

УДК 622.24

А. Н. Давиденко, А. А. Игнатов, П. П. Полищук  
ГВУЗ «Национальный горный университет», Днепропетровск, Украина

## Комплексная оценка свойств активированных промывочных жидкостей

Приведены краткие сведения по электрохимической обработке промывочных жидкостей. Выделены основные закономерности изменения параметров очистных агентов в зависимости от вида электрохимического воздействия и наличия в обрабатываемой среде определенных примесей. Показана ведущая роль адсорбционных явлений в процессах разрушения горных пород. Изучены основные закономерности физико-химического взаимодействия в системе «горная порода – очистной агент».

Ключевые слова: электрохимическая обработка, диссоциация, примеси, поверхностное натяжение, ионы, адсорбция, концентрация, потенциал.

### Введение

Для придания промывочной жидкости необходимых свойств, которые с одной стороны, обеспечат повышение эффективности разрушения горных пород на забое, а с другой создадут благоприятные условия для стабильного выноса шлама на поверхность и поддержания стенок скважины в устойчивом состоянии, ее подвергают обработке различными методами. Наиболее известными являются такие виды обработки промывочной жидкости: химическая, магнитная, термическая и электрохимическая, в ее различных вариациях.

Электрохимическая обработка как технология – это получение и последующее использование активированной посредством электрохимических полей воды, либо в процессах ее очистки от нежелательных компонентов, либо в различных технологических процессах в качестве реагента или реакционной среды. Указанная операция осуществляется с целью управления сложными физико-химическими реакциями, экономии энергии, времени и материалов, повышения качества конечного продукта, уменьшения образования отходов. Достаточно большой интерес такой вид воздействия на среду представляет для обработки промывочной жидкости при сооружении скважин, как альтернативный вид регулирования параметров и свойств очистного агента.

### Цель работы

Аналитическое исследование закономерностей электрохимической обработки жидкостей и формулирование на его основе концептуальных физико-химических положений теории взаимодействия в системе «активированный очистной агент – горная порода», с учетом особенностей генезиса и кристаллохимии последней.

### Основной материал

При электрохимической обработке жидкости на степень активации, выраженную через изменение значения рН, влияет не столько значение тока как значение подводимой мощности. Кроме того, сильное влияние оказывает конструкция активатора, примеси в исходной жидкости и степень их диссоциации, уровень газообразования в прианодной и прикатодной зонах, температура жидкости в каждой камере.

Известно, что вода является слабым электролитом и поэтому в малой степени подвергается самопроизвольной, спонтанной диссоциации. В водных растворах имеет место, как диссоциация молекул самой воды, так и диссоциация примесей, растворенных в ней. На последний процесс оказывает, заметное влияние взаимодействие примесей с дипольными молекулами воды. Это явление гидратации играет существенную роль при образовании водных растворов.

В промывочной жидкости, которая используется при сооружении скважин, находится ряд характерных примесей. К таковым принято относить:

- соли, подавляющее число которых существует в виде ионов (преобладают три аниона – гидрокарбонат  $\text{HCO}_3^-$ , хлорид  $\text{Cl}^-$  и сульфат  $\text{SO}_4^{2-}$  и четыре катиона кальций  $\text{Ca}^{2+}$ , магний  $\text{Mg}^{2+}$ , натрий  $\text{Na}^+$  и калий  $\text{K}^+$ , которые составляют в пресных водах свыше 90-95 %, а в высокоминерализованных – свыше 99 % всех растворенных веществ);
- органические вещества, представленные комплексами истинно растворенных и коллоидных веществ органических соединений;
- газы, растворенные в жидкости и представленные в основном кислородом  $\text{O}_2$ , азотом  $\text{N}_2$  и двуокисью углерода  $\text{CO}_2$ ;
- частицы глины и других минералов, которые попадают в промывочную жидкость в процессе разрушения и последующего переизмельчения горных пород на забое скважины.

Также в составе промывочной жидкости, используемой при бурении скважин различного назначения, могут присутствовать различные химические добавки реагентов, привнесенные в нее специально в виде кислот, оснований, неорганических электролитов, органических реагентов и поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Исследование влияния основных видов примесей при проведении электрохимической обработки промывочной жидкости позволили выявить следующие закономерности.

В результате катодной электрохимической обработки промывочная жидкость приобретает щелочную реакцию за счет превращения некоторой части растворенных солей в гидрооксиды и присутствия избыточных гидроксильных групп  $\text{OH}^-$ , при этом уровень pH соответственно увеличивается. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) жидкости, который является мерой химической активности элементов связанных с присоединением или передачей электронов, резко понижается. Величина ОВП, зависящая от температуры и уровня pH, достигает значения – 950 мВ и ниже.

Что касается поверхностного натяжения, то в результате катодной электрохимической обработки оно уменьшается. Величины значения поверхностного натяжения жидкости (при температуре 20 °С) в зависимости от уровня pH после проведения электрохимической обработки представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения поверхностного натяжения жидкости в зависимости от уровня pH

Уровень pH	Кислотная фракция воды					Нейтральная вода	Щелочная фракция воды				
	2	3	4	5	6		7	8	9	10	11
Поверхностное натяжение, мН/м	74	73,5	73	73	73	72,5	70	67	64,5	63	62

Также отметим, что при добавлении в воду каустической соды (NaOH) для получения щелочного раствора с высоким значением pH поверхностное натяжение наоборот увеличивается, причем это происходит прямо пропорционально увеличению концентрации щелочи. При содержании реагента NaOH в растворе 5, 10 и 20 % по массе величины поверхностного натяжения соответственно равны 74,6; 77,3 и 85,8 мН/м [1].

Что касается химического состава, то происходит снижение содержания растворенных кислорода, азота, возрастает концентрация водорода, свободных гидроксильных групп, при этом изменяется структура не только гидратных оболочек ионов, но и свободного объема воды. В результате образования хорошо растворимых гидроксидов натрия и калия и повышения вследствие этого pH, происходит сдвиг углекислотного равновесия с образованием труднорастворимых карбонатов кальция и магния из находящихся обычно в исходной промывочной жидкости растворимых соединений этих металлов. Ионы тяжелых металлов и железа практически полностью превращаются в нерастворимые гидроксиды.

Также у щелочной фракции электрохимически обработанной промывочной жидкости уменьшается электропроводность.

При анодной электрохимической обработке кислотность воды увеличивается, уровень значений pH соответственно уменьшается. Окислительно-восстановительный потенциал возрастает за счет образования устойчивых и нестабильных кислот (серной, соляной, хлорноватистой, надсерных), а также пероксида водорода, пероксосульфатов, кислородосодержащих соединений хлора. Значения ОВП колеблются от +300 до +1200 мВ в соответствии со значениями pH и уровнем температуры.

В результате такой электрохимической обработки увеличивается электропроводность. Механизм изменения электропроводности заключается в следующем. Избыточные протоны водорода  $H^+$ , имеющиеся в кислотной фракции электрохимически обработанной жидкости, не закреплены за определенными молекулами воды, с которыми они образуют ионы  $H_3O^+$ , а постоянно перемещаются от одной молекулы к другой. Ионы гидроксония  $H_3O^+$  в растворе окружены молекулами воды. Ток переносится скачкообразным переходом протона от иона  $H_3O^+$  к соседней молекуле воды. При этом протон каждый раз попадает внутрь одной из двух незанятых протонами электронных орбит молекулы воды – в один из двух ее отрицательных полюсов. На основе имеющихся данных о структуре молекулы воды было подсчитано, что от иона  $H_3O^+$  к молекуле  $H_2O$  протон должен пройти расстояние  $0,86 \cdot 10^{-8}$  см, а положительный заряд в результате такого перехода перемещается на  $3,1 \cdot 10^{-8}$  см (в результате дальнейшей перестройки комплекса). В таком случае электропроводность будет увеличиваться [2].

Поскольку избыточные протоны перемещаются по всем молекулам воды раствора, они сообщают этим молекулам некоторый положительный заряд  $\epsilon$ . Очевидно, что  $\epsilon$  растет с ростом концентрации протонов  $H^+$  и соответственно понижению значения pH. Величина  $\epsilon$  представляет собой средний заряд молекулы воды за достаточно большой промежуток времени, только небольшую часть которого избыточный протон пребывает в каждой из молекул.

Аналогичным переходом протона от молекулы  $H_2O$  к  $OH^-$  иону объясняется кажущееся движение гидроксильных ионов в обратном направлении. Но так как отрыв протона от молекулы воды происходит с большими трудностями, чем переход протона от иона  $H_3O^+$ , то подвижность гидроксила меньше, чем подвижность  $H^+$  и  $H_3O^+$ . Что в свою очередь выражается в уменьшении электропроводности щелочной составляющей электрохимически обработанной воды.

Электропроводность водных растворов и других жидкостей также определяется составом растворенных в них веществ. Последние, в свою очередь, определяют время сохранения активированного состояния жидкости при электрохимической обработке.

Также при анодной электрохимической обработке происходит увеличение содержания растворенного хлора, кислорода, уменьшается концентрация водорода, азота, изменяется структура воды.

Решающим фактором в управлении процессом разрушения горных пород (в особенности механическим способом) является эффект влияния среды, а именно ее вид и компонентный состав; причем последний, как было показано зачастую не поддается прямому регулированию и определяется объективными причинами.

Трудами известных исследователей [5] было показано, что среда, в которой происходит разрушение горных пород самым активным образом влияет на ход и направленность забойных процессов. Указанное является явлением адсорбционных свойств рабочей среды, которые целиком зависят от химического и ионного состава последней, а также определяется электрофизическими и кристаллохимическими особенностями разрушаемых горных пород.

Рассмотрение аспектов физико-химических процессов на границе раздела фаз целесообразно провести на примере кварца  $SiO_2$  – это обусловлено тем, что он является существенной составной частью многих горных пород, а также месторождений полезных ископаемых самого разнообразного генезиса.

В кварце каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, а каждый атом последнего – с двумя атомами кремния, что схематически можно изобразить следующим образом:

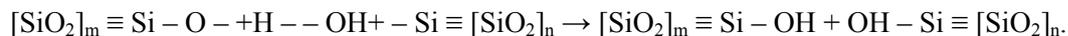


где три связи при Si означают, что находящийся на поверхности атом кремния связан с тремя атомами кислорода в решетке кварца, обозначенные символами  $[SiO_2]_m$  и  $[SiO_2]_n$  [6].

При разрушении кристаллов кварца на их поверхности обнажаются атомы кремния и кислорода с ненарушенной связью, образующие так называемые силоксановые группы  $Si - O - Si$ ,

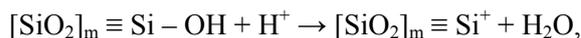
и разрываются связи между кремнием и кислородом с образованием ненасыщенных связей при каждом атоме, а именно  $[\text{SiO}_2]_m \equiv \text{Si} - \text{O} -$  и  $- \text{Si} \equiv [\text{SiO}_2]_n$ .

Если разрушение происходит в воде, то по каждому месту разрыва связей поглощается по одному иону  $\text{H}^+$  и одному иону  $\text{OH}^-$  и поверхность кварца покрывается силанольными группами  $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ :

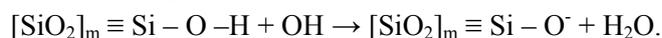


Приближенно можно считать, что 50% поверхности раскола кварца занята силаноксановыми группами, а 50% – силанольными, причем суммарное взаимодействие диссоциированных и недиссоциированных силанольных групп с водой в 1,5 раза больше, чем молекул воды между собой [7].

Заряд поверхности кварца будет полностью определяться значением pH очистного агента. Например, в кислой среде при большом количестве водородных ионов будет протекать реакция



в результате чего поверхность кварца окажется положительно заряженной. В щелочной среде при большом количестве гидроксильных ионов поверхность кварца зарядится отрицательно, в результате протекания следующей реакции:



О характере изменения потенциала кварца при различных значениях pH можно судить по изменению значений его  $\zeta$ -потенциала, определяющего механизм и кинетику электрохимических реакций, и собственно адсорбционные явления (рис. 1).

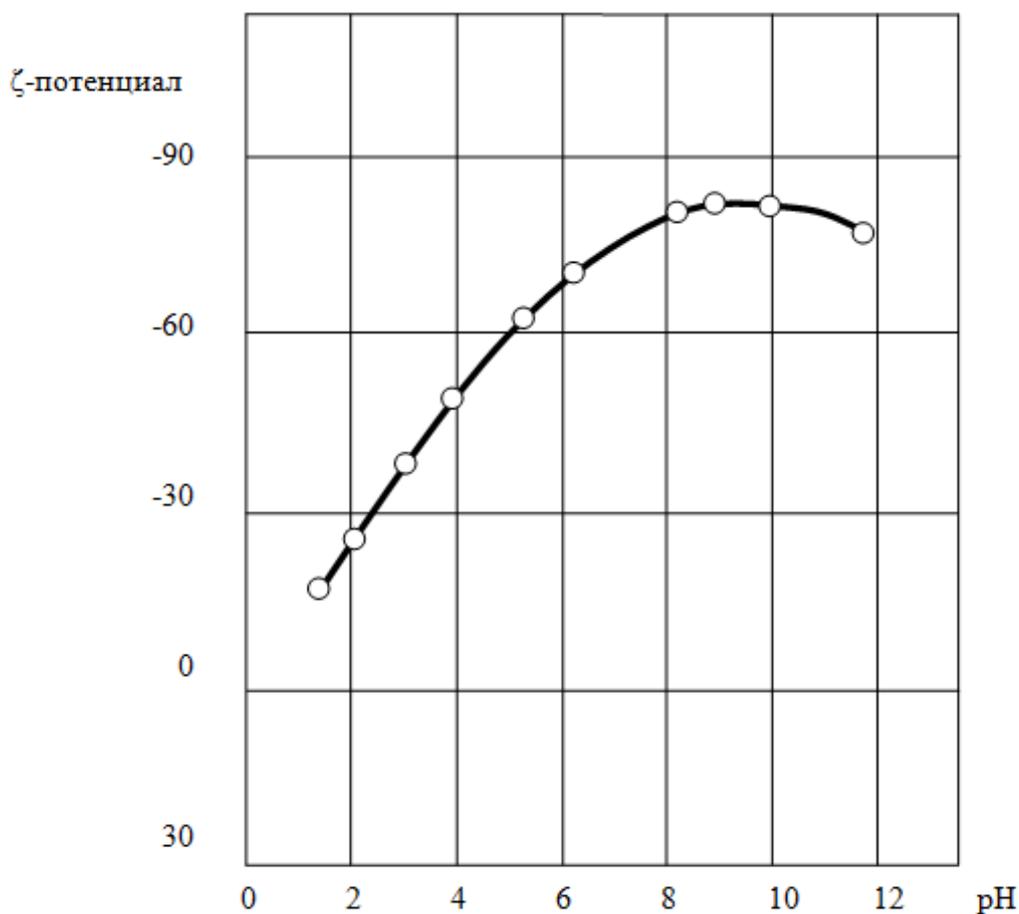


Рис. 1. Влияние pH на значения  $\zeta$ -потенциала кварца

Из графика представленного на рис. 1 видно, что энергия взаимодействия с молекулами воды и гидрофилизация поверхности кварца возрастают с увеличением степени диссоциации силонольных групп и значений потенциала поверхности.

Довольно распространены также горные породы карбонатного состава (прежде всего известняки и доломиты), поведение которых в присутствии промывочных жидкостей можно рассмотреть на примере кальцита.

Скол поверхности карбонатной породы представлен катионами кальция и карбонатными ионами. Соотношение этих потенциалопределяющих ионов на поверхности зависит ее заряд, а следовательно и значение свободной поверхностной энергии – основного фактора адсорбционной активности. Изменить количественное соотношение потенциалопределяющих ионов на поверхности можно изменением концентрации их в очистном агенте. Это осуществимо путем изменения концентрации кальций- или карбонатсодержащих реагентов, или состояния самих реагентов в промывочной жидкости, поскольку соотношение концентраций кальцийсодержащих ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CaOH}^+$ , а также молекулярной  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и ионных  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  форм углекислоты в промывочной жидкости определяются значениями pH.

Уменьшение значений pH приводит к уменьшению концентраций ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в очистном агенте, и на вновь образуемой поверхности и отрицательных значений потенциала карбонатных пород. Увеличение pH наоборот, сопровождается увеличением ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  промывочной жидкости и на поверхности, и отрицательных значений потенциала рассматриваемых пород.

### Выводы

В зависимости от вида воздействия на промывочную жидкость при электрохимической обработке выделены следующие особенности. При катодной обработке поверхностное натяжение и окислительно-восстановительный потенциал понижается, электропроводность и значение pH увеличивается, также происходит снижение содержания растворенных кислорода, азота, возрастает концентрация водорода, свободных гидроксильных групп. При анодной обработке электропроводность и значение pH уменьшается, поверхностное натяжение и ОВП увеличивается, как и содержание растворенного хлора и кислорода, концентрация же водорода и азота уменьшается. Детальному анализу подвергнут механизм разрушения горных пород (на примере кварца и кальцита) в его физико-химических аспектах, максимально учитывающих особые свойства активированных сред. Доказана ведущая роль адсорбционных явлений в обеспечении повышения эффективности процессов разрушения горных пород. На примере рассмотрения элементарного акта разрушения горной породы определены основополагающие принципы теории взаимодействия в системе «активированный очистной агент – горная порода». Выдвинутые положения требуют дальнейшего теоретического обоснования и экспериментального исследования.

### Библиографический список

1. Лубянская М.Г. Некоторые характеристики метастабильного состояния водных растворов электролитов при их электроактивации / М.Г. Лубянская, Н.А. Мариампольский, В.М. Бахир // Вопросы бурения скважин, разведки и разработки газовых месторождений Сев. Кавказа и Узбекистана. - М.: Наука, 1981.
2. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика / Н.В. Коровин. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 289 с.
3. Вяселева Г.Я. К вопросу о влиянии электролиза на поверхностное натяжение и физико-химические свойства водных солевых растворов / Г.Я. Вяселева, А.Э. Гвоздева Карелина, В.П. Барабанов // ДАН СССР. - 1988. – Т. XXIV. – С. 813 -815.
4. Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов / [В.М. Бахир, Ю.Г. Задорожний, Б.И. Леонов и др.]. - М.: ВНИИИМТ, 2001. – 176 с.
5. Ребиндер П. А. Понизители твердости в бурении / П. А. Ребиндер, Л. А. Шрейнер, К. Ф. Жигач. – М.: Изд-во АН СССР, 1944. – 200 с.
6. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей / Н. К. Адам; пер. с англ. – М.-Л.: Гостехиздат, 1947. – 552 с.
7. Стрельцин Г.С. Влияние кристаллической структуры на взаимодействие поверхности твердых тел с водой / Г.С. Стрельцин // Тр. н.-техн. конф. ин-та Механопр. Т. 1. – 1968. – С. 183 – 204.

Надійшла до редакції 14.12.2012

О. М. Давіденко, А. О. Ігнатов, П. П. Поліщук

*ДВНЗ «Національний гірничий університет», Дніпропетровськ, Україна*

### Комплексна оцінка властивостей активованих промивальних рідин

Наведено короткі відомості щодо електрохімічної обробки промивних рідин. Виділено основні закономірності зміни параметрів очисних агентів залежно від виду електрохімічного впливу і наявності в оброблюваному середовищі певних домішок. Показано провідну роль адсорбційних явищ у процесах руйнування гірських порід. Вивчено основні закономірності фізико-хімічної взаємодії в системі «гірська порода – очисний агент».

Ключові слова: електрохімічна обробка, дисоціація, домішки, поверхневий натяг, іони, адсорбція, концентрація, потенціал.

A. Davidenko, A. Ignatov, P. Polischuk

*National Mining University, Dnipropetrovsk, Ukraine*

### Integrated Assessment of the Properties of Activated Wash Liquids

The paper provides a brief information on electrochemical treatment of drilling fluids. We defined the basic patterns of the change of cleaning agents' parameters depending upon the type of electrochemical treatment and the presence of certain impurities in the medium. The paper discusses the leading role of adsorption phenomena in the process of rock destruction and the main laws of physical and chemical interactions in the system "rock - cleaning agent".

Key words: electrochemical treatment, dissociation, impurities, surface tension, ions, adsorption, concentration, potential.