УДК 622.24.063.2

ИНГИБИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ БУРОВЫХ РЕАГЕНТОВ

© А. Д. Бадикова¹, Т. В. Шарипов², И. Е. Алехина¹, Р. А. Федина^{1*},
Р. А. Хрипунова¹, С. Р. Сахибгареев¹

¹Бакирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

²ООО НВП «БашиИнком»
Россия, Республика Башкортостан, 450015 г. Уфа, ул. Карла Маркса, 37.

Тел.: +7 (347) 229 92 12.
*Email: r121990@yandex.ru

Метасиликаты широко используются в практике бурения в качестве компонента буровых растворов [2]. Известно, что буровые растворы с содержанием метасиликата натрия ($n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$) отличаются способностью очистки забоя от ила, повышают устойчивость стенки скважины при разбуривании осыпавшихся пород, а также защищают от коррозии поверхность стальных и металлических изделий. В процессе бурения происходит, например, осаждение неорганических веществ или твердой фазы бурового раствора на поверхности труб, и слой металла, находящийся непосредственно под слоем осадка, подвергается коррозии. Коррозионную активность снижают введением специальных добавок – ингибиторов коррозии. Экспериментальная антикоррозионная добавка была получена разложением фторкремниевой кислоты концентрированным раствором едкого натра с образованием силиката натрия с примесью фторида натрия. Гравиметрическим и рентгенофлуоресцентным методом анализа показаны ингибирующие свойства метасиликатной добавки к буровым растворам. Наилучшие результаты достигнуты при концентрации добавки 2–3% масс.

Ключевые слова: ингибитор коррозии, метасиликат натрия, силикатный буровой раствор, рентгенофлуоресцентный метод анализа, элементный состав.

Введение

Коррозия бурильного инструмента и оборудования вызывается в основном действием солей, а также кислорода воздуха, растворенных в промывочной жидкости. Реже коррозия происходит под действием сероводорода, поступающего в промывочную жидкость из горных пород [1]. Коррозионную активность снижают введением специальных добавок – ингибиторов коррозии. Для защиты металла от коррозии хорошо себя зарекомендовали ингибирующие добавки на силикатной основе [2].

Малосиликатные глинистые растворы – этот тип раствора впервые применен в 1935 г. (США) при бурении неустойчивых глинистых пород натриевого и кальциевого типа. Добавка силикатов Na^+ и K^+ в зависимости от условий применения составляет 2–5%, при этом оказывается крепящее действие за счет образования нерастворимого силиката кальция на поверхности глин, особенно кальциевого типа. Кроме этого известно, что силикаты способствуют повышению термостойкости реагентов на 30–40°C, за счет обволакивания пленкой полимеров, которая замедляет диффузию кислорода, и тем самым снижает термоокислительную деструкцию [3].

Силикаты щелочных металлов (натрия и калия) широко используются в современной нефтяной промышленности при бурении в качестве добавок к буровому раствору благодаря ряду их преимуществ: совместимости со средой, безопасности, экономичности, широкому выбору источников и т.д. Известно, что силикатные буровые растворы

также эффективно повышают устойчивость стенки скважин, предотвращают обвалы и осыпи, а также защищают забойные бурильные инструменты и обсадные колонны от коррозии [4].

С увеличением количества силиката в растворе быстро повышается устойчивость стенки скважин в ранние сроки и медленно – в более поздние сроки, реологические характеристики растворов становятся хуже и увеличивается водоотдача при количестве силиката больше 5% в растворе. Поэтому содержание силикатов при бурении практически не должно быть выше 6% [4].

Для повышения качества и снижения стоимости буровых растворов были изучены ингибирующие свойства опытных образцов, полученных на основе метасиликата натрия, содержащего примеси фторида натрия.

В этой связи целью работы явилось получение силиката натрия из отхода химического производства – фторкремниевой кислоты, изучение его ингибирующих свойств [5] различными методами анализа и определение возможности его вовлечения в состав силикатного бурового реагента.

Экспериментальная часть

Разложение фторкремниевой кислоты концентрированным раствором едкого натра с образованием фторида натрия и силиката натрия протекает по следующей реакции:

Расчетное количество раствора гидроксида натрия нагревали до температуры 70 °С в трехгорлой

колбе, снабженной механической мешалкой. Далее к нагретому раствору щелочи при перемешивании добавляли расчетное количество фторкремниевой кислоты. Реакционная смесь представляет суспензию, при этом фторид натрия переходит в осадок, а силикат натрия образует жидкую фазу. Полученную смесь фильтровали под вакуумом 0.4–0.5 атм. Осадок фторида натрия промывали раствором NaOH. Фильтрат представляет собой 10–12%-ный раствор силиката натрия, содержащий растворенный фторид натрия в количестве 1.0–1.4% в пересчете на 100% F. Полученный раствор силиката натрия предлагается использовать в качестве ингибирующей добавки в составе силикатного бурового раствора.

Эксперимент по определению защитного действия образцов добавок осуществлялся согласно ГОСТ 9.506-87 [5].

В качестве испытываемой среды использовали ингибированные и неингибированные модельные растворы минерализованной воды. Сравнение защитной способности ингибиторов проводилось при одинаковых условиях и способах поддержания режимов испытания, при одинаковых концентрациях ингибиторов, а также в одинаковых испытываемых средах.

В лабораторных условиях оценка защитного действия ингибиторов проводилась гравиметрическим методом анализа в моделях минерализованных вод [5]. Модель минерализованной воды, мг/л: хлористый натрий 243; магний серноокислый 7-водный 52; натрий серноокислый 192; натрий двууглекислый 8; кальций хлористый 5 [5].

Подготовленные образцы помещались в ячейку с испытываемой средой с ингибитором и без ингибитора. Время испытаний составило 20 ч.

Концентрация ингибитора дозировалась от 0.5 до 10% масс.

Защитная способность ингибитора (Z) в процентах вычислялась по формуле (1):

$$Z = \frac{\Delta P - \Delta P_1}{\Delta P} \times 100\%, \quad (1)$$

где ΔP – коррозионные потери на образце в коррозионной среде без добавки ингибитора, г; ΔP_1 – коррозионные потери на образце в коррозионной среде с добавкой ингибитора, г.

Скорость коррозии (V_1) в $\text{г} \cdot \text{мм}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ вычисляют по формуле (2):

$$V_1 = \frac{m_1 - m_2}{S \tau}, \quad (2)$$

где m_1 – масса образца до испытания, г; m_2 – масса образца после испытания, г; S – площадь образца, мм^2 ; τ – время испытания, ч.

Обсуждение результатов

Экспериментально в статических условиях были найдены значения степени защиты и скорость коррозии ингибиторов на основе метасиликата натрия. Результаты испытаний приведены в *табл.*

Из *табл.* видно, что наибольшим защитным действием характеризуются образцы №3 и №4 при концентрации добавки 2 и 3%, соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации метасиликатной добавки приводит к снижению степени защиты, что согласуется с литературными данными.

Наименьшие значения скорости коррозии для растворов экспериментальной добавки №3 и №4 достигаются также при концентрации 2 и 3% масс. и составляют 0.01 и $0.04 \text{ г} \cdot \text{мм}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ соответственно. Это может быть связано с образованием адсорбционной пленки на поверхности металла, предотвращающей дальнейшее протекание процессов коррозии [6]. Наименьшим значением скорости коррозии обладает образец №3.

Таблица

Результаты определения защитной способности опытных образцов

№	Концентрация ингибирующей добавки, % масс.	Степень защиты, %	Скорость коррозии, $\text{г} \cdot \text{мм}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$
1	0.5	42	0.11
2	1	56	0.07
3	2	89	0.01
4	3	87	0.04
5	4	79	0.07
6	5	74	0.09
7	8	46	0.10
8	10	39	0.12

Также ингибирующие свойства опытных образцов изучались рентгенофлуоресцентным спектральным методом анализа, основанным на излучении спектрометром рентгеновских лучей на образец и детектировании флуоресцентного рентгеновского излучения, генерируемое образцом [7]. Определение осуществлялось с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800 фирмы Shimadzu с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА) в атмосфере вакуума методом фундаментальных параметров, с использованием коллиматора 3 мм, время измерения составило 10–15 мин, программное обеспечение позволило использовать каналы [Ti – U], [C – Sc], [Rh – Cd], [Zn – As, Pb], [Cr – Fe], [S – K].

Согласно полученным результатам, добавка опытных образцов в количестве 1–5% масс. позволяет обеспечить защитный эффект 36–68%, что также согласуется с гостированными методами анализа.

Таким образом, показана возможность получения силиката натрия из отхода химического производства – фторкремниевой кислоты и вовлечение

его в состав буровых реагентов в качестве ингибирующей добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сухотин А. М., Чекулаев Е. И. Способы защиты оборудования от коррозии. М.: Химия, 1987. 280 с.
2. Землянский В., Пономаренко Ю., Хоперский О. Силикатные буровые растворы нового поколения М-сил // Бурение и нефть. 2006. №3. С. 19–21.
3. Рязанов Я. А. Энциклопедия по буровым растворам. Оренбург: Летопись, 2005. 663 с.
4. Ли Цзиньян Перспективы и современный опыт применения силикатов щелочных металлов при бурении скважин // Нефтегазовое дело: электронный научный журнал. 2012. №3. URL: http://www.ogbus.ru/authors/Jinyang/Jinyang_1.pdf
5. ГОСТ 9.506-87. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности. Введ. 1988-07-01. М.: изд-во стандартов, 1988. 17 с.
6. Пат. 2456341 Российская Федерация, МПК C11 D 7/14. Моющее средство для очистки металлических поверхностей «Техночист» / О. В. Сандер. №20111111055/04; заявл. 23.03.2011; опубл. 20.07.2012, Бюл. №20.
7. Кудашева Ф. Х., Бадикова А. Д., Тептерева Г. А., Яхин А. Р., Алехина И. Е., Ялалова Р. А., Мухаматдинова Л. Р., Якунова Н. А. Возможности рентгенофлуоресцентного спектрального метода при определении элементного состава ядерного материала // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20. №4. С. 1189–1192.

Поступила в редакцию 17.01.2018 г.

INHIBITORY ADDITIVES FOR THE PRODUCTION OF SILICATE DRILLING REAGENTS

© A. D. Badikova¹, T. V. Sharipov², I. E. Alekhina¹, R. A. Fedina^{1*},
R. A. Khripunova¹, S. R. Sakhibgareev¹

¹Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Scientific Innovation Enterprise "BashInkom"

37 K. Marx Street, 450015 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 229 92 12.

*Email: r121990@yandex.ru

Metasilicates are widely used in drilling practice as a component of drilling muds. It is known that drilling muds containing sodium metasilicate ($n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$) are distinguished by the ability to clean the mine face from the sludge, to increase the stability of the borehole wall during the drilling of crumbling rocks, and also to protect the surface of steel and metal products from corrosion. Corrosion of the drilling tool and equipment is caused mainly by the action of salts, as well as oxygen, dissolved in the washing liquid. Less often, corrosion occurs under the influence of hydrogen sulfide, which enters the washing liquid from rocks. An experimental anticorrosive additive was obtained by decomposing the fluorosilicic acid with a concentrated solution of sodium hydroxide to form sodium silicate with an admixture of sodium fluoride. Gravimetric and X-ray fluorescent methods of analysis show the inhibitory properties of the metasilicate additive in drilling muds. The best results were achieved with an additive concentration of 2–3% by weight.

Keywords: corrosion inhibitor, sodium metasilicate, silicate drilling muds, x-ray fluorescence analysis, lignosulfonate drilling reagent, element composition.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Sukhotin A. M., Chekulaev E. I. *Sposoby zashchity oborudovaniya ot korrozii* [Methods of protecting equipment from corrosion]. Moscow: Khimiya, 1987.
2. Zemlyanskii V., Ponomarenko Yu., Khoperskii O. *Burenie i nef't'*. 2006. No. 3. Pp. 19–21.
3. Ryazanov Ya. A. *Entsiklopediya po burovym rastvoram* [Encyclopedia of drilling muds]. Orenburg: Letopis', 2005.
4. Li Tszin'yan *Perspektivy i sovremennyy opyt primeneniya silikatov shchelochnykh metallov pri burenii skvazhin*. Neftegazovoe delo: elektronnyi nauchnyi zhurnal. 2012. No. 3. URL: http://www.ogbus.ru/authors/Jinyang/Jinyang_1.pdf
5. GOST 9.506-87. *Ingibitory korrozii metallov v vodno-neftyanykh sredakh. Metody opredeleniya zashchitnoi sposobnosti*. Vved. 1988-07-01. Moscow: izd-vo standartov, 1988.
6. Pat. 2456341 Rossiiskaya Federatsiya, MPK Pp. 1 D 7/14. *Moyushchee sredstvo dlya ochistki metallicheskh poverkhnostei «Tekhnichist»* / O. V. Sander. No. 2011111055/04; zayavl. 23.03.2011; opubl. 20.07.2012, Byul. No. 20.
7. Kudasheva F. Kh., Badikova A. D., Teptereva G. A., Yakhin A. R., Alekhina I. E., Yalalova R. A. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2015. Vol. 20. No. 4. Pp. 1189–1192.

Received 17.01.2018.