

УДК 66.097.7:621.8:622.24.051.4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Академик АН УССР Г. В. КАРПЕНКО, И. Е. ЗАМОСТЯНИК, К. Б. КАЦОВ,
Р. А. ХРУНИК, М. Ш. КЕНДИС

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ К БУРОВЫМ ВОДНЫМ РАСТВОРАМ НА ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ДОЛОТНОЙ СТАЛИ

Износостойкость опор качения шарошечных долот, применяемых при бурении нефтяных и газовых скважин, в значительной степени зависит как от механических свойств стали, так и от структурных и физико-химических свойств окружающей среды, т. е. бурового промывочного раствора, в качестве которого чаще всего применяют воду или глинистый раствор. Анализ отработанных долот показал, что, наряду с усталостным характером повреждения, на износ опор долот большое влияние оказывают коррозионные процессы (анодные процессы) и наводороживание поверхностного слоя (катодные процессы), а исследованиями (¹, ²) показано, что контактная выносливость долотной стали в водных буровых растворах более чем на порядок ниже, чем при работе в масле.

Поверхностные слои металла характеризуются неоднородностью структурного и химического строения, а также неоднородностью напряженного состояния, что приводит к возникновению в пределах отдельных объемов металла анодных и катодных участков, и поверхность металла в электролите, таким образом, представляет собой многоэлектродный гальванический элемент, работа которого обусловливается течением двух взаимосвязанных процессов анодного и катодного.

В связи с изложенным значительный интерес представляют исследования электрохимической коррозии долотной стали в среде буровых растворов и оценка ингибирования коррозии в этих средах за счет применения специальных поверхностноактивных веществ (п.а.в.), в качестве которых использовали: 1) смесь гудронов соапстока чернохлопкового масла и технического жира в соотношении 1:1 (кислотное число 60 мг КОН); 2) этерифицированный продукт смеси гудронов (ЭПСГ). Этерификация производилась с целью перевода жирных кислот в сложные эфиры, которые сохраняют высокие смазочные свойства в растворах, обработанных различными химическими реагентами (кислотное число 50 мг КОН); 3) смесь окисленного петролатума с дизельным топливом в соотношении 1:1 (СМАД-1). Окисленный петролатум представляет собой продукт окисления парафинов и церезинов, получаемых из нефти (кислотное число 20 мг КОН); 4) смесь оксизтилированного моноалкилфенола и полигликолевого эфира (ОП-10); 5) сульфонатриевую соль алкилбензола (сульфонол); 6) углеводородная эмульсия (50% воды, 49% нефти, 1% омыленной смеси гудронов); 7) 8% нефть.

Исследование влияния п.а.в. на ингибирование коррозионных процессов стали 20ХНЗА приводили в водных и глинистых растворах с различными значениями водородного показателя рН, считая последний одним из важных критериев, характеризующих физико-химические процессы.

Электрохимические исследования по определению ингибирования анодных процессов заключались в измерении гальваностатическим методом анодной поляризации электродов из стали 20ХНЗА при изменяющейся

плотности поляризующего тока. Суть метода состояла в том, что на электрод накладывались различные плотности анодного тока и при этом фиксировались установившиеся значения потенциала электрода. Зависимость установившихся во времени значений потенциалов электрода $\Delta\phi$ от значений плотности наложенного анодного тока i представляла собой исконую гальваностатическую поляризационную кривую, а степень торможения анодного растворения металла характеризовалась степенью смещения потенциала, т. е. наклоном поляризационных кривых. Схема измерений электродных потенциалов приведена на рис. 1.

Многократное повторение циклов снятия поляризационных кривых в различных водных средах на одних и тех же образцах показало, что анодная поляризация воспроизводится вполне удовлетворительно и после вы-

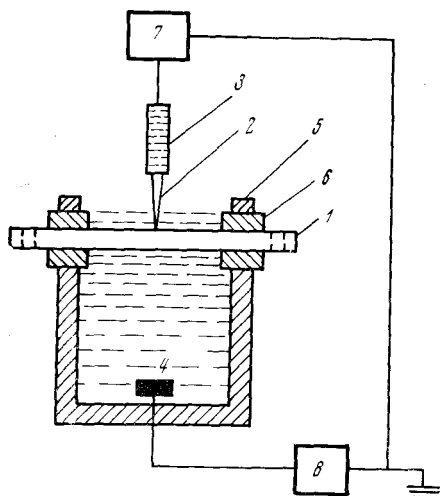


Рис. 1. Блок-схема измерений степени ингибирования коррозионных процессов. 1 — образец, 2 — капилляр, 3 — хлорсеребряный электрод сравнения, 4 — платиновый электрод, 5 — электрохимическая ванночка, 6 — уплотнители, 7 — милливольтметр-электрометр типа В2-5, 8 — гальваностат

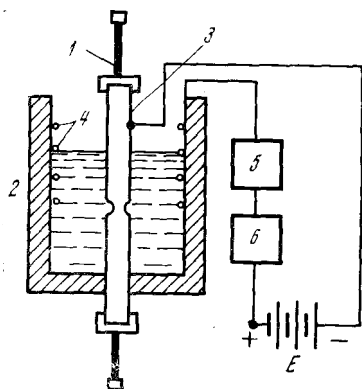


Рис. 2. Блок-схема измерений катодной поляризации. 1 — держатель разрывной машины, 2 — ванночка, 3 — образец, 4 — платиновая спираль, 5 — миллиамперметр, 6 — реостат, E — батарея аккумуляторов

ключения тока устанавливается стационарный потенциал, весьма близкий к первоначальному. Ингибирование анодного растворения металла в испытуемых средах оценивалось по разности (в %) значений токов анодной поляризации, полученных в воде и в испытуемых средах, путем экстраполяции прямолинейных участков анодных кривых к стационарному потенциалу.

Попытка оценить гальваностатическим способом ингибирование в водных средах с п.а.в. катодных процессов на поверхности металла, связанных в основном с наводороживанием поверхности, не дала положительных результатов, так как катодная поляризация приводила к значительной остаточной поляризации, а повторение циклов катодной поляризации показывало последовательно уменьшающиеся с каждым разом ее значения. В связи с этим влияние катодной поляризации в водных средах с п.а.в. оценивали по результатам механических испытаний на разрыв образцов с концентраторами из той же стали 20ХНЗА, предварительно подвергнутых катодной поляризации в испытуемых средах постоянным током с плотностью 5 а на 1 дм² рабочей площади образца, время поляризации 3 мин. (рис. 2).

Таблица 1

Влияние добавок п.а.в. в буровые растворы по ингибированию анодных и катодных коррозионных процессов долотной стали

Среда	Анодное растворение		Катодное наводороживание		
	ток саморастворения, ма/см ²	коэф. ингибирования $K_{и.а.}$ %	усилие разрыва образца, кг	предел прочности, кг/мм ²	коэф. ингибирования $K_{и.к.}$ %
Воздух	—	—	3740	192	—
Вода	0,5	—	1125	58,2	—
То же + 0,2% сульфанола	0,08	84	1498	76,3	13,65
То же + 0,2% ОП-10	0,07	86	1556	79,7	16,1
Нормальный глинистый раствор	0,425	15	1125	58,2	—
То же + 8% нефти	0,2	60	1160	59,2	1,72
То же + 3% СМАД, pH 7,3	0,045	91	1510	78,7	16,05
То же pH 11,4	0,02	96	1570	81,1	16,75
То же + 2% СГ, pH 7,3	0,06	88	1525	78,9	16,0
То же pH 9,5	0,03	94	1550	79,7	16,1
То же pH 11,4	0,03	94	1600	82,0	17,8
То же + 2% ЭПСГ, pH 11,4	0,06	88	1570	80,9	17,1
Углеродная эмульсия	0,04	92	1595	81,7	17,65

Торможение ингибирования коррозии и наводороживания определяли в виде коэффициентов:

$$K_{и.а.} = \frac{i_c - i_c^3}{i_c} 100,$$

где i_c — токи коррозии в водной среде, i_c^3 — токи коррозии в исследуемых средах с п.а.в.

$$K_{и.к.} = \frac{\beta_c - \beta_c^3}{\beta_c} 100,$$

где β_c — степень наводороживания в водной среде, β_c^3 — степень наводороживания в исследуемых средах.

Результаты электрохимических исследований приведены в табл. 1. Анализ приведенных данных свидетельствует о том, что в глинистом растворе анодное растворение металла проходит практически столь же интенсивно, как и в воде, незначительно снижаясь за счет адсорбирования на металле глинистого раствора. Добавки как к воде, так и к глинистым растворам таких поверхностноактивных веществ, как ОП-10, сульфанол, СМАД-1, СГ, ЭПСГ и др., существенно ингибируют анодное растворение металла. Степень этого ингибирования варьируется от 82 до 96%. Характерно, что ингибирование не зависит от вязкостных свойств пленок. Так, например, ингибирование анодного растворения металла в глинистом растворе за счет добавки нефти значительно слабее, чем ингибирование за счет молекулярных слоев таких п.а.в., как сульфанол, ЭПСГ и др.

Из результатов испытаний следует, что водные среды способствуют интенсивному наводороживанию поверхностного слоя и прочность стали 20ХНЗА при данных условиях приблизительно в три раза ниже, чем на воздухе. Добавки поверхностноактивных веществ способствуют ингибированию наводороживания, однако степень ингибирования здесь значительно ниже, чем при ингибировании анодных процессов. Степень ингибирования наводороживания различными поверхностноактивными веществами варьируется от 13,65 до 17,8%.

Водородный показатель pH влияет на степень ингибирования как анодных, так и катодных процессов. Как показано настоящими исследованиями, лучшие результаты ингибирования достигаются в щелочных

средах, когда добавки п.а.в. омыляются, чем достигается их повышенная активность.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы: водные среды (глинистый раствор, вода) способствуют интенсивному протеканию электрохимических процессов, связанных с анодным и катодным растворением долотной стали; поверхностноактивные добавки к водным буровым растворам существенно снижают анодное растворение стали (до 96%), а также уменьшают наводороживание поверхностного слоя.

Физико-механический институт
Академии наук УССР
Львов

Поступило
19 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Б. Кацов, А. Б. Куслицкий и др., Физ.-хим. мех. матер., 5, № 6, 757 (1969). ² К. Б. Кацов, А. Б. Куслицкий и др., Нефт. и газ. пром., № 4, 13 (1969).