варьируемых факторов	Обозначе- ние кодо- вое	САБ-3, %	Время контакта металл-гл. корка, мин	Мел, %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$
Основной уровень	0	1,75	15,5	10
Интервал варьирования	$\Delta X_i$	1,25	14,5	10
Верхний уровень	+1	3	30	20
Нижний уровень	-1	0,5	1	0

В качестве математической модели, описывающей характер влияния концентрации реагентов (САБ-3, мела) и времени контакта глинистой корки с цилиндром на коэффициент трения пары «сталь-глинистая корка» была выбрана квадратичная модель (модель выбрана с учетом ранее проведенных исследований [104,105]) и описываемая выражением:

$$K_{тр.} = A_0 + A_1X_1 + A_2X_1^2 + A_3X_2 + A_4X_2^2 + A_5X_1X_2 + \dots + A_nX_n,$$

где  $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, \dots, A_n$  – свободные коэффициенты уравнения регрессии [167]

Матрица планирования эксперимента с расчетными столбцами взаимодействия факторов представлена в таблице 9.

Результаты обработки этих опытов проводили следующим образом [77,167]: проверили однородность параллельных опытов. Для этого определили дисперсию параллельных опытов  $S^2_{и}$ . Проверка однородности дисперсий проводится с целью принятия решения о возможности их использования для регрессионного анализа путем сравнения значений расчетного ( $G_p$ ) и табличного ( $G_T$ ) критериев Кохрена.

Если ( $G_T$ ) больше ( $G_p$ ), то гипотеза об однородности дисперсий принимается. Критерий Кохрена рассчитали по формуле:

Таблица 9 – Матрица планированного эксперимента

Номер опыта	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Результаты проведенных опытов по матрице планированного эксперимента и результаты обработки этих опытов внесены в таблицу 10.

Таблица 10 – Результаты испытаний и расчет дисперсий параллельных опытов

Номер опыта	К.тр. $Y_{и1}$	К.тр. $Y_{и2}$	К.тр. $Y_{и3}$	Средний К.тр. $Y_{и\text{ ср}}$	Величины отклонений параллельных опытов от среднего $Y_{ин}/Y_{иср}$			Дисперсия параллельных опытов $S^2_{и}$
					1 ис	2 ис	3 ис	
1	0,086	0,126	0,107	0,106	-0,02	0,02	0,001	0,000801
2	0,081	0,136	0,101	0,106	-0,025	0,03	-0,005	0,00155
3	0,118	0,163	0,123	0,135	-0,017	0,028	-0,012	0,001217
4	0,125	0,146	0,125	0,135	-0,01	0,011	-0,01	0,000321
5	0,154	0,122	0,139	0,138	0,016	-0,016	0,001	0,000513
6	0,155	0,117	0,122	0,131	0,024	-0,014	-0,009	0,000853
7	0,151	0,140	0,143	0,145	0,006	-0,044	-0,002	0,005056
8	0,155	0,142	0,125	0,141	0,014	0,001	-0,016	0,000453
								$\Sigma=0,01076$

Критерий Кохрена рассчитали по формуле:

$$G_p = (S^2_{и \text{ max.}}) / \text{сумм.} S^2_{и} \quad G_p = (0,005056) / (0,010764) = 0,49. \quad (13).$$

$G_T$  выбираем из таблицы 8 [167], при числе степеней свободы  $f_1=2$ ,  $f_2=N=8$ , где  $n$  – число параллельных опытов,  $N$ -число опытов и заданном уровне значимости  $p.=0,05$  [167]  $G_T=0,51$ .  $G_T$  больше  $G_p$ , гипотеза об однородности дисперсий принимается. Эти данные однородны, по ним можно находить уравнения регрессии.

Результаты этих экспериментов далее были обработаны с помощью программы STATGRAPHICS на компьютере, что позволило получить следующую квадратичную модель, описываемую уравнением регрессии:

$$K_{тр.} = 0,122 - 0,032 \cdot X_1 + 0,016 \cdot X_1^2 + 0,003 \cdot X_2 - 0,032 \cdot X_1/X_2 + 0,0008 \cdot X_3 \quad (14).$$

С помощью программы проведена проверка статистической значимости (по критерию Стьюдента) коэффициентов уравнения регрессии, эти коэффициенты статистически значимы. По критерию Фишера определили что, модель описывается квадратичным уравнением регрессии. Коэффициент корреляции уравнения

регрессии составляет 72,65%.Анализируя полученную модель можно оценить влияние каждого компонента на коэффициент трения фильтрационной корки. Например, время контакта ( $X_3$ ) и содержание мела ( $X_2$ ) увеличивает коэффициент трения пары «сталь – фильтрационная корка», а введение реагента САБ-3 ( $X_1$ ) в БПЖ снижает.

Для нахождения оптимального содержания реагента САБ-3,при которой достигается минимум коэффициента трения, используем методику [77,167].

Продифференцировав уравнение 14 по параметру ( $X_1$ ) и приравняв ее нулю получим:  $-0,032 + 2 \times 0,016 \cdot X_1 = 0$ . Решив уравнение получим значение  $X_1$  равным 1. Проверив точку экстремума при значении  $X_1$  больше 1 и меньше 1, эта точка минимума для коэффициента трения.

Оптимальная концентрация реагента САБ-3, при которой достигается минимум коэффициента трения «сталь - глинистая корка » БПЖ составляет 1%.

Таким образом, в дальнейшем все исследования с реагентом САБ-3 будем проводить при его содержании в БПЖ 1% от объема раствора.

Определим, как влияет реагент САБ-3 на параметры глинистой и полимерглинистой буровой промывочной жидкости. Результаты исследований влияния смазочной добавки САБ-3 на параметры глинисто го и безглинистого биополимерного растворов приведены в таблицах 11 и 12,где  $\phi$  -коэффициент трения.

Таблица 11 – Параметры исходного (№2) глинистого раствора с добавкой САБ-3

Состав рас- твора	Параметры раствора										
	ρ , г/см <sup>3</sup>	У В, с	ПФ, см <sup>3</sup> / 30мин	рН	Тол- щина корки, мм	η, дПа·с	τ <sub>0</sub> дПа	Θ <sub>1/10</sub> , д Па	Коэффициент трения		
									Ф <sub>К5</sub>	Ф <sub>К10</sub>	Ф <sub>К20</sub>
1.Исх. р-р: (№2) 3% бентонит +0,5%/ КМЦ	1,03	5	9	8	2	11,63	13,61	1,67/1/ 1,67/1,2	0,119	0,125	0,140
2.Исх.+0,5 % САБ-3	1,03	9	7	8	2,5	16,18	9,07	1,67/1/ 1,67/1,2	0,087	0,105	0,129
3.Исх.+1% САБ-3	1,03	10	9	8	2	16,43	15,12	1,67/1/ 1,67/1,2	0,067	0,086	0,105

Из таблиц 11 и 12 видно, что САБ-3 улучшает смазочные свойства глинистого, полимерглинистого и биополимерного безглинистого растворов.

Параметры промывочных жидкостей, такие как плотность и показатель фильтрации, не изменяются по сравнению с исходными растворами. Вязкость при введении САБ-3 в полимерглинистый раствор падает на 35 – 40%.

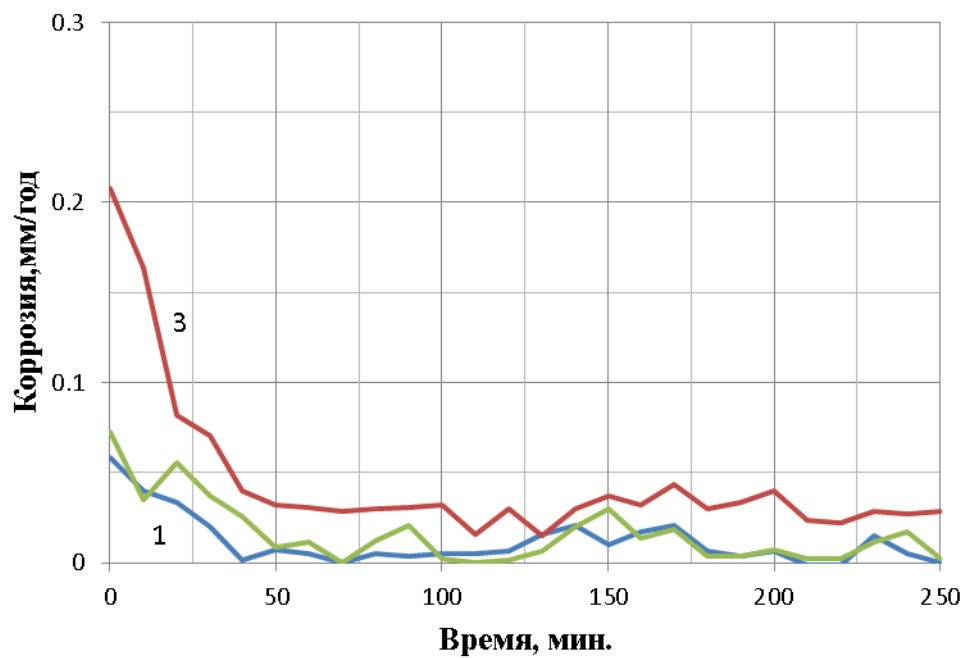
Таблица 12 – Параметры безглинистого биополимерного исходного (№3) раствора с добавкой САБ-3

Состав раствора	Параметры раствора										
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, с	ПФ, см <sup>3</sup> /30 мин	рН	Толщина корки, мм	$\eta$ , дПа·с	$\tau_0$ , дПа	$\Theta_{1/10}$ , дПа	Коэффициент трения		
									$\Phi_{K5}$	$\Phi_{K10}$	$\Phi_{K20}$
Исх.р-р(№3): Вода+0,2% NaOH + 1,5% Фито-Рк +5% мел+ 0,4% Rodopol	1,06	48	6	12	2,5	14,16	60,5	1,67/2/ 1,67/2	0,078	0,087	0,105
2. №3+0.5% САБ-3	1,06	30	9	12	4	13,15	66,5	1,67/5/ 1,67/7	0,069	0,078	0,087
3. №3+1% САБ-3	1,06	28	6	12	3,5	15,17	69,6	1,67/4/ 1,67/4	0,034	0,039	0,052

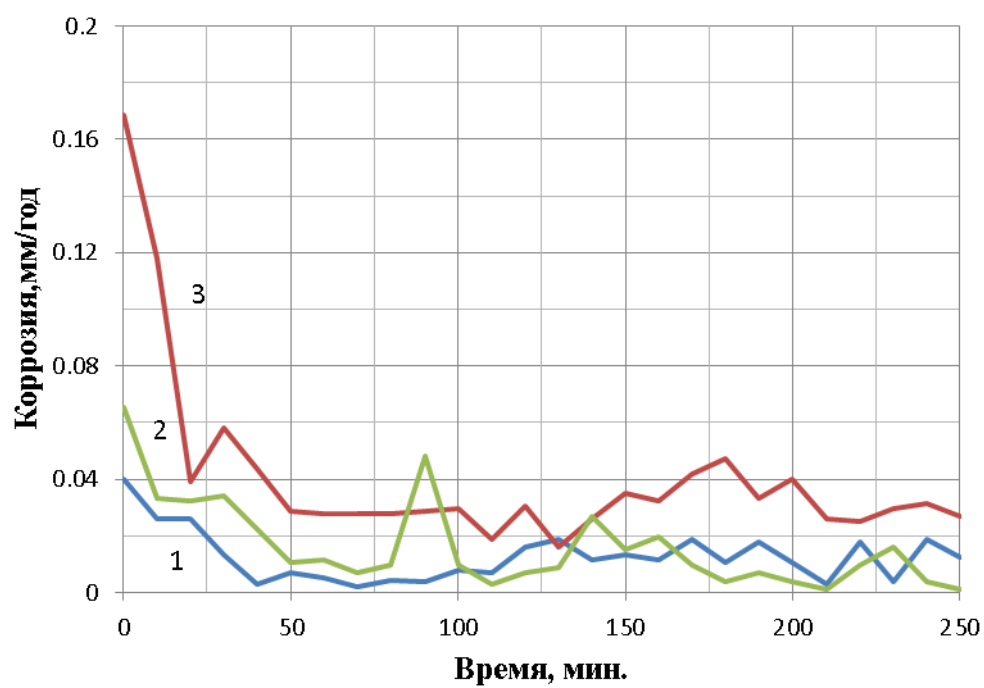
Сравнили антикоррозионные свойства реагента САБ-3 и широко используемой смазочной добавки Лубриол [174]. Для этого провели лабораторные исследования антикоррозионных и антифрикционных свойств бурового раствора и дистиллированной воды, обработанных солями щелочных металлов ( $\text{Na}^+$   $\text{K}^+$   $\text{Ca}^{2+}$ ) различной концентрации.

Результаты измерений скорости коррозии стали марки Ст.3 в водных средах при концентрации 1% хлористых солей натрия, калия, кальция, обработанных смазывающими добавками Лубриол-1% и САБ-3 -1%, приведены на рисунке 14.





а.



б.

а – 1% САБ–3; б – 1% «Лубриол»

Рисунок 14 – Скорость коррозии Ст.3 в растворе электролитов с добавками

Из Рисунка 14 видно, что антикоррозионные свойства минерализованной воды, обработанной реагентом САБ–3, по сравнению с водой и Лубриолом заметно выше.

Исходным раствором (№4) был раствор с добавлением хлористых солей калия, кальция, натрия. Параметры исходной буровой промывочной жидкости (№4) до обработки и после обработки реагентами Лубриол и САБ-3 приведены в таблице 13

Таблица 13– Параметры буровых растворов

Состав	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	УВ, с	ПФ, см <sup>3</sup> /30мин	$\eta$ , дПа·с	$\tau$ , дПа
№1. Исходный раствор (№4)+хлористые соли Ca(1%),Na(1%),K(1%)	1100	55	5	30,3	6,81
№1 + Лубриол(1%)	1100	41	4,5	27,8	6,81
№1 + САБ–3(1%)	1100	35	4	20,2	12,09

Из таблицы 13 видно, что реагент САБ-3 в 1,5 раза снижает вязкость и до 2-х раз повышает динамическое напряжение сдвига исходного раствора.

По полученным из вольтамперометрических измерений Ст.3 (рисунок 15) данным были построены кривые, характеризующие эффективность защиты бурового инструмента от локальной коррозии. Результаты измерений представлены на рисунке 16.

Из графиков видно, что самый низкий ток коррозии у раствора, обработанного реагентом САБ–3.

Его значения на 40% ниже, чем значения исходного раствора и на 31% ниже, чем у раствора, обработанного Лубриолом.

Лучшие антикоррозионные свойства у реагента САБ–3, его защитная способность на 60% выше, чем у исходного раствора и на 40% выше, чем у Лубриола.

На приборе Монитор–2М определили скорости общей коррозии стали Ст.3 в изучаемых БПЖ с реагентами Лубриол и САБ-3. Графики представлены на рисунке 17.

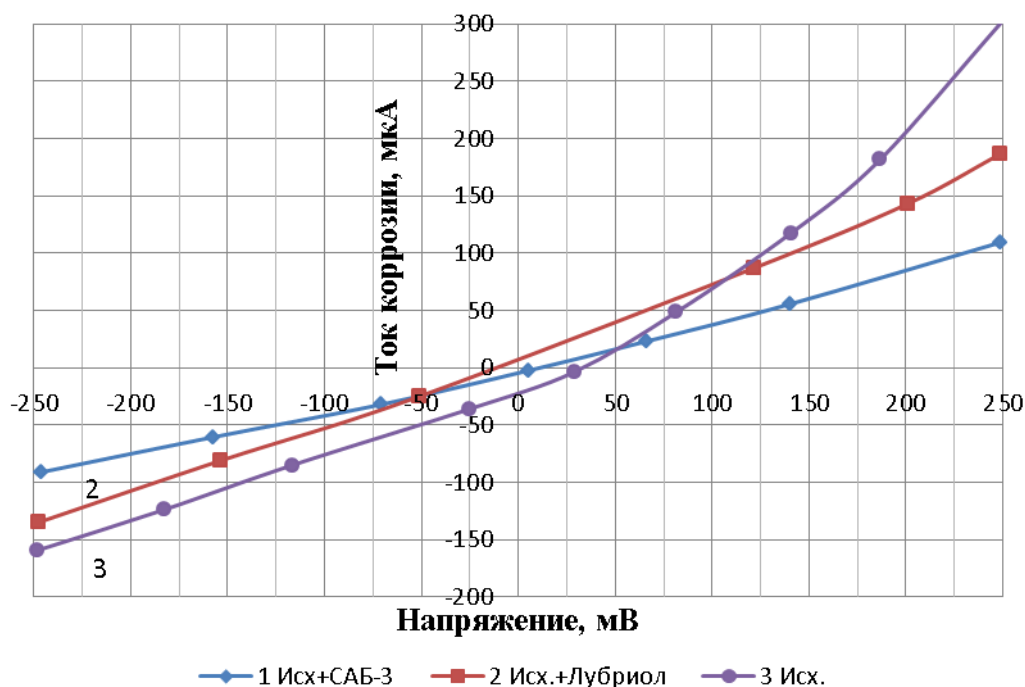


Рисунок 15 – Цикловольтамперограмма. Ст.3 в буровом растворе (Исх.№4), обработанных исследуемыми реагентами

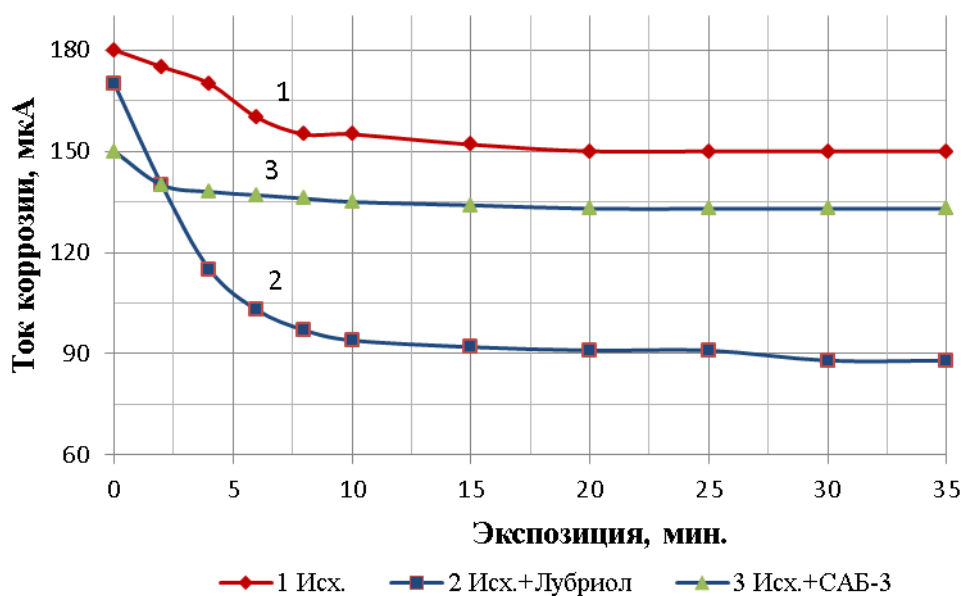


Рисунок 16 – Изменение тока общей коррозии от времени в глинистом растворе (Исх.№4) со смазочными добавками.

Из графиков видно, что скорость коррозии в растворах, обработанных различными образцами смазывающих добавок, отличается и среди них у раствора, обработанного реагентом САБ-3, наилучшие антикоррозионные свойства.

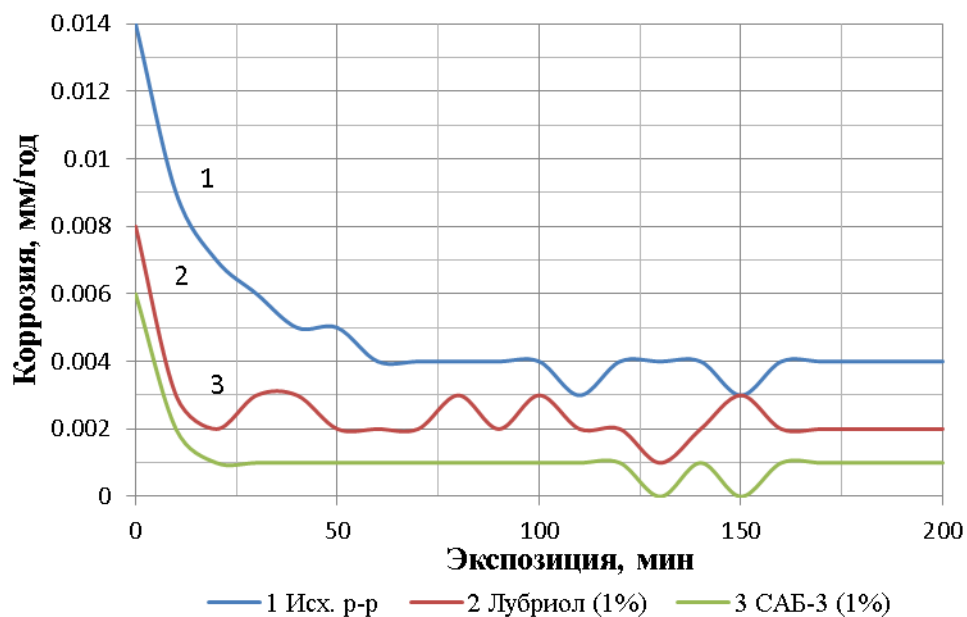


Рисунок 17 – Скорость общей коррозии Ст.3 с добавками САБ-3 и Лубриол

Далее на приборе КТК исследовали влияние этих реагентов на смазочные свойства раствора. На рисунке 18 приведены графики зависимости коэффициента трения стали по глинистой корке от времени контакта.

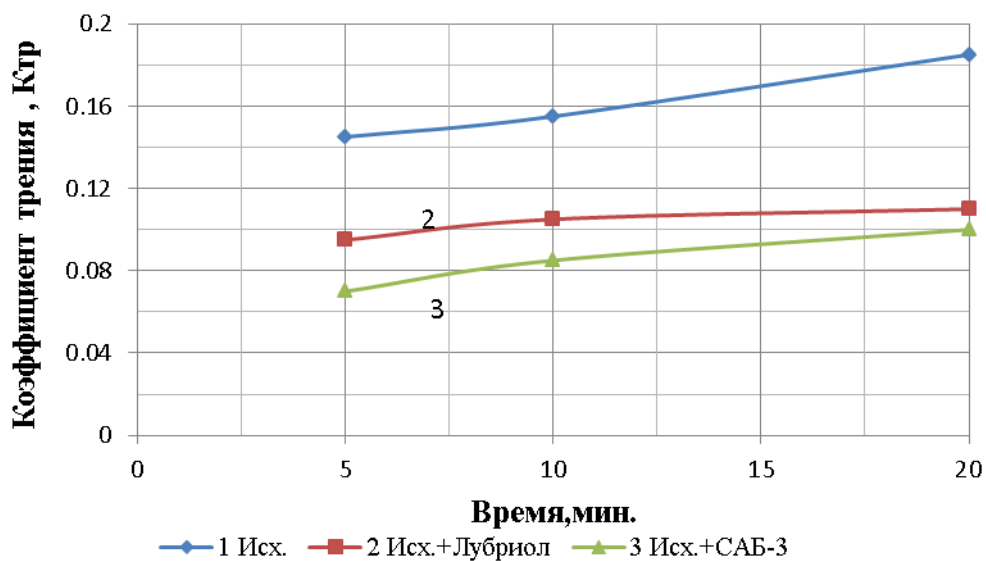


Рисунок 18 – Изменение коэффициента трения глинистой корки от времени при обработке глинистого раствора (Исх.№4) различными добавками

Из рисунка 18 видно, что лучшие смазочные свойства показал раствор с реагентом САБ-3.

Результаты выполненных исследований показали, что реагент САБ-3 может быть использован в качестве эффективной добавки как к вязкопластичным, так и псевдопластичным БПЖ с обеспечением высоких показателей антикоррозионных и смазочных свойств. Эффективность у добавки САБ-3 выше, чем у широко используемого в настоящее время в буровой практике, закупаемого по импорту реагента Лубриол на 31 %. Антикоррозионно-смазывающая добавка САБ-3 рекомендуется для использования в практике бурения. Вместе с тем, целесообразно продолжить исследования по улучшению указанных свойств этого реагента путем создания полислоиных пленок, прочно связанных с поверхностями трения и при этом обеспечивающих низкое сопротивление сдвигу внутри смазочных слоев.

### **3.6 Исследование влияния композиции формиата натрия и САБ-3 на технологические свойства буровых промывочных жидкостей**

Для усиления защитного антикоррозионного и противоизносного действия реагента САБ-3 необходимо, чтобы адсорбционные слои, образуемые добавкой на поверхности металла, были многослойного строения, равномерными, плотными и прочно связанными с защищаемой поверхностью. Первый слой необходим для формирования плотного и прочного защитного антикоррозионного покрытия, являющегося подложкой для второй смазочной пленки.

Антикоррозионные и смазочные материалы для сталей из группы железа, как правило, представлены соединениями органического происхождения линейного строения с длинными углеводородными (гидрофобными) «хвостами» [130].

Адсорбция на поверхности металла молекул таких соединений происходит гидрофильной анионной частью, которая вытесняет с поверхности металла молекулы воды. Гидрофобные «хвосты» этой молекулы направлены в сторону водной среды и затрудняют формирование равномерного и плотного адсорбционного слоя. Для упрощения процесса формирования равномерного адсорбционного слоя

на поверхности металла адсорбирующийся на ней реагент должен быть простого строения (без образования «хвостов»), обладать высокой работой адсорбции.

В ряду карбоновых кислот наиболее короткий радикал у муравьиной кислоты  $\text{HCOOH}$  и у ее солей – формиата натрия, калия и др., молекулы которых диссоциируют в воде на карбоксильные анионы, создающие интермедиаты с ПКПЗ кислотного остатка, способные плотно и равномерно адсорбироваться на поверхности металла.

Формиат натрия используют для приготовления безбаритовых утяжеленных буровых растворов [155]. Кроме того, известно, что формиат натрия используется как антигололедная жидкость, низкотемпературная добавка для бетонов, консервант кормов для животных.

Формиат натрия не токсичен, экологичен. У его водного раствора (4%) низкая температура замерзания (минус 15 °C).

Выполненные нами исследования позволили обосновать возможность применения формиата натрия для усиления свойств реагента САБ-3.

Для этого изучили влияние формиата натрия на pH и коррозионные свойства воды. Провели измерения pH и окислительно–восстановительного потенциала (ОВП), соответственно на установке pH–метр–милливольтметр «pH-637.M» и на приборе вольтметр «В7-27А».

Результаты исследований pH водной среды и окислительно–восстановительного потенциала приведены на рисунках 19 и 20 соответственно.

Известно, что чем ниже значение ОВП среды, тем ниже ее коррозионная активность и выше восстановительная способность по отношению к поверхности металла.

Из рисунка 19 видно, что введение формиата натрия до 5 % увеличивает pH воды с нейтральной до слабощелочной.

При этом окислительно–восстановительный потенциал (рисунок 20) увеличивается с ростом концентрации формиата натрия до 2%.

Дальнейшее увеличение концентрации формиата натрия (до 4%) приводит к падению ОВП по сравнению с 0,5 – 2 % растворами формиата натрия.

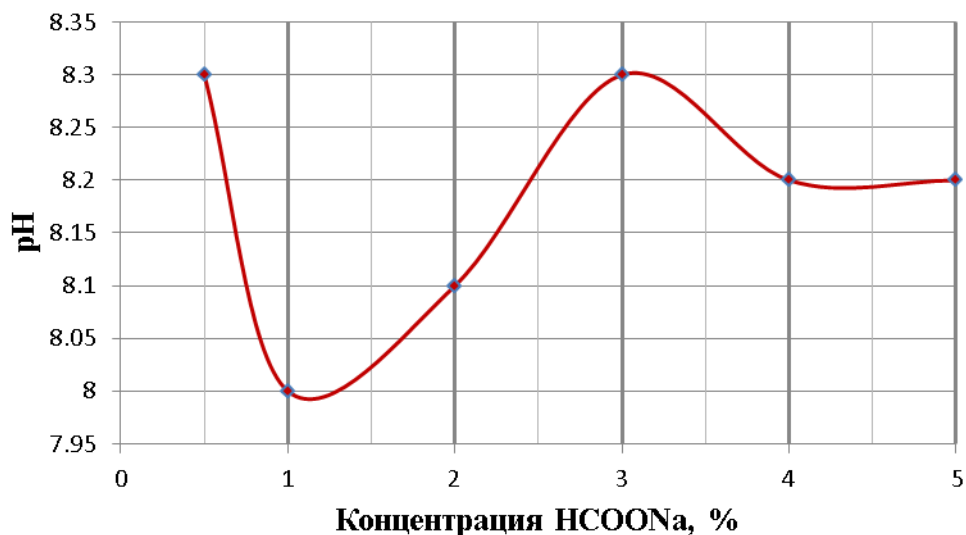


Рисунок 19 – Зависимость pH воды от концентрации формиата натрия

ОВП водной среды при введении формиата натрия (до 4%) уменьшается, что говорит о снижении коррозионной агрессивности воды.

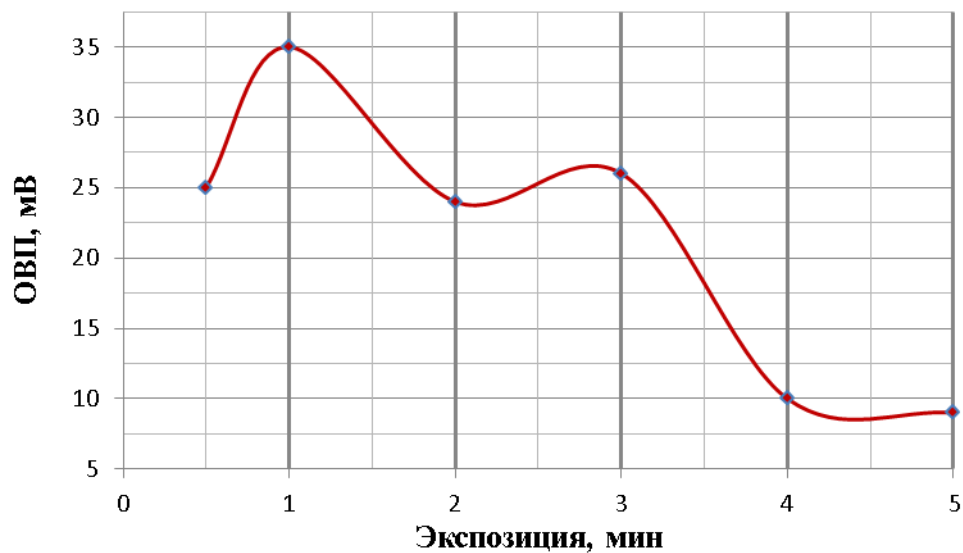


Рисунок 20 – Зависимость ОВП воды от концентрации формиата натрия

Определим скорости общей и локальной коррозии металла в водных растворах формиата натрия различной концентрации.

Для дальнейшей проверки коррозионной агрессивности водных растворов формиата натрия различной концентрации произвели измерение токов коррозии

металлических электродов в нем, а также построили ЦВА кривые в вышеупомянутых средах.

Построили кривые ЦВА (рисунок 21) и замерыли токи коррозии (рисунок 22) Ст 3 в водных растворах формиата натрия различной концентрации.

Используя данные ЦВА, построили зависимости локальной коррозии (рисунок 23) стали Ст.3 в воде от содержания формиата натрия.

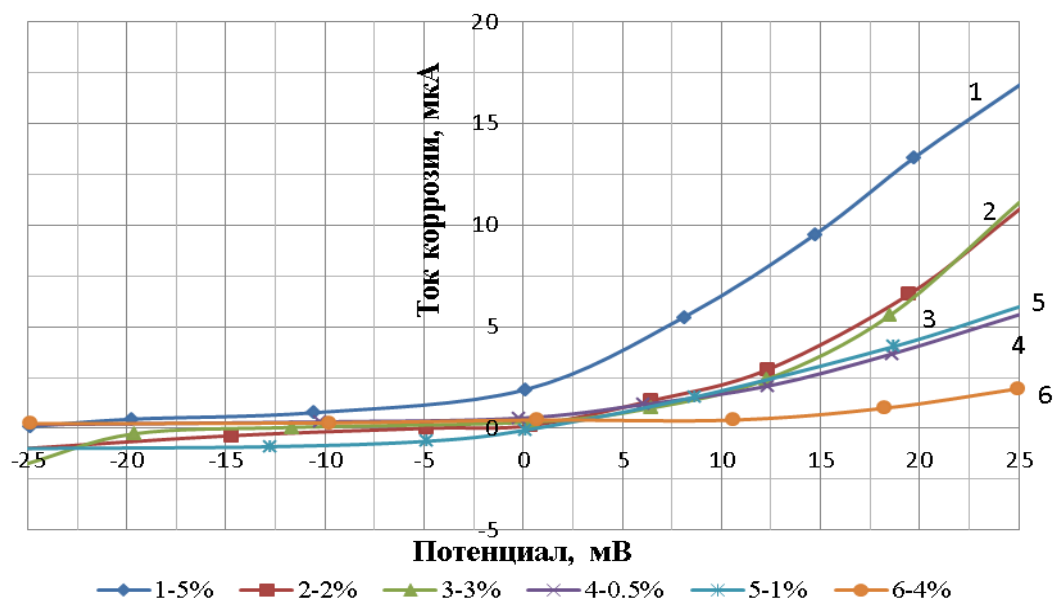


Рисунок 21 – ЦВА Ст.3 в водных растворах формиата натрия

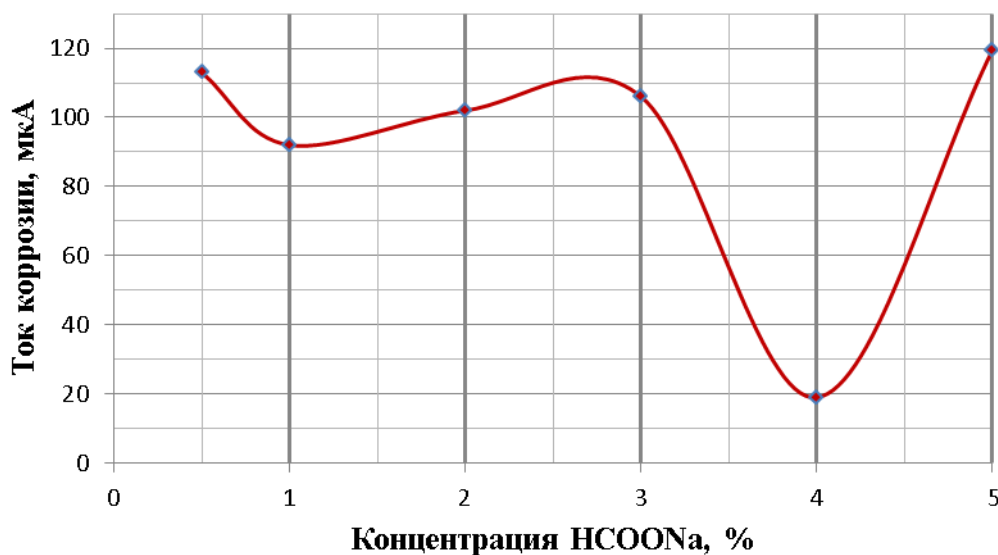


Рисунок 22 – Зависимость тока общей коррозии Ст.3 от концентрации формиата натрия в воде



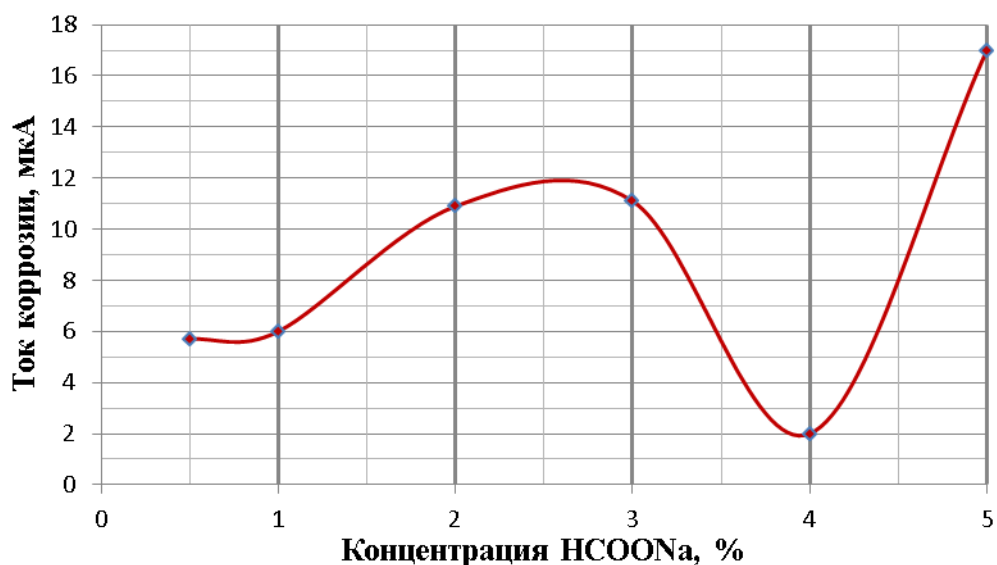


Рисунок 23 – Зависимость тока локальной коррозии стали Ст.3 от концентрации формиата натрия в воде

Из анализа кривых, представленных на рисунках 23 и 24, видно, что наименьшим током локальной коррозии и наименьшей скоростью коррозии обладает водный раствор с содержанием 4% формиата натрия.

Исследования показали, что при концентрации формиата натрия, равной 4%, наблюдается самая низкая коррозионная активность воды.

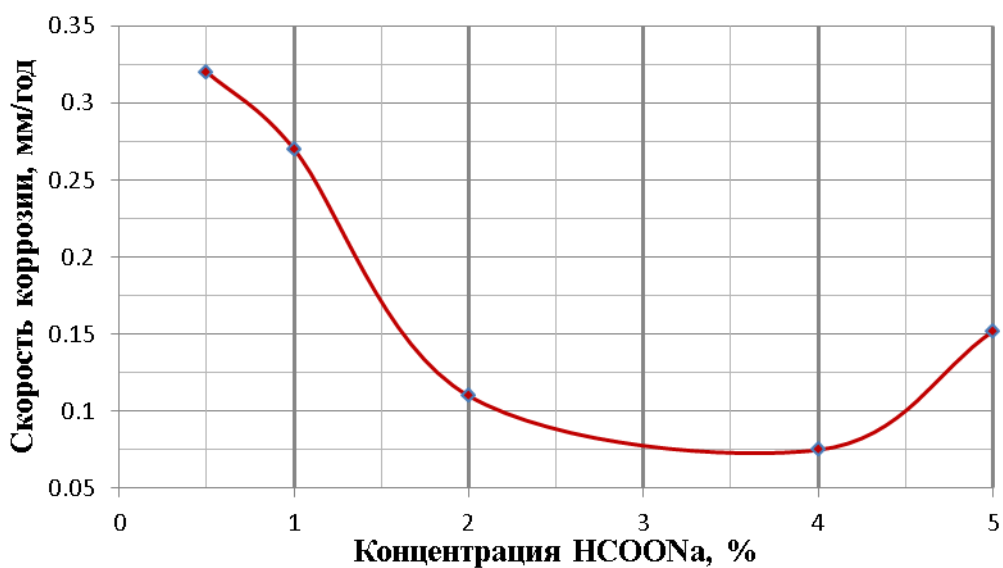


Рисунок 24 – Изменение скорости общей коррозии Ст.3 от концентрации формиата натрия

В целом, выполненные исследования показали, что для приготовления бурового раствора и улучшения его антикоррозионных свойств целесообразно применять растворы с содержанием формиата натрия до 4% от объема жидкости.

Нами были подобрано оптимальное соотношение реагентов САБ-3 и формиата натрия. Опыты провели методом планированного эксперимента [167]. Для проведения экспериментов приготавливали исходный раствор на основе базового раствора по следующей рецептуре: Тех. вода + 3,2% Бентонита + 0,4% ПАЦ (НВ) + 0,05% NaOH + 16% Карбонат кальция. Буровой раствор имеет следующие параметры:  $УВ = 32 \text{ с}$ ;  $\rho = 1110 \text{ кг/м}^3$ ;  $ПФ = 5 \text{ см}^3/30 \text{ мин}$ ;  $h = 1 \text{ мм}$ ;  $\theta_{1\text{мин}} / \theta_{10\text{мин}} = 5/10 \text{ дПа}$ ;  $R_H = 9$ .

Значения выбранных уровней [нижний и верхний уровни концентраций ( $X_1, X_2, X_3$ ) реагентов в растворе] варьируемых факторов даны в таблице 14.

Таблица 14 - Значения варьируемых факторов

Уровень варьируемых факторов	Обозначение кодовое	САБ-3, %	Формиат Na, %	ПАЦ (НВ), %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$
Основной уровень	0	3,6	12	1,2
Интервал варьирования	$\Delta X_i$	2,4	6	0,6
Верхний уровень	+1	6	18	1,8
Нижний уровень	-1	1,2	6	0,6

Условия проведения экспериментов отражаются в матрице планирования, где строки соответствуют порядковому номеру опыта, а столбцы – значениям факторам. В таблице 16 приведены параметры растворов, полученных при проведении опытов. Опыты проведены по схеме, показанной в матрице. Матрица проведения экспериментов представлена в таблице 15. Определили коэффициенты трения пары «сталь-глинистая корка», они представлены в таблице 17.

Таблица 15 - Матрица планированного эксперимента

Номер опыта	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Таблица 16 – Параметры растворов при проведении опытов

Номер опыта	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	УВ, с	ПФ, см <sup>3</sup> /30	Толщина корки, мм	pH	СНС 1/10, мг/см <sup>3</sup>
1	1100	27	6	0,5	8	5-15
2	1110	28,8	5	0,5	8	6-14
3	1130	25,2	5,5	0,5	8	4-16
4	1120	27	6	0,5	8	8-16
5	1100	32,4	5,5	0,5	8	4-14
6	1100	30,6	5	0,5	8	3-14
7	1130	34,2	5	0,5	8	5-15
8	1130	34,2	3-4	0,5	8	5-10

Результаты экспериментов обработаны с помощью программы STATGRA PHICS на компьютере, получены уравнения регрессии, которые представлены в таблице 18. По результатам обработки получается, что параметр  $X_3$  ПАЦ [(НВ)-снижает показатель фильтрации] на коэффициент трения пары сталь-«глинистая корка» в этих экспериментах не влияет (незначимый фактор), фактор исключается

Таблица 17 – Результаты проведенных экспериментов

Состав раствора	Средние значения коэффициента трения пары сталь – корка при времени контакта в мин.		
	5	10	20
1.Исх.р-р+0,4%САБ-3+2%фNa+0,2%ПАЦ(НВ)	0,1405	0,1943	0,2493
2.Исх.р-р+2%САБ-3+2%фNa+0,2%ПАЦ(НВ)	0,1228	0,1853	0,2125
3.Исх.р-р+0,4%САБ-3+6%фNa+0,2%ПАЦ(НВ)	0,0875	0,1051	0,1228
4.Исх.р-р+2%САБ-3+6%фNa+0,2%ПАЦ(НВ)	0,0699	0,0962	0,1174
5.Исх.р-р+0,4%САБ-3+2%фNa+0,6%ПАЦ(НВ)	0,1405	0,2400	0,3153
6.Исх.р-р+2%САБ-3+2%фNa+0,6%ПАЦ(НВ)	0,1678	0,2773	0,3500
7.Исх.р-р+0,4%САБ-3+6%фNa+0,6%ПАЦ(НВ)	0,1015	0,1405	0,1673
8.Исх.р-р+2%САБ-3+6%фNa+0,6%ПАЦ(НВ)	0,0875	0,1228	0,1500

Влияние параметров  $X_1$  и  $X_2$  на коэффициент трения значимо (по Фишеру).

Таблица 18 – Результаты статистической обработки

Но- мер опы- та	Уравнение регрессии	A	B1	B2	Соотношение
1	$Y=0,04067+0,0196 X_1-5,46667E-4 X_2^2$	0,04067	0,0196	5,46667E-4	1:6
2	$Y=0,06+0,0182 X_1-4,4E-4 X_2^2$	0,06	0,0182	4,4E-4 5,4667E-4	1:5
3	$Y=0,066+0,0027 X_1+2E-5 X_2^2$	0,066	0,0027	2E-5	1:4
4	$Y=0,04042+0,00659 X_1-1,35786E-4 X_2^2$	0,04042	0,00659	1,35786E-4	1:4
5	$Y=-0,01067+0,0343 X_1-9,13333E-4 X_2^2$	0,010672	0,0343	9,13333E-4	1:2
6	$Y=0+0,0387 X_1-0,00106 X_2^2$	0	0,0387	0,00106	1:1
7	$Y=0,03751+0,01416 X_1-3,7158E-4 X_2^2$	0,03751	0,01416	3,7158E-4	1:3
8	$Y=0,02125+0,01404 X_1-3,77482E-4 X_2^2$	0,02125	0,01404	3,77482E-4	1:3

В таблице 19 показаны результаты обработки полученных уравнений регрессий на значимость. Значимы пять уравнений регрессии- 2,3,4,6,8 опытов.

Методом сравнения определим оптимальное соотношение (минимум коэффициента трения) реагентов САБ-3 и формиата натрия.

Таблица 19 – результаты статической обработки экспериментальных данных

Сравнение опытов	Концентрация реагентов	Соотношение	P Value	Значимость
2 опыт	0,6%САБ-3+3% формиат Na и 0,4%САБ-3+2,4% формиат Na	1:5	0,62214	незначим
1 опыт		1:6		
2 опыт	0,6%САБ-3+3% формиат Na и 0,8%САБ-3+3,2% формиат Na	1:5	0,05905	значим
3 опыт		1:4		
2 опыт	0,6%САБ-3+3% формиат Na и 1,2%САБ-3+4,8% формиат Na	1:5	0,04073	значим
4 опыт		1:4		
4 опыт	1,2%САБ-3+4,8% формиат Na и 1,8%САБ-3+5,4% формиат Na	1:4	0,1569	незначим
7 опыт		1:3		
4 опыт	1,2%САБ-3+4,8% формиат Na и 1,6%САБ-3+4,8% формиат Na	1:4	0,15484	незначим
8 опыт				
6 опыт	2%САБ-3+2% формиат Na и 1,6%САБ-3+4,8% формиат Na	1:1	0,06152	значим
8 опыт		1:3		
2 опыт	0,6%САБ-3+3% формиат Na и 1,4%САБ-3+2,8% формиат Na	1:5	0,59134	незначим
5 опыт		1:2		

Наглядно это представлено на рисунке 25, где построены графики изменения коэффициента трения от времени контакта металла с глинистой коркой.

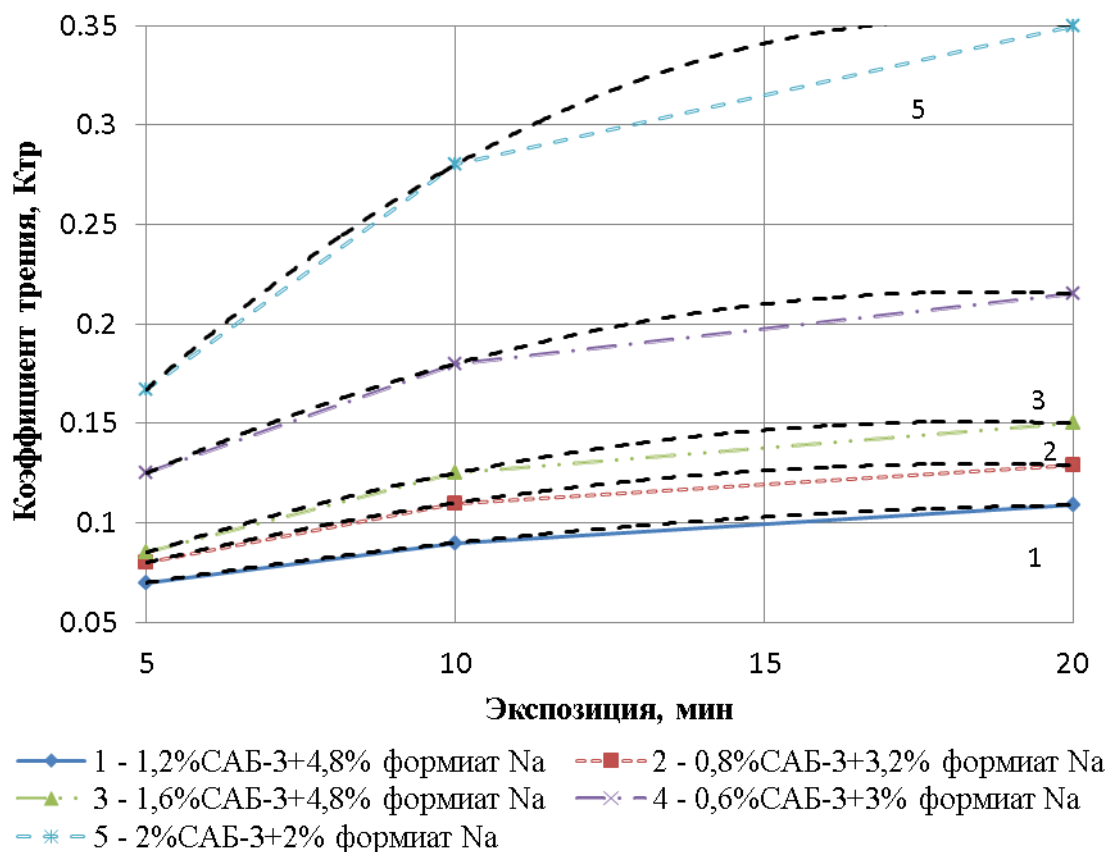


Рисунок 25 – Графики изменения коэффициента трения от времени для различных соотношений реагентов САБ-3 и формиата натрия

Из рисунка 25 видно, что из различных концентраций компонентов оптимальное соотношение САБ-3 и формиата натрия является их соотношение 1:4

Проведены дальнейшие исследования композиций формиата натрия с реагентами САБ-3 и ФК-2000 для улучшения триботехнических и антикоррозионных свойств БПЖ.

Основной задачей испытания было определение возможности использования формиата натрия в составе добавки комплексного действия к буровым растворам. Изучено влияние формиата натрия, реагентов ФК-2000 и САБ-3 на антикоррозионные свойства и основные параметры бурового раствора.

Для опытов выбрана буровая промывочная жидкость следующего состава (исходный раствор №5): Бентонит – 3%; Кальцинированная сода – 0,2%; Мел – 8%; Унифлок – 0,3%; КМЦ – 0,6%; КССБ – 0,5%; ПЭС-1 – 0,01%; Вода – остальное

Лабораторные испытания показали, что приведенные реагенты в заданной концентрации обеспечивают следующие параметры бурового раствора:  $УВ = 50$  с;  $\rho = 1080$  кг/м<sup>3</sup>;  $ПФ = 5$  см<sup>3</sup>/30мин;  $h = 0,5$  мм;  $\theta_{1\text{мин}} / \theta_{10\text{мин}} = 7/19$  дПа;  $pH = 8-10$ .

Для дальнейших исследований приготовили буровые растворы различного состава, параметры этих БПЖ приведены в таблице 17.

Условная вязкость исходного раствора при введении реагентов ФК-2000, САБ-3 соответственно снижается на 30 – 40 %, а показатель фильтрации при этом уменьшается на 10 – 20%. При введении 4 % формиата натрия в растворы с реагентами 1% ФК-2000 и 1% САБ-3 условная вязкость растворов практически не изменилась, а показатель фильтрации снизился в среднем на 10%.

Таблица 20 – Параметры буровых промывочных жидкостей с различными добавками

Номер	Состав	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	УВ, с	ПФ, см <sup>3</sup> за 30мин	$\eta$ , мПа.с	$\tau$ , дПа	$\theta_{1/10}$ , дПа	Коэффициент трения при времени контакта, мин		
								5	10	20
1	Исходный раствор(№5)	1080	55	5	30,3	6,81	6/19	0,122	0,136	0,158
2	№1+ФК–2000(1%)	1080	41	4,5	27,8	6,81	7/14	0,100	0,114	0,123
3	№1+САБ–3(1%)	1080	35	4	20,2	12,09	7/15	0,065	0,079	0,092
4	№2+HCOONa(4%)	1080	34	4	20,2	6,81	7,5/16	0,087	0,096	0,110
5	№3+HCOONa(4%)	1080	36	3	22,8	6,81	7/15,5	0,057	0,066	0,079

По данным таблицы 20 построили кривые (рисунок 26) изменения коэффициента трения пары «сталь – глинистая корка» от времени контакта цилиндра.

Рассмотрим влияние реагентов САБ-3, формиата натрия и ФК-2000 на антикоррозионные показатели буровых промывочных жидкостей. Из рисунка 26 видно, что наилучшие смазочные свойства показали композиции реагента 1% САБ–3 и 4% формиата натрия (обозначим САБ-3М).

Предварительно исследовано изменение pH при введении этих реагентов в полимерглинистые буровые промывочные жидкости. Результаты этих исследований оформлены в виде графиков изменения pH различных БПЖ во времени, которые представлены на рисунке 27.

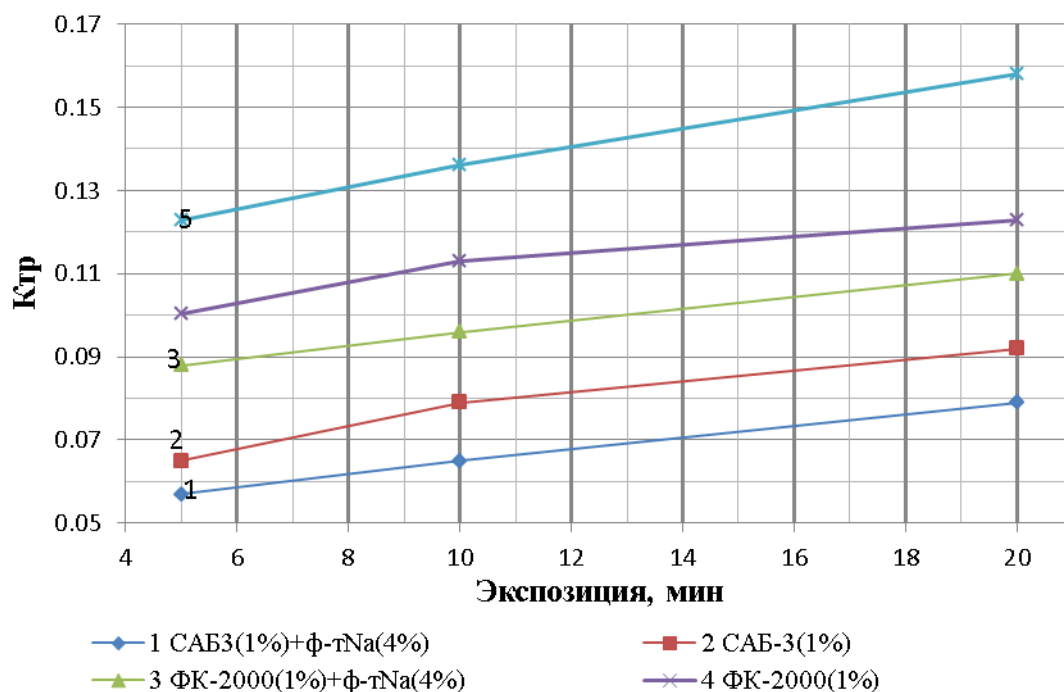


Рисунок 26 – Зависимость коэффициента трения пары «сталь – глинистая корка» от времени при обработке глинистого раствора различными добавками.

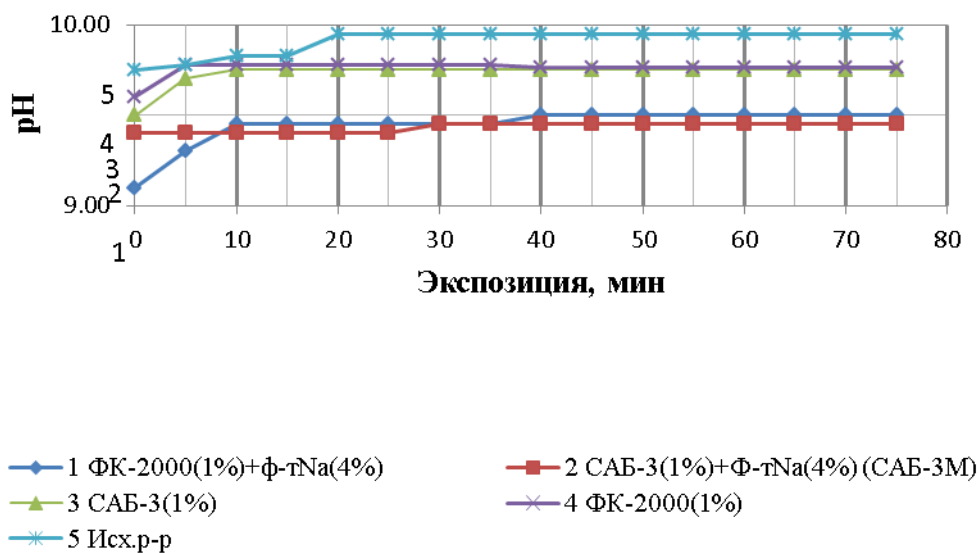


Рисунок 27 – Изменение pH БПЖ различного состава во времени



У композиции САБ-3М смазочные свойства на 20% лучше, чем у реагента САБ-3. Следует отметить, что реагент САБ-3М улучшает смазочные свойства раствора на 50 %.

Графики, приведенные на рисунке 27, показывают, что добавление реагентов ФК-2000, САБ-3 и формиата натрия незначительно понижают рН среды.

Также были проведены исследования, показывающие изменения величин окислительно-восстановительного потенциала воды от содержания в ней солей формиата натрия, добавок ФК-2000 и САБ-3. Результаты исследований приведены на рисунке 28.

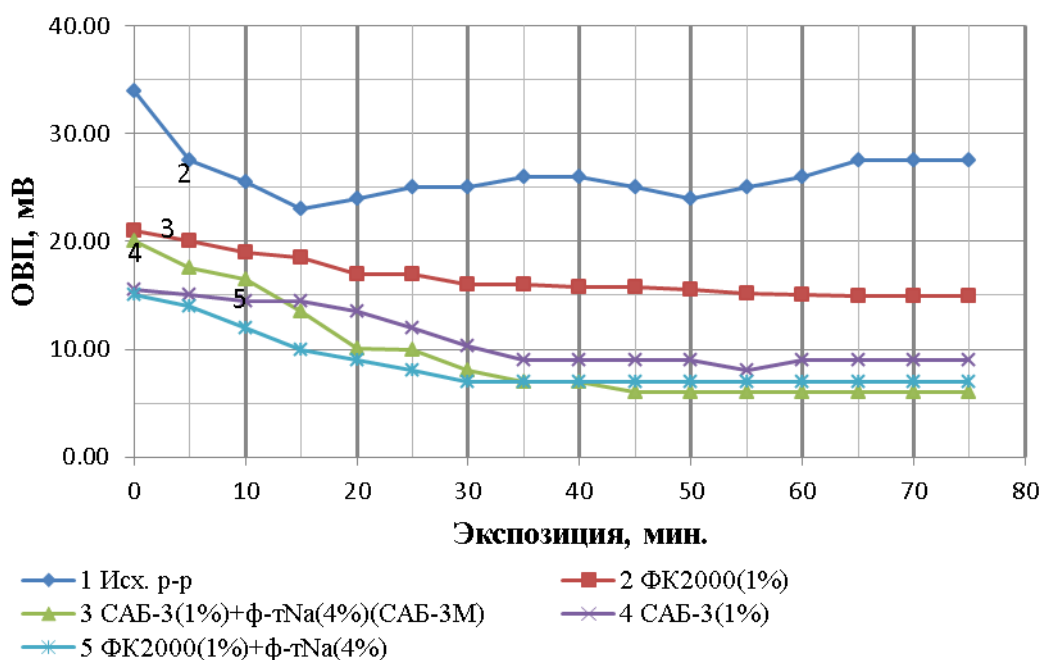


Рисунок 28 – Изменение окислительно-восстановительного потенциала БПЖ с различными добавками во времени

Сопоставительный анализ полученных кривых влияния окислительно-восстановительного потенциала буровых промывочных жидкостей, обработанных реагентами ФК-2000, САБ-3 и формиатом натрия, показывает, что наименьшая величина ОВП у раствора, обработанного реагентом САБ-3М.

Влияние этих реагентов на токи коррозии, локальной коррозии и общей коррозии для Ст.3 в составе исходного раствора №5 показано соответственно на рисунках 29, 30, 31.

На рисунке 31 приведены кривые цикловольтамперограмм Ст.3 в средах исходного раствора (№5) с добавками реагентов САБ-3.ФК-2000, формиата натрия.

Количественные показатели скорости коррозии металла Ст. 3 в различных БПЖ изучали на приборе Монитор–2М.

По результатам этих исследований были построены графики изменения скорости коррозии во времени (рисунок 30)

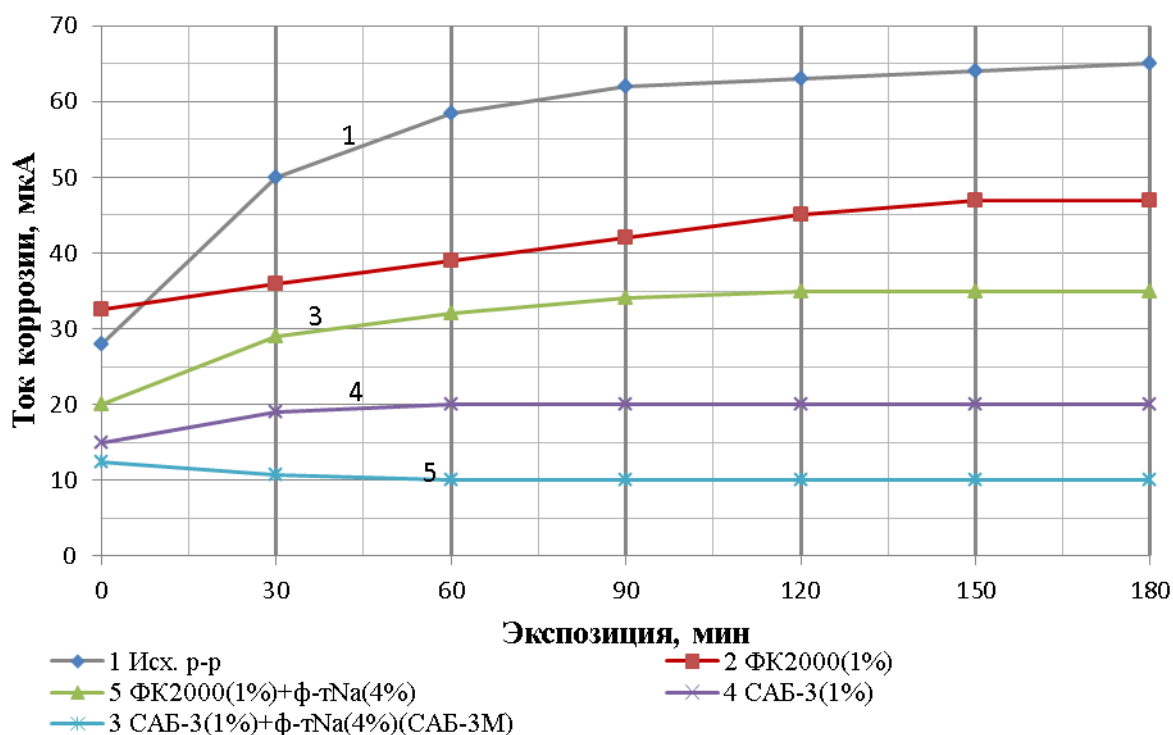


Рисунок 29 – Изменение тока коррозии Ст.3 в БПЖ во времени

Из рисунка 29 видно, что самый низкий ток коррозии Ст.3 в среде раствора, обработанного 1% САБ-3М, он на 84% ниже, чем у исходного раствора.

Из графиков ЦВА (рисунок 30) видно, что лучшие антикоррозионные свойства показал реагент САБ–3М, его защитная способность на 94% лучше, чем у исходного раствора. Антикоррозионные свойства композиции САБ-3М на 50% лучше, чем у композиции 1%-ного реагента ФК–2000 и 4%-ного формиата натрия.

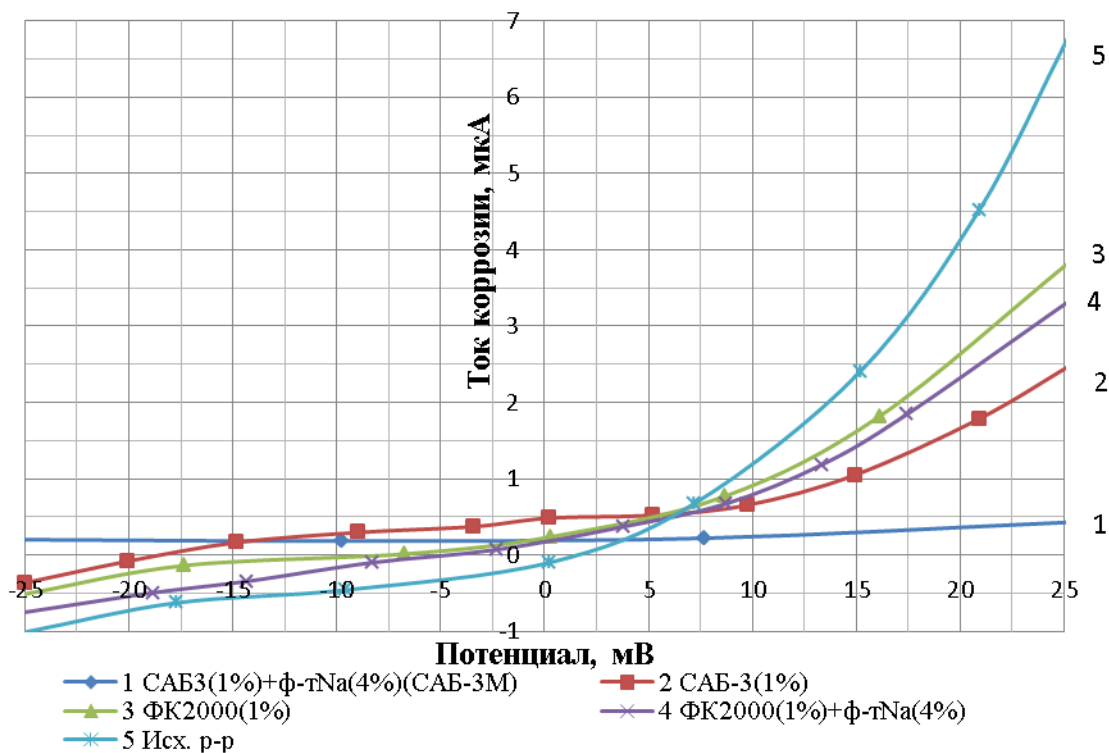


Рисунок 30 – Цикловольтамперограммы Ст.3 различных сред

Формиат натрия также улучшает антикоррозионные свойства реагента ФК-2000.

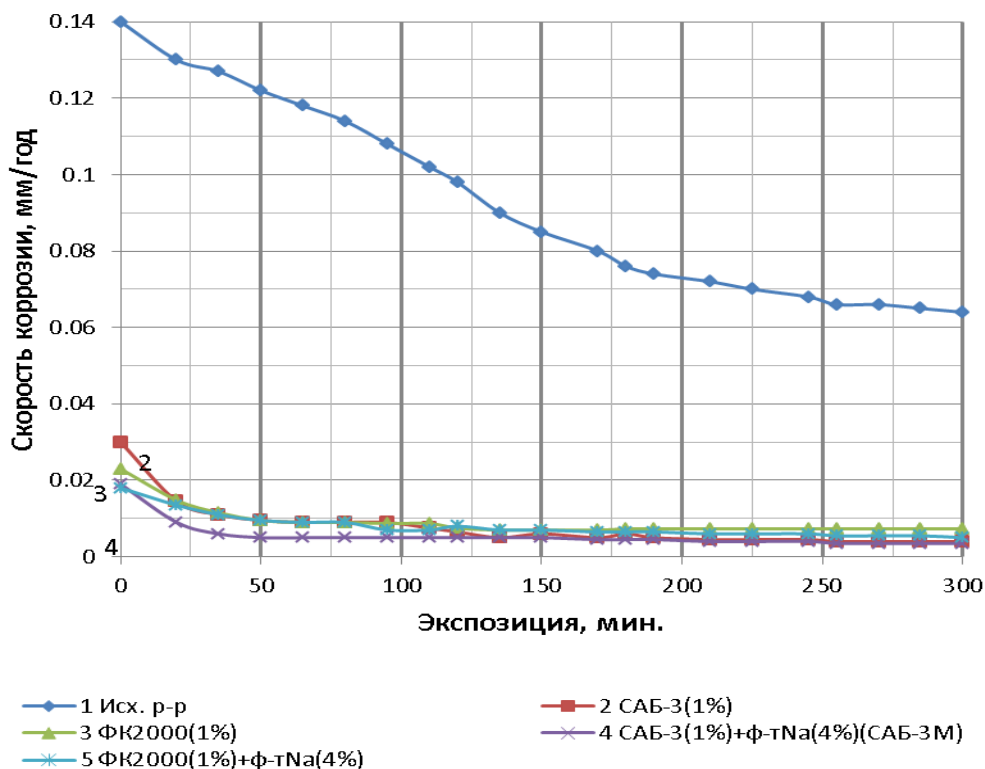


Рисунок 31 – Изменение скорости общей коррозии Ст.3 во времени для различных БПЖ.

Из графиков (рисунок 31) видно, что в растворе, обработанном исследуемыми реагентами, значения скоростей коррозии примерно одинаковы, но среди них реагент САБ–3М показывает самые низкие значения скорости коррозии.

Таким образом, выполненные исследования показали, что комплексный реагент САБ-3М имеет высокие показатели антикоррозионных и смазочных свойств.

Комплексный реагент САБ–3М рекомендуется использовать для обработки буровых растворов на практике.

### 3.7 Корреляционные взаимосвязи между антикоррозионными и триботехническими свойствами промывочных жидкостей

Установление взаимосвязи показателей антикоррозионных и триботехнических свойств промывочных жидкостей имеет важное теоретическое и прикладное значение. Достаточно большой объем выполненных лабораторных испытаний по-

зволил с помощью существующих программных продуктов установить корреляционные взаимосвязи между показателями вышеуказанных свойств для различных составов буровых промывочных жидкостей.

Изучаемыми взаимосвязанными параметрами были:

а) скорость изнашивания стали и коэффициент трения пары «сталь-корка», б) толщина смазочного слоя, в) скорость локальной коррозии, г) скорость общей коррозии. Результаты обработки данных таблицы 21 получены с использованием пакета программ Statgraphics V2.

Таблица 21 – Показатели триботехнических и антикоррозионных свойств БПЖ

П	Среда	Относительная толщина, S	Плотность тока мкА/см <sup>2</sup>	Плотность тока L, мкА/см <sup>2</sup>	Скорость изнашивания W, мг/час	Коэффициент трения, Kтр
	Вода	1.0	160	2200	1,0	0,16
	Вода+1% масло И – 20	1,65	140	1100	0,9	0,12
	Вода+4% формиат натрия	2,68	70	750	0,4	0,10
	Вода+4% формиат натрия+1% САБ – 3	3,58	50	450	0,2	0,10
	Вода+4% формиат натрия+1% Лубриол	1,65	80	840	0,8	0,10
	Вода+1% САБ – 3	3,30	60	650	0,3	0,10
	Вода+1% Сонбур 11 – 01	3,00	70	720	0,5	0,10
	Вода+1% Лубриол	2,47	75	750	0,9	0,12
	Вода+1% ФК–2000	2,09	80	820	1,2	0,11
	БР+1% САБ – 3	4.00	20	250	0,4	0,05
	БР+1% Сонбур 11 – 01	3.33	35	837	0,7	0,07
	БР+1% Лубриол	2.43	40	745	1,4	0,13
	БР+1% ФК – 2000	2.30	46	390	1,0	0,12
	БР	1.86	150	1250	6,0	0,16
	БР+4% формиат натрия	4.85	120	1725	1,8	0,19
	БР+4% формиат натрия+1 % САБ – 3	5.44	10	40	0,3	0,04

Получены уравнения регрессии, которые представлены ниже (формулы 15 – 20).

Зависимость скорости локальной коррозии металла от толщины смазочного слоя описывается уравнением:

$$L = \exp(8.26759 - 139.097 \cdot S), \quad (15).$$

где  $L$  – скорость локальной коррозии,  $S$  – толщина адсорбционной пленки.

Коэффициент корреляции равен 0,85 при уровне значимости 0,05.

Коэффициент детерминации равен квадрату коэффициента корреляции, в данном случае 0.73, т.е. степень влияния толщины адсорбционной пленки на скорость протекания локальной коррозии в этом случае составляет 73 %.

На рисунках 32 и 33 приведены графики изменения соответственно скорости локальной (плотность тока) и общей коррозии (плотность тока) от толщин граничных смазочных слоев.

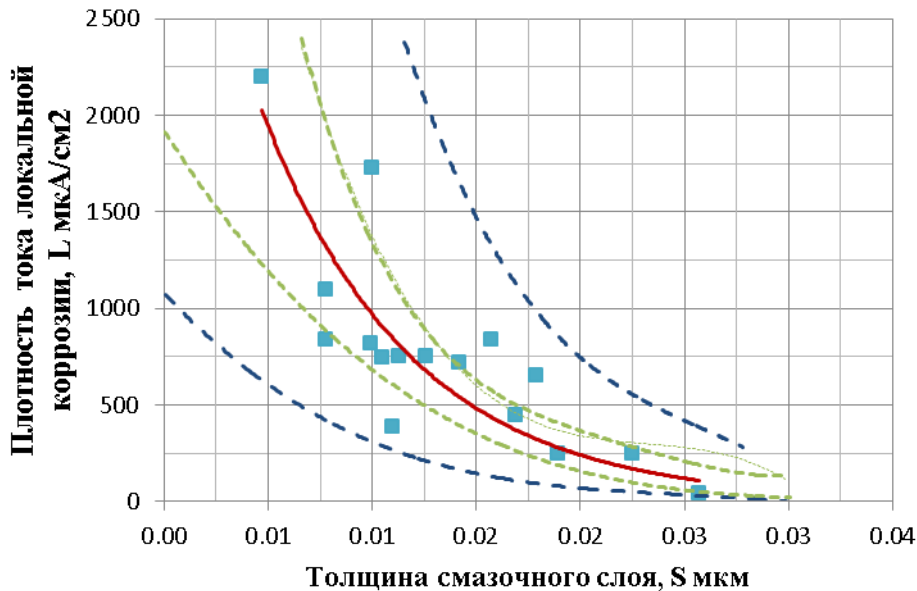


Рисунок 32 – Влияние толщины граничного адсорбционного слоя на скорость локальной коррозии

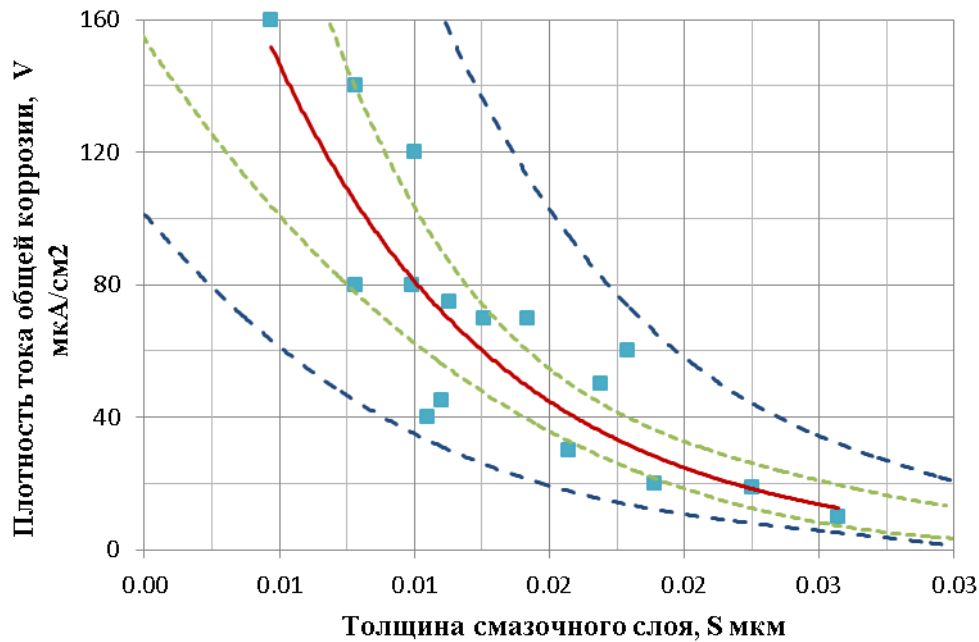


Рисунок 33 – Влияние толщины граничного адсорбционного слоя на скорость общей коррозии

Зависимость скорости общей коррозии  $V$  от толщины  $S$  смазочного слоя имеет вид:

$$V = \exp(5.57919 - 118.392 \cdot S) \quad (16).$$

с коэффициентом корреляции, равным 0,78, и при уровне значимости 0,05. Коэффициент детерминации равен 61 %.

Из полученных уравнений регрессий и графиков (рисунки 32, 33) можно сделать вывод: чем выше толщина защитных адсорбционных пленок смазочных добавок САБ – 3, ФК – 2000, Сонбур 11 – 01, Лубриол, тем ниже скорости локальной и общей коррозии металла.

Также были установлены взаимосвязи между толщиной адсорбционных пленок и коэффициентом трения, скоростью изнашивания стали. Изменение коэффициента трения  $K_{тр}$  от толщины пленки описывается уравнением:

$$K_{тр} = 0.17773 - 5.39871 \cdot S. \quad (17).$$

Коэффициент корреляции равен 0,88 при уровне значимости 0,05. Коэффициент детерминации равен 77 %. На рисунке 34 представлены корреляционные кривые изменения коэффициента трения от толщины смазочного граничного слоя.

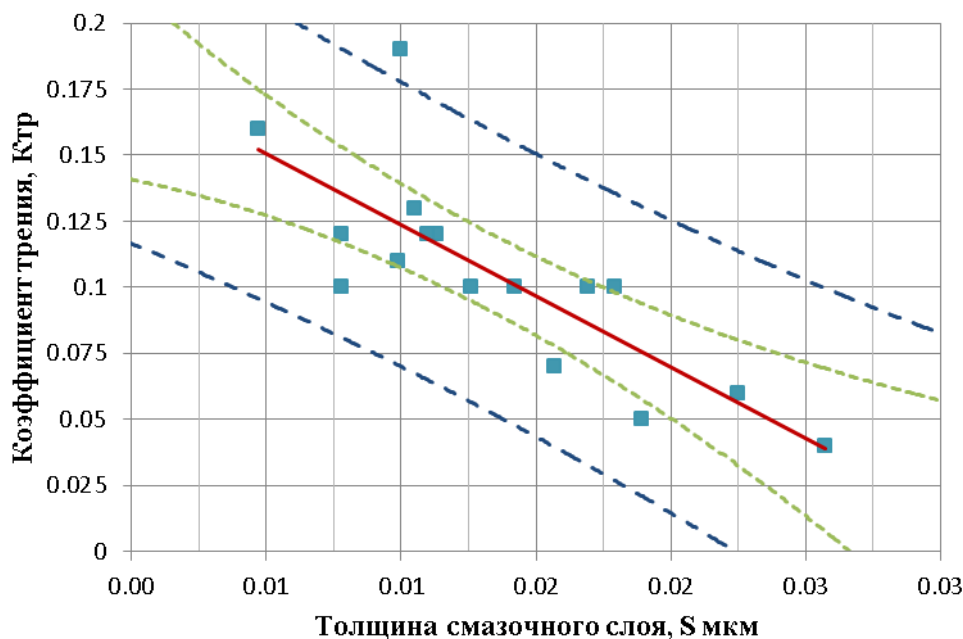


Рисунок 34 – Изменение коэффициента трения от толщины граничного слоя

Изменение скорости изнашивания ( $W$ , в мг/час) стали от толщины адсорбционной пленки имеет вид:

$$W = 0.00146181 - 0.0496271 \cdot S. \quad (18).$$

Коэффициент корреляции равен 0,65 при уровне значимости 0,05. Коэффициент детерминации равен 42 %. На рисунке 35 показаны корреляционные кривые зависимости скорости изнашивания стали от толщины слоя.

Чем выше толщина адсорбционного смазочного слоя, тем ниже коэффициент трения и лучше защита стали от коррозии и изнашивания. Более всего величина толщины адсорбционного слоя влияет на коэффициент трения, затем на протекание коррозионных процессов и скорость изнашивания стали.



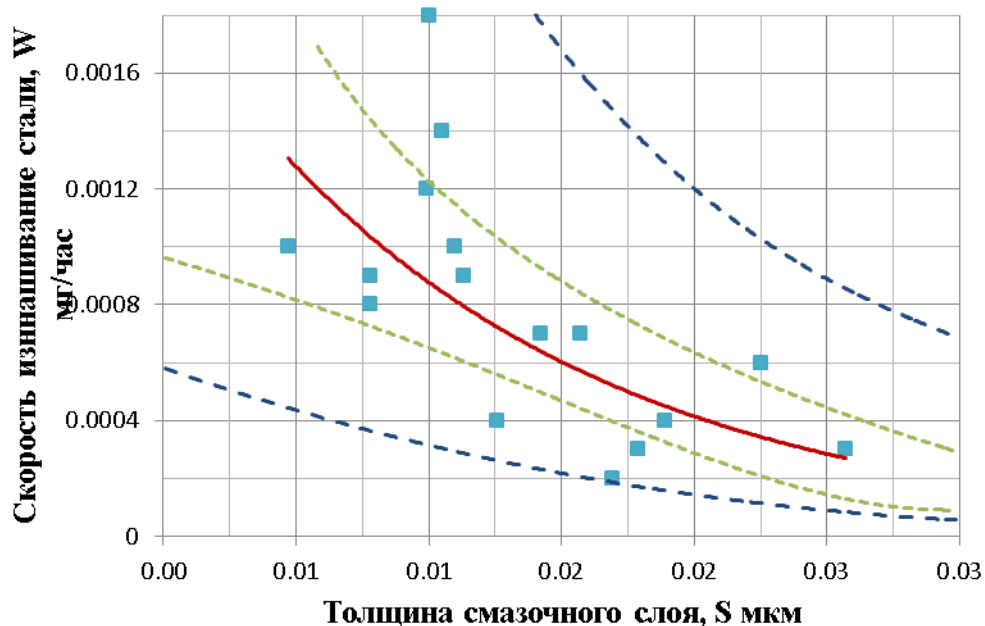


Рисунок 35– Зависимость скорости изнашивания стали от толщины слоя

На рисунке 36 представлено графическое изображение результата регрессионного анализа связи между антикоррозионными и триботехническими свойствами БПЖ. В данном случае между коэффициентом трения  $K_{тр.}$  и током общей коррозии  $V$  аналитическое выражение этой связи имеет вид:

$$K_{тр.} = 1 / (6620134 + 191,786/V) \quad (19).$$

Коэффициент корреляции равно 0,94, и при уровне значимости 0,05.

Коэффициент детерминации равен 90 %.

Изменение тока общей коррозии на 90 % влияет на коэффициент трения пары «сталь – глинистая корка».

Также получено уравнение регрессии: изменение скорости изнашивания металла  $W$  от тока общей коррозии (графическое изображение на рисунке 37):

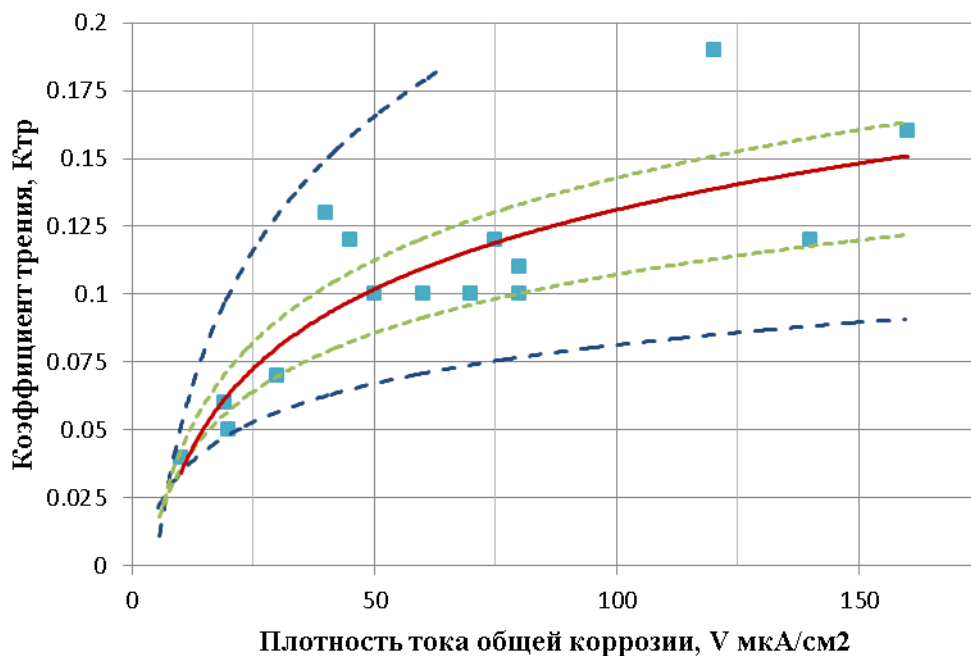


Рисунок 36 – Изменение коэффициента трения от плотности тока общей коррозии.

$$W=(0,0207405 +0,0000898807 V) \cdot 2 \quad (20).$$

Коэффициент корреляции 0,76 и при уровне значимости 0,05. Коэффициент детерминации равен 58%. Показатели коррозионных свойств БПЖ взаимосвязаны с триботехническими свойствами буровых растворов (коэффициент трения, скорость изнашивания стали), коэффициенты детерминации равны соответственно 58 и 90 %. С увеличением коррозионной активности БПЖ однозначно ухудшаются ее триботехнические свойства.

Показана взаимосвязь толщины граничных слоев, образуемых смазочными добавками различной химической природы с их триботехническими и антикоррозионными свойствами. Коэффициент детерминации между толщиной слоя и коэффициентом трения пары «сталь – глинистая корка» составляет 73 – 77%, а со скоростью изнашивания стали коэффициент детерминации равен 42%.

Результаты обработки изменения коэффициента трения от локальной коррозии приведены на рисунке 38.

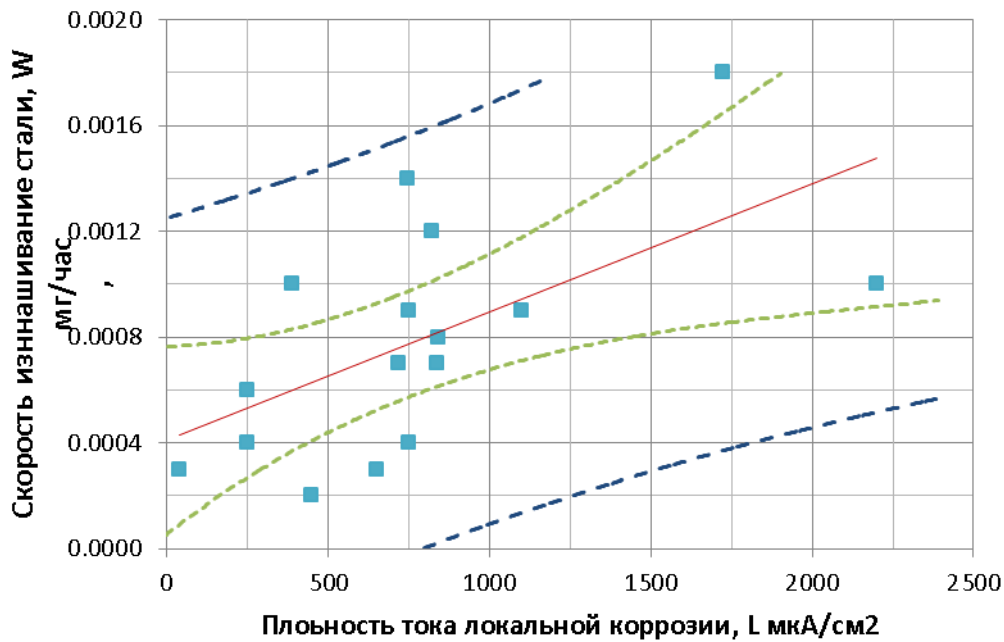


Рисунок 37 – Влияние скорости локальной коррозии на скорость изнашивания стали.

Между величиной толщины адсорбционного смазочного слоя на поверхности металла имеется взаимосвязь с показателями антикоррозионных свойств среды, коэффициент детерминации равен 61 – 73%.

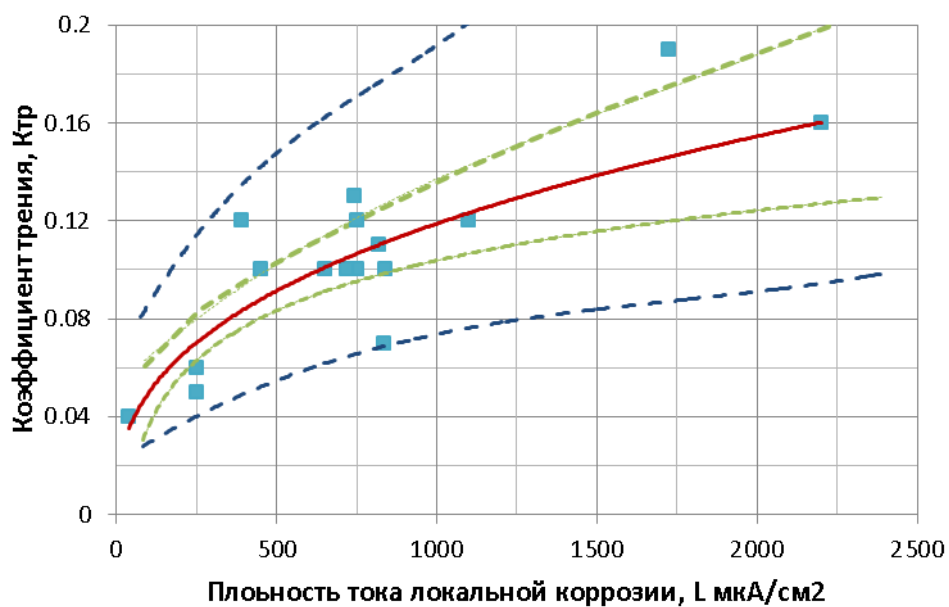


Рисунок 38 – Изменение коэффициента трения от скорости локальной коррозии

### 3.8 Исследование механизма защитного действия различных реагентов

Коррозия металла в агрессивной среде сопровождается разрушением окисной пленки, которая образуется всегда за счет взаимодействия металла с кислородом, содержащимся в воздухе, воде и т.д. Определение скорости общей коррозии металла проводилось методом линейного поляризационного сопротивления с использованием приборов Монитор 2М, потенциостата ПИ-50-1.1.

Ингибиторы коррозии образуют достаточно прочные защитные пленки на поверхности металла, которые предохраняют его от агрессивной среды. Для успешного и целенаправленного выбора ингибиторов коррозии необходимо изучение процесса образования и разрушения защитных пленок на поверхности металла. Влияние разработанных добавок, находящихся в БПЖ, на скорость локальной коррозии стали определялось с использованием прибора JPC 2000 M.

Для установления способности антикоррозионной добавки защищать металл от локальной коррозии нами использовался метод снятия ЦВА кривых, заключающийся в поляризации электрода до 200 мВ по модулю относительно потенциала хлоридсеребряного электрода сравнения.

Применимость этого метода для оценки способности металла противостоять локальной коррозии обусловлена тем, что поляризуя электрод в анодной области до значения, равного + 200 мВ, по модулю относительно потенциала хлоридсеребряного электрода сравнения, моделируется состояние корродирующего металла в области его локального разрушения независимо от механизма коррозии. Таким образом, этот метод позволяет выявить добавки, способные замедлять локальную коррозию за счет образования защитной пленки на поверхности металла. При подаче напряжения на металлический электрод, находящейся в испытываемой среде, происходит разрушение пассивирующей защитной пленки, выражающееся в возникновении тока коррозии определенной величины. При постепенном снятии напряжения до величины, равной 0, происходит восстановление защитной антикоррозионной пленки на поверхности металла, характеризуемой снижением тока коррозии до 0. Это позволяет, зафиксировать процесс образования («самоорга-

низации») или невозникновения адсорбционного антикоррозионного слоя из реагента, находящегося в испытываемой среде. Процесс «самоорганизации» защитной антикоррозионной пленки визуально выражается в образовании «вилки» при подаче и снятии напряжения.

На рисунках 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45 представлены цикловольтамперометрические кривые. Ст. 3 в средах различной коррозионной агрессивности.

Введение в воду KCL приводит к разрушению водородных связей, это подтверждается результатами, полученными на полярографе ABC 1.1.

Разрушение адсорбированной на поверхности металла пленки воды ионами KCL также подтверждается данными, полученными методом снятия цикловольтамперограмм. Введение в дистиллированную воду хлористого калия (до 4%) усиливает ее коррозионную агрессивность.

Из рисунка 38 видно, что при введении в дистиллированную воду 4,0 % хлористого калия максимальный ток локальной коррозии достигает 1250 мкА. Это, как видно по характеру ЦВА кривой, происходит за счет разрушения защитной оксидной пленки

Для изучения процессов разрушения – восстановления антикоррозионных пленок применили метод снятия ЦВА кривых при повышении концентрации хлористого калия до 7,5%. Из исследований, проведенных нами (гл.3.3) и ранних исследований [105], известно, что при увеличении концентрации хлористых солей в воде свыше 3% коррозионная активность водного соленого раствора снижается.

Также изучили по ЦВА – кривым поведение граничных пленок при введении в коррозионно-активные водные растворы реагентов САБ-3, формиата натрия, обладающих антикоррозионными свойствами.

Увеличение концентрации хлористого калия до 7,5% (рисунок 40) приводит к снижению величины максимального тока коррозии 1250 мкА до 900 мкА.

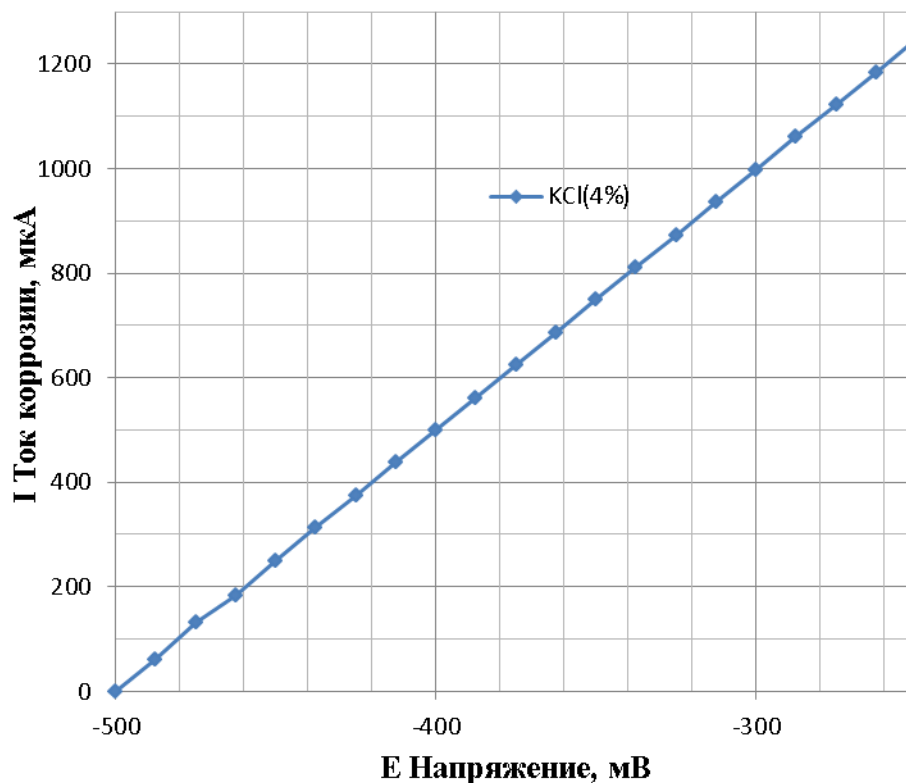


Рисунок 39 – Цикловольтамперограммы Ст3 (4% хлористого калия в дистиллированной воде)

Также из рисунка 40 видно, что при повышении концентрации соли в промывочной жидкости ускоряется процесс залечивания несплошностей, образующихся под воздействием анодной поляризации по причине снижения концентрации растворенного в среде кислорода, а также из – за изменения механизма растворения металла под воздействием разрушения водородных связей в рабочей среде, в то время, как при низких концентрациях скорость восстановления пленки, определяемая по характеру изменения нисходящей ЦВА кривой, увеличивается. Подтверждением этого является то, что величины тока коррозии при одном и том же потенциале отличаются на восходящей и нисходящей ветвях ЦВА кривой. Ход нисходящей кривой (рисунок 40) показывает, что скорость самовосстановления защитной пленки опережает скорость растворения металла, за счет чего снижается скорость локальной коррозии стали. При потенциале, равном 250 мВ, ток локальной коррозии стали при развертке потенциала в анодном направлении со-

ставляет 217 мА. При том же значении потенциала, когда развертка подается в катодном направлении, ток локальной коррозии равняется нулю.

На рисунке 41 приведены ЦВА кривые при введении в водный раствор 7,5% хлористого калия и 1 % САБ-3.

Введение реагента 1% САБ-3 приводит к незначительному снижению коррозионной агрессивности 7,5 % водного раствора.

Увеличение концентрации реагента САБ–3 в 4 %растворе хлористого калия до 3% снижает ток коррозии в 2,5–2,7 раза (рисунок 42). Из рисунка 42 видно, что происходит снижение тока коррозии, вероятно, за счет повышенного содержания реагента САБ-3, т.к. образование разрушенной защитной пленки происходит не так быстро (определяется по характеру изменения хода нисходящей кривой).

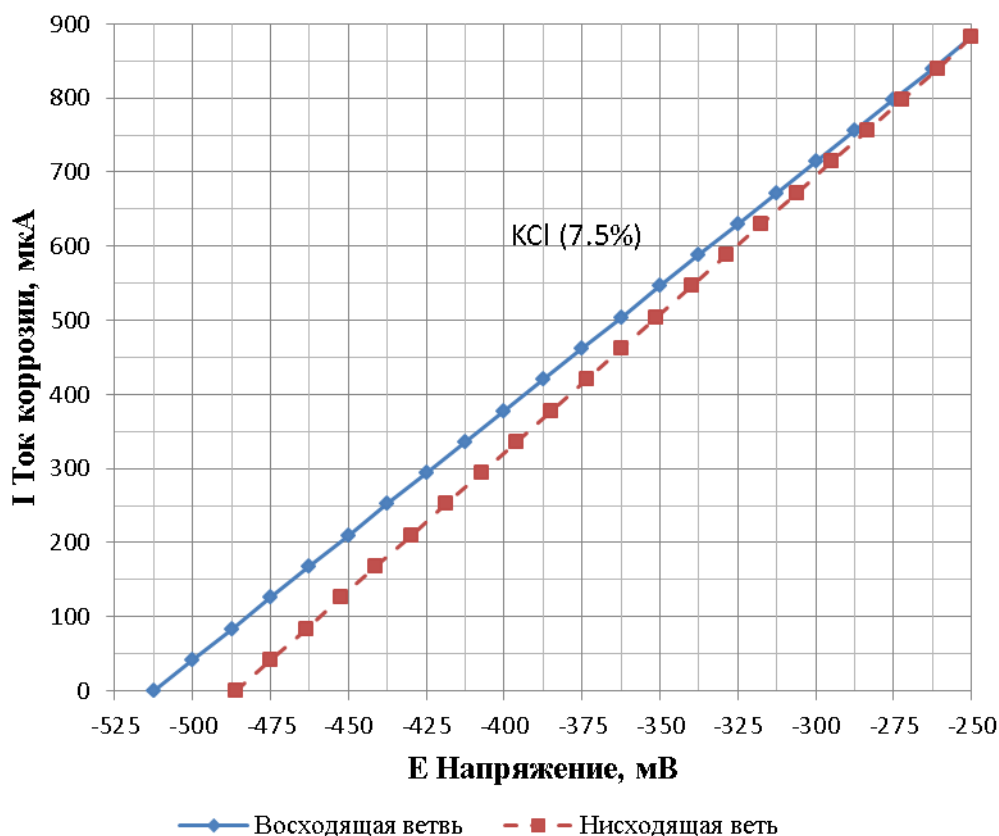


Рисунок 40 – Цикловольтамперограммы Ст3 (раствор 7,5% хлористого калия)

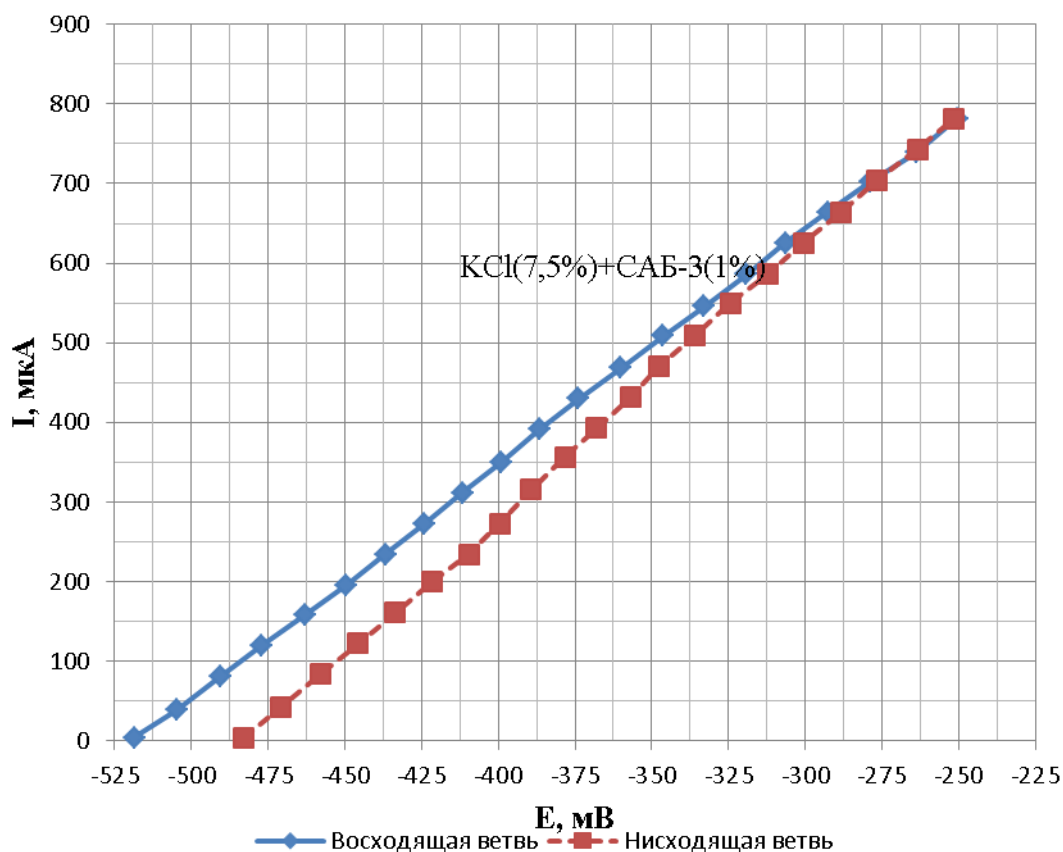


Рисунок 41– Цикловольтамперограммы Ст3 в водном растворе 7,5% хлористого калия, обработанного 1% САБ-3

При введении же в водный раствор хлористого калия композиции из 4% формиата натрия и 1% САБ-3 резко падает ток коррозии за счет образования защитной пленки, что видно из ЦВА кривой, приведенной на рисунке 43

Образование самоорганизующейся защитной пленки можно видеть по характерной «вилке» нисходящей ЦВА кривой, представленной на рисунке 43.



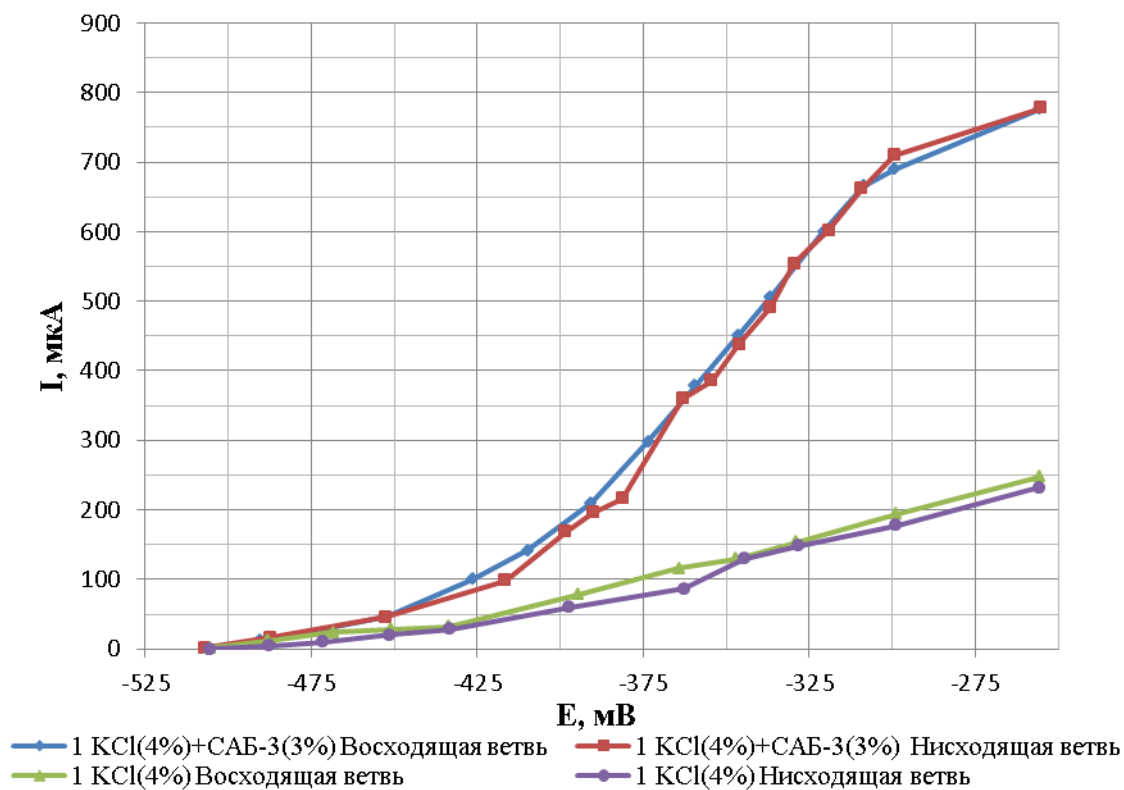


Рисунок 42 – Цикловольтамперограммы Ст3 в дистиллированной воде, обработанной хлористым калием (4%) и реагентом САБ–3(3%)

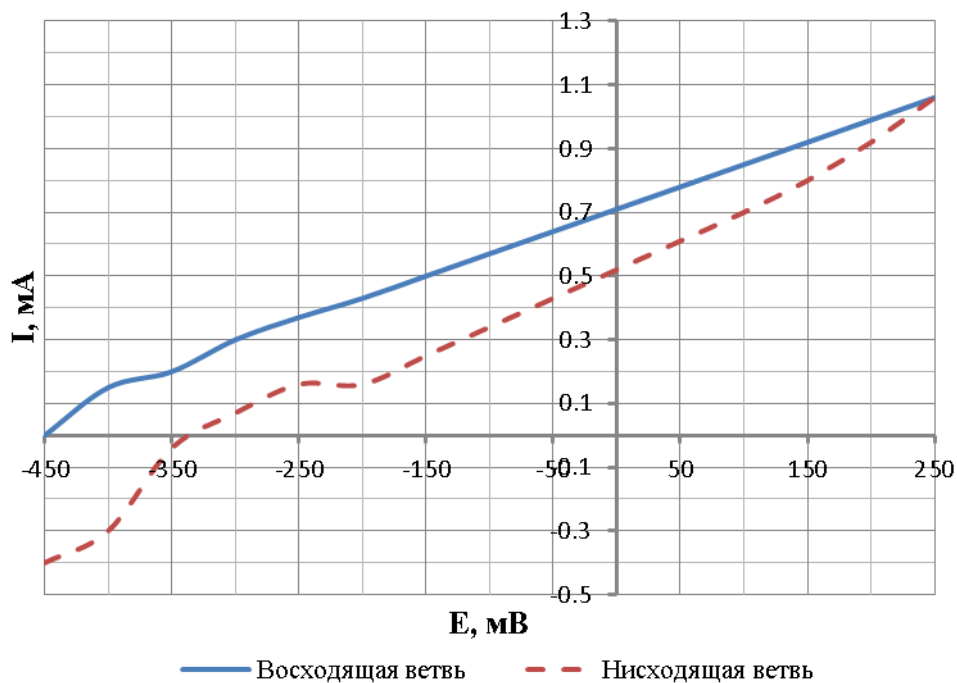


Рисунок 43– Цикловольтамперограммы Ст3 в обработанной 4% формиатом натрия и 1% реагента САБ–3 в дистиллированной воде

Сравнивая ЦВА кривые, приведенные на рисунках 40 и 41 с ЦВА кривыми, показанными на рисунке 43, видно, что в водном хлористом растворе САБ-3, не содержащем формиата натрия (рисунки 41,42) не происходит образование пленки. Из этого можно сделать вывод, что введение формиата натрия в водный раствор хлористого калия способствует резкому снижению тока коррозии за счет образования слоя антикоррозионной пленки из молекул формиата натрия.

Образование второго защитного слоя из реагента САБ – 3 на первом антикоррозионном слое формиата натрия косвенно можно подтвердить исследованиями адгезионных свойств растворов с добавками формиата натрия и САБ-3.

Показатели адгезионных и смазочных свойств исходного бурового раствора (№6) с добавками САБ-3, формиатом натрия приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Результаты исследования антифрикционных и адгезионных свойств полимерглинистого бурового раствора (ПГБР) с формиатом натрия и САБ–3

Состав раствора	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	УВ, с	рН	$\Delta$ , мм	$\eta$	$\tau_0$	ПФ, см <sup>3</sup> /3 0мин	Статический $\mu_{ст.}$ / динамический $\mu_{дин.}$ коэффициенты трения при времени контакта системы «сталь–корка»:			Удельная адгезия $F_{уд.}$ при 10 минутах контакта системы «сталь–корка»		
								5 мин	10 мин	20 мин	5 мин	10 мин	20 мин
1. Исх. раствор(№6): Вода + 4%ПБМА + 5%CaCO <sub>3</sub> + 0,1%ПАЦ–ВВ	1040	22	10	2	1,67	3,38	12	0,2019/ 0,0595	0,2165/ 0,0802	0,3117/ 0,2105	0,1801	0,1525	0,1534
2. Исх. раствор + 4%НCOONa	1080	20	10	3	2,83	8,45	13	0,1945/ 0,0466	0,3152/ 0,0678	0,4387/ 0,0719	0,1249	0,2094	0,1231
3. Исх. раствор + 4%НCOONa + 1,0%САБ–3	1070	21	10	3,5	2,26	11,8	15	0,1950/ 0,0163	0,4056/ 0,308	0,6049/ 0,401	0,0491	0,1052	0,0390

Из таблицы 19 видно, что композиция из реагента САБ-3 (1 часть) и формиата натрия (4 части) обладает хорошими смазочными свойствами. Удельная адгезия при введении формиата натрия уменьшается на 30 %, при дополнительном введении САБ-3 происходит резкое (в 2-4 раза) уменьшение сдвиговых усилий при контакте в системе «сталь – корка». Это подтверждает предположение об образовании двухслойной пленки на поверхности металла: один слой из формиата натрия, по-

верх него второй адсорбционный слой САБ-3. Сдвиговое напряжение в контакте «первый слой формиата натрия – второй слой САБ-3», меньше в 3-4 раза, чем сдвиговое усилие в контакте «металл – слой формиата натрия».

### 3.9 Выводы к главе 3

1. Обоснованы и уточнены требования к смазочным добавкам к БПЖ.
2. Установлено наличие сильных взаимосвязей между антикоррозионными и триботехническими свойствами БПЖ. Определены уравнения регрессии скорости изнашивания стали, коэффициента трения от локальной и общей коррозии. Коэффициент детерминации коррозионных показателей БПЖ (общая коррозия и локальная коррозии) и ее триботехнических показателей (коэффициентом трения пары «сталь-глинистая корка», скоростью изнашивания стали) составляют соответственно 67 – 90% и 58%.
3. Обоснован способ снижения коррозионного воздействия БПЖ применением реагента, создающего на трущихся поверхностях слои, препятствующие проникновению агрессивных компонентов к поверхности стали и повышающих триботехнические свойства контакта, образующих самоорганизующиеся пленки - экраны. Обосновано применение реагента на основе эфира эруковой кислоты из рапсового масла (САБ-3) как средства для повышения антикоррозионных и смазочных свойств БПЖ. Составлена композиция, состоящая из 4 частей формиата натрия и 1 части САБ-3(САБ-3М), способная создавать на поверхности металла двухслойные антикоррозионные и смазочные слои.
4. Применением метода снятия ЦВА – кривых стали в среде БПЖ, содержащих реагенты – формиат натрия(4%),САБ-3(1%) – доказано образование самоорганизующихся адсорбционных пленок. Первый хемсорбционный слой, образованный из молекул формиата натрия, защищает поверхность металла от коррозионного воздействия среды, а вторая, связанная с ним смазочная пленка, снижает коэффициент трения в системах «сталь – глинистая корка».

## **Глава 4. Промысловые испытания и оценка эффективности нового реагента**

### **4.1 Промысловые испытания реагента САБ-3**

В данной главе приведены результаты промышленного применения смазочной добавки САБ-3. Испытания проводились в ООО «Башнефть-Геострой» Уфимского управления буровых работ (УУБР) на месторождениях в Башкирии, при бурении основных стволов, склонных к обвалам (верейский и кыновский горизонты). Реагент также применялся в ООО «Башнефть-Бурение» на месторождениях АНК Башнефть в Западной Сибири при бурении наклонно - направленных, горизонтальных и боковых стволов, а также при проводке разведочных скважин.

В лаборатории буровых и тампонажных жидкостей Уфимского управления буровых работ, сертифицированной по международным стандартам ИРА, были исследованы параметры буровых промывочных жидкостей с использованием таких смазочных добавок, как ФК-2000, Лубриол, Лубел, Ричмонд, САБ-3.

В таблице 23 приведены результаты этих исследований.

На параметры растворов реагент САБ-3 влияет следующим образом:

- повышает незначительно вязкость;
- на 25% повышает СНС;
- на 40 %повышает ДНС.

Введение 1% реагента САБ-3 в раствор увеличивает его удельное электрическое на 10 – 15 %, что, по-видимому, связано с повышенной способностью образовывать адсорбционные пленки [67, 70, 165].

Лабораторные испытания САБ-3 показали, что он превосходит по триботехническим и антикоррозионным свойствам реагенты ФК-2000, Лубриол, Ричмонд.

На Волковском месторождении смазочная добавка САБ-3 использовалась при бурении скважин №№ 1686, 1688, 1684, 1683, 1690.

Таблица 23 – Результаты исследования буровых растворов в Уфимском УБР

Параметры	Исход- ный раствор № 5	ФК-2000 ООО НПО «Химбур- нефть»		LUBRIOL ООО «ТД«Техмаш» (г.Москва)		САБ проба №3 НИИ при УГНТУ		LUBEL F/458 ООО «Онтарио» (г.Москва)		RICHMOND LUBRICANT 1000 ООО «Промхим- снаб» (г.Москва)	
	10% бентонита 0,5% сода калыц. 0,5% КМЦ ПАЦ- СВ 10% карб. уг- ль	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
Плотность, $\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	1,125	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Условная вязкость, УВ (с)	82	82	82	59	80	82	85	73	118	128	н/т
Показатель филь- трации, ПФ (см <sup>3</sup> /30 мин)	4	6,4	6,8	6	3	4,8	4,6	5,2	5,2	4,8	4,4
Толщина глинистой корки, К, (мм)	0,5	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	0,6	0,5	1
Липкость глини- стой корки, Л, °	6	2,8	2,5	2,8	2,5	2,5	2,0	3	2,5	5,5	3
Концентрация во- дородных ионов, единицы рН	10,1	10	10	10	10	10	10	10	9,9	10	10
Предельное стати- ческое напряжение сдвига через 1 мин, СНС <sub>1мин</sub> (дПа)	14,06	27	20	22	17	20	22	18	17	18	27
Предельное стати- ческое напряжение сдвига через 10мин СНС <sub>10мин</sub> (дПа)	19,39	29	27	28	20	23	27	20	21	21	31
Пластическая вяз- кость, $\eta_{пл}$ (мПа*с)	16,1	8,4	9,3	12	14	18	21	11	10	17	18
Эффективная вяз- кость, $\eta_{эф}$ (мПа*с)	32,15	39	34	28	32	45	47	31	17	37	53
Предельное дина- мическое напряже- ние сдвиг, ДНС (дПа)	154,08	29 2	235	162	171	259	250	197	37	198	335
Уд. Электрическое сопротивление, Ом м	0,92	0,9	0,9	0,9	1	1	1,1	0,9	1	1	0,9

При строительстве этих скважин применялся полимер – глинистый буровой раствор, утяжеленный карбонатным утяжелителем до плотности  $1,20 \text{ г/см}^3$ . Концентрация смазочной добавки в растворе поддерживалась около 1 % (расход на одну скважину составил 1,5 – 1,8 т.) что позволило снизить коэффициент трения по КТК-2 с 0,09 (у исходного раствора) до 0,05.

Также проанализированы показатели отработки долот на Волковской площади. Испытано 85 долот с использованием раствора, в состав которого входит САБ-3 и 108 долот отработано на скважинах с помощью БПР без применения САБ-3.

В таблице 24 приведены результаты анализа отработки долот 215,9 СЗГВ и 215,9 ТЗГНУ R15.

Таблица 24 – Сравнительные показатели отработки долот на Волковской площади

Типоразмер долота, интервал бурения, м		Полимерглинистый раствор с добавкой САБ-3				ПГР				Изменение показателей, ±, %		
Типоразмер долота	Интервал бурения, м	Кол-во долот, шт.	Проходка на долото, $h_d$ , м	Стойкость, $t_6$ , ч	Механическая скорость, $V_m$ , м/ч	Кол-во долот, шт.	Проходка на долото, $h_d$ , м	Стойкость, $t_6$ , ч	Механическая скорость, $V_m$ , м/ч	$h_d$	$t_6$	$V_m$
215,9 СЗГВ	280-804	40	62	6,5	9,5	53	47, 5	5,16	9,2	+29	+26	+3
215,9 СЗГВ	840-980	20	45	5,1	8,8	25	38	4,4	8,6	+18	+16	+2
Итого по СЗГВ		60	56,3	6	9,3	78	44, 4	4,9	9	+26	+22	+3
215,9 ТЗГН У R15	980- 1410	25	60	10,7	5,6	30	49	10	4,9	+22	+7	+15

Применение реагента САБ-3 при небольшом увеличении механической скорости позволило увеличить проходку в среднем на 22 – 26 %, а долговечность долот типа 215,9 СЗГВ на 22%. Для долот типа 215,9 ТЗГНУ увеличение проходки составило 22%, за счет увеличения механической скорости на 15% при небольшом увеличении стойкости опоры (7%). Механическая скорость возросла за счет увеличения фактической нагрузки на долото, вероятно, это связано с отсутствием зависания бурильного инструмента на стенках скважины.

Также при бурении на скважинах №2025, 2006 Трошкинского месторождения в качестве промывочной жидкости использовался безглинистый полисахаридный гидрофобизирующий буровой раствор, в состав которого входил реагент САБ-3. Концентрация смазочной добавки составляла 2 % (расход на одну скважину составил 5,6 кг/м), что способствовало снижению показателя липкости до 3 – 4° (коэффициент трения 0,04-0,05)

ООО «Башнефть – Бурение» в Западной Сибири при резке боковых стволов на Малобалыкском месторождении куста 621 скважины № 4869 был опробован реагент САБ-3. При бурении этой скважины возможны осложнения в виде осыпей, обвалов, затяжек и прихватов инструмента. Породы сложены песчаниками и алевролитами. Также имеется высокая вероятность забивания промывочного отверстия фрезы.

При бурении скважины №4869 использовался безбаритовый утяжеленный биополимерный буровой раствор с малым содержанием твердой фазы, в состав которого входит формиат натрия, необходимый для снижения отрицательного воздействия на продуктивный пласт при его вскрытии.

В результате испытаний при бурении скважины №4869 с САБ-3 не было затяжек и прихватов.

Параметры резания окна приведены в таблице приложения 2.

Порядок приготовления биополимерного раствора: Набрать технической воды в блок приготовления раствора. Вводить через гидроворонку 2,5 кг/м<sup>3</sup> биополимера. Интенсивность ввода 10 – 15 мешок/мин.

Ввод XG Polimer контролировали по величине условной вязкости. Довели плотность раствора до  $1,26 \text{ г/см}^3$  вводом FLOSALT (формиат натрия) в количестве  $380 \text{ кг/м}^3$ . Последовательно вводить в раствор  $3 \text{ кг/м}^3$  понизителя фильтрации Flomax B,  $60 \text{ кг/м}^3$  мела. Интенсивность ввода Flomax B - 7-10 мин/мешок. Вводить  $25-30 \text{ л/м}^3$  смазочной добавки САБ-3.

Смазочную добавку в свежеприготовленный раствор вводить в большем количестве, для того чтобы общее содержание смазки в общем объеме бурового раствора было не менее 2%. В растворе pH поддерживалось на уровне 5 – 6.

Применяемый раствор на скважине №4869 Малобалыкского месторождения имел параметры, значения которых приведенные в таблице 25.

Таблица 25– Технологические параметры бурового раствора (API)

Наименование показателя	Единица измерения	Величины параметров в интервале бурения	
		2401-2767	2767-3078
Плотность	$\text{г/см}^3$	$1,26 \pm 0,02$	$1,33 \pm 0,02$
Условная вязкость	с	45-60	45-60
Показатель фильтрации, не более	$\text{см}^3/30 \text{ мин.}$	7	6
Толщина глинистой корки, не более	мм	0,5	0,5
Статическое напряжение сдвига	фнт/100фут <sup>2</sup>	6-12/8-26	6-12/8-26
Пластическая вязкость	мПа · с	15-20	15-20
Динамическое напряжение сдвига	фнт/100фут <sup>2</sup>	20-45	20-45
pH		5,5-6	5,5-6
Содержание песка, не более	% об.	1	1
МБТ, не более	$\text{кг/м}^3$	10	8
К липкость, не более	град	3	3
Содержание смазки	%	1,5	1,5

В таблице 26 показаны основные реагенты, необходимые для приготовления биополимерного безбаритового раствора, использованного на скважине №4869 Малобалыкского месторождения. При зарезке бокового ствола скважины №6797 Малобалыкского месторождения использовался раствор, в состав которого входит САБ-3. В таблице 27 приведены химреагенты для обработки БПЖ.



Таблица 26 – Назначение и концентрация реагентов

№ п/п	Наименование реагента	Конц., кг/м <sup>3</sup>	Функция реагента
1	Flomax. В	3	Понизитель фильтрации
2	Мел (МТД)	60	Кольматант
3	XG Polimer	2,5	Структурообразователь
4	Flocide	0,5	Бактерицид
5	Реагент САБ-3	30	Смазочная добавка
6	Defoamer. В	0,5	Пеногаситель
7	Flosalt	380	Утяжелитель минерализатор

Таблица 27 – Химические реагенты, использованные при бурении скважины №6797

Ожидаемая потребность в химических реагентах и материалах на интервал:							
№ п/п	Наименование	вес упак	кг/м <sup>3</sup>	кг на интервал	кол-во упак, шт.	цена за 1 тонну, руб. с НДС	Стоимость на интервал, руб. с НДС
Основные материалы							
1.	ПАЦ-ВВ	25	2,52	300	12	128 766,11	38 629,83
2	ПАЦ-НВ	25	3,83	456	18	97 516,11	44 467,35
3.	Реагент BioSin	25	5,03	600	24	231 266,11	138 759,67
4	Крахмал Platogel C/Техногель	15	18,46	2200	147	45 016,11	99 035,45
5.	Сода каустическая	25	2,52	300	12	59 141,11	17 742,33
6.	ТПФН	25	0,67	80	3	71 891,12	5 751,29
7.	Бактерицид Био-пласт/Bionutral	170	0,84	100	1	91 266,11	9 126,61
8.	Добавка смазывающая САБ-3	170	23,83	2840	17	56 391,11	160 150,76
9.	Пеногаситель Реапен 1408/ Defomex	170	0,84	100	1	112 266,11	11 226,61
10.	Калий хлористый	1000	63,77	7600	8	20 216,11	153 642,46
11.	Натрий хлористый	1000	161,10	19200	19	6 041,11	115 989,36
12.	Мел, мраморная крошка МК-100	1000	102,37	12200	12	5 563,61	67 876,07
13.	Мел, мраморная крошка МК-60	1000	42,79	5100	5	5 766,11	29 407,17
14.	Мел, мраморная крошка МК-20	1000	42,79	5100	5	6 027,73	30 741,40
15.	Мел, мраморная крошка МК-5	1000	16,78	2000	2	7 164,56	14 329,12

В таблице 28 приведены значения параметров, используемого хлоркалиевого полимеркарбонатного раствора.

Таблица 28 – Значения параметров промывочной жидкости при бурении скважины № 6797 .

Тип раствора: KCL-Полимер карбонатный							
№ п/п	Колонна	Глубина по стволу, м		Интервал,м	D <sub>вн</sub> , м	Коэфф. кавернозности	Объем, м <sup>3</sup>
		от	до				
1.	Обсадная колонна	0	2580	2580	0,132	1	35,3
2 3.	Открытый ствол	2580	3194,5 8	614,58	0,126	1,1	9,3
4.1.	Объем скважины						44,6
4.2.	Объем раствора на поверхности на момент вскрытия пласта:						53,0
4.3.	Ожидаемые потери с выбуренной породой ( % влажности шлама)						6,5
4.4.	Ожидаемые потери при СПО:			На 1 СПО, м <sup>3</sup>	Кол-во СПО:	4	
4.5.	Ожидаемые потери на увлажнение породы при радиусе проникновения			R= 0			9
4.6.	Возможные потери на системе очистки (80% эффективность работы)						2
Итого на интервал:							119
Требуемые параметры раствора по интервалам, м							
№ п/п	параметр	интервал-2580-2583м		интервал 2583-2872м	интервал 2872-3194,58 м		
1.	Плотность, г/см <sup>3</sup>	тех вода		1,12 ± 0,02	1,23 ± 0,02		
2.	Фильтрация, см <sup>3</sup> /30 мин(АP/ВМ-6)			7/6.	6/5.		
3.	Условная вязкость, сек(воронка марша/УБР-1)			45-60	45-60		
4.	pH			9-9.5.	9-9.5.		
5.	Песок, %			минимально возможный	минимально возможный		
6.	МВТ, кг/м <sup>3</sup>			<15	<15		
7.	Смазка,САБ-3 %			2-3.	2-3.		
8.	Тв.фаза (по реторте), %			<10	<10		
9.	Корка, мм			0,7	0,7		
10.	СНС <sub>10/10</sub> , дПа			25-50 / 50-80	25-50 / 50-80		
11.	ДНС, дПа			70-150.	70-150		
12.	Пл. вязкость, мПа×с			минимально возможная	минимально возможная		

При бурении данной скважины имелаась большая вероятность осложнений, в виде затяжек и прихватов. Интервал сложен песчаниками и алевролитами.

Окно в скважине № 6797 забуривали фрезером двойным ФД146 Ø127мм, на трубах бурильных БК – Ø 89 – 1шт или УБТ – 108. Зенитный угол составлял 18 градусов, магнитный азимут 316 градусов.

Реагент САБ-3 также применяли при бурении бокового ствола скважины №5286/6ВР Приразломной площади, породы которой состоят из песчаников и алевролитов. Возможные осложнения при строительстве этой скважины– затяжки и прихваты бурильного и породоразрушающего инструмента.

Параметры зарезки окна показаны в таблице 29.

Таблица 29 – Параметры зарезания окна в скважине № 5286/6ВР Приразломное

Глубина зарезки бокового ствола (голова клина)		2328 м
зенитный угол		2,5°
Максимальный зенитный угол/на глубине		26,16°/640 м
Макс, простр. интенсивность искривления/на глубине		1,482°/10/460 м
Интервал вырезания «окна»		2328-2331 м
Текущий забой		2640 м
Скважина заполнена		н/д <sup>3</sup>
Толщина стенок ОН в интервале	0-2617,6 м	146 x 7,0 мм
Глубина расположения муфт на участке зарезки:	верхней муфты	2325 м
	нижней муфты	2335 м
Контакт с цементом за ЭН в интервале вырезания «окна »	цемент-колонна	жесткий
	цемент-порода	жесткий

Профиль скважины приведен в акте испытаний (приложение 2).

Зарезку окна проводили на технической воде, в интервале 2328 – 2335м. В интервале 2335 – 2854 м. бурение проводили на хлоркалийевом полимеркарбонатном растворе. Параметры БПЖ при бурении данных интервалов приведены в таблице 30.

Таблица 30 – Параметры промывочной жидкости при бурении скв. №5286/6ВР

Показатели					
Интервал, м	Тип бурового раствора	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Условная вязкость, сек	Показатель фильтрации, см <sup>3</sup> /30мин	СНС, дПа
2328-2335	Техвод	1,01 г/см <sup>3</sup>	15		
2335-2680	КСЛ-полимер карбонатный	1,20 (±0,02 г/см <sup>3</sup> )	45-60	7	6-12/8-26
2680-2854	КСЛ-полимер карбонатный	1,27 (±0,02 г/см <sup>3</sup> )	45-60	6	6-12/8-26

При введении смазочной добавки САБ-3 в раствор, его параметры не изменились. А при использовании ее в хлоркалийевом полимеркарбонатном растворе коэффициент трения глинистой корки составлял 0,04 – 0,05.

Применение реагента САБ-3 при бурении боковых стволов скважин №4869 Малобалыкского месторождения, №6797 Малобалыкской площади и №5286/ВР Приразломного месторождения позволило избежать затяжек и прихватов бурильного инструмента, фрезы и долот по всему стволу бурящейся скважины. При этом увеличилась механическая скорость бурения. Коэффициент трения по глинистой корке держался на уровне 0,04-0,05.

Реагент САБ-3 показал положительные результаты при бурении в реальных условиях, как в Башкирии, так и в Западной Сибири.

Из проведенных опытно-промысловых испытаний можно сделать вывод, что реагент САБ-3:

- обладает высокими смазочными свойствами;
- совместим с глинистыми, полимерными, хлоркалийевыми поликарбонатными, солевыми растворами;

- не влияет на другие параметры раствора, такие как условная вязкость и показатель фильтрации;
- экологически безопасен и технологичен.

Вышеприведенные опыты подтверждают достоверность высоких результатов лабораторных испытаний реагента на триботехнические свойства.

## **4.2 Разработка ресурсного метода оценки сметной стоимости скважин**

Эффективность работы бурового предприятия зависит не только от разработанных технологических мероприятий, качества буровых растворов, техники и технологий, но также и от точности расчета сметной стоимости строительства скважин с учетом новых технологий, техники, материалов. Поэтому в работе рассматривается разработанная в УГНТУ [53,54] с участием автора диссертационной работы совместно с ООО «СамараНИПИнефть» методика составления сметного расчета для проектирования строительства скважин ресурсным методом. Методика определения сметной стоимости строительства скважин на нефть и газ ресурсным методом основана на учете перечня ресурсов для реализации конкретной технологии бурения в определенных геологических условиях, предусматривает составление локальных смет по этапам работ, ресурсных ведомостей. Сметная стоимость строительства скважин обычно должна определяться с применением укрупненных показателей стоимости строительства (УПСС), укрупненных показателей видов работ (УПВР), обеспечивающих необходимую достоверность подсчета и сокращение объема сметной документации, а при их отсутствии – по расценкам отраслевых сборников на строительство скважин, а также по текущим ценам (калькуляциям) на материалы, конструкции и изделия, калькуляциям транспортных расходов.

Создание системы УПСС преследует следующие цели:

- обеспечение возможности определения стоимости строительства скважин в текущих прогнозных ценах на первоначальных стадиях оценки проекта и разработки технико-экономических обоснований (ТЭО) строительства;

- возможности оценки строительства скважин инвестором в период подготовки к торгам и выбора подрядчика на конкурсной основе;
- определение стоимости строительства с учетом динамики цен для проведения сопоставительных экономических расчетов и выбора наиболее эффективных проектов, учитывающих региональные условия и конъюнктуру рынка.

Расчет производится на основе ресурсно-технологических моделей. Укрупненные показатели могут рассчитываться на любую удобную для пользователя единицу измерения. Методика расчета укрупненных показателей заключается в следующем:

1. Составляется локальный сметный расчет на вид работы как составляющего этапа строительства скважин на нефть и газ.
2. На основе локальной сметы составляется ресурсный сметный расчет.
3. На основе ресурсного сметного расчета формируется ресурсно-технологическая модель. Так как, номенклатура ресурсов в зависимости от вида работ может быть очень большой, приводят ее в удобный для работы вид, а именно – материалы, машины и механизмы, которые занимают незначительную часть в формировании стоимости, собирают под общим символом «прочие». Прочие в зависимости от вида работ могут составлять до 30%. Впрочем, их задает сам исполнитель при создании ресурсно-технологической модели.
4. Затем на основе ресурсно-технологической модели делается укрупненная расценка на удобную для пользователя единицу измерения (метр проходки, сутки). Эта расценка создается в базовых ценах.
5. Перевод в текущий уровень цен может производиться двумя способами:
  - ◆ индексами Федерального центра ценообразования, которые рассчитываются по тем данным, которые представляют регионы.
  - ◆ текущая стоимость определяется с применением фактических цен на ресурсы в регионах строительства скважин на нефть и газ.

Системой УПСС охватываются отдельные объекты, виды работ и конструктивные элементы. Эти показатели отличаются степенью укрупнения составляющих их элементов стоимости строительной продукции и, следовательно, уровнем

достоверности, а также порядком их применения на различных стадиях проектирования и оценки стоимости строительной продукции. Так, например, если УПСС на отдельные объекты могут применяться при разработке ТЭО строительства, то укрупненные показатели на виды работ и конструктивные элементы могут использоваться при разработке рабочей документации.

Методика технологического нормирования требует учета новых требований и условий применения основных элементов системы:

- затраты труда в средних нормах УПСС на виды работ и конструктивные элементы дифференцируются по профессиональному и квалификационному составу рабочих (строителей и механизаторов);

- материальные ресурсы в УПСС на виды работ и конструктивные элементы используются в усредненной и укрупненной номенклатуре – для групп материалов;

Для определения сметной стоимости строительства отдельных объектов с использованием УПСС в реальных ценах параллельно разрабатываются объектные ресурсно-технологические модели (РТМ), которые дифференцируют стоимость по экономическим статьям затрат и на основании которых ведется пересчет УПСС объекта в текущих ценах согласно «Методике ведения классификаторов ресурсов».

Ресурсно-технологическая модель состоит из двух блоков:

- а) ресурсного, содержащего укрупненные проектные объемы в натуральном выражении материалов, изделий, конструкций и нормативную величину затрат труда работников, занятых на строительно-монтажных работах.

При разработке ресурсного блока модели не менее 70 % (по стоимости) материалов, изделий и конструкций приводится по конкретным позициям их унифицированной номенклатуры, сгруппированным по однородным группам. Материалы, не вошедшие в основную номенклатуру, отражаются как «прочие материалы» с фиксацией их доли от суммарной стоимости материалов.

б) стоимостного, включающего величину стоимости как на единицу объема ресурса (цена ресурса), так и на полный его объем.

При разработке корпоративных сметных норм в строительстве скважин должна предусматриваться кодировка предусмотренных в их составе численно-квалификационного состава работников, материалов, запасных частей, инструмента и основных средств.

Методика кодировки ресурсов производится на основе общероссийского классификатора продукции и общероссийского классификатора основных фондов, что обеспечивает возможность увязки расхода товарно-материальных ценностей, предусмотренного в проектах на строительство скважин с данными бухгалтерского и налогового учета и, таким образом, увязку сметной стоимости с фактической себестоимостью строительства скважин.

Предложенная методика была положена в основу научно-технической разработки УГНТУ совместно с ООО «СамараНИПИнефть» и используется при составлении проектно-сметной документации на строительство глубоких скважин на нефть и газ «СамараНИПИнефть», НК «Роснефть».

#### **4.3 Оценка эффективности применения САБ-3**

Экономический эффект от применения смазочной добавки САБ-3 обеспечивается предотвращением прихватов вследствие повышения смазочных свойств буровой промывочной жидкости (БПЖ), а также снижения стоимости бурового раствора за счет уменьшения потребности вводимых в буровой раствор смазывающих добавок и других химреагентов.

Расчет экономической эффективности проводился по разработанной Уфимским государственным нефтяным техническим университетом (УГНТУ)[53,54] «Методике расчета сметной стоимости скважин ресурсным методом». Критерием оптимальности применяемого бурового раствора является снижение затрат времени и средств на борьбу с осложнениями, связанными с затяжками и прихватами буровых колонн. Базовые скважины – 5скважин с затяжками и прихватами.



Общая проходка с осложнениями на базовом растворе составила 2100 м. Для сравнения взяли такую же проходку с применением САБ-3. Интервал прихватов 1150 – 1670 м. На основании актов промысловых испытаний (Приложение 1,2,3) и фактически затраченных ресурсов и материалов был подсчитан фактический экономический эффект (Приложение 4).

В таблице 31 приведены результаты расчета экономической эффективности применения реагента САБ-3.

Таблица 31 – Результаты расчета фактического экономического эффекта при применении смазочной и антикоррозионной добавки САБ-3

Наименование показателей	Вариант	
	до применения	С реагентом САБ-3
Исходные данные		
Цель бурения	Эксплуатация	
Способ бурения	Турбинный	
Вид привода	Электрический	
Глубина скважины, м	3000	
Средний интервал бурения, м	1150-1670	
Скорость бурения, м/ст. мес.	3731	
Себестоимость метра проходки, руб./м	14270	
Количество осложнений на скважине	5/20=0,25	
Время на ликвидацию осложнений в интервале	95	0
Расход смазочных материалов на интервал:		
Графит, кг	120	
Лубриол М, л	70	
САБ-3, л	–	91
Пеногаситель (Пента-465), л	40	
Стоимость смазочных материалов, руб./т		
Графит	7814,86	
Лубриол М	36819,48	
САБ-3	47600	
Пеногаситель (Пента-465)	119938,5	
Расход смазочных материалов на интервал, руб.		
Графит	937,8	
Лубриол М	80,5·3681 9,48/1000=2964	
САБ-3	47,6·1199 38,5/1000=	0.91x47600=4 285
Пеногаситель(Пента-465)	5709,1	

Таблица 31 продолжение

Расчетные показатели		
Интервал, м	520	
Время на ликвидацию осложнений в интервале, ч	$95 \cdot 0.25 = 23.75$	
Расчет коммерческой скорости в целом по скважине: а) станко-месяцы бурения б) календарное время бурения в) коммерческая скорость бурения, м/ст.-мес. г) экономия времени на механическое бурение д) превышение коммерческой скорости после внедрения, м/ст.-мес.	$3000/3731 = 0,8$ $0,8 \cdot 720 = 576$ 3731	$552.25/720 = 0,77$ $576 - 23.75 = 552.25$ $3000/0,77 = 4285.7$  23.75  $4285.7 - 3731 = 554.7$
Коммерческая скорость в целом по скважине увеличилась на 554.7 м/ст. мес. (на 14.9 %)		
Сметная стоимость часа эксплуатации буровой установки по затратам, зависящим от времени при скорости бурения 3731 м/ст. мес., руб./ч.	2854	—
Расчет экономической эффективности		
Эксплуатационные затраты (руб.) на: - затраты на ликвидацию осложнений - материалы для приготовления раствора	$95 \cdot 0.25 \cdot 2854 = 6778250,1$ 9610,9	4365
Итого затрат, руб.	77393,4	31478
Экономия эксплуатационных затрат в интервале применения новой техники, руб.	—	73028
Экономия эксплуатационных затрат на 1 м проходки в интервале применения смазочной добавки САБ-3, руб.	—	$73028/520 = 140.4$
Экономия эксплуатационных затрат на 1 м проходки по скважине, руб.	—	$73028/3000 = 24.3$
Себестоимость метра проходки, руб./м		$14270 -$ $24.3 = 14245.7$

Экономический эффект от применения САБ-3 на 5 скважинах составил  $\mathcal{E}_{\text{эф}} = 73028 \cdot 2100 / 520 = 295000$  (Двести девяносто пять тысяч) рублей (Приложение 4).

Разработана «Инструкция по применению смазочной и антикоррозионной добавки САБ-3», утвержденная филиалом ООО «Башгеострой Уфимское управление буровых работ» (Приложение 5) и «Регламент по производству САБ-3» (Приложение 6).

#### **4.4 Выводы к главе 4**

1. Проведены промысловые испытания реагента САБ-3 в Башкирии и в Западной Сибири при бурении 14 скважин (Приложения 1, 2).

2. Применение САБ-3 позволило увеличить долговечность долот и проходку на долото в среднем соответственно на 22% и 22 – 26%. При бурении скважин с применением САБ-3 затяжек и прихватов не наблюдалось. Экономия времени за счет предупреждения прихватов составила в среднем 95 часов на скважину.

3. Совместно с ООО «Химмотолог» разработана ТУ 2415-014-00151816-2-2010 «Смазочная и антикоррозионная добавка САБ-3 для буровых промывочных жидкостей», которое согласовано с филиалом ООО «Башнефть – Геострой Уфимское управление буровых работ».

4.4. Совместно с ООО НПП «Уфабурнефть» была разработана «Инструкция по применению смазочной и антикоррозионной добавки САБ-3 буровых промывочных жидкостей».

5. Разработана методика составления расчета сметной стоимости строительства скважин ресурсным методом. Используя метод, учитывающий фактические затраты, экономию материалов и ресурсов за счет применения реагента САБ-3 был подсчитан фактический экономический эффект.

6. Фактический экономический эффект от применения разработанного реагента САБ-3 составляет 295 тыс. рублей.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Выполнено теоретическое и экспериментальное обоснование компонентного состава и технологии получения комплексных реагентов на растительной и синтетической основе, улучшающих показатели антикоррозионных и триботехнических свойств буровых промывочных жидкостей за счет формирования на поверхностях металлов интермедиатов из полислойных защитных пленок, включающих соединения с короткоцепочными радикалами и эфиров растительного масла.

2. Подтверждено, что противоизносные и антифрикционные свойства промывочных жидкостей взаимосвязаны с их антикоррозионными свойствами. На основе экспериментальных исследований получены корреляционные уравнения взаимосвязи скорости изнашивания стали, коэффициента трения пары «сталь-сталь» от скорости коррозии стали в среде промывочных жидкостей. Подавление коррозионной активности жидкостей на водной основе разработанными средствами реагентной обработки позволяет кратно улучшить показатели их триботехнических свойств. Предложен принцип получения реагентов, обладающих антикоррозионными и смазочными свойствами за счет образования прочных межмолекулярных связей в виде ПКПЗ в составе многослойных пленок на поверхности металла.

3. Обоснован комплекс методов изучения взаимосвязи показателей триботехнических и антикоррозионных свойств буровых промывочных жидкостей. Обоснован выбор методики изучения способности защитных реагентов формировать на поверхности металлов самовосстанавливающиеся пленки в коррозионно-активных средах.

4. Обоснована технология получения в производственных условиях нового реагента САБ-3. Усилено антикоррозионно-смазочное действие реагента созданием композиции САБ-3М: формиат натрия и САБ-3, объемное соотношение 4:1. САБ-3М обеспечивает устойчивое состояние интермедиатов, образующихся на поверхности металла. Выполнены промысловые испытания реагента при бурении скважин в различных регионах РФ и показана его эффективность, рассчитанная

по разработанному ресурсному методу составления сметной стоимости бурения скважин.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаева Г.М. и др. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Л.: Химия, 1979. – 376с.
- 2 Абдуллин И.Г. Коррозионно-механическая стойкость нефтегазовых трубопроводных систем. – М.: Недра, 1997. – 177с.
- 3 Абразивное изнашивание стали 08Х18Н10 в условиях электрохимической поляризации /Г.Е.Лазарев, И.Л.Розенфельд, Т.Л.Харламова и др.//Ф.Х.М.М. – 1981, №2. – С41 – 45.
- 4 Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. – М., 1947. – 552с
- 5 Акимов Г.В. Основы учения о коррозии и защите металлов.//М.: Металлургиздат, 1956. – 464с.
- 6 Алексеев Л.А., Беркович М.Я., Мавлютов М.Р. Тепловой износ зубьев шарошечных долот//Нефть и газ: Изв. ВУЗов – М., 1965, №12. – С.103 – 105.
- 7 Алексеев Л.А., Беркович М.Я. О температуре поверхности стали при трении по горной породе //Нефть и газ: Изв. ВУЗов. – М.: 1965, №2. – С.27 – 31.
- 8 Ангелопуло О.К., Чехлов А.С., Пичугин В.Ф. Улучшение смазывающей способности минерализованных промывочных растворов.//Нефть и газ: Изв. ВУЗов – М., 1973, №12, С.35 – 40.
- 9 Андресон Б.А., Рекин А.С., Пеньков А.И. Буровой раствор с гидрофобизирующими свойствами для вскрытия низкопроницаемых продуктивных коллекторов. – М.: ОАО ВНИИОЭНГ, 1997. – 256с.
- 10 Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1975. – 568с.
- 11 Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – Киев: Техника, 1981. – 181с.
- 12 Антропов Л.И., Панасенко В.Ф. О механизме ингибирующего действия органических веществ в условиях сероводородной коррозии металлов. «Кор-

розия и защита от коррозии». Итоги науки и техники//ВИНИТ, 1975, №4, – С.46 – 100.

13 Антропов Л.И., Погребова И.С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах. – М.:ВИНИТИ. 1973., т.2. – С.27-114.

14 Ахмадеева С.М., Огаркова Э.И., Андресон Б.А. Использование пиритовых огарков для утяжеления буровых растворов и нейтрализации сероводородной агрессии //Техника и технология бурения нефтяных скважин. /Тр. Башнипинефть, 1981, вып. 61. – С. 40 – 46.

15 Ахматов А. С. Молекулярная физика граничного трения / А.С. Ахматов. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1963. – 472 с.

16 Ахметшин Э.А. и др. Исследование адсорбции реагента Т-80 на выбуренной породе //В сб. «Технология бурения нефтяных и газовых скважин". – Уфа, 1983. – С.139 – 143."

17 Ахметшин Э.А., Мавлютов М.Р., Юнусов З.И. и др. Бурение скважин в условиях проявления сероводорода //Обзорная информ. Сер. Бурение. – М.:ВНИИОЭНГ,1983. – 48 с.

18 Ахметшин Э.А., Ямалиев В.У., Уметбаев Б.К. Исследование влияния Т-80 на параметры глинистых растворов, применяемых в Западном Казахстане // В сб.Технология бурения нефтяных и газовых скважин – Уфа,1982. – С.148 – 152.

19. Бахвалов Г.Г. Защита металлов от коррозии. – М.:Металлургия,1964. – 290с.

20 Бабушкин Э.В. Разработка технологии применения облегченных промывочных жидкостей для повышения качества первичного вскрытия продуктивных пластов: автореф.: дисс. на соискание ученой. степени канд. техн. наук. – Уфа. 2011. – 24с

21 Бабалян Г.А. Физико-химические процессы в добыче нефти. – М.:Недра, 1974. – 200с.

- 22 Басарыгин Ю.М., Булатов А.И., Проселков Ю.М. Бурение нефтяных и газовых скважин: Учебное пособие для вузов. – М.: ООО «Недра – Бизнес-центр», 2002. – 233 – 398 с.
- 23 Бастриков С.Н. Улучшение смазочной способности буровых растворов при бурении наклонных скважин // Тр. СибНИИРП. – Тюмень, 1981. – Вып. 21 – С. 10 – 17.
- 24 Бейзельман Р.Д., Цыпкин Б.В., Перель Л.Я. Подшибники качения // Справочник – М.: Машиностроение, 1975 – 575 с.
- 25 Беликов В.Г., Посташ С.А. Рациональная отработка и износостойкость шарошечных долот. // М.: Недра, 1972. – 161 с.
- 26 Беликов В.А., Лубенский А.П., Малеванский В.Д. Исследование расклевывания углеродистой стали под напряжением в водных растворах сероводорода и буровых растворах, содержащих сероводород // РНТС. Сер. Бурение. М.: ВНИИОЭНГ, 1982, вып. 10 – С. 19 – 20.
- 27 Беркович И.И., Громаковский Д.Г. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения. Учебник для ВУЗов. – Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2000. – 268 с.
- 28 Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука, 1986. – С. 68 – 69.
- 29 Булатов А.И. Коррозия тампонажных шлаковых цементов. – М.: 1986. – 76 с.
- 30 Булатов А.И., Макаренко П.П., Шеметов В.Ю. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности. – М.: Недра, 1997. – 483 с.
- 31 Булатов А.И., Качмар Ю.Д., Макаренко П.П. Освоение скважин. – М.: Недра, 1999. – 310 с.
- 32 Булатов А.И., Макаренко, П.П., Проселков, Ю.М. Буровые промывочные и тампонажные растворы: Учеб. Пособие для ВУЗов. – М.: Недра, 1999. – 424 с.
- 33 Боуден Ф.П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. – М.: Машиностроение, 1968. – 312 с.

- 34 Буше Н.А. Подшипниковые сплавы для подвижного состава / Н.А. Буше. – М.: Транспорт, 1967. – 145 с.
- 35 Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах / Ван Бюрен. – М.: Изд-во иностр. Лит. 1962. – 312 с.
- 36 Васильев И.В. Влияние некоторых растворов на характер изнашивания при трении в агрессивных жидких средах. Тр. ВНИИХиммаша.//М.,1961,вып.37. – С122 – 130.
- 37 Васильев И.В. К методике испытания материалов на изнашивание при трении в агрессивных средах//Трение и износ в машинах.: Изд-во АН СССР,1962,т.ХУ. – С.460 – 470.
- 38 Венцель Е.С. О влиянии концентрации присадки в смазочном материале на интенсивность изнашивания трибоузла / Е.С. Венцель, А.И. Березняков, А.С. Голубов, В.М. Криворотько // Проблемы трибологии. – М., 2009,№2. – С. 16 – 18.
- 39 Виноградов В.Н.,Сорокин Г.Н.,Пашков К.Л. и др.//Долговечность буровых долот. – М.:Недра,1975. – 256с
- 40 Виноградов В.Н.,Сорокин Г.М. ,Шрейбер Г.К..Ударно-абразивный износ буровых долот. //– М.:Недра ,1975. – 167
- 41 Виноградов Н.В.Новое о смазочных материалах. – М.:1967. – 328с.
- 42 Вишенков С.А.,Капарова Е.В.Повышение надежности и долговечности деталей машин химическим никелированием. – М.:Машгиз, 1963. – 210с.
- 43 Влияние водных растворов ПАВ на механические свойства пород и износостойкость буровых долот./Ю.Ф.Алексеев, Е.П.Сенцова, М.Г.Давлетбаев и др.//Бурение: РНТС ВНИИОЭНГ. – М.,1968,36. – С.40 – 41.
- 44 Влияние энергетической загрузки породоразрушающего инструмента на противоизносные и смазывающие свойства промывочных жидкостей./ Конесев Г.В.,Спивак А.И.,Мавлютов М.Р. и др.//Технология бурения нефтяных и газовых скважин: межВУЗовск. научн.- тем. сб. – Уфа,1976,вып.3. – С.19 – 24.
- 45 Волков Б.Г. Справочник по защите подземных металлических сооружений от коррозии, – М.:Недра, 1975. – 224с."



- 46 Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976. – 192с.
- 47 Гайдуков Ю.И., Прянишников В.Е., Трепачев В.С. Руководство по применению промывочных жидкостей в колонковом бурении. – М., Недра, 1970. – 109с.
- 48 Гаркунов Д. Н. Виды трения и износа. Эксплуатационные повреждения деталей и машин / Д.Н. Гаркунов, П.И. Корник. – М.: МСХА, 2003. – 344с.
- 49 Гафаров Н.А., Рябоконт А.А., Штоль В.Ф., Кашкаров Н.Г., Верховская, Н.Н. Технические требования и методы контроля качества реагентов, материалов и буровых растворов для строительства скважин в ОАО «Газпром». – М.: ООО «Газпромэкспо». – 2009. – 254с.
- 50 Гейровский П.А., Кута Я. Основы полярографии. – М.:Мир,1965. – 565С
- 51 Герасимов В.Г.Насосные эффекты в опоре шарошечных //Нефть и газ: Изв. ВУЗов. – М.,1983,№6.– С.28 – 32.
- 52 Гильман К.М. Исследование влияния буровых растворов на коррозионную стойкость легкосплавных бурильных труб.//Тр. УкрНИИПНД – М.: Недра, вып.13. – С.24 – 29.
- 53 Гнибидин В.Н.,Рахматуллин В.Р., Исмаков Р.А., Ванчухина Л.И., Лейберт Т.Б., Халикова Э.А., Рахматуллина Г.В. Анализ нормативной базы методов определения сметной стоимости строительства скважин на нефть и газ.//Территория Нефтегаз,2012,№2. – Москва. – С.12 – 15.
- 54 Гнибидин В.Н., Рахматуллин В.Р., Исмаков Р.А., Ванчухина Л.И., Лейберт Т.Б., Халикова Э.А., Рахматуллина Г.В. Совершенствование методических подходов расчета сметной стоимости строительства скважин на нефть и газ на основе ресурсного метода.//Территория Нефтегаз, 2012 №4. – Москва. – С.84 – 89.
- 55 Гоник А.А. Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения. – М.: 1966. – 177 с."

- 56 Гоник А.А. Динамика и предупреждение нарастания коррозионности сульфатсодержащей пластовой жидкости в ходе разработки нефтяных месторождений.//Защита металлов, 1998, т.34, №6. –Москва – С. 656 – 660.
- 57 Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. – М.: Недра,1983. – 192с.
- 58 Гоник А.А., Гетманский М.Д., Низамов К.Р. и др. Исследование структуры защитных слоев и тормозящего действия ингибиторов коррозии коллоидного типа в системе нефть-вода.//Нефтяное хозяйство,1976. №7. – Москва – С.62 – 64.
- 59 Городнов В.Д.Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении. – М.:Недра,1994. – 229с.
- 60 Григорьев М.А. Качество моторного масла и надежность двигателей. – М.:Машиностроение,1981.-230с.
- 61 Гурвич А.К.,Ермолов И.Н., Сажин С.Г. Неразрушающий контроль. – М.:Высшая школа,1992. – 432с.
- 62 Гутман Э.М. Ингибирование коррозии подшипников шарошечного долота добавкой смеси гудронов к буровым растворам.//Коррозия и защита в нефтедобывающей промышленности: РНТС ВНИИОЭНГ. – М.,1970.,№1: – С.11 – 13.
- 63 Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии. – М.:Металлургия,1974. – 232с.
- 64 Гутман Э.М., Низамов К.Р.,Гетманский М.Д., Низамов З.А. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. – М.:Недра, 1983. – 152с.
- 65 Дадашев М.Н., Облащикова И.Р. Экологически чистая технология получения растительных масел - компонентов моторных смазочных материалов. Тезисы материалов технического совещания «Автомобильный транспорт и экология среды». – М.:1997. – С. 13
- 66 Дерягин В.В., Титов В.И., Гарейшина А.З., Чинова И.Н. Биополимеры для нефтяной промышленности . – М.:ВНИИОЭНГ,1990 – 150с.
- 67 Дерягин Б. В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М., 1985. – 398 с.

68 Дерягин Б.В., Пичугин Е.Ф. Граничная вязкость и граничные фазы смазочных пленок /В кН. Трение и износ в машинах. Труды второй конференции по трению и износу. – М – Л.:1949., т.3. – 380с.//

69 Дихтярь Т.Д. Разработка реагентов для предупреждения прихватов и повышения показателей отработки долот: автореф: дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Уфа. 1997. – 24с.

70 Дерягин Б.В., Грин-Келли Р. Двойное лучепреломление тонких жидких слоев // Докл. АН СССР . 1963, т.153. – С.638 – 641.

71 Дон Н.С. Исследование коррозии обсадных труб в соленых растворах. // Нефтяное хозяйство. – М., 1973, 36. – С.16 – 20.

72 Дроздов Ю.Н. Трение и износ в экстремальных условиях: справочник / Ю.Н. Дроздов, В.Г. Павлов, В.Н. Пучков. – М.: Машиностроение, 1986. – 224с.

73 Духин С.С. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. – М.: Машиностроение, 1972. – 320с.

74 Дыха А.В. Структурно-термодинамические подходы в механизмах граничного смазывания / А.В. Дыха // Проблемы трибологии. – М, 2006, №3. – С. 62 – 65.

75 Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472с.

76 Жуховицкий, С.Ю. Промывочные жидкости в бурении. – М.: Недра, 1976. – 200с.

77 Зайдель А.Н. Ошибки измерений физических величин. – Л.: Наука, 1974. – 108с.

78 Заляев О.А., Рахматуллина Г.В., Рахимов Р.Р., Суюндуков А.Р., Методика оценки несущей способности граничных смазочных слоев жидких сред. Сборник научных трудов 1 Международной научно-практической конференции Проблемы и тенденции развития инновационной экономики: международный опыт и практика, т. 2. – Уфа, 2013. – С.162 – 164.

79 Заславский Ю.С. Трибология смазочных материалов. – М.: Химия, 1991. – 215с.

80 Евдокимов А.Ю. Смазочные материалы и проблемы экологии/А.Ю.Евдокимов, И.Г.Фукс, Т.П.Шабалина. – М.: ГУП Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2000. – 424с.

81 Евдокимов А.Ю. Топлива и смазочные материалы на основе растительных и животных жиров./А.Ю.Евдокимов, И.Г.Фукс, Л.И.Багдасаров. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1992. – 119с.

82 Евдокимов А.Ю., Облащикова И.Р. Смазочные материалы для пищевой промышленности: аспект безопасности. Тезисы 5-ой научно-технической конференции «Актуальные проблемы, состояние и развитие нефтегазового комплекса России», Секция 4. – М., 2003. – С. 37.

83 Евдокимов А.Ю., Облащикова И.Р. Смеси масел нефтяного и растительного происхождения как основа для приготовления ПЖС. Сборник научных статей «Транспорт, энергетика, безопасность», Часть 4. – М.: ЦЭТ РАН, 2004. – С. 53 – 56.

84 Евдокимов А.Ю., Облащикова И.Р., Семипядная Е.Г. Возможности использования природных продуктов в производстве смазочных материалов для нефтегазового комплекса. Тезисы Всероссийской недели нефти и газа. – М.: 2001.: – С.96.

85 Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Облащикова И.Р. Экологические аспекты химмотологии смазочных материалов. Учебное пособие. – М.: «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2001. – 197с.

86 Емекеев А.А. Окисление сульфидов нефти до сульфоксидов в присутствии полярных растворителей: дисс.на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Казань, 1986. – 142с.

87 Ингибирование коррозии специальных добавок/Н.А.Жидовцев, К.М.Гильман, А.Н.Яров и др.//Бурение: РНТС ВНИИОЭН. – М., 1976 №7. – С. – 168 – 175.

88 Исследование зависимости коррозии малоуглеродистой стали от солености воды Азовского моря/В.П.Кузнецов, А.А.Кутовая, В.Б.Рогачевский и др.//Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности: РНТС ВНИИОЭНГ. – М.,1980,№5. – С.8 – 12.

89 Иманкулов Н.Н. Технология получения биодизельных топлив на основе растительного сырья. В материале Республиканской конференции «Актуальные проблемы переработки нефти», – Ташкент – Бухара, 2009. – С. – 246.

90 Иманкулов Н.Н., Балабеков О. Биодизельные топлива на основе растительных масел и их эфиров. В материалах конференции «Нефтепереработка-2008». – Уфа, 2008. – С. 192 – 195.

91 Иманкулов Н.Н., Балабеков О. Исследование физико- химических характеристик биодизельного топлива растительного происхождения. В материалах II международного форума «Аналитика и аналитики», – Воронеж, 2008. – С. – 711. – 714.

92 Китаева Т.И. Повышение износостойкости реверсивных пар трения, работающих в условиях граничной смазки: автореф: дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. – М.:1984. – 24с."

93 Караулова Е.Н. Окисление сернистых соединений. В кн.: Итоги науки. Химия нефти и газа. – М.:1958. Т.2. – С.130 – 195.

94 Карлашов А.В. Коррозионно-усталостная прочность буровых труб из алюминиевых сплавов. – М.:1977. – 184с.

95 Карпенко Г.В. Прочность стали в коррозионно-активной среде. – М.:Машгиз,1963. – 188с.

96 Ким С.К. Защита от коррозии нефтепромыслового оборудования нефтяных месторождений ООО "ЛУКОЙЛ-Коми" с применением ингибиторно-бактерицидных технологий обработки пластов: автореф: дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. – М.:2004. – 24с."

97 Кистер Э.Г., Лернер Р.С., Рогозин Г.В. Исследование смазочных свойств промывочных растворов.//Тр. ВНИИ буровой техники. – М.,1968, вып.8. – С.140 – 153 .

- 98 Кистер Э.Г., Лернер Р. Смазочные свойства промывочных растворов и пути их улучшения.//Промывочные жидкости в бурении. – М.,1966. – С.185 –193.
- 99 Кистер Э.Г., Химическая обработка буровых растворов. – М.: Недра,1972. – 392 с.
- 100 Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. – М, 1950. – 294с.
- 101 Колесников Н.А., Курумов Л.С. О смазывающих и противоизносных свойствах промывочных агентов в условиях, приближенных к забойным,//Технология бурения нефтяных и газовых скважин.: МежВУЗовск. научн. - тем. сб. – Уфа,1975,вып.2. – С.129 – 134.
- 102 Колотыркин Я.М., Лазаренко-Маневич Р.М., Плотников В.Г.,Соколова Л.А. Электронная модуляционная спектроскопия и механизм хемосорбции воды на металлических электродах. – М.:Электрохимия,1977.т.13, №5. – С.695 – 699
- 103 Коллоидная химия. /Захарченко, В.А. //– М.: Высшая школа, 1989. – 182 с.
- 104 Конесев Г.В., Мавлютов М.Р.,Спивак А.И. Противоизносные и смазочные свойства буровых растворов. – М.:Недра,1980. – 144с.
- 105 Конесев Г.В.,Мавлютов М.Р.,Спивак А.И. и др. Смазочное действие сред в буровой технологии. – М.:Недра,1993. – 272с.
- 106 Короткевич С. В. Анализ фрикционных и механических свойств граничных смазочных слоев с использованием методов электрофизического зондирования: автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.02.04 «Трение и износ в машинах» / С.В. Короткевич. – Гомель: гос. науч. учреждение Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого, 2002. – 22 с.
- 107 Коррозия и борьба с ней //Улиг Г.Т.// – М.,1989,457 с.
- 108 Коррозия высоколегированных материалов в условиях трения//Т.Л.Харламов, И.А.Розенфельд, Г.В.Лазарев и др.//Защита металлов. – М.,1983,т.19,№2. – С.270 – 273.

- 109 Костецкий Б. И. Механохимические процессы при граничном трении / Б.И. Костецкий и др. – М.: Наука, 1972. – 170 с.
- 110 Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах / Б. И. Костецкий. – Киев.: Техника, 1970. – 396с.
- 111 Костецкий Б.И., Колесниченко П.Ф. О роли адсорбционно-активных смазочных сред в износостойкости металлов. В сб.: трение, смазка и износ деталей машин. – Киев: КИИГА, 1964, вып.5. – С.98 – 115.
- 112 Костецкий Б.И., Щульга О.В. Электросопротивление поверхностных слоев металлов и механизм схватывания. ДАН СССР, 1969, т. 188, № I, С.80 – 85
- 113 Коттрелл А.Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах / А. Х. Коттрелл. – М.: Металлургиздат, 1958. – 123с.
- 114 Крагельский И.В. Трение и износ. – М.:Машиностроение, 1968. – 480с.
- 115 Круман Б.Б., Крупицина В.А.Коррозионно-механический износ оборудования://М.:Машиностроение,1968. – 104с.
- 116 Краткий аналитический обзор математических моделей коррозионно-механического изнашивания//Я.С.Прозоров –Брянск:БГИТА,2013.
- 117 Кудряшов Б.Б.Бурение скважин в мерзлых породах. – М.: Недра, 1983. – 289с.
- 118 Кузнецов М.В., Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров. – М.: 199. – 240 с..
- 119 Кузнецов Ю.И. Органические ингибиторы коррозии металлов в нейтральных водных растворах. Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ. 1978,т.7. – 159с.
- 120 Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.:Высшая школа, 1964. – 205 с.
- 121 Кутьков А.А. Изностойкие и антифрикционные покрытия. – М.:Машиностроение,1976. – 396с.
- 122 Лазарев Г.Е. Изностойкость при трении в коррозионно-активных средах.//Химическое и нефтяное машиностроение. – М.,1974,№7. – С.38 – 39.

- 123 Лазарев Г.Е., Харламова Т.Л., Верейкин В.И. Особенности трения и изнашивания материалов в агрессивных средах. // Трение и износ. – Минск.: Наука и техника, 1981, т.2, №31. – С.43 – 52.
- 124 Лазарев Г.Е. Механизм коррозионно-механического изнашивания. // Трение и износ. – Минск: Наука и техника, 1984, т.5, №4. – С.740 – 744.
- 125 Лазаренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. Роль адсорбции воды и кислорода в механизме активного растворения железа и формировании структуры его поверхности. – М.: Электрохимия, 1998. Т.34, №9. – С.933 – 938.
- 126 Лазаренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Р. Развитие модельных представлений об активном растворении гидрофильных металлов. – М.: Защита металлов, 2001, т.37, №5. – С.143 – 149.
- 127 Лазовская О.С. Гидродинамическая теория смазки опоры скольжения / В кн. Смазка и смазочные материалы. Труды научной конференции, 1960, – М. – 426с. //
- 128 Лахши В.Л., Виппер А.Б. Противоизносные свойства масел и методы их оценки. – М.: Миннефтепром СССР, ЦНИИИТЭнефтехим, 1977. – 60с. (Тематический обзор переработка нефти).
- 129 Лернер Р. С., Рогозин Г. В., Лобанова С. А. Коррозионная активность буровых растворов. – Бурение. РНТС ВНИИОЭНГ. – М., 1973, № 10. – С. 7 – 10.
- 130 Лернер Ю.Н. О прочности адгезионных непроводящих пленок на поверхности металлов при трении / Ю.Н. Лернер // Вестник машиностроения. – М., 2005, №7. – С. 42 – 45.
- 131 Лихтман В.И., Ребиндер П.А., Карпенко Г.В. Влияние pH среды на процессы деформации металлов. // М.: Из-во АН СССР, 1954. – 242с.
- 132 Лушпеева О.А. Научные обобщения и технологические разработки по повышению качества эффективной экологической безопасности буровых работ: автореф. дисс. на соискание ученой степени докт. техн. наук. – Тюмень: 2008. – 48с.
- 133 Маслорастворимые поверхностно-активные вещества / Шехтер Ю.Н., Крейн С.Е., Тетерина Л.Н. // М.: Химия, 1978. – 304с.



134 Марамзин, А.В., Рязанов А.А. Бурение разведочных скважин в районах распространения многолетнемерзлых пород. – М.: Недра, 1971. – 220 с.

135 Мойса Ю.Н., Касирум П.В., Фролова Н.В. Эффективность смазочных и поверхностно-активных свойств отечественных и зарубежных смазочных добавок для буровых растворов // Нефтяное хозяйство. – М., 1999, №7 – С.12 – 14.

136 Мойса Ю.Н., Фролова Н.В., Лушпеева О.А. и др. Экологический безопасные смазочные добавки ФК-2000 для бурения горизонтальных скважин // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море .1998, №3, – С.28 – 29.

137 Мойса Ю.Н., Фролова Н.В., Лушпеева О.А. и др. Опыт применения смазочной добавки серии «Спринт» в гранулированной товарной форме // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море .1999, №7, – С.23 – 27.

138 Матвеевский Р.М. Температурная стойкость граничных смазочных слоев и твердых смазочных покрытий при трении металлов и сплавов. – М.: Наука, 1971. – 228с.

139 Мельников В.Г. Работоспособность и кинетические закономерности трибохимических превращений пластичных смазок в зоне трения качения / В. Г. Мельников // Трение и износ. – Минск.: Наука и техника , 2005, т. 26, № 1. – С.58 – 73.

140 Менделеев Д.И. Растворы. // М. – Л.: Изд. АН СССР, 1959. – 1160с.

141 Мотылева Т.А. Разработка утилизации жировых отходов рыбоперерабатывающих производств в смазочных компонентах буровых растворов. Автореф: дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Мурманск: 2006. – 24с

142 Морисон С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Морисон. – М.: Мир, 1980. – С. 49 – 85.

143 Мудрук А.С. Коррозия и вопросы конструирования. – М.: 1984. – 136 с.

144 Мур Д. Основы и применения трибоники/ Д. Мур. – М. : Мир, 1978. – 487 с.

145 Мухин Л.К., Рыбальченко В.С., Лобанова Т.Г. Ингибирующие добавки к промывочным жидкостям, снижающим коррозию ЛБТ.// Бурение: РНТС ВНИИОЭНГ. – М., 1971, №10 – С.10 – 11.

146 Мухин Л.К., Рыбальченко В.С., Лобанова Т.Г. Исследование коррозии бурильных труб под действием промывочных жидкостей.//Бурение: РНТС ВНИИОЭНГ. – М., 1972. №9. – С.7 – 10.

147 Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Рахматуллина Г.В., Рахматуллин В.Р., Заляев О.А., Рахимов Р.Р., Повышение высокотемпературных свойств смазок. Сборник научных трудов по 1 Международной научно-практической конференции Проблемы и тенденции развития инновационной экономики: международный опыт и практика , т 2. – Уфа, 2013. – С.171 – 173.

148 □ О температурных вспышках и их влиянии на изнашивание опоры шарошечных долот М.Р.Мавлютов, А.И.Попенов, Л.А. Алексеев и др.//Нефть и газ – М.:Изв. ВУЗов, 1980, №8. – С.19 – 23.

149 Облащикова И.Р. Исследование рапсового масла в качестве основы альтернативных смазочных материалов: автореф: дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. – М., 2004. – 24с.

150 Облащикова И.Р., Иванов И.А., Груздев А.Е. Улучшение термоокислительной стабильности смазочных материалов на основе растительных жиров. Тезисы 5-ой научно-технической конференции «Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России», Секция 4. – М., 2003. – С. 31

151 Овчинников, В.П., Аксенова, Н.А., Агзамов, Ф.А. Буровые промывочные жидкости: Учеб. Пособие для ВУЗов. – Тюмень: Изд – во «Нефтегазовый университет», 2011. – 354с.

152 Огаркова Э.И. Разработка методов нейтрализации сероводорода при бурении скважин: автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Уфа: 2002. – 24с.

153 Одинг И.А. Теория ползучести и длительной прочности металлов / И.А. Одинг. – М.: Металлургиздат, 1959. – 134с.

154 Образование новых поверхностей при разрушении твердого тела в поверхностно-активной среде / Е.Д. Щукин, П.А. Ребиндер. – М.: АН СССР, 1958. – 367с.

155 Папок К.К. Моторные и реактивные масла и жидкости.//М.: Гостоптехиздат,1963. – 706с.

156 Патент № 1838365 РФ. МПК С 09 К 7/02. Реагент-стабилизатор буровых растворов / Ломова Л.М., Ангелопуло О.К, Вязниковцев С.Ф. и др.; заявл. 11.12.92. Опубликовано 30.08.93.

157 Патент №.2386656 РФ. МПК С 09 К8/28. Буровой раствор для строительства скважин в осложненных условиях, преимущественно для бурения полых и горизонтальных скважин / Ю.В. Фефелов, Д.В. Карасев, А.М. Нацепинская, Ф.Н. Гребнева, О.В. Гаршина, И.Л. Некрасова, А.Н. Зубенин, М.Н. Кардышев; Заявлено 13.11.2008. Опубликовано 20.04.2010.

158 Патент № 2105783 РФ. МПК С09 К7/06. Смазочный реагент к буровым растворам / Н.Г. Кашкаров, Н.Н. Верховская, А.А. Рябоконь, А.Н. Гноевых, Е.А. Коновалов, Вяхирев В.И.; Заявлено 30.05.1996. Опубликовано 27.02.1998.

159 Патент №2291182 РФ МПК С09К8/20. Утяжеленный буровой раствор для вскрытия продуктивных пластов/И.Г.Яковлев; Заявлено 28.06.2005.Опубликовано 10.01.2007.

160 Пласскеев А.В.О совместном влиянии примесных атомов и структуры на растворимость железа и его низколегированных сплавов //Защита металлов: – М.,2005,т.41.№2. – С.141 – 148.

161 Полунина И.А. Химическое модифицирование поверхности нанодисперсных металлов / И.А. Полунина, Т.П. Колесникова, К.Е. Полунин. – М.: Институт физической химии РАН, 2001. – 18с.

162 Посташ С А . Ускорение проводки скважин путем повышения показателей работы шарошечных долот и применения смазочных добавок многофункционального действия. автореф. дисс. на соискание ученой степени докт. техн. наук. – М.,1988. – 48с.

163 Посташ С.А. Повышение надежности и работоспособности шарошечных долот. – М.:Недра,1982. – 121с.

164 Похмурский В.И. Коррозионная усталость металлов. – М.:Металлургия,1985. – 209с.

165 Постников С.Н.Электрические явления при трении и резании. – Горький.:Волго вятское кн.из-во,1975. – 280с.

166 Пути утилизации отработанных масел и смазок./ Фукс И.Г., Евдокимов А.Ю., Облещикова И.Р. //«Наука и технологии в промышленности». - Москва,2003,№4. – С. 74 – 76.

167 Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. – М.:Наука,1967. – 277с.

168 Прейс Г.А.,Дзюб А.Г. Электрохимические явления при трении металлов // Трение и износ – Минск: Наука и техника ,1980,т.1,№2. – С.217 – 235.

169 Рахматуллина Г.В.,Конесев Г.В, Исмаков Р.А.,Рахматуллин В.Р., Асфандиаров Л.Х.,Нигматуллин И.Р.,Пурин В.П. Улучшение антикоррозионных свойств буровых промывочных жидкостей. //Научно-технический вестник Поволжья№4,2013, –Казань, – С.226 – 231;

170 Рахматуллина Г.В., Исмаков Р.А., Конесев Г.В., Сакаев Р.М., Рахматуллин В.Р., Асфандиаров Л.Х., Суфьянов К.Т., Пурин В.П. Изучение толщины граничных смазочных слоев буровых промывочных сред //Научно-технический вестник Поволжья,№5.2013, – Казань, – С.204 – 212.

171 Рахматуллина Г.В.,Залаяев О.А.,Московец А.В.,Мустафина А.Ф.,Рахматуллин В.Р. Повышение качества буровых растворов применением смазочных добавок Сборник материалов конференции: Научно-техническая конференция студентов,аспирантов и молодых ученых УГНТУ, – Уфа:Изд-во УГНТУ, 2009. – С.47.

172 Рахматуллина Г.В.Смазочная и антикоррозионная добавка САБ-3. Материалы Всероссийской научно-технической конференции " Инновационные

решения в строительстве скважин (100 летию со дня рождения академика Трофимука А.А первооткрывателя Башкирской нефти, посвящается). – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2011. – С.88

173 Рахматуллина Г.В., Хамадиева М.М., Рахматуллин В.Р., Никитенко В.Ю., Суфьянов К.Т., Исмаков Р.А. Изучение смазочных и антикоррозионных свойств буровых растворов. Материалы научно-технической конференции с международным участием "Инновационные решения для нефтегазовой отрасли (Опыт и перспективы )" посвященная 35-летию института "ВолгоУралНИПИгаз", – Оренбург, 2012 . – С.45-47

174 Рахматуллина Г.В., Исмаков Р.А., Сумароков Д.Д., Никитенко В.Ю. Особенности применения смазывающих добавок бурового раствора на Ванкорском месторождении. /Тезисы докладов 2 Всероссийской научно-практической конференции. Практические аспекты нефтепромысловой химии – Уфа, 2012. С. – 93.

175 Рахматуллина Г.В., Рахимов Р.Р., Суюндуков Б.А., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р. Смазочные материалы для буровой технологии на основе эфиров растительных масел. Сборник научных трудов по 1 Международной научно-практической конференции. Проблемы и тенденции развития инновационной экономики: международный опыт и практика, т. 2 – Уфа, 2013. – С.174 – 176.

176 Рахматуллина Г.В., Никитенко В.Ю., Исмаков Р.А., Рахматуллин В.Р., Асфандиаров Л.Х., Сумароков Д.Д., Нигматуллин И.Р. Изучение коррозионных свойств буровых растворов. Материалы 9 международной научно-практической конференции "Ашировские чтения", посвященная 100-летию Аширова К.Б. при участии Казахской ассоциации инженеров нефти и газа "Надировские чтения", т.2. – Самара, 2012. С. – 47.

177 Рахматуллина Г.В., Асфандиаров Л.Х., Исмаков Р.А., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Рахматуллин В.Р., Залаяев О.А. Изучение граничных смазочных слоев буровых промывочных сред Труды XIII Международной научной

конференции "Трибология и надежность" Санкт-Петербург. – 2013(11-13сентября). – С.110 – 112.

178 Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур// Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур. – Москва. – 1966. – 400с.

179 Розенфельд И.Л., Богомолов Д.Б., Городецкий А.Е. и др. Формирование защитных пленок на железе под действием ингибитора ИФХАНГАЗ-1 в водном растворе, насыщенном сероводородом. Защита металлов. 1982, т.18, №2. – С.163 – 168.

180 Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. – М.: Химия, 1987 – 224с.

181 Рязанов, Я.А Справочник по буровым растворам – М.: Недра, 1979. – 215с.

182 Рязанов, Я.А. Энциклопедия по буровым растворам / Я.А. Рязанов. – Оренбург: Изд – во «Летопись», 2005. – 664с.

183 Саакинян Л.С. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. – М.:Недра, 1982. – 232с.

184 Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей): пер. с англ. / Грей Д.Ж., Дарли Г.С.// М. – Недра, 1985. – 509с.

185 Самотой А.К. Прихваты колонн при бурении скважин. – М.:Недра, 1984 – 203с.

186 Санин П.И. Химические аспекты граничной смазки / П.И. Санин // Трение и износ. – 1980. – Т. 1, №1. – С. 45 – 57.

187 Северинчик Н.А., Копей Б. Беликов В.А., Лубенский А.П., Малеванский В.Д. Долговечность и надёжность геологоразведочных бурильных труб. – М.: Недра, 1979. – 176с.

188 Сидрачева И.И. Синтез противоизносной присадки к дизельным топливам на основе рапсового масла и н – бутилового спирта фвтореф: дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Уфа.: 2009. – 24с.

189 Синявский В.С. Защита от коррозии бурильных труб из алюминиевых сплавов. – М.:Недра, 1976. – 113 с.

190 Спивак А.И., Попов А.Н. Разрушение горных пород при бурении скважин. – М.: Недра, 1979. – 239с.

192 Сорокин Г.М., Ефремов А.П., Саакян Л.С. Коррозионно-механическое изнашивание сталей и сплавов – М.: Нефть и газ, 2002. – 424с.

192 Старкова Н.Н., Рябов В.Г., Шуверов В.М., Кузьмин В.И., Юнусов Ш. Поверхностно активные вещества при очистке масляных дистиллятов N-метилпирролидоном // Химия и технология топлив и масел, 1997, №3. – С. 20 – 21.

193 Суслов А.Ю. Синтез, физико-химические и триботехнические свойства наночастиц трисульфида молибдена: автореф. дис. на соискание научн. степени канд. техн. наук : 02.00.13 / А.Ю. Суслов. – М.: Ин-т нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 2004. – 24с.

194 Сухотин А.М., Зотиков В.С., Казанкина А.Ф. и др. Негорючие теплоносители и гидравлические жидкости. – Л.: Химия, 1979. – 360с.

195 Стадухин А.В. Исследование и разработка технологии применения смазочных реагентов для бурения наклонно-направленных скважин с горизонтальным окончанием: автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 25.00.15./А.В. Стадухин – Тюмень: Тюменский государственный нефтегазовый университет, 2006. – 24с..

196 Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Коррозия и коррозионно-стойкие сплавы. – М.: Металлургия, 1973. – 490с.

197 Тронов В.П. Механизм образования смоло-парафинистых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1970. – 192с.

198 Финкельштейн, Б.Н. Вязкость растворов электролитов//Успехи химии. – М., 1940, т. 12.

199 Фишер, Д.Д., Производные целлюлозы. В кн.: Успехи химии целлюлозы и крахмала. – М.: Изд – во иностр. лит – ры, 1962.

200 Харламова Т.Л., Розенфельд И.Л., Лазарев Г.Е., Афанасьев К.И., Верейкин В.И. Коррозия высоколегированных материалов в условиях трения Защита металлов, 1983, т. №2. – С. 270 – 273.

201 Хрущев М.М. Бабичев М.А. Абразивное изнашивание. - М.: Наука, 1970. - 252 с. 190. Холодилов О.В. Анализ противозадирных свойств моторных масел / О.В. Холодилов, С.В. Короткевич, С.О. Бобович, Н.Ф. Соловей // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2006, №12. – С.6 – 5.

202 Четвертнева И.А., Андресон Б.А., Бочкарев Г.П., Умутбаев В.Н. Смазочные добавки для буровых растворов. // Материалы первой научно-практической конференции «Проблемы нефтегазового комплекса Западной Сибири и пути повышения его эффективности». – Когалым, 2001. – С.30 – 34.

203 Четвертнева И.А. Разработка multifunctional смазочных добавок для повышения эффективности бурения и заканчивания скважин: дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Уфа, 2003. – 192 с.

204 Чичинадзе А.В., Браун Э.Д., Буше Н.А. и др. Основы трибологии (Трение, износ, смазка) Учебник для технических вузов. - 2 изд. перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 2001. – 644 с.

205 Шевеля В.В. Трибохимия и реология износостойкости (Монография) / В.В. Шевеля. В.П. Олександренко // Хмельницкий: ХНУ, 2006. – 278 с.

206 Шолом В.Ю., Казаков А.М., Тюленев Д.Г. Методы оценки эффективности технологических смазочных материалов для процессов металлообработки // Приводная техника. – М., 2004, № 1. – С. 5 – 7.

207 Шпеньков Г.Г. Физико-химия трения/применительно к избирательному переносу и водородному износу // Минск: Из-во БГУ им. В.И. Ленина, 1978. – 208 с.

208 Шель Н.В., Четырина О.Г. Влияние природы растворителя-основы и концентрации ПВК на вязкость образуемых ими композиций и толщину защитной пленки, формирующейся на металлической поверхности. – Воронеж: Вестник ВГУ, серия Химия. Биология. Фармация, 2009, №2 – С.64 – 69.

209 Щукин, Е.Д., Перцов, А.В., Амелина, Е.А. – Коллоидная химия: 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш.шк., 2004. – 445 с.



- 210 Эванс Ю.Р. Коррозия, пассивность и защита металлов. – Москва – Ленинград.,1941. – 886с.
- 211 Яреймечук, Р.С., Семак, Г.Г. Обеспечение надежности и качества стволов глубоких скважин. – М.: Недра, 1982. – 233с./
- 212 Яров А.Н.,Жидовцев Н.А.,Гильман К.М. и др. Буровые растворы с улучшенными смазочными свойствами. – М.:Недра,1975. – 143с.
- 213 Askwith T.C. The relation-ship of molecularchain length of lubricant and theory of scuffing / T.C. Askwith, A. Cameron,R.F.Crouch // Conf. Inst. Petroleum Gear Lubrication, 1964. – 37p.
- 214 Diomidis N,P.Celis,P.Ponthiaux,F.WengerNribocorrosion of stainless steel in sulfu Heineman ric acid^Identification of corrosion-wear components and effect of contact area Электронная библиотека
- 215 Jiang J.,M.M.Stack,A.Neville Modelling the tribo-corrosion interaction in aqueous sliding conditions Электронная библиотека Science Direect: [http://dx.doi.org/10.1016/org/S0301-679X\(02\)00058-0](http://dx.doi.org/10.1016/org/S0301-679X(02)00058-0)
- 216 Khomenko A. Temperature dependence effect of viscosity on ultrathin lubricant film melting / A. Khomenko, I. Lyashenko // Condensed Matter Physics. – 2006. – Vol. 9, №4. – P. 695 – 702.
- 217 King R.Why rock-bit bearingspull.The jil and gaz,1959,16/x1,vol 57, – p 166 – 170,173,175,178,182.
- 218 Menter J. W., British Journal of Applied Physics, Suppl., No 1, 52, 1951.
- 219 Mishina H. The Latest Researches and Cuurent Problems on Friction and Wear / H. Mishina // J. Surface Sci. Soc. Jap. – 2003, № 6. – P. 340 – 345.
- 220 Stolarski T.A. Tribology in machine design-UK.Oxford.Butterworth-Heinemann.2000. – 268с.
- 221 Studt P. Die Adsorption von Schmierolzusatzten an Stahloberflächen und ihre tribo-logische Bedeutung // Additives for lubricants and Operational Fluids. Editor Bartz W.J. – Ostfildern : Technishe Akademie Esslingen Druck,1997,Vol. 1. – P. 3.6 – 1 – 3.6. – 16.

222 Hardy, R. Fish oil. A "State of the art". Review / R. Hardy – World Pish, 1986. – V.35, №3. – P. 53 – 55.

223 Венцель С.С. Основи трибології та хімотології: навч. посіб. / С.С. Венцель, С.М. Ліяков, А.В. Свтушенко. – Харків : Укр. держ. акад. трансп., 2007. – 241 с

224 Максименко О.П. Теорія і практика змащування металургічних машин: навч. О.П. Максименко, В.В. Перемишко, В.М. Самохвал. – Дніпропетровськ: Дніпропетровськ. держ. техн. ун-т., 2007. – 224 с.

225 Приймаков О.Г. Моделирование процессов растворения и разрушения смазочных пленок в зависимости от температуры / О.Г. Приймаков, О.В. Диха // – Проблемы трибологии, 2007, №1. – С. 82 – 88.

226 Райко М.В. Смазка зубчатых передач / М.В. Райко. – К.: Техника, 1970. – 196с//

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

УТВЕРЖДАЮ:

Главный инженер филиала  
ООО «Башнефть-Геострой»  
Управление буровых



Р.С. Зинатуллин  
Ф 3 2009 г.

26.11.2009

## Акт

о проведении опытно-промышленных испытаний смазочной добавки САБ №3  
производства НИПИ нефтегаз  
при бурении скважины №2006 Трошкинского месторождения

Мы, нижеподписавшиеся, главный технолог Байтимеров И.Г., инженер I категории ТО Нурлыгаянов Ф.Ф., буровой мастер Абдуллин Р.Ш., инженер лаборатории буровых и тампонажных растворов Бадретдинова А.Р., о том, что при бурении скв. №2006 Трошкинского месторождения при бурении с глубины 2017 м до проектного забоя 2130м, безглинистый полисахаридный гидрофобизирующий буровой раствор обрабатывался смазочной добавкой САБ №3 - 2%.

Безглинистый полисахаридный гидрофобизирующий буровой раствор был приготовлен по следующей рецептуре:

Техническая вода $\rho=1,02\text{г/см}^3$ ,	
кальцинированная сода	- 0,25%
крахмал ФИТО-РК	- 1,5-2%
биополимер "Гаммаксан"	- 0,3%
хлористый калий	- 5-7%
полигликоль	- 2%
бактерицид ЛПЭ-32	- 0,25%
САБ-3	- 2%
ПЭС-1	- 0,1 %.

карбонатный утяжелитель до необходимой плотности.

Первоначальные параметры бурового раствора до обработки смазочной добавкой САБ №3:  $\rho=1,10\text{г/см}^3$ , УВ=32с, ПФ=4  $\text{см}^3/30\text{мин}$ ,  $k=3,8\text{мм}$ ,  $K_{тр}=0,0629$ ,  $\text{СНС}_{1/10\text{мин}}=8/14$  дПа, pH=8.

После обработки смазочной добавкой САБ №3:  $\rho=1,10\text{г/см}^3$ , УВ=32с, ПФ=4  $\text{см}^3/30\text{мин}$ ,  $k=3,8\text{мм}$ ,  $K_{тр}=0,055$ ,  $\text{СНС}_{1/10\text{мин}}=8/14$  дПа, pH=8.

Таблица 1 – Параметры бурового раствора при бурении скв. №1683 Волковского месторождения

Дата	Забой, м	Параметры промывочной жидкости							
		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, сек	ПФ, см <sup>3</sup> /30 мин	СНС <sub>1/10</sub> , дПа	рН	К, мм	$\alpha$ , 0	К <sub>гр</sub>
05.06.09	1133	1,18	25	7,6	5,3/6,8	7	3,8	1,75	0,0306
06.06.09	1156	1,16	30	8	5,3/6,8	7,5	3,5	2,75	0,0480
07.06.09	1199	1,16	28	8	18,4/24,6	8	3,5	2,5	0,0437
08.06.09	1241	1,16	28	9	19,8/26,3	8	4	2,75	0,0480
10.06.09	1305	1,17	30	7	17,1/21,8	8	3,2	5	0,0875
13.06.09	1410	1,16	30	8	10,2/11,5	8	3,5	4,5	0,0787
18.06.09	1590	1,17	30	8	19,2/26,8	8	3,5	4,5	0,0787
20.06.09	1670	1,18	30	8	19,4/26,7	8	3,5	4,5	0,0787
ГТН		1,16	30-35	4-5	18-20/24- 26	8-9	Не реглам.	4-5	0,0524- 0,0875

Проведенные опытно-промысловые испытания смазочной добавки САБ №3 подтвердили успешные испытания, проведенные в лаборатории буровых и тампонажных растворов (приложение 1). Данная смазочная добавка обладает хорошей смазочной способностью, отрицательного влияния на другие параметры раствора, такие как условная вязкость и показатель фильтрации не выявлено.

Рекомендации:

Исходя из вышеизложенного, можно продолжить работы по испытанию данной смазочной добавки при бурении скважин на других месторождениях на полимер-глинистом буровом растворе.

Главный технолог



Байтимеров И.Г.

Инженер I категории ТО



Нурлыгаянов Ф.Ф.

Буровой мастер



Сатаев И.М.

Инженер лаборатории буровых  
и тампонажных растворов



Бадретдинова А.Р.



## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

УТВЕРЖДАЮ:

Директор филиала ООО «Башнефть-Геострой»  
Уфимское управление буровых работ»

Д.Д.Султанов  
« 20 » декабря 2009г.

г.Уфа

## Акт

**о проведении опытно-промысловых испытаний смазочной добавки САБ-3 при бурении скважин №1683,1684,1686,1688,1690 Волковского площади**

Мы, нижеподписавшиеся, главный технолог Байтимеров И. Г., инженер I категории ТО Нурлыгаянов Ф. Ф., буровой мастер Сатаев И. М., инженер лаборатории буровых и тампонажных растворов Бадретдинова А.Р., студентка-практикантка УГНТУ кафедры бурения нефтяных и газовых скважин Рахматуллина Г. В., о том, что в процессе бурения скважины №1683.1684.1686,1688,1690 Волковского месторождения при бурении с глубины 280м до проектного забоя 1812м. полимер-глинистый буровой раствор обрабатывался смазочной добавкой САБ-3 – 1%. САБ-3 – композиция эфирного масла растительного происхождения, депрессорной присадки. САБ-3 – жидкость, плотностью до 950кг/м<sup>3</sup>, не горючая, не токсичная(4 класс), температура замерзания минус 25°С.

Полимер-глинистый буровой раствор был приготовлен по следующей рецептуре:

1. Техническая пресная вода
2. Куганакский глинопорошок – 8%
3. Кальцинированная сода – 0,6%
4. Камцел ПАЦ СВ – 0,4%
5. Карбонатный утяжелитель до  $\rho=1,20\text{г/см}^3$

При росте условной вязкости, раствор обрабатывали ФХЛС-МН и ПЭС-1.

Первоначальные параметры глинистого бурового раствора до обработки смазочной добавкой САБ-3:  $\rho=1,2\text{г/см}^3$ , УВ=21с, ПФ=9см<sup>3</sup>/30мин, К=3,8мм,  $K_{тр}=0,0480$ ,  $CHC_{1/10\text{ мин}}=5,3/6,8$  дПА, рН=7.

Предварительно в сертифицированной лаборатории буровых и тампонажных растворов филиала ООО «Башнефть –Геострой Уфимское УБР» были испытаны добавки, применяемые в УБР.(Приложение 1) Смазочная добавка САБ-3 обладает хорошей смазочной способностью, отрицательного влияния на другие выявлено.параметры раствора, такие как условная вязкость и показатели фильтрации не выявлено.В табл.1 приведен стратиграфический разрез скважин Волковской пл.

Таблица 1 Стратиграфический разрез скважин Волковской площади

Наименование горизонта	Индекс	Литология (описание пород)	Категория пород	Коэф. кавернозности	Глубина по вертикали, м		Глубина по стволу, м	
					от	до	от	до
Четвертичные отложения	Q	глины, песчаники, известняки трещиноватые	М	1,31	0	20	0	20
Уфимский ярус	P2 <sup>u</sup>			1,31	20	100	20	100
Кунгурский ярус	P1 <sup>k</sup>	доломит, известняк, ангидриты, гипсы	СТ	1,20	100	270	100	270
Артинский ярус	P1 <sup>at</sup>	доломиты, известняки участками пористые		1,20	270	410	270	410
Сакмарский+Ассельский ярусы	P1 <sup>sa</sup>	известняки, доломиты	Т	1,20	410	600	410	600
Верхний карбон	C3	известняки		1,20	600	800	600	823
Средний карбон	C2							
Мячковский горизонт	C2 <sup>mc</sup>	известняки, доломиты		1,15	800	950	823	1012
Подольский горизонт	C2 <sup>pd</sup>	известняки		1,15	950	980	1012	1042
Каширский горизонт	C2 <sup>ks</sup>	известняки, доломиты		1,20	980	1065	1042	1179
Верейский горизонт	C2 <sup>ve</sup>	аргиллиты, известняки, песчаник		1,60	1065	1120	1179	1233
Башкирский ярус	C2 <sup>b</sup>	известняки, доломиты		1,20	1120	1160	1233	1292
Нижний карбон	C1							
Серпуховский ярус	C1 <sup>s</sup>	доломиты участками пористые, пористо-кавернозные, известняки мелкокрист.		1,30	1160	1260	1292	1405
Визейский ярус								
Веневско-Михайловский горизонт	C1 <sup>vm+mh</sup>	известняки с прослоями доломита		1,20	1260	1390	1405	1543
Тульский горизонт	C1 <sup>tl</sup>	известняки с прослоями аргиллита		1,60	1390	1537	1543	1699
Бобриковский горизонт	C1 <sup>bb</sup>	песчан., аргилл., алеврол.		1,50	1537	1590	1699	1752
Турнейский ярус	C1 <sup>t</sup>	известняки сильно пористые, мелкокавернозные с прослоями аргиллита		1,20	1590	1650	1752	1812



## Сравнительный анализ смазочных добавок применяемых в Уфимском УБР

Параметры	Исход. р-р	ФК-2000 ООО НПО «Хвалбурнефт»	ЛУБРИОЛ ООО «ТД«Технаст» (г. Москва)	САБ проба №3 НИИ при УГНТУ	ЛУБРИОЛ ООО «Онтарио» (г. Москва)	ЛУБЕЛ F458 ООО «Онтарио» (г. Москва)	RICHMOND LUBRICANT 300 ООО «Промхлоснаб» (г. Москва)	RICHMOND LUBRICANT 400 ООО «Промхлоснаб» (г. Москва)	RICHMOND LUBRICANT 500 ООО «Промхлоснаб» (г. Москва)	RICHMOND LUBRICANT 550 ООО «Промхлоснаб» (г. Москва)	RICHMOND LUBRICANT 700 ООО «Промхлоснаб» (г. Москва)	RICHMOND LUBRICANT 1000 ООО «Промхлоснаб» (г. Москва)
10% бентонита 0,5% сода кальц. 0,5% КМП ПАЦ-СВ 10% карб. уг- ль	1,125 82 4 0,5 6,00	1,12 82 6,4 0,8 2,75	1,12 59 3 0,8 2,00	1,12 80 3 0,7 2,50	1,12 102 4,8 0,8 2,75	1,12 73 5,2 0,8 3,00	1,08 59 4,4 0,8 3,50	1,12 94 4,4 0,5 3,50	1,115 139 3,8 0,6 3,50	1,12 106 4,5 0,7 4,25	1,12 134 4 0,6 2,25	1,12 128 4,8 0,5 5,50
плотность, $\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	1,125	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12	1,08	1,12	1,115	1,12	1,12	1,12
поверхная вязкость, УВ (с)	82	82	59	80	102	73	59	94	139	106	134	128
коэффициент фильтрации, ПФ	4	6,4	6	3	4,8	5,2	4,4	4,4	3,8	4,5	4	4,8
плотность глинистой корки, $\rho_{\text{гл}}$ (г/см <sup>3</sup> )	0,5	0,8	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	0,5	0,6	0,7	0,6	0,5
плотность глинистой корки, $\rho_{\text{гл}}$ (г/см <sup>3</sup> )	6,00	2,75	2,00	2,50	2,75	3,00	3,50	3,50	3,50	4,25	2,25	5,50
центральная водородная окислительная рН	10,1	10,1	10	10	10	10	10,1	10	9,8	10	10	10
дельное статическое растяжение сдвига через 1 с, $\text{CHC}_{\text{стат}}(\text{дПа})$	14,06	26,61	22,16	17,48	15,97	20,14	9,12	15,96	20,53	14,06	17,11	22,43
дельное статическое растяжение сдвига через 10 с, $\text{CHC}_{\text{стат}}(\text{дПа})$	19,39	29,27	27,68	20,15	20,9	19,77	12,03	19,01	22,06	18,63	21,29	20,53
статическая вязкость, $\eta_{\text{ст}}$ а°С	16,1	8,4	11,5	14	15,9	14,1	16,1	15,5	16,9	16,8	17,7	16,8
реологическая вязкость, $\eta_{\text{р}}$ а°С	32,15	38,85	28,35	31,85	34,6	31,4	29,75	33,15	49,4	36,55	38,1	40,45
дельное динамическое растяжение сдвигом, ДНС	154,08	292,32	161,76	171,36	160,32	196,8	131,04	169,44	312	189,6	195,84	335,04
теплотная способность, $\eta_{\text{т}}$	9,57	34,8	14,07	12,24	10,08	14,47	8,14	10,93	18,46	10,55	11,29	14
коэффициент нелинейности, $\eta_{\text{н}}$	0,42	0,17	0,35	0,36	0,4	0,32	0,46	0,38	0,27	0,39	0,33	0,27
коэффициент консолидации, $\eta_{\text{к}}$	18,42	126,5	30,05	27,23	39,09	47,72	12,97	23,65	77,39	27,45	43,19	83,8
плотность геля через 10 с, $\rho_{\text{гел}}$	11,4	24,9	16,6	17,5	15,9	19,6	8,7	13,8	22,3	16,4	19	27,7
плотность геля через 10 мин, $\rho_{\text{гел}}$	18,9	26,3	21,4	27,9	31	29	14,6	22,3	24,5	23,6	24,1	37,6
дельное электрическое отталкивание, Ом*м	0,92	0,90	0,92	1,00	0,92	0,94	0,86	0,94	1,02	0,92	0,94	0,94

Гл. инженер филиала ООО «Башнефть Геострой Уфимское управление буровых работ» Р.С.Зинагуллин

Таблица 3

Сравнительные показатели отработки долот на Волковской площади

КНБК и интервал бурения			Раствор с добавкой САБ-3								Раствор без добавки						Изменение показателей, +, -%		
Типоразмер долота	Забойный двигатель	Интервал бурения, м	Количество долот N,шт.	Проходка Н, м	Время бурения Т, ч	Проходка на долото, м	Стойкость, ч	Механическая скорость, Vм, м/ч	Количество долот N,шт.	Проходка Н, м	Время бурения Т, ч	Проходка на долото, м	Стойкость, ч	Механическая скорость, Vм, м/ч	h ад	tб	Vm		
215.9СЗГВ	2ТСШ-195	280-804	40	2480	260	62	6,5	9,5	53	2510	273	47,5	5,16	9,2	+29	+26	+3		
215.9СЗГВ	2ТСШ-195	840-980	20	900	102	45	5,1	8,8	25	950	110	38	4,4	8,6	+18	+16	+2		
215.9ТЗГНУ	RO5	980-1410	25	1500	267	60	10,7	5,6	30	1470	300	49	10	4,9	+22	+7	+15		

Итого

85    4880    609    57,41    7,1    8,01    108    4930    683    45,64    6,3



Главный инженер филиала ООО «Башнефть-Геострой Уфимское управление буровых работ»

Р.С. Зинатуллин



долота (стойкость). Применение реагента САБ-3 позволило увеличить стойкость долот 215.9 СЗГВ на 16-26%, проходку на долото на 18-29%. Показатели долот с герметизированной опорой 215.8 ТЗГНУ R15 с применением САБ-3 увеличились: проходка 22 %, механическая скорость на 15%, стойкость на 7%.

В целом проходка выросла на 25,85, стойкость на 12,6 %, механическая скорость на 11%.

Следует отметить, что на 5 скважинах Волковской площади с применением реагента САБ-3 прихватов и затяжек не было. Потери времени на ликвидацию прихватов

Выводы: 1. реагент САБ-3 обладает хорошими смазочными и противоизносными свойствами, при этом возрастают показатели долот: проходка, стойкость и увеличивается механическая скорость, вероятно это связано с тем, что не было затяжек (инструмент не «зависал»), прихватов.

2. Рекомендуем применять смазочную добавку САБ-3 более широко при бурении скважин в прихватоопасных участках.

3. Технологические свойства хорошие, запаха нет, зимой технологична.

Главный технолог



Байтимеров И. Г.

Инженер I категории ТО



Нурлыгаянов Ф. Ф.

Буровой мастер

Сатаев И. М.

Инженер лаборатории буровых  
и тампонажных растворов



Бадретдинова А. Р.

Студентка-практикантка УГНТУ  
кафедры бурения нефтяных и газовых  
скважин



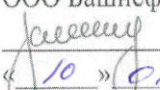
Рахматуллина Г. В.

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

#### УТВЕРЖДАЮ:

Главный инженер ЗС ЭГБ

ООО Башнефть –Бурение »

 Черемискин И.Г.

« 10 » Октября 2013г.

#### Акт

#### о проведении опытно-промысловых испытаний смазочной добавки САБ - 3 при бурении скважины №1683 Волковского месторождения

Мы, нижеподписавшиеся, главный технолог Гилязов А.Р., вед.инженер Горлов С.С., аспирант УГНТУ кафедры бурения нефтяных и газовых скважин Рахматуллина Г. В., о том, что в процессе бурения скважины (боковой ствол) №4869, №6797 Малобалыкского месторождения, №5286/6BP в буровая промывочная жидкость (БПЖ) обрабатывался смазочной добавкой САБ-3 – 0,5-1%%. САБ-3 –композиция эфирного масла растительного происхождения

САБ-3 – жидкость, плотностью до  $950 \text{ кг/м}^3$ , не горючая, не токсичная (4 класс), температура замерзания минус  $25^\circ\text{C}$ .

Реагент САБ-3 был опробован в Западной Сибири при зарезке боковых стволов ООО «Башнефть-Бурение» на Площади (месторождение): Малобалыкское Скважина: № 4869 (боковой ствол), куст 621, Породы сложены песчаниками и алевролитами.

Параметры зарезания окна приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что скважина с высокой интенсивностью искривления. Возможны осложнения в виде осыпей, обвалов, прихватов инструмента. Также имеется высокая вероятность забивания промывочного отверстия фрезы при прохождении через колонну, ее заклинивания. Отсутствие смазочных материалов в растворе при бурении боковых скважин на этих месторождениях обычно приводило к затяжкам и прихватам.

Таблица 1 Параметры зарезания окна в скважине № 4869 к. 621

Глубина резки бокового ствола (голова клина)		2401 м
зенитный угол		0,95°
Максимальный зенитный угол/на глубине		23,46°/980 м
Макс. простр. интенсивность искривления/на глубине		2,01°/10/1700 м
Интервал вырезания «окна»		2401-2404 м
Текущий забой		2730 м
Скважина заполнена		н/д <sup>3</sup>
Толщина стенок ОН в интервале	0-1969,4 м	146 x 7,0 мм
	1969,4-2630,5	146 x 7,7мм
Глубина расположения муфт на участке резки:	верхней муфты	2398 м
	нижней муфты	2409 м
Контакт с цементом за ЭН в интервале вырезания «окна»	цемент-колонна	ЧАСТИЧНЫЙ
	цемент-порода	НЕОПРЕДЕЛЕННЫЙ

При бурении в скважине №4869 применялся безбаритовый утяжеленный биополимерный буровой раствор с применением формиата натрия. Специфические особенности раствора на основе комплекса тяжелых солей (Flosalt-формиат натрия [1]) требует специальной подготовки бурового оборудования, направленной предотвращения попадания воды и загрязнения окружающей среды. Набрали технической воды в блок приготовления раствора. Ввели через гидроворонку 2,5 кг/м<sup>3</sup> XG Polimer. Интенсивность ввода 10-15 мин/мешок. Ввод XG Polimer контролировали по величине условной вязкости. Довели плотность раствора до 1,26 г/см<sup>3</sup> вводом FLOSALT в количестве 380 кг/м<sup>3</sup>. Последовательно ввели в раствор 3 кг/м<sup>3</sup> Flomax B, 60 кг/м<sup>3</sup> мела. Интенсивность ввода Flomax B - 7-10 мин/мешок. Ввели 25-30 л/м<sup>3</sup> буровой смазки. САБ-3. Ввели смазочную добавку в свежеприготовленный раствор в большем количестве, для того чтобы общее содержание смазки в общем объеме бурового раствора была не менее 2%. рН раствора поддерживалась 5-6, Полученный раствор имел параметры, приведенные в таблице 2.

В Таблице 3 показаны основные реагенты, необходимые для приготовления биополимерного безбаритового раствора. В результате испытаний при бурении скв. №4869 с САБ-3 не было затяжек и прихватов.



Таблица 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ БУРОВОГО РАСТВОРА (API)\*

Наименование показателя	Единица измерения	Величины параметров	
		2401-2767	2767-3078
Плотность	г/см <sup>3</sup>	1,26±0,02	1,33±0,02
Условная вязкость	с	45-60	45-60
Показатель фильтрации, не более	см <sup>3</sup> /30 мин.	7	6
Толщина глинистой корки, не более	мм	0,5	0,5
Статическое напряжение сдвига	фнт/100фут <sup>2</sup>	6-12/8-26	6-12/8-26
Пластическая вязкость	мПа ·с	15-20	15-20
Динамическое напряжение сдвига	фнт/100фут <sup>2</sup>	20-45	20-45
pH		5,5-6	5,5-6
Содержание песка, не более	% об.	1	1
МБТ, не более	кг/м <sup>3</sup>	10	8
К липкость, не более	град	3	3
Содержание смазки	%	1,5	1,5

Таблица 3. НАЗНАЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРАЦИЯ РЕАГЕНТОВ

№ п/п	Наименование реагента	Конц., кг/м <sup>3</sup>	Функция реагента
1	Flomax B	3	Понизитель фильтрации
2	Мел (МТД)	60	Кольматант
3	XG Polimer	2,5	Структурообразователь
4	Flocide	0,5	Бактерицид
5	Реагент САБ-3	30	Смазочная добавка
6	Defoamer B	0,5	Пеногаситель
7	Flosalt	380	Утяжелитель минерализатор

При зарезке бокового ствола скважины №6797 Малобалькского месторож

дения зенитный угол был 18 градусов ,магнитный азимут 316 градусов В таблице 4 показаны параметры хлоркалиевого полимер карбонатного раствора.

Таблица.4 Параметры промывочной жидкости при бурении скважины № 6797

ТИП РАСТВОРА: KCl-Полимер карбонатный								
№ п/п	Колонна	Глубина по стволу, м		Интервал	D <sub>вп</sub> , м	Кэфф. каверно зности	Объем , м <sup>3</sup>	
		от	до					
1.	Обсадная колонна	0	2580	2580	0,132	1	35,3	
2	Открытый ствол	2580	3194,5 8	614,58	0,126	1,1	9,3	
3.								
4.2.1.	Объем скважины						44,6	
4.2.2.	Объем раствора на поверхности на момент вскрытия пласта:						53,0	
4.2.3.	Ожидаемые потери с выбуренной породой ( % влажности шлама)						6,5	
4.2.4.	Ожидаемые потери при СПО:			На 1 СПО, м <sup>3</sup>	Кол-во СПО:	4		
4.2.5.	Ожидаемые потери на увлажнение породы при радиусе проникновения R=			0		9		
4.2.6.	Возможные потери на системе очистки (80% эффективность работы)						2	
Итого на интервал:							119	
4.3. ТРЕБУЕМЫЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРА ПО ИНТЕРВАЛАМ, М								
№ п/п	Параметр	интервал- 2580-2583м		интервал 2583- 2872м	интервал 2872- 3194,58 м			
4.3.1.	Плотность, г/см <sup>3</sup>	тех вода		1,12 ± 0,02	1,23 ± 0,02			
4.3.2.	Фильтрация, см <sup>3</sup> /30 мин(АР/ВМ-6)			7-6.	6-5.			
4.3.3.	Условная вязкость, сек(воронка марша/УБР-1)			45-60	45-60			
4.3.4.	рН			9-9.5.	9-9.5.			
4.3.5.	Песок, %			минимально возможный	минимально возможный			
4.3.6.	МВТ, кг/м <sup>3</sup>			<15	<15			
4.3.7.	Смазка,САБ-3 %			2-3.	2-3.			
4.3.8.	Тв.фаза (по реторте), %			<10	<10			
4.3.9.	Корка, мм			0,7	0,7			
4.3.10	СНС <sub>10/10</sub> , дПа			25-50 / 50-80		25-50 / 50-80		
4.3.11	ДНС, дПа			70-150.		70-150		
4.3.12	Пл. вязкость, мПа×с			минимально возможная		минимально возможный		

Окно в скважине №6797 забуривали фрезером двойным ФД146

Ø127мм, фрезер калибрующий ФК146-Ø127мм, трубы бурильные БК-Ø 89-1 шт или УБТ-108. При бурении проходили породы песчаники, алевролиты. Часто встречающиеся осложнения это затяжки и прихваты.

Химические реагенты, использованные при бурении скважины №6797 приведены в таблице 5.

Таблица 5 Химические реагенты использованные при бурении скважины № 6797

ОЖИДАЕМАЯ ПОТРЕБНОСТЬ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТАХ И МАТЕРИАЛАХ НА ИНТЕРВАЛ:							
№ п/п	Наименование	вес упак	кг/м <sup>3</sup>	кг на интервал	кол- во упак. шт.	цена за 1 тонну, руб. с НДС	Стоимость на интервал, руб. с НДС
ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ							
1.	ПАЦ-BB	25	2,52	300	12	128 766,11	38 629,83
2.	ПАЦ-ПВ	25	3,83	456	18	97 516,11	44 467,35
3.	Реагент BioSin	25	5,03	600	24	231 266,11	138 759,67
4.	Крахмал Platogel C/ Техногель	15	18,46	2200	147	45 016,11	99 035,45
5.	Сода каустическая	25	2,52	300	12	59 141,11	17 742,33
6.	ПДФН	25	0,67	80	3	71 891,12	5 751,29
7.	Бактерицид Биопласт/Bioneutral NG	170	0,84	100	1	91 266,11	9 126,61
8.	Добавка смазывающая САБ-3	170	23,83	2840	17	56 391,11	160 150,76
9.	Пеногаситель Реапен 1408/ Defomex	170	0,84	100	1	112 266,11	11 226,61
10.	Калий хлористый	1000	63,77	7600	8	20 216,11	153 642,46
11.	Натрий хлористый	1000	161,10	19200	19	6 041,11	115 989,36
12.	Мел, мраморная крошка МК-100	1000	102,37	12200	12	5 563,61	67 876,07
13.	Мел, мраморная крошка МК-60	1000	42,79	5100	5	5 766,11	29 407,17
14.	Мел, мраморная крошка МК-20	1000	42,79	5100	5	6 027,73	30 741,40
15.	Мел, мраморная крошка МК-5	1000	16,78	2000	2	7 164,56	14 329,12

Также применяли реагент САБ-3 при бурении бокового ствола скважины №5286/6ВР. Приразломной площади, профиль которой приведен на рисунке 1, параметры зарезки показаны в таблице 6. Разбуриваемы



При бурении скважины №5286/ВР Приразломного месторождения с применением смазочной добавки в хлоркалийевый полимеркарбонатный раствор позволил поддерживать коэффициент трения глинистой корки поддерживал на уровне 2-3°.

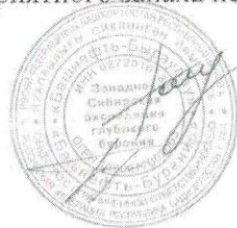
Применение реагента САБ-3 при бурении боковых стволов скважин №4869 Балыкского месторождения, №6797 Малобалыкской площади и №5286/ВР Приразломного месторождения позволило избежать затяжек и прихватов бурильно инструмента, фрезы, долот по всему стволу бурящейся скважины. При этом увеличилась на 10-15% механическая скорость бурения. Коэффициент трения по глинистой корке держался на уровне 2-3°.

Реагент САБ-3 показал положительные результаты в промысловых условиях бурения как при добавлении его в глинистые, так и полимерные, хлоркалийевые поликарбонатные, безбаритовые с формиатом натрия в различных геолого-технических условиях Западной Сибири. Реагент САБ-3 обладает высокими смазочными свойствами, совместим с глинистыми, полимерными, хлоркалийевыми поликарбонатными, солевыми растворами. Смазочная добавка САБ-3 обладает хорошей смазочной способностью, отрицательного влияния на другие параметры раствора, такие как условная вязкость и показатели фильтрации не выявлено. САБ-3 технологичен в применении, неприятного запаха нет, экологичен.

Главный технолог

Вед. Инженер ТС

Аспирант УГНТУ



Гилязов А.Р.

Горлов С.С.

Рахматуллина Г. В.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4



**УТВЕРЖДАЮ**  
 Директор филиала ООО «Башнефть-Геострой»  
 Уфимское управление буровых работ»

Д.Д.Султанов

20  
 Фактический экономический эффект от применения смазочной и антикоррозионной добавки САБ-3 при бурении 5 скважин Волковской площади в филиале «ООО Башнефть-Геострой Уфимское управление буровых работ» в 2009 г. составил 295 (двести девяносто пять) тысяч рублей.

### РАСЧЕТ

**фактического экономического эффекта при применении смазочной и антикоррозионной добавки САБ-3**

Экономический эффект от применения смазочной добавки САБ-3 обеспечивается предотвращением прихвата вследствие повышения смазочных свойств буровой промывочной жидкости (БПЖ), а также снижения стоимости бурового раствора за счет уменьшения потребности вводимых в буровой раствор смазывающих добавок и других химреагентов.

Расчет экономической эффективности проводился по разработанной Уфимским государственным нефтяным техническим университетом (УГНТУ) «Методике расчета сметной стоимости скважин ресурсным методом». Критерием оптимальности применяемого бурового раствора являются снижение затрат времени и средств на борьбу с осложнениями, связанными с затяжками и прихватами бурильных колонн. Базовые скважины (5 скважин, с затяжками и прихватами, общая проходка с осложнениями на базовом растворе составила 2100 м, для сравнения взяли такую же проходку с применением САБ-3) интервал прихвата 1150-1670 м.

Наименование показателей	Вариант	
	до применения	С реагентом САБ-3
Исходные данные		
Цель бурения	Эксплуатация	



Способ бурения	Турбинный	
Вид привода	Электрический	
Глубина скважины, м	3000	
Средний интервал бурения, м	1150-1670	
Скорость бурения, м/ст. мес.	3731	
Себестоимость метра проходки, руб./м	14270	
Количество осложнений на скважине	$5/20=0,25$	
Время на ликвидацию осложнений в интервале	95	0
Расход смазочных материалов на интервал:		
Графит, кг	120	—
Лубриол М, л	70	
САБ-3, л	—	91
Пеногаситель (Пента-465), л	40	
Стоимость смазочных материалов, руб./т		
Графит	7814,86	
Лубриол М	36819,48	
САБ-3	47600	
Пеногаситель (Пента-465)	119938,5	
Расход смазочных материалов на интервал, руб.		
Графит	937,8	
Лубриол М	$80,5 \cdot 3681$	
	$9,48/1000=2964$	

САБ-3		0.91x47600=4285
Пеногаситель(Пента-465)	$47,6 \cdot 1199$ $38,5/1000=$ $5709,1$	
Расчетные показатели		
Интервал, м		520
Время на ликвидацию осложнений в интервале, ч	$95 \cdot 0.25=$ $23.75$	
<p>Расчет коммерческой скорости в целом по скважине:</p> <p>а) станко-месяцы бурения</p> <p>б) календарное время бурения</p> <p>в) коммерческая скорость бурения, м/ст.-мес.</p> <p>г) экономия времени на механическое бурение</p> <p>д) превышение коммерческой скорости после внедрения, м/ст.-мес.</p>	$3000/3731=0,8$ $0,8 \cdot 720=$ $576$ $3731$	$552.25/720=$ $=0,77$ $576-$ $23.75=552.25$ $3000/0,77=4285.7$  $23.75$  $4285.7-$ $3731=554.7$
<p>Коммерческая скорость в целом по скважине увеличилась на</p> <p>554.7м/ст. мес.(на14.9 % )</p>		
Сметная стоимость часа эксплуатации буровой установки по затратам зависящим от времени при скорости бурения 3731 м/ст. мес., руб./ч.	2854	—

Расчет экономической эффективности		
Эксплуатационные затраты(руб.)	$95 \cdot 0.25 \cdot 2$	
на:	$854 = 6778250,1$	
- затраты на ликвидацию осложнений		
- материалы для приготовления раствора	9610,9	4365
Итого затрат, руб.	77393,4	31478
Экономия эксплуатационных затрат в интервале применения новой техники, руб.	—	73028
Экономия эксплуатационных затрат на 1 м проходки в интервале применения смазочной добавки САБ-3, руб.	—	$73028/520 = 140.4$
Экономия эксплуатационных затрат на 1 м проходки по скважине, руб.	—	$73028/3000 = 24.3$
Себестоимость метра проходки, руб./м		$14270 - 24.3 = 14245.7$

Экономический эффект от применения САБ-3 на 5 скважинах составил  
 $\mathcal{E}_{\text{эф}} = 73028 \cdot 2100 / 520 = 295000$  (Двести девяносто пять тысяч) рублей

/ Начальник ПЭО



Мельников А.А.

**ПРИЛОЖЕНИЕ 5**

**Согласовано**  
**Директор филиала ООО**  
**«Башнефть-Геострой »**  
**Уфимское управление буровых**  
**работ»**



**Д.Д.Султанов**  
**2010г.**

**Утверждаю**  
**Директор ООО НПП**  
**Химмотолог»**



**Р.Г.Нигматуллин**  
**2010 г.**

**Смазочная и антикоррозионная добавка САБ-3 для буровых**  
**промывочных жидкостей**

**ТУ 2415-014-00151816-2-2010**

**Разработчик**

**ООО «Химмотолог»**

**д.х.н., Нигматуллин Р.Г.**

**Рахматуллина Г.В.**

**УФА 2010**

**ТУ 2415-014-00151816-2-2010**

Настоящие технические условия распространяются на смазочную и антикоррозионную добавку САБ-3 предназначенную для введения в БПЖ. Температурный интервал применения от минус 25 град С до плюс 180 град С.

Пример записи продукта при заказе :Смазочная и антикоррозионная добавка САБ-3 по **ТУ 2415-014-00151816-2-2009**

**1.ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

1.1 Смазочная и антикоррозионная добавка САБ-3 должна изготавливаться в соответствии с требованиями настоящих технических условий по рецептуре и технологической документации, утвержденной в установленном порядке.

1.2 По физико-химическим требованиям показатели реагента САБ-3 должны соответствовать нормам, указанным в паспорте

**ПАСПОРТ КАЧЕСТВА  
СМАЗОЧНАЯ ДОБАВКА САБ-3**

НАИМЕНОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ	Норма
1. Плотность кг/м	не нормируется
2. Вязкость при 20 С ,сСт	не более 32

## ТУ 2415-014-00151816-2-2010

3. Зольность в %		не более 0,14
4. Массовая доля мех. Примесей %		не более 1,0
5. Массовая доля воды, %	1	
6. Содержание водорастворимых кислот и щелочей		отсут-т
7. Массовая доля серы в %		отсут-т
8. Температура вспышки в закрытом тигле в градусах С		95
9. температура застывания в С		-25

Требования настоящих ТУ являются обязательными.

### 1.3 Упаковка

Упаковку реагента САБ-3 производят в

бочках емкостью 100 и 200 литров, Упаковка реагента САБ-3 производится посредством налива готового продукта через горловину тары до полного ее наполнения. После этого производят закрывание упаковочной тары крышкой. В средней части по высоте тары производят наклеивание технической этикетки посредством клея марки «Бустилат».

### 1.4 Маркировка

Потребительская этикетка должна содержать:

-масса нетто

-масса брутто



**ТУ 2415-014-00151816-2-2010**

- полное наименование предприятия,выпускающего продукцию
- юридический адрес предприятия
- полное наименование продукта
- обозначения настоящих ТУ
- номер партии
- дата изготовления

**2.ТРЕБОВАНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ**

2.1 Реагент САБ-3 не содержит токсических веществ,влияющих на здоровье обслуживающего персонала.При работе со САБ-3необхо-

димо применять индивидуальные средства защиты по типовым отраслевым нормам.

2.2Предельно допустимая концентрация масляного тумана масляной основы смазки в воздухе рабочей зоны производственного помещения не должна превышать 5 мг/куб.м.

2.3Производственное помещение должно быть оборудовано притяжно-вытяжной вентиляцией.Оборудование должно быть заземлено от статического электричества.

2.4Лицам,работающим со смазкой перед приемом пищи,курением и после окон-

чания работы необходимо вымыть руки теплой водой с мылом.

2.5Реагент САБ-3 взрывобезопасен. Не самовозгорается . При внесении открытого огня не горит.

2.6При возникновении пожара применяют основные средства пожаротушения:пенные огнетушители ,песок,асбестовые одеяла.

2.7Место розлива смазки засыпается песком, с последующим его удалением в специально отведенное место.

**ТУ 2415-014-00151816-2-2010****3.ТРЕБОВАНИЕ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

3.1Использование реагента САБ-3 в закрытых помещениях,особенно в условиях повышенных температур согласно ТУ до 60С требует эффективного функционирования приточно-вытяжной вентиляции, обеспечивающей выполнение установленных законодательно гигиенических нормативов для воздуха рабочей зоны компонентов реагента .

(6)ОБУВ полиэтилена для атмосферного воздуха 0.1 мг/куб.м.(7)ПДК реагента САБ-3 для рыбохозяйственных водоемов 0.75 мг/литр,4 класс опасности(9),для водоемов хозяйственно-бытового пользования 0.3 мг/литр, 4 класс опасности(8)

(6)ОБУВ в атмосферном воздухе 0.05 мг/куб.м ,ПДКв воде рыбохозяйственных водоемов 0.01 мг/л,4 класс опасности



**ПРИЛОЖЕНИЕ 6**

Директор филиала ООО  
«Башнефть-Геострой»  
Уфимское управление  
буровых работ»

Д.Д.Султанов

25.2.2009 2009г.

**ИНСТРУКЦИЯ**

**По применению смазочной и антикоррозионной добавки САБ-3  
для буровых промывочных жидкостей**

**Разработчик ООО НПП «Уфабурнефть»**



**Туровский Н.П.**

**Нигматуллин Р.Г.**

**Рахматуллина Г.В.**

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1 Назначение. Область применения и обозначение реагента САБ-3	4
2 Параметры смазочной добавки САБ-3	4
3 Эксплуатационные показатели	5
4 Указания по эксплуатации	6
5 Требования безопасности	6
6 Требования охраны окружающей среды	7

В инструкции на основании результатов научно-исследовательских работ и анализа итогов лабораторных и опытно-промышленных испытаний смазочной и антикоррозионной добавки САБ-3 для буровых промывочных жидкостей (БПЖ) даны правила ее применения при бурении скважин.

Изложены сведения о физико-химических свойствах, назначении, области ее применения и эксплуатации, в том числе для условий эксплуатации на Крайнем Севере.

Инструкция предназначена для сотрудников управления буровых работ, занятых контролем качества и параметров БПЖ, инженеров, буровых мастеров, лаборантов по БПЖ.

Изготовитель реагента САБ-3 ООО НПП «Уфабурнефть»  
ООО «Химмотолог»  
г.Уфа, 450024, ул. Центральная 59, тел. 8-347-2819350

-4-

# 1 НАЗНАЧЕНИЕ. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЕ РЕАГЕНТА САБ-3

Смазочная и антикоррозионная добавка САБ-3 предназначена для введения в БПЖ с целью повышения ее антикоррозионных и смазочных свойств. Защиты от коррозии бурового оборудования и предотвращения замячек и прихватов при бурении глубоких наклонно-направленных скважин и скважин с горизонтальным окончанием.

Реагент САБ-3 применяется для введения в БПЖ на водной основе глинистые, полимерглинистые, полимерные, полимерсолевые, крахмальные, известковые, утяжеленные безбаритовые на основе формиата натрия.

Реагент САБ-3 обозначается на боковой поверхности стальной 100 или 200 литровой бочке, информация приведена на этикетке, где указано ТУ, производитель, дата изготовления, назначение, рекомендуемая концентрация.

## Состав и основные свойства реагента САБ-3

Реагент САБ-3 продукт растительного происхождения на основе рапсового масла, это эфир эруковой кислоты, не токсичен, биоразлагаем. Основные параметры реагента приведены в таблице 1

Таблица 1

## 2. ПАРАМЕТРЫ СМАЗОЧНОЙ ДОБАВКИ САБ-3

НАИМЕНОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ		Норма
4	1. Плотность кг/м <sup>3</sup>	не нормируется
	2. Вязкость при 20 С, сСт	не более 32
	3. Зольность в %	не более 0,14
	4. Массовая доля мех. Примесей %	не более 1,0
	5. Массовая доля воды, %	1
	6. Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсут-т
	7. Массовая доля серы в %	отсут-т
	8. Температура вспышки в закрытом тигле в градусах С	95
	9. температура застывания в С	-25

-5-

## 3.ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ

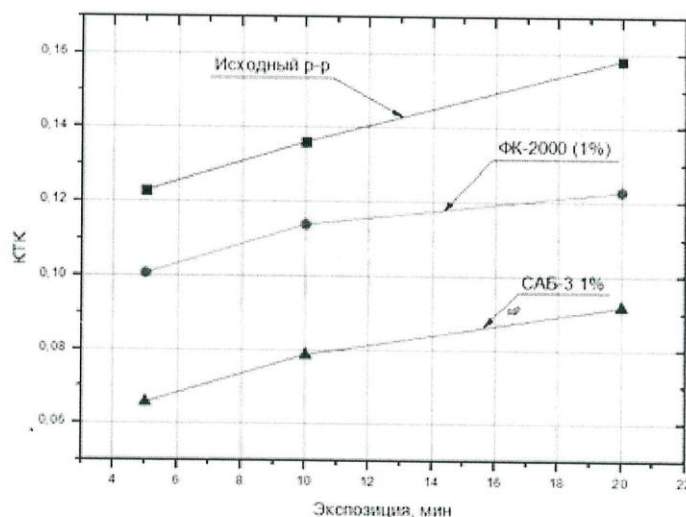
## ПОКАЗАТЕЛИ

Влияние реагента САБ-3 на эксплуатационные свойства бурового раствора, применявшийся для обработки которого использовались следующие реагенты:- Бентонит – 3%; - Кальцинированная сода – 0,2%;- Мел – 8%;  
- Унифлор – 0,3%;- КМЦ – 0,6%;- КССБ – 0,5%;- ПЭС-1 – 0,01%.

Проведенные лабораторные исследования показали, что выбранная рецептура обеспечивает следующие параметры бурового раствора:

- УВ (условная вязкость) – 50 с; -  $\rho$  (плотность)– 1080 кг/м<sup>3</sup>; - ПФ (показатель фильтрации ) – 5 см<sup>3</sup>/30мин; - h (толщина глинистой корки )– 1 мм;  
-  $\theta_{1\text{мин}} / \theta_{10\text{мин}}$  (статическое напряжение сдвига раствора )– 7/19 Па;  
- pH – 8-10. На рис.1 Приведены кривые, показывающие изменение коэффициента трения глинистой корки при введении смазочных добавок САБ-3,ФК-2000.

Рис.1 - Изменения коэффициента трения глинистой корки от времени при обработке раствора различными добавками  
Смазочная добавка САБ-3 снижает коэффициент трения в 1,5-2 раза.



Степень защиты от коррозии при применении 1 % объемн. САБ-3 составляет 94%.



-6-

#### 4.УКАЗАНИЯ ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ

При работе с реагентом САБ-3 необходимо поддерживать содержание его в БПЖ на уровне 1%, т.е. на 100 кубических метров раствора необходимо ввести 1000 литров или 5 бочек вместимостью 200 литров. Реагент вводится в циркуляционную систему постепенно из расчета 1 час на 100 кубических метров раствора.

Потери на шламе реагента САБ-3 на 50% происходит в течении проходки долотом диаметром 215,9 мм 300 метров, 100% - 600 метров, таким образом через каждые 150 метров проходки необходимо добавлять дополнительно 250 литров реагента на 100 кубов раствора.

#### 5.ТРЕБОВАНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 Реагент САБ-3 не содержит токсических веществ, влияющих на здоровье обслуживающего персонала. При работе со САБ-3 необходимо применять индивидуальные средства защиты по типовым отраслевым нормам.

5.2 Предельно допустимая концентрация масляного тумана масляной основы смазки в воздухе рабочей зоны производственного помещения не должна превышать 5 мг/куб.м.

5.3 Производственное помещение должно быть оборудовано притяжно-вытяжной вентиляцией. Оборудование должно быть заземлено от статического электричества.

5.4 Лицам, работающим со смазкой перед приемом пищи, курением и после окончания работы необходимо вымыть руки теплой водой с мылом.

5.5 Реагент САБ-3 взрывобезопасен. Не самовозгорается. При внесении открытого огня не горит.

5.6 При возникновении пожара применяют основные средства пожаротушения: пенные огнетушители, песок, асбестовые одеяла.

5.7 Место разлива смазки засыпается песком, с последующим его удалением в специально отведенное место.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 7

<b>БАШНЕФТЬ</b> <b>ГЕОСТРОЙ</b> <b>УУБР</b>	филиал общества с ограниченной ответственностью <b>«Башнефть-Геострой»</b> «Уфимское управление буровых работ»
Лаборатория анализа буровых и тампонажных растворов 450024, РФ, РБ, г. Уфа, ул. Центральная, д.59 Тел. (347) 290-98-92, 26-23-771; факс 290-98-66; нефт.23-771	Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001 Действителен до

№ 144 от 3 марта 2010г.

## СПРАВКА

Настоящая справка дана Рахматуллиной Гузели Валерьевне в том, что при ее непосредственном участии было проведено испытание смазочной добавки САБ-3 при бурении в 2009 году 11 скважин на площадях Башкирии-Волковской, Трошкинской, Богатовской в филиале ООО «Башнефть –Геострой Уфимское управление буровых работ», был получен положительный технический результат –не было затяжек и прихватов, был получен фактический экономический эффект 295 (двести девяносто пять) тысяч рублей.

Справка дана для предъявления в Ученый Совет по присуждению ученых степеней и в ВАК РФ



Директор филиала ООО «Башнефть –Геострой  
Уфимское управление буровых работ»

Д.Д.Султанов