

УДК 622.24

Создание новых смазочных добавок для буровых растворов на основе таллового пека

Е.В. Беленко, С.В. Мазыкин, В.П. Полищученко, А.Ю. Царьков (ООО «Сервисный центр СБМ»), В.Л. Заворотный (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина), В.И. Ноздря (ЗАО «НПК «Полицелл»)

Одним из важнейших направлений развития современных технологий бурения нефтяных и газовых скважин является разработка и внедрение в практику новых экологически безопасных рецептур буровых растворов. В статье приводятся основные принципы создания смазочных добавок для буровых растворов на основе природных жирных кислот. При этом оценивается эффективность смазочного действия разработанных композиций, которая находится в корреляции с энергией гидрофобных взаимодействий в адсорбционных слоях анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Современные системы буровых растворов должны сочетать многофункциональность (возможность использования в самых различных горно-геологических условиях) и относительно низкую стоимость компонентов. В этом отношении предпочтительным является применение побочных продуктов различных химических производств. Одним из наиболее перспективных реагентов для повышения смазочных свойств промывочных жидкостей является талловый пек (ТП), представляющий собой побочный продукт сульфатной варки целлюлозы. Основными компонентами ТП являются смоляные кислоты ($C_{19}H_{29}COOH$) – 30–50 % и жирные кислоты – 35–55 %. Среди жирных кислот присутствуют пальмитиновая ($C_{15}H_{31}COOH$), олеиновая ($C_{17}H_{33}COOH$) и линоленовая ($C_{17}H_{29}COOH$). Процентное соотношение основных компонентов может быть различным в зависимости от породы древесины, из которой получают данный продукт.

В настоящее время наиболее распространенными смазочными добавками являются жирные кислоты высшего ряда, а также их производные. Основное преимущество применения жирных кислот состоит в том,

что они образуют на металлических поверхностях хемосорбционный мономолекулярный слой, который появляется в результате взаимодействия кислот с окисными пленками. Такие слои обладают повышенной прочностью и обеспечивают эффективное гидрофобное экранирование трущихся поверхностей. Установлено, что у жирных кислот, содержащих более 12 атомов углерода, первый слой ориентирован перпендикулярно поверхности трения, а последующие – наклонно, что обеспечивает высокую прочность смазочного слоя с ростом нагрузки [1]. Однако действие «чистых» жирных кислот недостаточно эффективно из-за их низкой совместимости с водной фазой глинистых буровых растворов. При этом доставка молекул жирных кислот к металлической поверхности осуществляется главным образом конвективно, что не обеспечивает должной равномерности смазочного слоя [2]. Для повышения растворимости жирных кислот в состав смазочной добавки обычно вводят нейтрализующие агенты, в качестве которых используют неорганические или органические основания [3]. При этом образуются хорошо совместимые с водой соли, молекулы которых под действием возникаю-

щего вследствие адсорбции концентрационного градиента быстро диффундируют к поверхностям трения. Кроме того, соли жирных кислот, являясь анионными ПАВ, способствуют интенсивному диспергированию смазочной добавки и ее равномерному распределению в объеме раствора. Очевидно, что эффективность образующейся при этом лиофильной мицеллярной системы зависит как от степени нейтрализации жирных кислот, так и от природы используемого щелочного агента.

Таким образом, наиболее эффективными были признаны смазочные системы, представляющие собой смеси свободных и нейтрализованных жирных кислот. Однако в подобных смазочных составах степень нейтрализации жирных кислот обычно не превышает 0,45 [4], что не обеспечивает удовлетворительную совместимость свободных кислот с глинистыми буровыми растворами, вследствие чего они неравномерно распределяются в объеме бурового раствора и образуют на металлической поверхности фрагментальный «питтинговый» смазочный слой, малоэффективный в условиях тангенциальных напряжений, возникающих при движении колонн труб в скважине. Кроме того, такой разреженный смазочный слой не обеспечивает в достаточной мере снижение адгезионной составляющей силы трения, противодействующей поступательному движению колонны. Повышение же содержания нейтрализующего агента, обеспечивая более количественную нейтрализацию жирных кислот, неизбежно приводит к уменьшению процентного содержания жирных кислот в смазочной добавке, снижая тем самым ее эффективность. С другой стороны, уменьшение доли сво-

бодных жирных кислот приводит к общему снижению смазочной способности, так как действие готовых мыл менее эффективно, чем ненейтрализованных жирных кислот, которые образуют органометаллические мыла непосредственно в зоне трения. Получается замкнутый круг, разорвать который можно, только решив проблему обеспечения наилучшей диспергируемости свободных жирных кислот в водной фазе бурового раствора при сохранении низкой степени нейтрализации, не превышающей 0,30–0,45.

Целью проведенных исследований является разработка и классификация методов повышения диспергируемости смазочных добавок на основе жирных кислот таллового пека путем введения в их состав специальных веществ – диспергаторов, обеспечивающих высокую коллоидную растворимость свободных жирных кислот, входящих в состав комплексной добавки. Методы улучшения диспергируемости по характеру взаимодействия диспергатора с жирными кислотами можно разделить на химические и физико-химические. К химическим методам, в частности, относится введение в состав смазочной добавки щелочей, нейтрализующих жирные кислоты и приводящих к появлению мыл, действие которых подробно обсуждалось ранее. Относительно слабо изучена область применения физико-химических методов, которые основаны на использовании в качестве диспергаторов ПАВ. Такие ПАВ по механизму диспергирования жирных кислот делятся на две основные группы:

- мицеллообразователи, представляющие собой неионогенные ПАВ (НПАВ) с высокими значениями гидрофильно-липофильного баланса – ГЛБ (ГЛБ = 15÷16);
- эмульгаторы, являющиеся НПАВ с низкими значениями ГЛБ (ГЛБ = 3÷8).

Таблица 1

Показатели смазочных свойств глинистых буровых растворов (суспензия бентонитового глинопорошка) массовой долей 7 %, использующих смазочные добавки с мицеллообразователем

Массовая доля, %		ГЛБ _{НПАВ}	C _R , %	k _{тр}	ЭСД, МПа ⁻¹
ТП	ТП + НПАВ (1:1)				
0,5	-	-	-	0,07	0,019
-	0,5	16,5	50	0,06	0,015
-	0,5	14,5	60	0,07	0,017
-	0,5	13,6	80	0,07	0,019

В представленных исследованиях в качестве НПАВ использовались полиалкиленгликоли.

Смазочные способности буровых растворов исследовались на приборе фирмы OFITE (США), который позволяет получить полную картину поведения буровых растворов в условиях постоянно возрастающей нагрузки от 0,34 до 4,13 МПа с фиксацией для каждого образца своей предельной нагрузки p_{max} , при которой достигается полное разрушение смазочного слоя. Прочность смазочного слоя характеризовали величиной показателя эффективности смазочного действия (ЭСД), имеющего смысл удельного коэффициента трения смазочной пленки, для которой предельная нагрузка составляет 1 МПа. ЭСД вычисляется по следующей формуле

$$ЭСД = k_{тр} / p_{max}$$

где $k_{тр}$ – коэффициент трения смазочной пленки.

Рассмотрим более подробно особенности применения обоих типов физико-химических диспергаторов и проанализируем эффективность полученных на их основе смазочных добавок.

Применение мицеллообразователей возможно как при наличии в системе нейтрализующего агента, так и в случае полностью не нейтрализованных жирных кислот. При этом используемые НПАВ образуют в водном растворе устойчивые мицеллярные системы, которые обеспечивают предельную солюбилизацию жирных кислот. Это гарантирует равномерное распределение жирных кислот в объеме бурового раствора и их омыление непосредственно на металлических поверхностях при взаимодействии молекул кислот с окисной пленкой. Замена нейтрализующего агента мицеллообразователем сказывается в целом благотворно

на смазочном действии, так как образующийся в результате поверхностного омыления хемосорбционный монослой обладает более высокой прочностью, по сравнению с адсорбционным монослоем готовых мыл. Основным недостатком применяемых мицеллообразователей является их высокое содержание в смазочной добавке (массовая доля составляет 50–75 %). Дело в том, что содержание мицеллообразователя определяется величиной его солюбилизационной емкости, которая зависит в основном от размеров молекул солюбилизата и ГЛБ НПАВ. Для жирных кислот (с C₁₄ по C₁₈) солюбилизационная емкость повышается с ростом ГЛБ мицеллообразователя и достигает максимального значения при ГЛБ = 16. И даже в случае оптимального ГЛБ количество мицеллообразователя в смазочном составе, обеспечивающее наилучшую коллоидную растворимость жирных кислот, должно быть не менее 50 %. Вполне очевидно, что содержание мицеллообразователя в смазочной добавке, необходимое для полного диспергирования свободных жирных кислот, будет тем ниже, чем выше солюбилизационная емкость применяемого НПАВ. Смазочная способность также возрастает с повышением солюбилизационной емкости мицеллообразователя. В табл. 1 приведены результаты исследования смазочной способности буровых растворов, обработанных смазочными составами, представляющими собой смеси жирных кислот (с C₁₄ по C₁₈) и мицеллообразователей (НПАВ с различными значениями ГЛБ). Здесь же представлены минимальные массовые доли НПАВ C_R в смазочной добавке, обеспечивающие предельную солюбилизацию всех жирных кислот, присутствующих в системе. Оценим сравнительную эффективность применения мицеллообразователей с различными свойствами: солюбилизаторов (ГЛБ = 15÷16) и стабилизаторов прямых эмульсий (ГЛБ = 10÷14). Проанализировав результаты (см. табл. 1), можно сделать следующие выводы. Во-первых, введение мицеллообразователя в состав смазочной добавки практически не снижает значение коэффициента трения. Это связано с тем, что повышение эффективности смазочного слоя не всегда компенсирует уменьшение содержания жирных кислот в смазочной добавке за счет присутствия мицеллообразователя. Во-вторых, исследования показали, что наиболее



эффективно (обеспечивает наименьшие значения показателя ЭСД) применение солюбилизатора с наиболее оптимальным ГЛБ, равным 16,5; солюбилизатор с ГЛБ = 14,5 менее эффективен из-за более низкой солюбилизационной емкости; использование же в качестве мицеллообразователя стабилизатора прямых эмульсий (НПАВ с ГЛБ = 13,6) вообще малоперспективно и заметно не улучшает смазочные свойства, по сравнению с «чистыми» жирными кислотами.

Рассмотрим теперь использование эмульгаторов для повышения диспергируемости реагента на основе таллового пека. Смазочные добавки с эмульгатором помимо ТП содержат также нейтрализующий агент (щелочь) и воду. Степень нейтрализации жирных кислот ТП, обеспечивающая наилучшую коллоидную растворимость свободных кислот, при содержании эмульгатора в смазочной добавке 1–5 % не превышает 0,3, что значительно ниже по сравнению с обычными смазочными добавками без эмульгатора [4]. Действие эмульгатора сводится к стабилизации прямых жирнокислотных эмульсий в водной фазе бурового раствора. С другой стороны, смазочные добавки с эмульгатором представляют собой обратные эмульсии типа «вода в масле». При введении такой добавки в буровой раствор происходит переход обратной эмульсии в прямую. Поэтому в качестве эмульгаторов наилучшим образом себя проявляют НПАВ с ГЛБ = 6÷8, являющиеся в равной степени стабилизаторами как прямых, так и обратных эмульсий. В молекуле эмульгатора имеется ярко выраженная массивная гидрофобная часть, экранированная гидрофильными полиоксиэтиленовыми цепочками, пропитанными слоем растворителя. На границе водного раствора эмульгатора с «масляной» каплей, содержащей жирные кислоты, реализуется слабое взаимодействие гидрофобной части молекулы НПАВ с неполярной фазой. Это обеспечивает затягивание в водную фазу некоторой части углеводородной цепи молекулы жирной кислоты, что способствует проявлению гидрофобных взаимодействий между молекулами в поверхностном слое, приводит к его упрочнению и эффективно препятствует коалесценции «масляных» капель. Содержание эмульгатора в смазочной добавке обычно не превышает 5 %. В табл. 2 приведены результаты исследования

Таблица 2

Значения коэффициента трения и показателя ЭДС глинистого раствора (суспензия бентонитового глинопорошка массовой долей 7 %), обработанного смазочными составами с эмульгатором

Массовая доля ТП + НПАВ ₁ (S = 0,3), %	ГЛБ _{НПАВ}	C _Р , %	k _{тр}	ЭСД, МПа ⁻¹
0,5	7,3	1	0,02	0,005
0,5	5,3	2	0,03	0,007
0,5	3,9	6	0,07	0,017

смазочного действия составов с равными степенями нейтрализации жирных кислот ТП S, отличающихся величиной ГЛБ НПАВ, используемого в качестве эмульгатора. Содержание эмульгатора в смазочных добавках составляло 3 %. Эффективность применяемого эмульгатора характеризовалась минимальной массовой долей эмульгатора в смазочном составе C_Р, необходимой для полного диспергирования ТП при данной величине S. Из приведенных данных видно, что эффективность эмульгатора снижается при переходе от НПАВ с ГЛБ = 7,3 к стабилизаторам обратных эмульсий с ГЛБ = 3÷5.

Надо отметить, что используемые эмульгаторы и мицеллообразователи являются веществами одной природы, основное различие которых заключается в различном соотношении между гидрофобными и гидрофильными частями в молекуле. В молекуле эмульгатора наилучшим образом выражена неполярная часть, что обуславливает низкие значения чисел ГЛБ. Молекулы же мицеллообразователя характеризуются хорошо развитой гидрофильной частью и высокими значениями ГЛБ. В целом эмульгаторы обладают гораздо большей поверхностной активностью на границе с неполярной фазой, по сравнению с мицеллообразователями. Так, поверхностное натяжение 0,3%-го водного раствора НПАВ с ГЛБ = 4,3 на границе с гексаном составляет 2,7 мН/м, в то время как поверхностное натяжение раствора НПАВ с ГЛБ = 16 той же концентрации равно 20 мН/м. Различие в поверхностной активности обуславливает изменение механизма взаимодействия таких НПАВ с ненейтрализованными жирными кислотами при переходе от эмульгаторов к мицеллообразователям.

Особое место среди физико-химических диспергаторов занимают гидрофобизато-

ры – вещества, повышающие эффективность смазочного действия за счет усиления гидрофобного экранирования металлической («внутренние» гидрофобизаторы) или мицеллярной («внешние» гидрофобизаторы) поверхностей. Гидрофобизаторы применяют в случае относительно высокой степени нейтрализации жирных кислот (S ≈ 0,45), когда в водной фазе бурового раствора существует мицеллярная система, образованная солями жирных кислот. При этом остаточные ненейтрализованные жирные кислоты солюбилизуются в мицеллах ПАВ. К «внешним» гидрофобизаторам относятся полиалкиленгликоли (ПАГ), их алкил-, арил- и другие производные. Действие полиалкиленгликолей заключается в гидрофобизации поверхности мицелл в результате комплексообразования с молекулами анионных ПАВ посредством поданных взаимодействий между атомами кислорода оксиалкильной цепочки и неорганическими противоионами. При этом значительно снижается критическая концентрация мицеллообразования нейтрализованных жирных кислот и, соответственно, увеличивается концентрация мицеллярных структур. Это приводит к повышению эффективности экранирования трущихся поверхностей за счет количественной гидрофобизации адсорбционных слоев мицеллами ПАВ. К «внутренним» же гидрофобизаторам можно отнести, например, полиалкилсилоксан, образующийся при нейтрализации жирных кислот гидрофобизирующей кремнийорганической жидкостью (ГКЖ). Кроме того, в роли «внутренних» гидрофобизаторов могут выступать углеводороды, например α-олефины, ацетали, а также свободные жирные кислоты, выступающие в рассматриваемых смазочных добавках в качестве естественного гидрофобизатора. «Внутренний» гидрофобизатор органично включается

Таблица 3

Показатели эффективности смазочных добавок, использующих различные гидрофобизаторы, в глинистом буровом растворе (суспензия бентонитового глинопорошка массовой долей 7 %)

Смазочная добавка	S	ККМ, %	U, Дж	$k_{тр}$	ЭСД, МПа ⁻¹
ТП	0,35	0,108	$6,75 \cdot 10^{-10}$	0,042	0,0102
ТП + ГКЖ	0,35	0,064	$97,90 \cdot 10^{-18}$	0,035	0,0085
ТП + ПАГ	0,35	0,011	$7,50 \cdot 10^{-18}$	0,040	0,0097
ТП + ГКЖ + ПАГ	0,35	0,049	$99,30 \cdot 10^{-18}$	0,026	0,0063

в смазочную добавку в результате солюбилизации в углеводородных ядрах мицелл ПАВ, что приводит к усилению когезионного взаимодействия между гидрофобными элементами адсорбционных слоев ПАВ и обеспечивает буровым растворам низкие значения коэффициента трения.

Оценить действие «внешних» и «внутренних» гидрофобизаторов можно по величине энергии гидрофобных взаимодействий между углеводородными радикалами адсорбированных молекул, которая характеризует уровень эффективности действия данного гидрофобизатора на смазочные свойства бурового раствора. Чем выше значение энергии гидрофобных взаимодействий U, тем эффективнее применяемая смазочная добавка. Энергия U, которая рассчитывается по методике, изложенной в [5], будет тем выше, чем ниже критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) присутствующих в системе ПАВ (мыл) и чем больше толщина адсорбционного мономолекулярного слоя, образованного молекулами ПАВ. В табл. 3 приведены результаты расчета энергии U для смазочных составов с равными значениями параметра S, отличающихся природой используемого гидрофобизатора. Из этих данных видно, что применение «внутреннего» гидрофобизатора – полиалкилсилоксана – более эффективно, чем

действие смеси низкомолекулярных полиалкиленгликолей, выступающих в роли «внешнего» гидрофобизатора. Дело в том, что полиалкилсилоксан, взаимодействуя с углеводородными радикалами адсорбированных жирных кислот, способствует наиболее высокой гидрофобизации твердой поверхности за счет гидрофобной стабилизации перпендикулярно ориентированных неполярных цепей [5]. Таким образом, участие «внутреннего» гидрофобизатора обеспечивает наибольшую эффективную толщину адсорбционного монослоя, что обуславливает высокие значения энергии U и наименьшие значения $k_{тр}$ (см. табл. 3). В то же время «внешние» гидрофобизаторы (ПАГ), обеспечивая наименьшие значения ККМ присутствующих ПАВ, не способны стабилизировать нормальную ориентацию неполярных цепей, которые в данном случае располагаются практически параллельно поверхности под действием прижимающих усилий. Надо также отметить, что смазочные добавки, использующие одновременно как «внутренний», так и «внешний» гидрофобизаторы, например полиалкилсилоксан и ПАГ, аддитивно сочетают в себе положительные качества от присутствия каждого агента (см. табл. 3).

Таким образом, в ходе исследований было установлено, что модернизация

смазочных добавок, содержащих нейтрализованные и свободные жирные кислоты, различными диспергаторами, повышающими совместимость жирных кислот с водной фазой бурового раствора, весьма желательна. Диспергатор выбирается в зависимости от величины ГЛБ НПАВ и степени нейтрализации жирных кислот. Было установлено, что наиболее эффективно совместное применение химических и физико-химических диспергаторов, например нейтрализующего агента вкуче с эмульгатором. В случае высоких степеней нейтрализации высокоэффективно использование гидрофобизаторов, которые улучшают смазочное действие за счет совершенствования гидрофобного экранирования контактных поверхностей. Рассмотренные основные принципы повышения эффективности действия смазочных составов были опробованы при бурении на площадях ОАО «Газпром», где в качестве антифрикционной добавки комплексного действия был использован комплексный реагент на основе ТП, для буровых растворов – Смолополимер, модифицированный «внутренним» гидрофобизатором – Полиэколем. Применение такой композиции позволило без осложнений и с высоким экономическим эффектом пробурить несколько скважин.

Список литературы

1. Дихтярь Т.Д., Мулюков А.А., Конесев Г.В. Смазочная добавка к буровым растворам на основе синтетических жирных кислот // 2-й Международный семинар «Горизонтальные скважины»: тез. докл. – М.: ГАНГ им. И.М. Губкина, 1997. – С. 42–43.
2. Самотой А.К. Предупреждение и ликвидация прихватов при бурении скважины. – М.: Недра, 1979. – 62 с.
3. Вопияков В.А., Гудок Н.С. Применение омыленных жирных кислот для вскрытия продуктивных пластов // Нефтяное хозяйство. – 1975. – №2. – С. 21–24.
4. Лу Шоу-Цзы. О роли гидрофобного взаимодействия во флотации и флокуляции // Коллоидный журнал. – 1990. – №5. – Т. 52. – С. 858–864.
5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.