

5. Petrov, L. N., & Suprunyuk N. G. (1991). Korroziionno-mehanicheskoe razrushenie metallov i splavov [*Corrosive-mechanical destruction of metals and alloys*]. Kiev: Naukova dumka [in Russian].

УДК 622.24

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-157-163

О. М. Давиденко, д-р техн. наук, **А. О. Ігнатов**, канд. техн. наук, **М. О. Науменко**

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», пр. Дмитра Яворницького, 19, 49027, м. Дніпро, Україна, e-mail: davidenko.a.n@ntu.one

ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ АКТИВОВАНИХ ПРОМИВАЛЬНИХ РІДИН

Лабораторними і аналітичними прийомами досліджень встановлені засадничі принципи теорії і практики електрохімічної обробки промивальних рідин і їх компонентної взаємодії з руйнованими гірськими породами при бурінні свердловин.

В результаті проведення лабораторних і аналітичних досліджень процесу електрохімічної обробки промивальних рідин встановлені аспекти їх внутрішньої компонентної взаємодії. Дослідженнями впливу основних видів домішок при проведенні електрохімічної обробки промивальних рідин виявлені закономірності механізму зміни значень поверхневого натягнення рідин залежно від рівня рН і встановлена спрямованість процесу зміни електропровідності. Доведено, що вирішальним чинником в управлінні процесом руйнування гірських порід (особливо механічним способом) є ефект впливу середовища, а саме його вид і компонентний склад, який, в більшості випадків, не піддається прямому коригуванню і визначається об'єктивними причинами. На прикладі розгляду елементарного акту руйнування гірської породи (кварцу) визначені засадничі принципи теорії взаємодії в системі «активованій очисний агент – гірська порода». Доведена необхідність здійснення електрохімічної обробки промивальних рідин при проведенні бурових робіт.

Фізико-хімічні властивості середовища, в якому відбувається руйнування гірських порід, активним чином впливають на хід і спрямованість забійних процесів, причому основними з них є адсорбційні, які повністю залежать від хімічного і іонного складу, а також визначаються електрофізичними і кристалохімічними особливостями руйнованих порід.

Отримані результати лабораторних і аналітичних досліджень є базовими для проектування режимних параметрів процесу електрохімічної обробки промивальних рідин з метою досягнення прийнятних техніко-економічних показників при поглибленні свердловин. Дані по вивченню впливу різних типів домішок на показники процесу електрохімічної обробки промивальних рідин є основою подальших дослідницьких робіт з розробки прогресивних рецептур очисних агентів.

Ключові слова: промивальна рідина, електрохімічна обробка, домішки, поверхневе натягнення, електропровідність, адсорбція.

Для надання промивальній рідині необхідних властивостей, які, з одного боку, забезпечать підвищення ефективності руйнування гірських порід на забої, а з іншого, створять сприятливі умови для стабільного винесення шламу на поверхню і підтримку стінок свердловини в стійкому стані, її піддають обробці різними методами. Найбільш відомими є такі види обробки промивальної рідини: хімічна, магнітна, термічна і електрохімічна в її різних варіаціях [1].

Електрохімічна обробка як технологія – це отримання і наступне використання активованої за допомогою електрохімічних полів води, або в процесах її очищення від небажаних компонентів, або в різних технологічних процесах як реагент або реакційне середовище. Вказана операція здійснюється з метою управління складними фізико-хімічними реакціями, економії енергії, часу і матеріалів, підвищення якості кінцевого продукту, зменшення утворення відходів. Досить великий інтерес такий вид дії на

середовище представляє для обробки промивальної рідини при спорудженні свердловин, як альтернативний вид регулювання параметрів і властивостей очисного агента [2].

Найпоширеніший спосіб видалення продуктів руйнування – гідравлічний, який здійснюється шляхом примусової циркуляції у свердловині промивальної рідини. У світовій практиці до 95 % усього об'єму бурових робіт виконується з використанням промивальних рідин на водній основі. Основними компонентами таких промивальних рідин є вода, глина, хімічні реагенти і значно рідше – обважнювачі і закупорюючі матеріали (наповнювачі).

Проте роль промивальної рідини не зводиться тільки до видалення зі свердловини зруйнованої породи. Як середовище, в якому протікають практично усі процеси, пов'язані з бурінням свердловини, вона багато в чому визначає: міру використання потенційних можливостей і ресурс роботи бурового устаткування і інструменту; механічну швидкість буріння; вірогідність виникнення різного роду ускладнень (порушень стійкості гірських порід в пристовбурному просторі свердловин, поглинань, флюїдопроявлень і так далі); якість розкриття продуктивних пластів; якість геологічної і геофізичної інформації; витрати усіх видів ресурсів тощо. Промивальна рідина грає значну роль при бурінні в складних геолого-технічних умовах, які характеризуються: наявністю в розрізі слабостійких і високопроникних порід; високими температурами і тисками; електролітною агресивністю; складною просторовою конфігурацією стовбура свердловини і тому подібне. Таким чином, поза сумнівом, що підвищення якості промивальних рідин дійсно є потужним резервом подальшого зростання ефективності бурових робіт [3].

Мета статті – висвітлення принципів удосконалення режиму очищення свердловини на основі коригування фізико-хімічних властивостей активних компонентів промивальних рідин.

При проведенні досліджень використовувалась комплексна аналітико-експериментальна методика, яка дозволяє отримувати цілком об'єктивні дані щодо взаємодії компонентів промивальних рідин; вона полягала у проведенні лабораторних досліджень процесу взаємодії різних хімічних компонентів із гірськими породами та теоретичного аналізу отриманих результатів. Вплив промивних рідин на процеси при бурінні свердловин обумовлений, в основному, адсорбцією, що може носити фізичний чи хімічний характер. Для вивчення явищ, які протікають на границі розподілу гірська порода – промивна рідина, було застосовано метод ІЧ-спектроскопії, в основі якого лежить принцип залежності утворення хімічних сполук від зв'язку між адсорбційним поведінням і електронною будовою адсорбенту й адсорбату. За допомогою даного методу досліджували адсорбцію окремих молекул речовин зі складу промивної рідини на визначених центрах гірських порід [2].

При електрохімічній обробці рідини на міру активації, виражену через зміну значення рН, впливає не стільки значення струму, як значення потужності, що підводиться. Крім того, сильний вплив чинить конструкція активатора, домішки в початковій рідині і міра їх дисоціації, рівень газоутворення в прианодній і прикатодній зонах, температура рідини в кожній камері.

Відомо, що вода є слабким електролітом і тому в малій мірі піддається мимовільній, спонтанній дисоціації. У водних розчинах має місце як дисоціація молекул самої води, так і дисоціація домішок, розчинених в ній. На останній процес помітно впливає взаємодія домішок з дипольними молекулами води. Це явище гідратації грає істотну роль при утворенні водних розчинів.

У промивальній рідині, яка використовується при спорудженні свердловин, знаходиться ряд характерних домішок. До таких прийнято відносити:

- солі, переважна кількість яких існує у вигляді іонів (переважають три аніони – гідрокарбонат HCO_3^- , хлорид Cl^- і сульфат SO_4^{2-} , і чотири катіони – кальцій Ca^{2+} ,

магній Mg^{2+} , натрій Na^+ і калій K^+ , які складають в прісних водах понад 90-95 %, а у високомінералізованих – понад 99 % усіх розчинених речовин);

- органічні речовини, представлені комплексами істинно розчинених і колоїдних речовин органічних сполук;
- гази, розчинені в рідині і представлені переважно киснем O_2 , азотом N_2 і двоокисом вуглецю CO_2 ;
- частки глини і інших мінералів, які потрапляють в промивальну рідину в процесі руйнування і наступного переподрібнення гірських порід на забої свердловини.

Також у складі промивальної рідини, використовуваної при бурінні свердловин різного призначення, можуть бути присутні різні хімічні добавки реагентів, привнесені до неї спеціально у вигляді кислот, лугів, неорганічних електролітів, органічних реагентів і поверхнево-активних речовин (ПАР).

Дослідження впливу основних видів домішок при проведенні електрохімічної обробки промивальної рідини дозволили виявити наступні закономірності.

В результаті катодної електрохімічної обробки промивальна рідина набуває лужну реакцію за рахунок перетворення деякої частини розчинених солей на гідроксиди і присутності надлишкових гідроксильних груп OH^- , при цьому рівень рН відповідно збільшується. Окислювально-відновний потенціал (ОВП) рідини, який є мірою хімічної активності елементів, пов'язаних з приєднанням або передачею електронів, різко знижується. Величина ОВП, залежна від температури і рівня рН, досягає значення 950 мВ і нижче.

Щодо поверхневого натягу, то в результаті катодної електрохімічної обробки він зменшується. Величини значення поверхневого натягу рідини (при температурі 20 °С) залежно від рівня рН після проведення електрохімічної обробки представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Значення поверхневого натягу рідини залежно від рівня рН

Рівень рН	Кислотна фракція води					Нейтральна вода	Лужна фракція води				
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Поверхневий натяг, мН/м	74	73,5	73	73	73	72,5	70	67	64,5	63	62

Також відзначимо, що при додаванні у воду каустичної соди (NaOH) для отримання лужного розчину з високим значенням рН поверхневий натяг, навпаки, збільшується, причому, це відбувається прямо пропорційно збільшенню концентрації луку. При вмісті реагенту NaOH в розчині 5, 10 і 20 % по масі величини поверхневого натягу відповідно рівні 74,6; 77,3 і 85,8 мН/м.

Щодо хімічного складу, то відбувається зниження вмісту розчинених кисню, азоту, зростає концентрація водню, вільних гідроксильних груп, при цьому змінюється структура не лише оболонки гідратів іонів, але і вільного об'єму води. В результаті утворення легкорозчинних гідроксидів натрію і калію і підвищення внаслідок цього рН, відбувається зрушення вуглекислотної рівноваги з утворенням важкорозчинних карбонатів кальцію і магнію з тих, що знаходяться зазвичай в початковій промивальній рідині розчинних сполук цих металів. Іони важких металів і заліза практично повністю перетворюються на нерозчинні гідроксиди.

Також у лужної фракції електрохімічно обробленої промивальної рідини зменшується електропровідність.

При анодній електрохімічній обробці кислотність води збільшується, рівень значень рН відповідно зменшується. Окислювально-відновний потенціал зростає за рахунок утворення

стійких і нестабільних кислот (сірчаної, соляної, гіпохлоритної, надсірчаних), а також пероксиду водню, пероксосульфатів, киснеутримуючих з'єднань хлору. Значення ОВП коливаються від +300 до +1200 мВ відповідно до значень рН і рівня температури.

В результаті такої електрохімічної обробки збільшується електропровідність. Механізм зміни електропровідності полягає в наступному. Надлишкові протони водню H^+ , наявні в кислотній фракції електрохімічно обробленої рідини, не закріплені за певними молекулами води, з якими вони утворюють іони H_3O^+ , а постійно переміщуються від однієї молекули до іншої. Іони гідроксонію H_3O^+ в розчині оточені молекулами води. Струм переноситься стрибкоподібним переходом протона від іона H_3O^+ до сусідньої молекули води. При цьому протон кожного разу потрапляє всередину однієї з двох незайнятих протонами електронних орбіт молекули води – в один з двох її негативних полюсів. На основі наявних даних про структуру молекули води було підраховано, що від іона H_3O^+ до молекули H_2O протон повинен пройти відстань $0,86 \cdot 10^{-8}$ см, а позитивний заряд в результаті такого переходу переміщується на $3,1 \cdot 10^{-8}$ см (в результаті подальшої перебудови комплексу). У такому разі електропровідність збільшуватиметься.

Оскільки надлишкові протони переміщуються по усіх молекулах води розчину, вони надають цим молекулам деякий позитивний заряд ϵ . Очевидно, що ϵ росте із зростанням концентрації протонів H^+ і, відповідно, зниженням значення рН. Величина ϵ є середнім зарядом молекули води за досить великий проміжок часу, тільки невелику частину якого надлишковий протон перебуває в кожній з молекул.

Аналогічним переходом протона від молекули H_2O до OH^- іону пояснюється уявний рух гідроксильних іонів у зворотному напрямі. Але оскільки відрив протона від молекули води відбувається з більшими труднощами, чим перехід протона від іона H_3O^+ , рухливість гідроксила менша, ніж рухливість H^+ і H_3O^+ . Що у свою чергу виражається в зменшенні електропровідності лужної складової електрохімічно обробленої води.

Електропровідність водних розчинів і інших рідин також визначається складом розчинених в них речовин. Останні, у свою чергу, визначають час збереження активованого стану рідини при електрохімічній обробці.

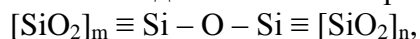
Також при анодній електрохімічній обробці відбувається збільшення вмісту розчиненого хлору, кисню, зменшується концентрація водню, азоту, змінюється структура води.

Вирішальним чинником в управлінні процесом руйнування гірських порід (особливо механічним способом) є ефект впливу середовища, а саме його вид і компонентний склад; причому останній, як було показано, часто не піддається прямому регулюванню і визначається об'єктивними причинами.

Показано, що середовище, в якому відбувається руйнування гірських порід, найактивнішим чином впливає на хід і спрямованість забійних процесів. Вказане є явищем адсорбційних властивостей робочого середовища, які цілком залежать від хімічного і іонного складу останнього, а також визначається електрофізичними і кристалохімічними особливостями руйнованих гірських порід.

Розгляд аспектів фізико-хімічних процесів на межі розділу фаз доцільно провести на прикладі кварцу SiO_2 – це обумовлено тим, що він є істотною складовою частиною багатьох гірських порід, а також родовищ корисних копалин найрізноманітнішого генезису.

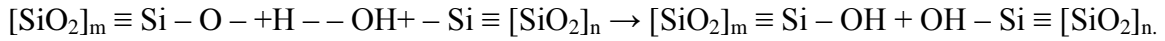
У кварці кожен атом кремнію пов'язаний з чотирма атомами кисню, а кожен атом останнього – з двома атомами кремнію, що схематично можна зображувати таким чином:



де три зв'язки при Si означають, що атом кремнію, який знаходиться на поверхні, пов'язаний з трьома атомами кисню в ґратках кварцу, позначених символами $[SiO_2]_m$ і $[SiO_2]_n$.

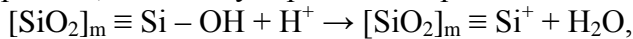
При руйнуванні кристалів кварцу на їх поверхні оголюються атоми кремнію і кисню з непорушеним зв'язком, що утворюють так звані силосанові групи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, і розриваються зв'язки між кремнієм і киснем з утворенням ненасичених зв'язків при кожному атомі, а саме $[\text{SiO}_2]_m \equiv \text{Si} - \text{O} - \text{ta} - \text{Si} \equiv [\text{SiO}_2]_n$.

Якщо руйнування відбувається у воді, то по кожному місцю розриву зв'язків поглинається по одному іону H^+ і одному іону OH^- , і поверхня кварцу покривається силанольними групами $\equiv \text{Si} - \text{OH}$:

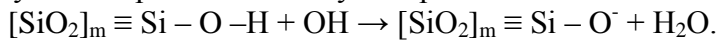


Приблизно можна вважати, що 50 % поверхні розколу кварцу зайнята силаноксановими групами, а 50 % – силанольними, причому сумарна взаємодія дисоційованих і недисоційованих силанольних груп з водою в 1,5 рази більше, ніж молекул води між собою.

Заряд поверхні кварцу буде повністю визначатися значенням рН очисного агента. Наприклад, в кислому середовищі при великій кількості водневих іонів протікатиме реакція



внаслідок чого поверхня кварцу виявиться позитивно зарядженою. У лужному середовищі при великій кількості гідроксильних іонів поверхня кварцу зарядиться негативно в результаті протікання наступної реакції:



Про характер зміни потенціалу кварцу при різних значеннях рН можна судити по зміні значень його ζ -потенціалу, що визначає механізм і кінетику електрохімічних реакцій, і власне адсорбційні явища (рис. 1).

З графіка, представленого на рис. 1, видно, що енергія взаємодії з молекулами води і гідрофілізація поверхні кварцу зростають із збільшенням міри дисоціації силанольних груп і значень потенціалу поверхні.

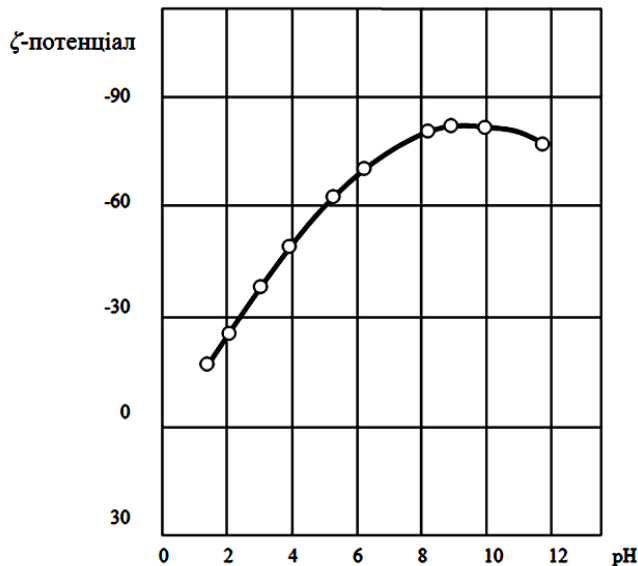


Рис. 1. Вплив рН на значення ζ -потенціалу кварцу

їх в очисному агенті. Це можна здійснити шляхом зміни концентрації кальцій- або карбонатутримуючих реагентів, або стану самих реагентів в промивальній рідині, оскільки співвідношення концентрацій кальційвмісних іонів Ca^{2+} і CaOH^+ , а також молекулярної H_2CO_3 і іонних HCO_3^- і CO_3^{2-} форм вуглекислоти в промивальній рідині визначаються значеннями рН.

Зменшення значень рН призводить до зменшення концентрацій іонів CO_3^{2-} в очисному агенті і на знову утвореній поверхні, і до негативних значень потенціалу карбонатних

Досить поширені також гірські породи карбонатного складу (передусім вапняки і доломіти), поведінку яких у присутності промивальних рідин можна розглянути на прикладі кальциту.

Скол поверхні карбонатної породи представлений катіонами кальцію і карбонатними іонами. Від співвідношення цих потенціаловизначаючих іонів на поверхні залежить її заряд, а отже, і значення вільної поверхневої енергії – основного чинника адсорбційної активності. Змінити кількісне

співвідношення потенціаловизначаючих іонів на поверхні можна зміною концентрації

порід. Збільшення рН, навпаки, супроводжується збільшенням іонів CO_3^{2-} промивальної рідини на поверхні, і веде до негативних значень потенціалу даних порід [2].

Таким чином, проведеними дослідженнями доведена провідна роль адсорбційних явищ в забезпеченні підвищення ефективності процесів руйнування гірських порід. На прикладі розгляду елементарного акту руйнування гірської породи визначені засадничі принципи теорії взаємодії в системі «активованій очисний агент – гірська порода».

Висновки

1. В результаті досліджень процесу електрохімічної обробки промивальних рідин встановлені аспекти їх внутрішньої компонентної взаємодії.
2. Дослідженнями впливу основних видів домішок при проведенні електрохімічної обробки промивальних рідин виявлені закономірності механізму зміни значень поверхневого натягнення рідин залежно від рівня рН і встановлена спрямованість процесу зміни електропровідності.
3. Визначені засадничі принципи теорії взаємодії в системі «активованій очисний агент – гірська порода».
4. Експериментально-теоретичні дослідження електрохімічної обробки промивальних рідин повинні продовжуватися у напрямках пошуку ефективних рецептур очисних агентів.

O. M. Davydenko, A. O. Ihnatov, M. O. Naumenko

Dnipro University of Technology

ESTIMATION OF PROPERTIES OF THE ACTIVATED WASHINGS LIQUIDS

Established the fundamental principles of the theory and practice of electrochemical treatment of drilling fluids and their component interaction with destructible rocks in the drilling of wells.

As a result of laboratory and analytical studies of the process of electrochemical treatment of washing liquids, aspects of their internal component interaction were established. Studies of the influence of the main types of impurities during the electrochemical treatment of washing liquids revealed the regularities of the mechanism for changing the values of the surface tension of liquids depending on the pH level and the directionality of the process of changing the conductivity was established. It is proved that the influence of the environment, namely its type and component composition, which is often not amenable to direct adjustment and is determined by objective reasons, is a decisive factor in managing the process of destruction of rocks. Using the example of consideration of an elementary act of rock destruction (quartz), the fundamental principles of the theory of interaction in the "activated cleaning agent - rock" system are determined. The necessity of electrochemical treatment of drilling fluids during drilling operations has been proven.

The physico-chemical properties of the environment in which the destruction of rocks occurs actively influence the course and direction of the downhole processes, the main of which are adsorption, which are completely dependent on the chemical and ionic composition, and are also determined by the electrophysical and crystal chemical characteristics of the rocks being destroyed.

The obtained results of laboratory and analytical studies are basic for the design of operational parameters of the process of electrochemical treatment of drilling fluids in order to achieve acceptable technical and economic indicators during well deepening. Data on the study of the influence of various types of impurities on the performance of the process of electrochemical treatment of washing liquids constitute the basis for further research work on the development of advanced formulations of cleaning agents.

Key words: *washing liquid, electrochemical treatment, impurities, surface tension, electrical conductivity, adsorption.*

Лабораторными и аналитическими приемами исследований установлены основополагающие принципы теории и практики электрохимической обработки промывочных жидкостей и их компонентного взаимодействия с разрушаемыми горными породами при бурении скважин.

В результате проведения лабораторных и аналитических исследований процесса электрохимической обработки промывочных жидкостей установлены аспекты их внутреннего

компонентного взаимодействия. Исследованиями влияния основных видов примесей при проведении электрохимической обработки промывочных жидкостей выявлены закономерности механизма изменения значений поверхностного натяжения жидкостей в зависимости от уровня рН и установлена направленность процесса изменения электропроводности. Доказано, что решающим фактором в управлении процессом разрушения горных пород (особенно механическим способом) является эффект влияния среды, а именно ее вид и компонентный состав, который зачастую не поддается прямой корректировке и определяется объективными причинами. На примере рассмотрения элементарного акта разрушения горной породы (кварца) определены основополагающие принципы теории взаимодействия в системе «активированный очистной агент – горная порода». Доказана необходимость осуществления электрохимической обработки промывочных жидкостей при проведении буровых работ.

Физико-химические свойства среды, в которой происходит разрушение горных пород, активным образом влияют на ход и направленность забойных процессов, причем основными из них являются адсорбционные, которые полностью зависят от химического и ионного состава, а также определяются электрофизическими и кристаллохимическими особенностями разрушаемых пород.

Полученные результаты лабораторных и аналитических исследований являются базовыми для проектирования режимных параметров процесса электрохимической обработки промывочных жидкостей с целью достижения приемлемых технико-экономических показателей при углубке скважины. Данные по изучению влияния различных типов примесей на показатели процесса электрохимической обработки промывочных жидкостей представляют собой основу дальнейших исследовательских работ по разработке прогрессивных рецептур очистных агентов.

Ключевые слова: промывочная жидкость, электрохимическая обработка, примеси, поверхностное натяжение, электропроводимость, адсорбция.

Література

1. Калинин А. Г. Разведочное бурение / А. Г. Калинин, О. В. Ошкордин, В. М. Питерский и др. – М.: Недра–Бизнесцентр, 2000. – 748 с.
2. Давиденко А. Н. Транспортировка продуктов разрушения при бурении скважин / А. Н. Давиденко, А. А. Игнатов, П. П. Полищук – Дніпропетровськ: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2016. – 116 с.
3. Давиденко А. Н. Прямая и обратная схемы очистки при бурении скважин / А. Н. Давиденко, А. А. Игнатов – Дніпропетровськ: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2012. – 101 с.

Надійшла 05.07.19

References

1. Kalinin, A. G., Oshkordin, O. V., Piterskij V. M. et al. (2000). *Razvedochnoe burenie [Prospecting boring drilling]*. Moscow: Nedra–Biznescentr [in Russian].
2. Davidenko, A. N., Ihnatov, A. A., & Polyshchuk, P. P. (2016). *Transportirovka produktov razrusheniia pri burenii skvazhin [Transporting of products of destruction during well-drilling]*. Dnipropetrovsk: NMU [in Russian]
3. Davidenko, A. N., & Ihnatov, A. A. (2012). *Priamaia i obratnaia skhemy ochistki pri burenii skvazhin [Direct and reverse cleaning charts of well-drilling]*. Dnipropetrovsk: NMU [in Russian].