

НАФТОГАЗОПРОМИСЛОВЕ ОБЛАДНАННЯ

УДК 622.244

ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБОВАНОГО З БУРОВИХ РОЗЧИНІВ НА ПОВЕРХНЯХ ТЕРТЯ ШАРУ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ

С.О. Овецький, Я.М. Дрогомирецький, В.А. Тимошенко
ІФТУНГ, 76019, м.Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, ifdtung.if.ua

Разработана методика определения находящихся на поверхностях трения физико-химических соединений при помощи спектрального анализа в инфракрасном спектре. проведенные исследования подтвердили справедливость выдвинутых предварительно гипотез о противоположных и смазывающих свойствах соответствующих добавок к буровым растворам разных типов

The identification policy of existing physicochemical aggregates at rubbing surfaces is developed in this article by means of spectrum analysis in infrared spectrum. Carried investigations confirmed the validity of hypothesis, which had been put forward concerning antiwear and lubricating properties of appropriate impurities to drilling fluid of various types.

Вступ. Бурові розчини виконують ряд функцій, основними з яких є забезпечення швидкого заглиблення; збереження стійкості стінок свердловини і колекторських властивостей продуктивних пластів. Іноземні спеціалісти виділяють як одну з основних властивостей промивальних рідин охолодження і змащування бурильної колони і долота, а за важливістю дана функція бурового розчину посідає друге місце (після функції видалення шламу) [1]. Отже, склад і властивості бурового розчину суттєво впливають на зносостійкість деталей обладнання, що працюють в його середовищі [2].

Для визначення впливу протизношувальних домішок на зносостійкість елементів обладнання за умов відповідності характеру взаємодії елементів і енергетичного завантаження використано:

- для відтворення умов роботи опори долота зі сферичними елементами - чотирикулькова машина тертя (головний критерій - високе питоме контактне навантаження) [3];

- для відтворення роботи опори долота з циліндричними елементами, опори ковзання і бурильної колони - машина тертя СМЦ-2 [4];

- у процесі випробування тертя колони по кірці - прилад тертя ПТ-2.

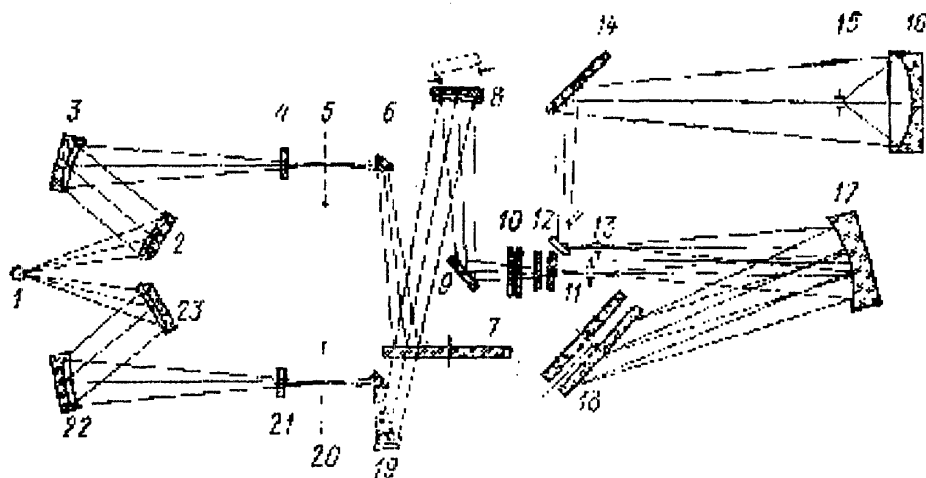
Дані випробування розроблених протизношувальних домішок проведені і показали високу їх ефективність [1 - 4]. Мікроструктурні

дослідження довели цю ефективність і показали наявність теоретично очікуваних результатів, однак дозволили це зробити тільки якісно. Кількісні характеристики поверхонь тертя після проведених випробувань можна отримати за допомогою інфрачервоної спектроскопії, оскільки після трибологічних випробувань на поверхнях пар тертя залишаються плівки специфічного складу і властивостей, які можуть бути визначені за допомогою спектрального аналізу в інфрачервоному спектрі [5].

Методика розв'язання завдання. Різноманітним електронним переходам у молекулах різних речовин відповідають так звані електронні спектри випромінювання в області від 1000 до 12000 а [5]. Зміна коливальних станів ядер атомів в молекулі призводить до появи коливальних спектрів - від 1,2 до 40 мкм (основні коливання починаються з 2,7 мкм) [5]. Зміна обертових станів ядер молекули призводить до появи обертових спектрів в області 40-2500 мкм [5]. Ці ж положення стосуються і інших типів хімічних та фізичних зв'язків атомів. Слід зазначити, що при цьому інтенсивність поглинання буде залежати від концентрації наявної речовини або сполуки, а ширина смуги її поглинання - від величини енергії даного зв'язку.

Для цієї мети використаємо двопроменевий спектрофотометр икс-29, оптична схема якого зображена на рис. 1 [6]. Інфрачервоне випромінювання джерела 1 (глобар) спрямовується дзеркалами 2 і 3 на досліджуваний зразок





1 - джерело випромінювання; 2, 3, 6, 8, 9, 12, 14, 19, 22, 23 - дзеркала;
 4 - досліджуваний зразок; 5 - компенсуючий клин; 7 - дзеркальний модулятор; 10 - фільтр; 11, 13 - вхідна і вихідна щілини; 15 - болометр; 16 - еліптичне дзеркало; 17 - об'єктив; 18 - дифракційна ґратка;
 20 - фотометричний клин; 21 - еталонний зразок

Рисунок 1 - Оптична схема спектрофотометра Икс-29 [6]

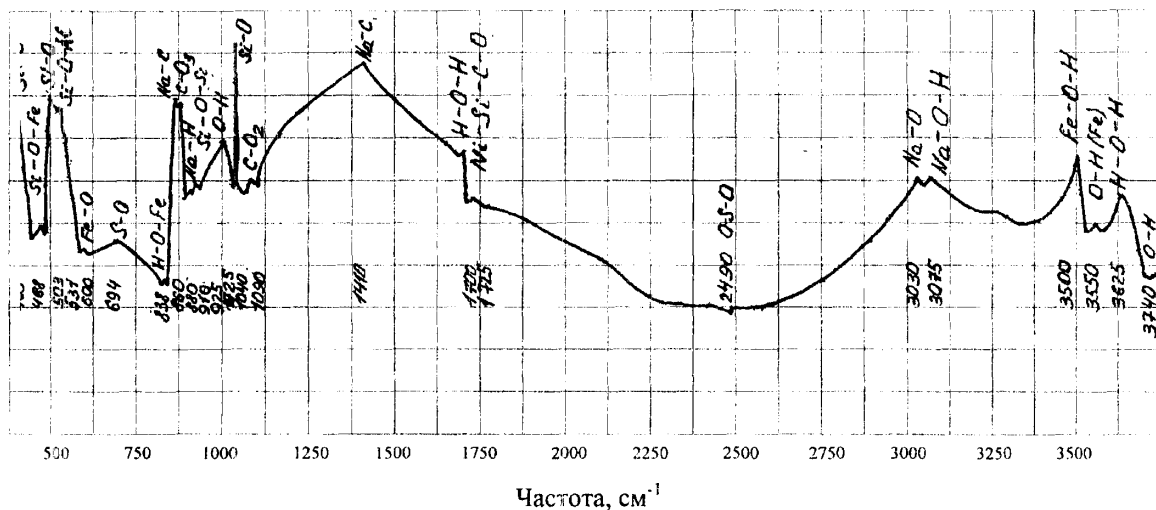


Рисунок 2 - Спектральний аналіз адсорбованої з глинистого бурового розчину плівки в інфрачервоному діапазоні

4, проходить через компенсуючий клин 5 і дзеркалом 6 фокусується на дзеркальному модуляторі 7. У другому оптичному каналі приладу випромінювання джерела проходить через дзеркала 23 і 22, еталонний зразок 21, фотометричний клин 20, дзеркало 19 і модулятор 7, що по чергово спрямовує випромінювання, яке пройшло через досліджуваний і еталонний зразки, на дзеркала 8 і 9 і фільтр 10, після чого випромінювання потрапляє у монохроматор, побудований за схемою Уолша. У монохроматорі випромінювання проходить через вхідну щілину 11, відбивається від неосьового параболічного об'єктива 17, змінної дифракційної ґратки 18, повторно від об'єктива 17 і дзеркалом 12 спрямовується у вихідну щілину 13; після відбиття від плоского дзеркала 14 і еліптичного 16 випромінювання поступає на болометр.

Двопроменева схема дає змогу виключити з кривої пропускання розчиненого середовища лінії поглинання розчинника (еталонного зразка).

Прилад працює в діапазоні 4200 - 400 cm^{-1} з двома змінними ґратками 150 і 50 штрих/мм і з п'ятьма інтерференційними фільтрами, що дозволяє отримати похибку пропускання 1% , похибку за шкалою хвильових чисел - 1 cm^{-1} [5]. Запис спектра проводиться безперервно у всьому діапазоні роботи приладу з автоматичною зміною ґраток і фільтрів у процесі запису.

Підготовка зразків для отримання спектрів пропускання адсорбованих на поверхнях тертя плівок повинна включати попереднє видалення частини неадсорбованої рідини, шляхом їх висушування на повітрі. Відтак зняту за допомо-



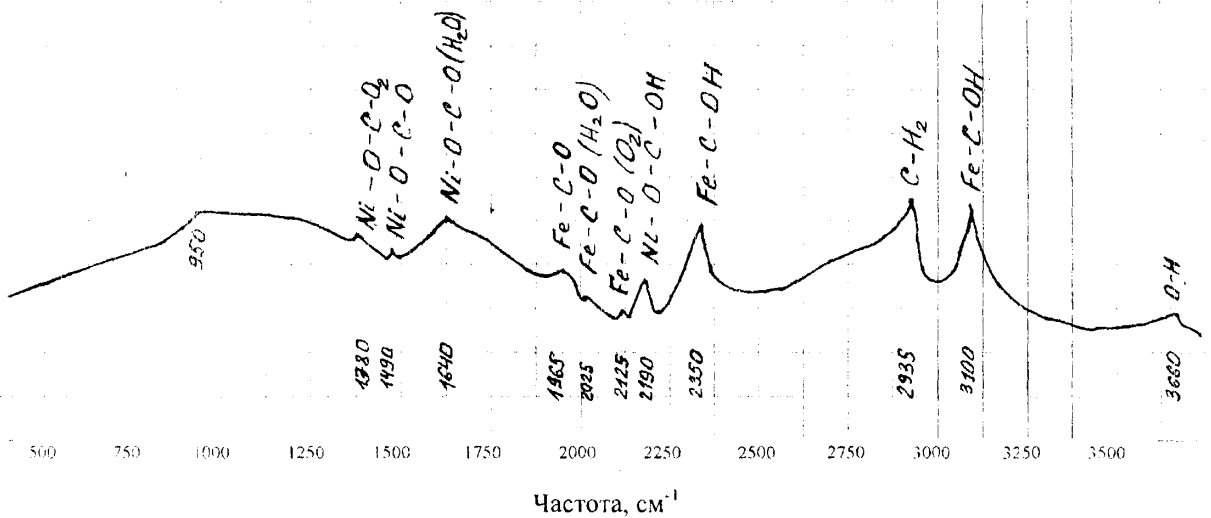


Рисунок 3 - Спектральний аналіз адсорбованої з глинистого бурового розчину плівки з протизношувальною домішкою сріблястого графіту в інфрачервоному діапазоні

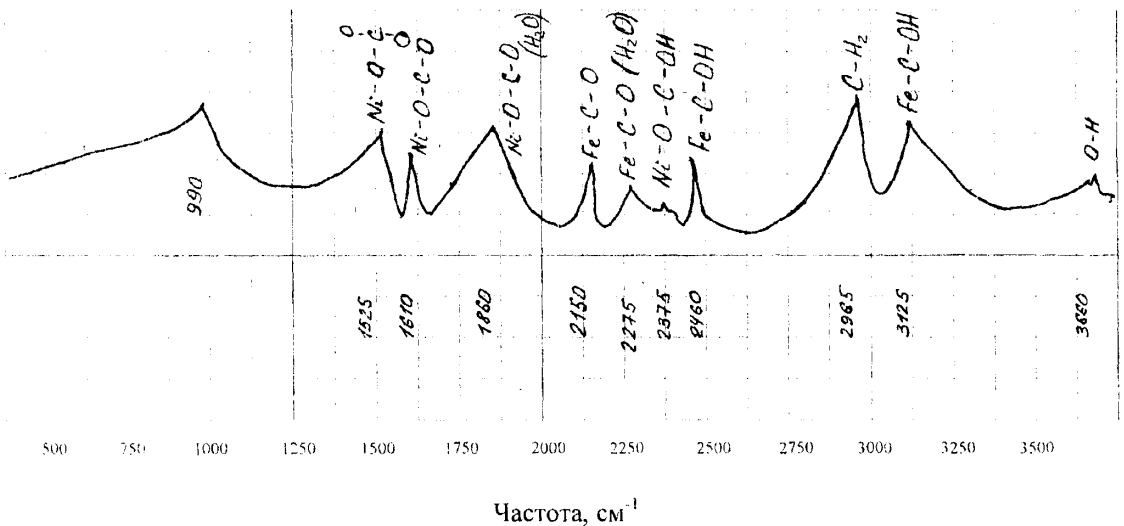


Рисунок 4 - Спектральний аналіз адсорбованої з глинистого бурового розчину плівки з протизношувальною домішкою колоїдного графіту в інфрачервоному діапазоні

гою напилювача висушену плівку (1 мг) необхідно ретельно подрібнити разом з бромистим калієм (висока прозорість в інфрачервоних променях - 100 мг) в агатовій ступці [7]. Після цього отриману суміш пресують впродовж 5 хв. Під тиском 1000 МПа у спеціальній пресформі з отриманням так званої таблетки [7].

Для перевірки можливості використання даного методу провели попереднє дослідження адсорбованої на поверхні тертя зразка машини смц-2 після проведених на ній випробуваннях. При цьому використано буровий розчин такого складу: глина - 15%, па2соз - 0,5 %, кмц (карбоксіметилцелюлоза) - 0,2%, вода - решта. Як еталонний зразок використано таблетку, спресовану з чистого бромистого калію. Спектр реєструвався з увімкненим уповільнювачем зі швидкістю 50 см⁻¹/хв і з просуванням паперу 8 мм на 100 см⁻¹. Одержана крива поглинання (рис. 2) інфрачервоного випромінювання показала високе скупчення смуг для різних частин

сполук. Крім того, значна частина смуг була нівельована ширшими і потужнішими смугами, що призводить до складності інтерпретації отриманих результатів. Тому в подальших дослідках замість еталонного зразка буде використано суміш бромистого калію з вихідним для даної адсорбованої плівки розчином - без протизношувальної домішки.

Результати досліджень. Отримані в процесі випробувань на машині тертя СМЦ-2 зразки, використані з метою визначення хімічних і фізичних характеристик адсорбованого з бурового розчину на поверхнях тертя шару. Отримані результати (рис. 3 - 10) підтверджують попередні дослідження [1 - 4], незважаючи на те, що деякі лінії поглинання не були ідентифіковані. Дані представлені у вигляді кривої поглинання залежно від умовної частоти хвилі (см⁻¹), які відповідають певним довжинам хвиль інфрачервоного діапазону.

Випробування за наведеною вище методикою проводилися попарно, як плівка



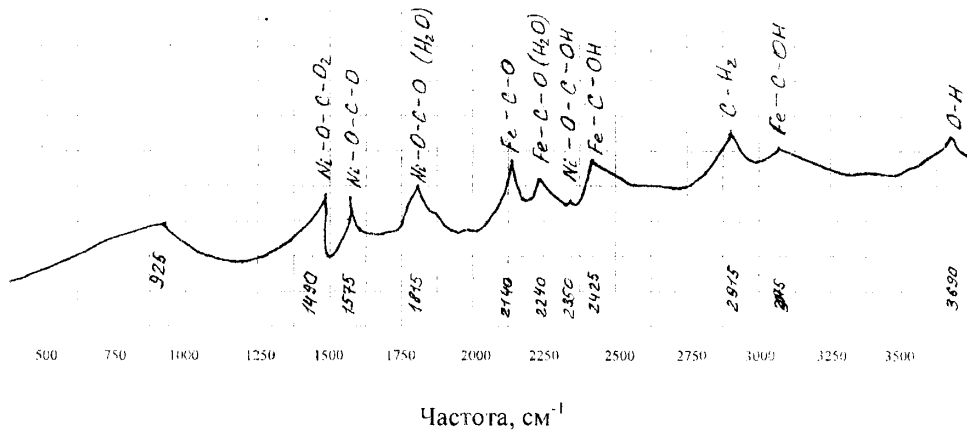


Рисунок 5 - Спектральний аналіз адсорбованої з обваженого бурового розчину плівки з протизношувальною домішкою колоїдного графіту в інфрачервоному діапазоні

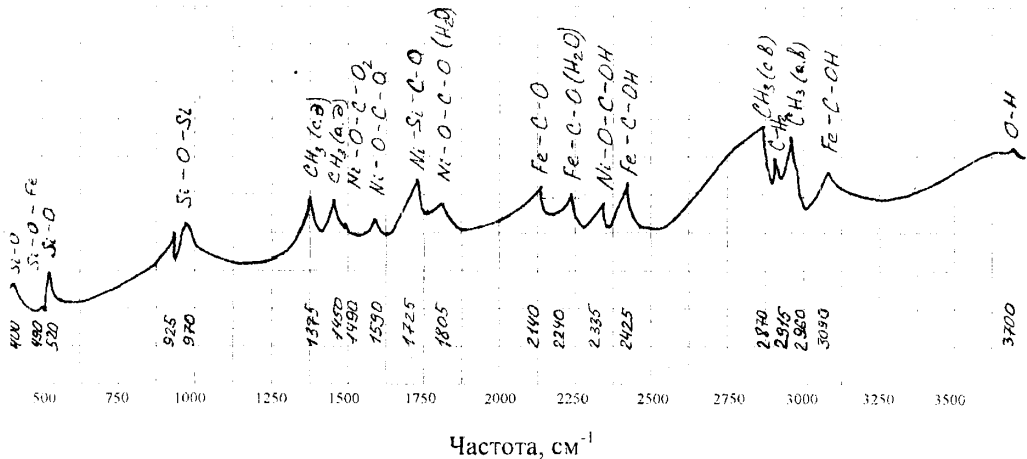


Рисунок 6 - Спектральний аналіз адсорбованої з обваженого бурового розчину плівки з протизношувальною домішкою модифікованого антифрикційного графіту в інфрачервоному діапазоні

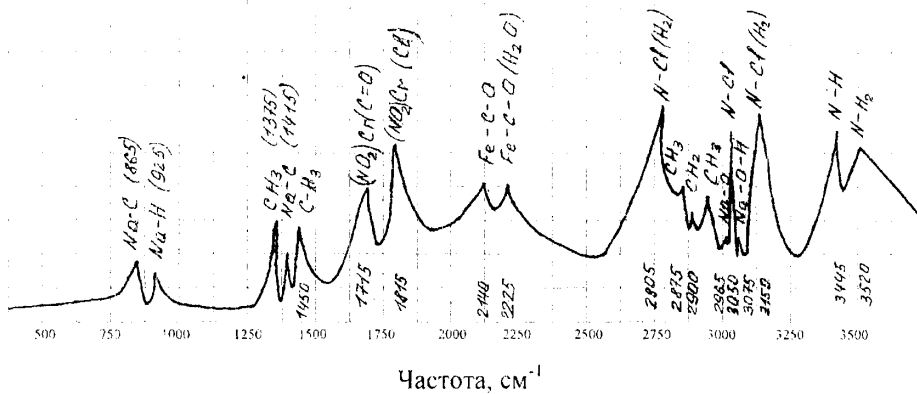


Рисунок 7 - Спектральний аналіз адсорбованої з мінералізованого бурового розчину плівки з протизношувальною домішкою поліакриламід у інфрачервоному діапазоні

порівняння вибиралася та плівка, яка показала за попередніми випробуваннями на чотирикульковому приладі тертя [2] і СМЦ-2 другий найкращий результат за протизношувальними властивостями.

Глинисті розчини визначено вище вихідного складу з протизношувальною домішкою сріблястого графіту і колоїдного графіту [1] дають аналогічні за формою кривої спектро-

грами (рис. 3, 4), але зі зміщенням до вищих частот піків поглинання різних зв'язків сполук. Це свідчить про наявність підвищеного вмісту адсорбованих атомів кисню при застосуванні колоїдного графіту (рис. 4). У ближній інфрачервоній області (2500 – 3700 cm^{-1}) таке явище відсутнє через високий вміст адсорбованих молекул води. Отже, можна зробити висновок, що підвищені протизношувальні властивості гли-



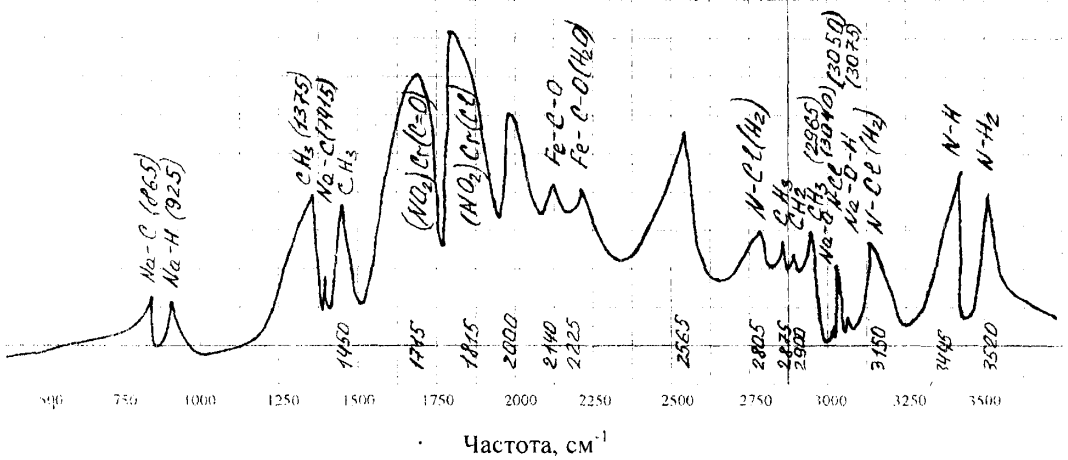


Рисунок 8 - Спектральний аналіз адсорбованої з мінералізованого бурового розчину плівки з протизношувальною домішкою зшитого поліакриламід у інфрачервоному діапазоні

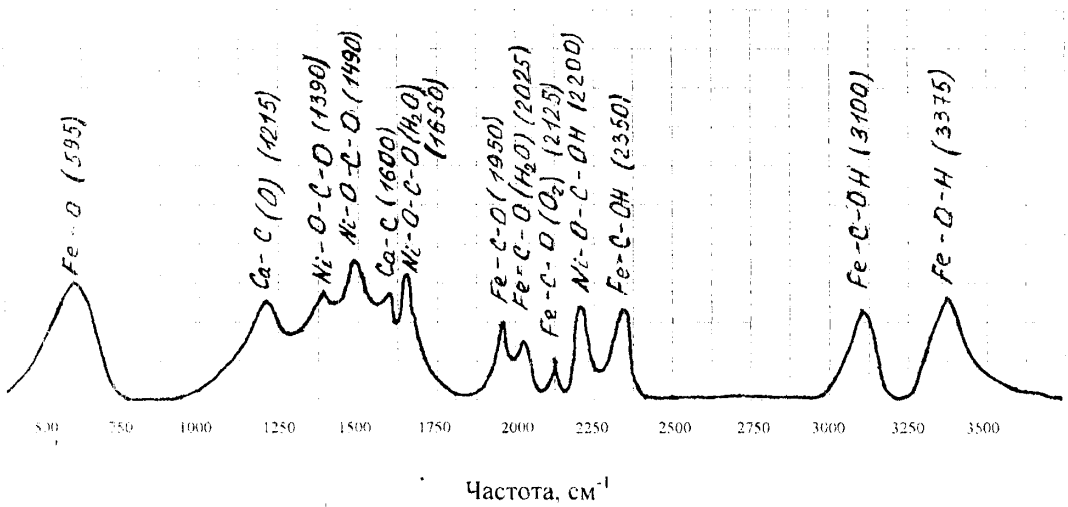


Рисунок 9 - Спектральний аналіз адсорбованої з бурового розчину на нафтовій основі плівки з протизношувальною домішкою СМАД-1 в інфрачервоному діапазоні

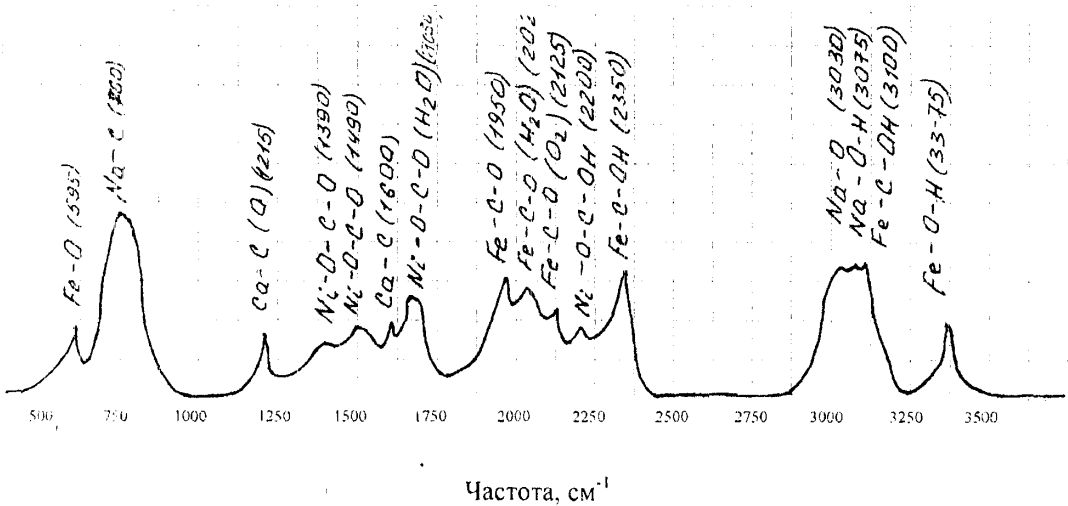


Рисунок 10 - Спектральний аналіз адсорбованої з бурового розчину на нафтовій основі плівки з протизношувальною домішкою натрієвих миль в інфрачервоному діапазоні

нистих бурових розчинів з домішкою колоїдного графіту визначаються підвищеним вмістом саме адсорбованого кисню, а не інших речовин. Крім того, при застосуванні С-І спостерігається

збільшене поглинання випромінювання в усьому інфрачервоному діапазоні, що свідчить про підвищену кількість адсорбованих атомів загалом [7]. Спостерігається також розширення



окремих смуг поглинання спектрограми (рис. 4, порівняно з рис. 3), що пов'язано зі збільшенням сили адсорбційних зв'язків [7].

При застосуванні в обважненому буровому розчині (додано 30% гематиту до вихідного розчину) колоїдного графіту [2] спектрограма (рис. 5) має набагато менше піків, ніж спектрограма такого ж розчину з модифікованим антифрикційним графітом (рис. 6). Значне ускладнення спектрограми пов'язане з появою нових сполук на поверхні (Si-O ($400, 520 \text{ cm}^{-1}$), Si-O-Fe (490 cm^{-1}), Si-O-Si (970 cm^{-1}), C-H₃ ($1375, 1450 \text{ cm}^{-1}$), Ni-Si-C-O (1725 cm^{-1}) [7], що свідчить про переваги модифікації з точки зору збільшення вмісту адсорбованих молекул і сили адгезії на поверхні тертя. Зміщення смуг поглинання, пов'язане з наявністю на поверхні підвищеного вмісту кисню, для обважнених бурових розчинів з колоїдним графітом (рис. 5) проявляється значно менше, ніж для глинистих розчинів (рис. 4). Отже, враховуючи також зменшення інтенсивності і звуження смуг поглинання, можна зробити висновок про погіршення адсорбційних і як підсумок протизношувальних властивостей колоїдного графіту в обважнених бурових розчинах.

Усі розглянуті спектрограми мають згадені смуги поглинання, що свідчить про високий вміст графіту в адсорбованій плівці [7]. Слід також відзначити наявність у плівці сполук з нікелем основного металу. Отже, можна зробити висновок про необхідність застосування в даному випадку деталей, виготовлених з легованих нікелем сталей.

У процесі випробування мінералізованих бурових розчинів [3] (додано 10% NaCl до вихідного розчину) виявлено суттєву різницю спектрограм інфрачервоного діапазону під час використання в якості протизношувальних домішок поліакриламід (рис. 7) і його зшитий модифікації (рис. 8) - полікару. Основна різниця проявляється у збільшенні інтенсивності поглинання випромінювання (збільшений вміст адсорбованих сполук), ширини смуг поглинання (підвищена адгезійна міцність поверхневих сполук) і наявності додаткових неідентифікованих смуг поглинання ($2000, 2565 \text{ cm}^{-1}$), що очевидно пов'язані зі зшиттям полімерних ланцюгів при використанні полікару. Концентрація адгезованих сполук і сила адгезії зросли при цьому, як ми бачимо, у 1,5 - 2 рази. Слід зазначити, що в даному випадку інтенсивність поглинання сольових сполук зменшилась також у 1,5 - 2 рази. Захисні сполуки утворюють у даному випадку вже не нікелеві, а хромисті сполуки.

Бурові розчини на нафтовій основі [4] (вихідним був розчин: 60 % ДП + 6 % води + 10 % бітуму + 24 % CaO) характеризуються низьким відносним поглинанням як з протизношувальною домішкою СМАД-1 (рис. 9), так і з натрієвими милами (рис. 10). Слід, однак, зауважити, що низьке відносне поглинання інфрачервоного випромінювання пов'язане з високим абсолютним поглинанням бурових розчинів на нафтовій основі і застосуванням, як еталонного зраз-

ка, плівки з елемента тертя у буровому розчині на нафтовій основі без протизношувальних домішок. Згладженість спектрограм можна знову ж таки пояснити наявністю високого вмісту вуглецю в обох випадках (рис. 9, 10). Вуглецю у адгезованих плівках у випадку застосування натрієвих мил (рис. 10) виявлено на 30-50% більше, ніж при застосуванні СМАД-1 (рис. 9). Крім того, виявлені сполуки з натрієм (Na-C (760 cm^{-1}), Na-O (3030 cm^{-1}), Na-O-H (3075 cm^{-1})) [6] свідчать про адгезійну, а, отже, і протизношувальну ефективність натрієвих мил як протизношувальної домішки до бурових розчинів на нафтовій основі.

Висновки. Проведені дослідження дали можливість кількісно оцінити якість адсорбованої з бурового розчину на поверхні тертя плівки і довели високу ефективність попередньо розроблених мастильних і протизношувальних домішок. Розроблена методика може бути використана в майбутньому для інших мастильних та протизношувальних композицій в різних галузях їх використання.

Література

- 1 Дрогомирецький Я.М., Овецький С.О. Мастильна та протизношувальна добавка до бурового розчину на основі колоїдного графіту С-1 // Розвідка та розробка нафт. і газ. свердловин: Держ. міжвідом. наук-техн. зб. - Івано-Франківськ: ІФДТУНГ. - 1996. - Вип. 33. - С. 28 - 36.
- 2 Овецький С.О. Вдосконалення протизношувальних добавок до обважнених бурових розчинів // Розвідка та розробка нафт. і газ. свердловин: Держ. міжвідом. наук-техн. зб. - Івано-Франківськ: ІФДТУНГ. - 1997. - Вип. 34. - С. 128 - 136.
- 3 Овецький С.О., Акульшин О.О., Дрогомирецький Я.М. Протиспрацьовувальна домішка до мінералізованих бурових розчинів // Розвідка та розробка нафт. і газ. свердловин: Держ. міжвідом. наук-техн. зб. - Івано-Франківськ: ІФДТУНГ. - 2001. - Вип. 38 (том 2). - С. 184 - 190.
- 4 Овецький С.О., Дрогомирецький Я.М. Розробка протизношувальної домішки до бурового розчину на нафтовій основі // Розвідка та розробка нафт. і газ. свердловин: Держ. міжвідом. наук-техн. зб. - Івано-Франківськ: ІФДТУНГ. - 1999. - Вип. 36 (том 2). - С. 140 - 145.
- 5 Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Алесковский В.Б., Бардин В.В., Бойчинова Е.С., Булатов М.И., Калинин И.П., Кедринский М.А., Мосичев В.И., Николаев Г.И. / Под ред. В.Б. Алесковского. - Л.: Химия, 1988. - 376 с.
- 6 Тарасов К.И. Спектральные приборы. - Л.: Машиностроение, 1977. - 368 с.
- 7 Киселев А.В., Алыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. - М.: Наука, 1972. - 459 с.

