

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
*Кафедра разработки и эксплуатации месторождений трудноиз-
влекаемых углеводородов*

**С.А. ДОЛГИХ, С.В. КРУПИН, И.И. МУХАМАТДИНОВ,
Т.О. КУТЛИН**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ (ЭХА)
БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН**

Казань – 2023

УДК 541.13

ББК Г24

*Принято на заседании кафедры разработки и эксплуатации месторождений
трудноизвлекаемых углеводородов Института геологии и нефтегазовых тех-
нологий КФУ*

*Рекомендовано учебно-методической комиссией Института геологии и
нефтегазовых технологий КФУ
(протокол №6 от 15 мая 2023 г.)*

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор ФГБОУ «КНИТУ-КХТИ»

Р.Ф. Хамидуллин

кандидат технических наук,

доцент кафедры разработки и эксплуатации трудноизвлекаемых углеводородов

ФГАОУ ВО «К(П)ФУ» **Ф.А. Губайдуллин**

Долгих С.А., Крупин С.В., Мухаматдинов И.И., Кутлин Т.О.

Электрохимическая активация (ЭХА) бентонитовых глин / С.А. Долгих. —
Казань: Казан. ун-т, 2023. — 75 с.

Методическое пособие предназначено для студентов-бакалавров очной формы обучения, направление 21.03.01 «Нефтегазовое дело», дисциплина «Разработка нефтяных и газовых месторождений», и магистров 21.04.01 «Нефтегазовое дело» с непрофильным образованием.

В учебно-методическом пособии рассмотрены проблемы оптимизаций технологий применения водоограничительных материалов. В пособии рассмотрены физико-химические основы активации коллоидных систем и физико-химическая сущность электрохимической активации. Приведены примеры проведения промышленных испытаний технологии ограничения водоприток в добывающих скважинах при помощи активированных дисперсных систем (АДС), а также методика измерения уровня нестабильности водных растворов, подвергнутых униполярной электрохимической активации.

© Долгих С.А., Крупин С.В., Мухаматдинов И.И., Кутлин Т.О., 2023

© Казанский университет, 2023

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
<i>1 МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТА И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ</i>	<i>8</i>
1.1 Классификация водоограничительных материалов по способам их применения	9
<i>2 АССОРТИМЕНТ ХИМПРОДУКТОВ</i>	<i>12</i>
2.1 Проблемы оптимизации технологий применения ВОР	12
<i>3 ГЛИНИСТЫЕ ДИСПЕРСИИ В КАЧЕСТВЕ ВОДООГРАНИЧИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА</i>	<i>19</i>
3.1 Коллоидно-химическая природа глинистых дисперсий	19
3.2 Влияние кислотно-основного соотношения на электрокинетические и реологические свойства глинистых дисперсий.....	20
<i>4 СУЩНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АКТИВАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ.....</i>	<i>22</i>
4.1 Классификация методов активации дисперсных систем	24
<i>5 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ АКТИВАЦИИ.....</i>	<i>29</i>
<i>6 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ.....</i>	<i>32</i>
6.1 Влияние активированной обработки на свойства дисперсий глин	36
6.2 Влияние электрохимической активации на седиментацию и время водоотдачи глинистых дисперсий	38
6.3. Влияние электрокинетических свойств глинистых частиц и временного фактора на агрегативную устойчивость дисперсий глин, сформированных на электрохимически активированной воде	44
6.4 Седиментационная устойчивость дисперсий глин в зависимости от времени ультразвуковой активации	48

6.5	Исследование влияния активационной обработки на вязкость глинистых дисперсий	49
6.6	Исследование влияния совместного воздействия химических реагентов и активационной обработки на характеристики глинистых дисперсий.....	52
7	<i>ИЗМЕРЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА ГЕЛЕЙ</i> <i>ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО РАСТВОРИМОГО СТЕКЛА</i>	55
7.1	Исследование влияния водорастворимых полимеров на прочность гелей растворов высокомолекулярного растворимого стекла, сформированных в электрохимически активированной воде	58
7.2	Влияние электрохимической активации на гидроизолирующие свойства гелей высокомолекулярного растворимого стекла	61
8	<i>ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОГРАНИЧЕНИЯ</i> <i>ВОДОПРИТОКОВ В ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИНАХ ПРИ ПОМОЩИ</i> <i>АКТИВИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ (АДС)</i>	63
9	<i>МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ УРОВНЯ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ</i> <i>ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ УНИПОЛЯРНОЙ</i> <i>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ</i>	66
9.1	Способы измерения метастабильности	66
9.2	Капиллярный способ измерения уровня метастабильности	67
9.3	Примеры измерения уровня метастабильности водных растворов	69
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	71
	ЛИТЕРАТУРА	73

ВВЕДЕНИЕ

Эффективные известные методы извлечения нефти обеспечивает конечный коэффициент нефтеотдачи в пределах 0,25-0,45, извлекаемые существующими промышленно освоенными методами разработки запасы достигают примерно 55-75 % от первоначальных технологических запасов нефти в недрах и представляют собой большой резерв извлекаемых ресурсов.

В связи с этим, повышение степени извлечения нефти из недр разрабатываемых месторождений за счет прогрессивных методов воздействия на пласты является важной народнохозяйственной задачей.

Наибольшему увеличению охвата пластов воздействием способствуют: избирательное заводнение, позволяющее рационально использовать энергию закачиваемой воды; очаговое, циклическое заводнение; применение повышенных давлений на линии нагнетания, а также выбор оптимальной сетки скважин.

Опыт разработки нефтяных месторождений, прорыв закачиваемых вод по пластам приводит к преждевременному обводнению скважин до 80-90%, при которой эффективность гидродинамических методов резко снижается, хотя коэффициент извлечения нефти (КИН) не превышает 40-50% от общих запасов.

Оценка результатов процессов разработки месторождений и исследования, проведенные В.Г. Изотовым позволили заключить о том, что природный коллектор углеводородов активно реагирует практически на любое воздействие, как на призабойную зону скважин, так и на весь пласт в целом.

В соответствии с положением о литолого-геохимическом равновесии в системе нефть – коллектор выделяются инертные и активные минеральные фазы (АМФ).

АМФ представлены обычно комплексом тонкодисперсных минералов: высокодисперсным и карбонатным материалом, тонкодисперсными сульфидными минералами (пирит) и тонкодисперсными гидроксидными, а также тонкодисперсным кварцем и иными более редкими минералами.

Коллекторы продуктивных горизонтов **девонских отложений** характеризуются преобладанием глинистых минералов на базе каолинита и гидрослюда – смешанослойных комплексов минералов (гидрослюда – смектит).

Терригенные коллекторы **каменноугольного возраста** характеризуются преобладанием каолинита с подчиненным количеством гидрослюда и смешанослойных фаз.

Известно, что значительное содержание глины в кварцевых песках (8 -20 %) делает их практически непроницаемыми для пресной воды из-за очень ма-

лых сечений каналов, блокируемых уже самой жидкостью, а к разбуханию наиболее чувствительна монтмориллонитовая глина.

В нефти содержание такой глины намного меньше (2-4 %) и поэтому абсолютно непроницаемых пластов нет, однако могут иметь место отдельные участки, существенно экранирующие движение жидкости в пласте. Таким образом, приемистость скважины может меняться в связи с разбуханием глин, входящих в состав породы. Тем не менее, если глины адсорбируют катионы двухвалентных металлов (Ca и Mg), то они флокулируют и становятся более проницаемыми.

Если в воде содержится более 10 % двухвалентных ионов, то существует гарантия от вспучивания глин и предотвращается снижение проницаемости за счет их разбухания; даже относительно пресная вода при таком содержании двухвалентных ионов не изменит проницаемости глинодержащих коллекторов.

Воздействие сернокислых композиций (АСК – алкилированная серная кислота) на коллектор приводит к восстановительным реакциям с образованием пирита (FeS_2) а тонкокристаллический пирит локализуется в поровых каналах, за счет создания пиритовых пробок.

На глинистые наноконплексы в структуре коллекторов активно влияют (ПАВ). Так неионогенные оксиэтилированные алкилфенолы (АФ-6 и АФ-12) содействуют существенному разбуханию смектитовых минералов и запираению каналов фильтрации, что сводит к нулю воздействие ПАВ на коллектор, несущий глинистую составляющую такого типа.

В целом, широкое внедрения водоограничительных материалов (ВОМ) на нефтяных месторождениях страны в период 1970-1980 г. показало, что геолого-технические мероприятия с применением ВОМ являются эффективным средством добычи нефти из обводненных пластов на различных стадиях эксплуатации месторождений нефти. Однако, технологии с применением полимердисперсных систем (ПДС) имеет существенный недостаток, поскольку резкое увеличение размеров частиц глины при флокуляции, вызванной ПАА, приводит к необратимой кольмитации пор породы пласта и, соответственно, к необратимому выводу части пласта, подвергнутой обработке ПДС из дальнейшей эксплуатации.

Модификация технологии ПДС является актуальной для сокращения размеров частиц системы и для сохранения водоизолирующей способности модифицирующего состава. Достигнуть подобных показателей представляется воз-

можным при применении нехимических, безреагентных методов обработки методов обработки глинистой дисперсии путем активационного воздействия.

При выборе таких методов следует подробнее рассмотреть физико-химические и коллоидные свойства дисперсных глин, подвергнутых не только механической, но и ультразвуковой и электрохимической активации. Для разработки основ применения глинистых дисперсий, подвергаемых активационной обработке в технологиях ПНП, необходимыми являются исследования различных видов активационной обработки на седиментационную устойчивость, водоотдачу, вязкость и водоограничительную способность глинистых дисперсий, а также исследования влияния активационной обработки на электрокинетический потенциал частиц глинистой дисперсии как основной фактор агрегативной устойчивости дисперсий.

1 МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТА И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Продуктивный пласт нефтяных месторождений представляет собой сложенную из пород различного минералогического состава (табл. 1.1) трещиновато-пористую среду, насыщенную нефтью и водой. Эта система, состоящая из пород и пластовых жидкостей в начальных условиях, находится в равновесном состоянии.

Таблица 1.1

Примерный химический состав пластовых вод и нефтесодержащих пород

Наименование	Химический состав
Пластовая и закачиваемая воды	Cl^- ; SO_4^{2-} ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; $\text{Na}^+ + \text{K}^+$; I^-/Br^- ; B^{3-} ; NH_4^+ ; Fe^{2+} ; K^+ ; $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$; Li^+ ; F^- ; Si^{4+} ; Fe^{3+}
Породы терригенных отложений	Al_2O_3 ; CaO ; MgO ; Na_2O ; MnO ; B_2O_3 ; FeO ; K_2O ; SrO ; P_2O_5 ; Li_2O ; SiO_2 ; Fe_2O_3
Породы карбонатных отложений	CaSO_4 ; MgO ; CaCO_3
Глины	TiO_3 ; SO_3 ; Al_2O_3 ; CaO ; MgO ; Na_2O ; K_2O ; SiO_2 ; Fe_2O_3

При введении в коллектор технологической жидкости равновесие нарушается. Возникший при этом градиент химического потенциала, который зависит от вида и концентрации компонентов системы, становится движущей силой процесса, который носит диффузионный характер. Вследствие этого реализуется межфазовый характер взаимодействия, сопровождающийся как растворением пластовых пород, так и вымыванием частиц горных пород, что приводит к увеличению коэффициента проницаемости пласта.

Взаимодействие горных пород с технологическими жидкостями относятся к гетерогенным процессам, которые состоят из следующих стадий:

1. Диффузии реагента из жидкой фазы к реакционной поверхности твердого тела;
2. Химическая реакция между реагентом и твердым телом;
3. Отвод продуктов реакции с поверхности раздела фаз.

В порах и трещинах, через которые происходит фильтрация вводимых в коллектор жидкостей, реагент первоначально вступает во взаимодействие с пластовой жидкостью как на фронте передвижения, так и в зоне контакта с породой, на которой образуется промежуточный слой. Более интенсивно в этот

процесс включаются глинистые минералы, обладающие свойством диспергироваться в результате ионообменных процессов в водном растворе.

1.1 Классификация водоограничительных материалов по способам их применения

Сущность действия любого водоизолирующего материала сводится к перекрытию путей притока воды в добывающую скважину избирательным воздействием на источник обводнения, на смежные пласты и пропластки- обводнители, обводненные зоны в продуктивном объекте, а также на пути водопритоков в виде трещин в коллекторе и других каналов в заколонном пространстве.

Методы ограничения притока в скважины в зависимости от влияния закачиваемого реагента на проницаемость нефтенасыщенной части пласта, делятся на *селективные и неселективные*. Такое разделение определяется физико-химическими свойствами материала. Ограничение притока воды носит неселективный характер, если используется для этой цели материал, который, независимо от нефтенасыщенности среды нефтью или водой, образует экран, не разрушающийся в течение длительного времени в пластовых условиях.

Отключение коллектора или части его разработки при неселективных методах осуществляется цементированием, закачиванием в пласт фильтрующихся в пористую среду химпродуктов, установлением перекрывающих устройств. При этом основными материалами являются малопроницаемая масса, сохраняющая длительное время свои механические свойства, полимерцементные растворы на основе тампонажного цемента и фенолформальдегидных смол или мономеров акриламида, пеноцементы, разработанные для условий сильно выработанных пластов месторождений.

Методы цементирования сводятся к задавливанию цементной суспензии в пути водопритоков. Излишняя часть суспензии вымывается или разбуривается, нефтенасыщенная часть пласта повторно вскрывается перфорацией.

Известные неселективные методы с применением фильтрующихся в пористую среду материалов по механизму образования водоизолирующей массы предлагается разделить на группы, основанные на отверждении самого технологического раствора в полном объеме и на образовании водоизолирующей массы в результате взаимодействия закачиваемых реагентов.

К первой из указанных групп относятся смолы, которые вступают в реакции полимеризации и поликонденсации с образованием сплошной полимерной массы с пространственной структурой (фенолформальдегидные смолы, жидкие

фенолформальдегидные, резорциноформальдегидные и мочевиноформальдегидные смолы, отверждающиеся в присутствии таких отвердителей, как формалин, уротропин, органические и минеральные кислоты.

Ко второй из указанных групп, основанной на образовании водоизолирующей массы в результате взаимодействия закачиваемых реагентов, относится метод нагнетания в пласт готовой смеси жидкого стекла (Na_2SiO_3) с соляной кислотой, пластовой водой или в виде интерполимерного комплекса, которые со временем переходит в нерастворимый осадко-гелевый экран.

Второе направление разработки методов ограничения притока вод в скважины основывается на закачивании в пласт реагентов, избирательно снижающих проницаемость обводненных зон.

Для селективного закупоривания путей водопритокров в научно-технической и патентной литературе предлагается большой перечень ВОМ. Применение цементной суспензии на углеводородной основе для этой цели базируется в неотверждении ее в водонасыщенной части пласта и при сохранении жидкого состояния в нефтенасыщенной из-за отсутствия воды для гидратации цементных частиц.

Для фильтрующихся в пласт ВОМ, обладающих селективным действием, выделяются четыре группы методов:

1. Методы, основанные на образовании водоизолирующей массы, растворимой в нефти и нерастворимой в водной среде.

2. Группа методов избирательного действия на обводненную часть пласта основывается на образовании закачиваемыми в пласт реагентами осадков в водонасыщенных зонах. Предлагается закачивать неорганические соединения FeSO_4 , Na_2SiO_3 , которые реагируя между собой в водной среде, образуют гидрат закиси железа и силикагель.

3. Группа, которая основана на взаимодействии реагентов с солями поливалентных металлов пластовых вод. На осаждении и структурировании ионами поливалентных металлов основаны методы ограничения движения воды в пласте с применением высокомолекулярных соединений целлюлозы или акриловых кислот.

4. Четвертую группу составляют методы, основанные на гидрофобизации пород призабойной зоны применением ПАВ, аэрированных жидкостей, полиорганосилоксанов и других химвеществ. Механизм действия в этой группе заключается в снижении фазовой проницаемости для воды и образования пузырьков газа, которые достаточно просты в водной среде и легко разру-

шаются в присутствии нефти. В отечественной нефтепромысловой практики из полимерных материалов наиболее часто используются гидролизированный полиакрилонитрил (гипан), полиакриламид (ПАА) и латексы.

2 АССОРТИМЕНТ ХИМПРОДУКТОВ

2.1 Проблемы оптимизации технологий применения ВОМ

Методы ограничения притока на весь пласт и распределением остаточной нефти в заводняемых из обводненных пластов путем закачивания ВОМ по своему действию на коллектор носят локальный характер. Это обусловлено главным образом технологическими затруднениями воздействия на весь пласт и распределением остаточной нефти в заводняемых пластах. Проблемный характер решения этой задачи сохраняется в настоящее время из-за отсутствия эффективных технологий ограничения движения вод в нефтенасыщенных пластах.

Таблица 2.1

Ассортимент химпродуктов, применяемых для ограничения притока вод в скважины

Наименование	Тип материала
1. Предельные полимеры, полиолефины	Полиэтиленовая крошка; полиизобутилен
2. Полимеры акриловых кислоты их производных: а) сополимеры полиакриловой кислоты и их производные б) сополимеры метакриловой кислоты	гипан; полиакриламид гелеобразный и сухой метас; флокулянт “Комета”; МАК-ДЭА
3. Непредельные полимеры: а) полибутадиен ДВХБ-70 и их сополимеры б) латексы в) диеновые эпоксидные смолы	ДВКБ-70; ВМВП-10Х СКС-30 или СКС-50; СКД-1ЭД-16; ЭД-5
4. Эпоксидные полимеры: а) эпоксиалифатическая смола б) эпоксифенольная смола	ТЭГ-1 ГТМ-3; АРЭФС
5. Полиуретаны	клей КИП-Д
6. Производные целлюлозы: а) сложные эфиры целлюлозы б) простые эфиры целлюлозы	КМЦ-500; КМЦ-600 Оксиэтилированная целлюлоза; метилцеллюлоза

Наименование	Тип материала
7. Кремнийорганические соединения: а) органохлорсиланы б) олигомерные органосилоксаны в) силикаты	метилхлорсилан; фенилтрихлорсилан этилакрилхлорсилоксаны; полидиорганосилоксаны; жидкое стекло; этилсиликат метоксиаэросил; диэтиленгликоль; аэросил
8. Неорганические соединения	Соляная кислота; алкилированная серная кислота
9. Мономеры: а) амиды кислот б) олефины	Акриламид стирол

Нефтяные пласты месторождений Урало-Поволжья и Западной Сибири по участкам и площадям имеют неравномерное распределение проницаемости, трещиноватости, закарстованности и т.п. Такая же неравномерность, согласно Р.Х. Муслимову, наблюдается и по толщине пласта – имеются внутриформационные размывы, заполненные крупнозернистым, крупнообломочным или гравийным материалом. Из-за неоднородности продуктивного пласта происходит неравномерное продвижение вод при заводнении и образование обширных промытых зон в коллекторе. В этих условиях возникают особые требования к ВОМ: принцип действия его должен основываться на увеличении фильтрационного сопротивления обводненных зон без заполнения их по всему объему. Кроме того, он должен отвечать, во-первых, изменчивой естественной проницаемости от скважины к скважине, от подошвы пласта до кровли; во-вторых, изменяющейся во времени проницаемости в связи с динамическим коэффициентом фильтрации; в-третьих, условием тампонирувания в грубообломочных, сильнотрещиноватых породах с различной степенью раскрытия трещин.

При нагнетании в пласт тампонирующий материал первоначально проникает в трещины, образующие отдельные блоки в коллекторе, и другие высокопроницаемые зоны, оконтуривает их, заполняет, осаждает или твердеет. Внутриблоковые части и менее проницаемые зоны пласта остаются открытыми, в них образуются вторичные пути для продвижения воды.

Анализируя зарубежный опыт применения физико-химических методов воздействия на пласты И.А Сидоров и другие отмечают, что для повышения охвата пластов заводнением практикуется закачка материалов двух типов:

- 1) Химически активных веществ;
- 2) Суспензии твердых частиц горных пород и других материалов.

Однако широкому применению в российских условиях препятствует их дефицитность и дороговизна. Поэтому целесообразно ориентировать НИОКР на высокоэффективные технологии на основе применения доступных и рентабельных материалов. Анализ проведенных в этом направлении работ на нефтяных месторождениях Татарстана данных А.А. и А.Ш. Газизовыми, представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Сведения об использовании различных материалов для выравнивания профиля приемистости скважин в ПАО «Татнефть»

Материал	Частота применения скважинно-операция, шт.	Объем смеси на одну скважино-операцию, м ³
Мел	14	152
Глинистый раствор	10	48,5
Мел – цемент	7	111
Магний – соляная кислота – гипан	4	98,8
Латекс ДВХБ-70	4	160
Известь – мел	2	228
Полиакриламид	2	22,3
Эластичные резиновые шарики	1	68,8

Результаты указанных работ позволили установить фильтруемость глины, извести, цемента и мела, т.е. осадкообразующих композиций в продуктивные пласты терригенных отложений девона и верхнего карбона.

Благодаря этим особенностям на месторождениях Татарстана получила широкое распространение (до 70 % всех обрабатываемых скважин) предельно дешевая технология водоизоляционных работ с применением полимердисперсных систем (ПДС). В качестве примера применения ПДС можно привести ре-

зультаты обработки добывающих скважин №5799, 8003, 16375 (НГДУ «Альметьевскнефть») и №6627 (НГДУ «Джалильнефть»)

Для приготовления полимерного раствора использовался полиакриламид РДА-1020. Глинистая суспензия готовилась из биклянской глины (Альметьевский завод глинопорошка). В пласт последовательно закачивались раствор ПАА и глинистая суспензия. Всего в обводненные пласты было закачено 160-220 м³ ПДС. Гидроизолирующее действие состава основывалось на осадкообразовании за счет флокуляции глинистых частиц ПАА. Скважины осваивались через 48-72 ч после обработки. В трех из них произошло сокращение попутной воды на 10-22 % и прирост дебита нефти от 10 до 22 % (таблица 2.3).

Таблица 2.3

Результаты применения ПДС для ограничения водопритока в добывающие скважины на Ромашкинском месторождении

№ скв.	Горизонт	Проницаемость, мкм ²	Объём ПДС, м ³	Обводнённость, %		Дебит нефти, т/сут	
				До обработки	После обработки	До обработки	После обработки
5799	Д ₁	0,42	210	98,4	63,3	0,2	0,22
8073	Д ₁	0,51	170	91,7	91,7	0,9	1
16375	С ₁	0,68	160	99	99	0,03	0,03
6627	С ₁	0,61	220	96,8	80,1	1,9	4,2
13124	Д ₁	0,38	422	100	67	-	-

Однако, при неоспоримых достоинствах технологии ПДС, она имеет один существенный недостаток. Резкое увеличение размера частиц глины при флокуляции, вызванной ПАА. Приводит, по мнению И.А.Сидорова и Ю.А. Поддубного, к необратимой коагуляции пор породы пласта и, соответственно к необратимому выводу части пласта, подвергнутой обработке ПДС из дальнейшей эксплуатации. Дисперсионный анализ распределения частиц глины при обработке ПАА показывает следующие результаты:

1) В суспензии необработанной глины содержатся частицы размером до 4 мкм- 46,6 %, до 10 мкм – 74,6 %. Общий интервал изменения размеров частиц составляет 1-60 мкм.

2) При введении в суспензию полимера полиакриламида марки CS-6 размеры глинополимерных комплексов на порядок превышают размеры глини-

стых частиц. Максимальное число (89 %) приходится на частицы имеющие размеры 10-100 мкм при общем изменении интервала распределения их от 10 до 200 мкм. Размеры отдельных частиц достигают 250 мкм.

3) С увеличением молекулярной массы полимера число частиц с большими размерами возрастает.

Как известно, фильтрация глинистых частиц в пористой среде зависит от геометрического фактора и от структурно – механических свойств глинистой суспензии. Для характеристики условий переноса или удержания пористой средой взвешенных в воде частиц экспериментально установлен параметр, по которому свободное перемещение по поровым каналам происходит при диаметре пор d_p превышающем в 10 раз диаметр частиц d_c . При $d_p < 3d_c$ проникновение отсутствует, при $d_c < d_p < 10d_c$ происходит коагуляция пор. Теоретическими исследованиями показано, что в пористых пластах нефтяных коллекторов для закачивания дисперсных частиц твердых пород должно соблюдаться условие $d_c < 0,33d_p$. Этот критерий выражают также через соотношение размеров глинистых частиц и коагулирующей породы: для вмыывания их в песчаный грунт оно должно быть не менее 0,11 – 0,21. Для фильтрации частиц в пористой среде должно соблюдаться условие $d_c < (0,4-0,7d_p)$. При проницаемости $k=2,7$ мкм² условиям $d_c < 0,33d_p$ соответствует 91 % глинистых частиц и только 9 % из них должны коагулировать пласт в зоне входа. У монтмориллонитовой глины данным условия им отвечает 84,7 % частиц, а у каолинитовой – 30,2%, отсюда вытекает необходимость выбора глин по фракционному составу в зависимости от коллекторских свойств пород. Из глин, приведенных в таблице 2.4, большей фильтруемостью обладают монтмориллонитовые глины.

Таблица 2.4

Фракционный состав суспензий глин, % масс.

Тип глины	Твердые частицы размером, мкм				
	до 1	1-10	1-20	20-50	более 50
Монтмориллонитовая	60	20,5	4,2	103	5,0
Каолинитовая	—	2,6	27,6	50,1	19,7
Бентонитовая с низким содержанием монтмориллонита*	19,1	55,7	16,1	5,1	3,9

* Биклянское месторождение, Татарстан

Относительно проницаемости различных пород нефтеносных пластов А.В. Троновым получены следующие данные. В мелкоколлоидных практически песчаниках практически 95 % порового пространства представлено порами с эффективным диаметром 20-90 микрон.

В глинизированных песчаниках поры размером более 20 микрон составляют лишь около 1-2 %. Таким образом, представляется весьма целесообразной модификация технологии ПДС с целью уменьшения размеров частиц системы. При этом желательно сохранение высокой водоизолирующей способности модифицированного состава. Достичь подобных показателей представляется возможным при применении не химических, безреагентных методов обработки глинистой дисперсии. Для оптимального выбора такого метода следует подробнее рассмотреть коллоидные свойства дисперсий глин.

Таблица 2.5

Ассортимент химпродуктов, применяемых для ограничения притока вод в скважины

Наименование	Тип материала
Предельные полимеры	Полиэтиленовая крошка; полиизобутилен
Полимеры акриловых кислот и их производных: а) сополимеры полиакриловой кислоты и их производные б) Сополимеры метакриловой кислоты	Гипан; полиакриламид гелеобразующий и сухой метас; флокулянт «Комета», МАКДЭА
Непредельные полимеры: а) полибутадиен ДВХБ-70 и их сополимеры б) латексы в) диеновые эпоксидные смолы	ДВКБ-70; ВМВП-10Х СКС-30 или СКД-50; СКД-1 ЭД-16; ЭД-5
Эпоксидные полимеры: а) эпоксиалифатическая смола б) эпоксифенольная смола	ТЭГ-1 ГТМ-3; АРЭФС
Полиуретаны	Клей КИП-Д

Продолжение табл. 2.5

Наименование	Тип материала
Производные целлюлозы: а) сложные эфиры целлюлозы б) простые эфиры целлюлозы	КМЦ-500; КМЦ-600 Оксиэтилированная целлюлоза; метил-целлюлоза
Кремнийорганическая соединения: а) органохлорсиланы б) олигомерные органосилоксаны в) силикаты	Метилхлорсилан; фенилтрихлорсилан этилакрилхлорсилоксаны; Полидиорганосилоксаны; жидкое стек- ло; этилсиликат метоксияэросил; ди- этиленгликоль Аэросил
Неорганические соединения	Соляная кислота; алкилированная сер- ная кислота
Мономеры: а) амиды кислот б) олефины	Акриламид Стирол

Широкому применению в российских условиях химически активных веществ препятствует их низкая рентабельность. В НИОКР, проведенных Газизовыми А.А. и А.Ш., позволили установить фильтруемость глины, извести, цемента, мела и прочих доступных материалов для осадкообразующих композиций в продуктивные пласты терригенных отложений девона и верхнего карбона.

3 ГЛИНИСТЫЕ ДИСПЕРСИИ В КАЧЕСТВЕ ВОДОГРАНИЧИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

Глинистые суспензии используются в разных областях нефтедобычи. Наибольшую промышленную ценность имеют глинистые суспензии, вязкость которых обеспечивается превышением давления на буровых насосах, ухудшением степени очистки забоя от выбуренной породы, возможностью гидравлического разрыва стенок скважины, а также очисткой от газовых пузырьков на ситах, желобах и на иных очистных устройствах.

При недостаточной плотности глинистой суспензии она не обеспечивает своих технологических назначений. Прочность стенок скважины характеризуется величиной водоотдачи глинистой суспензии.

Способность глинистой суспензии удерживать во взвешенном состоянии обломки выбуренной горной породы обеспечивается ее застудневанием при нахождении в покое. Прочность студня определяется величиной статического напряжения сдвига.

3.1 Коллоидно-химическая природа глинистых дисперсий

Основные физико-химические процессы, протекающие в глинистых дисперсиях базируются на условиях взаимодействия кристаллической решетки глины с водой, электролитами и ПАВ. Глинистые минералы разделяют на три большие группы: каолиниты; бейделлиты и монтмориллониты. Особенности кристаллической решетки глинистых минералов в первую очередь определяются соотношением между количеством молекул оксида кремния и оксида алюминия. В каолините это соотношение равно $2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, в монтмориллоните $4\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ и в бейделлите $3\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$. Кристаллическая решетка основных глинистых минералов имеет ясно выраженную слоистую структуру.

Особенности глинистых минералов проявляются при диспергировании глины в воде. Молекулы воды, смачивая поверхность глины и проникая в микрощели между кристаллами глины, раздвигают при этом плоские кристаллы друг от друга и обеспечивают расклинивающее действие.

Интенсивнее молекулы воды внедряются в кристаллическую решетку монтмориллонита, разделяя последнюю на все более и более тонкие плоскости.

Вода, удерживаемая на поверхности глинистых частиц, находится в ином физическом состоянии, чем капельно-жидкая вода, менее плотная и менее вязкая. При объяснении природы первоначально адсорбированной воды основываются на дипольном характере молекул воды, которая имеет разнополярные величины зарядов. Так как поверхность глинистой частицы обычно заряжена

отрицательно, положительные концы молекул воды обращены в сторону глинистой поверхности, а отрицательные – от поверхности частицы.

Согласно теории П.А. Ребиндера развитие коагуляционных процессов при добавлении электролитов в глинистых дисперсиях делится на две стадии. В начале концентрация катионов коагулирующего электролита возрастает на концах и ребрах глинистых частиц – в местах наибольшей интенсивности электрических полей, обусловленной наибольшей кривизной поверхности частиц.

Вследствие этого во всем объеме дисперсии образуется пространственная структура из слипшихся глинистых частиц. Такая структура приобретает свойства геля. Переход глинистой дисперсии из золя в гель носит тиксотропный, термодинамически обратимый характер. В результате дальнейшего добавления электролитов потеря защитных свойств охватывает все большую поверхность глинистых частиц, которые слипаются уже не только ребрами своих граней, но и всей поверхностью.

В разбавленных глинистых дисперсиях коагуляция несколько иная. Вначале раствор загустевает вследствие роста структуры. При коагуляции вследствие сплошного слипания частицы выпадают в осадок. В результате освобождения воды, захваченной ранее ячейками пространственной структуры, и разрушения самой структуры резко увеличивается подвижность системы. Происходит коагуляционное разжижение дисперсии вследствие гидрофобной коагуляции.

3.2 Влияние кислотно-основного соотношения на электрокинетические и реологические свойства глинистых дисперсий

Основные свойства глин во многом зависят от состояния поверхности их частиц и процессов, происходящих на поверхностном слое этих частиц.

Состояние же поверхности в значительной степени определяется электрокинетическим потенциалом. Глинистые частицы получают отрицательный заряд в воде вследствие диссоциации молекул, находящимся в поверхностном слое. Внутренняя оболочка двойного электрического слоя «водородного» бентонита образована ионами $\text{Al}(\text{OH}^+)_2$. В наружном слое ДЭС находятся преимущественно ионы водорода и отчасти ионы гидроксила. Частица в целом несет отрицательный заряд.

По иным данным в нейтральной и слабощелочной среде (рН 7-9) во внутренней обкладке исчезают ионы $\text{Al}(\text{OH}^+)_2$ вследствие подавления основной диссоциации гидроокиси алюминия. Вся кремниевая кислота поверхностного

слоя превращается в ее кислую натриевую соль, в результате диссоциации которой на поверхности частиц увеличивается количество ионов HSiO_3^- . В результате значительной диссоциации этой соли отрицательный заряд частицы резко возрастает. Во внешней обкладке двойного слоя место ионов водорода занимают ионы натрия, которые с меньшей силой, чем ионы водорода удерживаются поверхностью частицы, что определяет увеличение размеров внешней обкладки ДЭС.

Добавление едкого натра в суспензии глин вследствие его адсорбции поверхностями частиц вызывают образование диффузных гидратных слоев разной толщины, в зависимости от концентрации добавленной щелочи. При малых концентрациях щелочи в растворе добавки ее вызывают увеличение этих гидратно-диффузных слоев и тем самым способствуют самодиспергированию и образованию рыхлых агрегатов с большим количеством иммобилизованной воды, что приводит к увеличению объема «твердой фазы» и, следовательно, к увеличению вязкости.

4 СУЩНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АКТИВАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Нехимические методы обработки представляются перспективными для повышения ВОМ на основе глинистых дисперсий. Факторы, обуславливающие эффективность подобного применения весьма разнообразны – вязкость, устойчивость к коагуляции, дисперсность частиц и т.д. Одним из основных направлений развития современных химических технологий является использование электрохимических, плазменных, лазерных и других высокоэффективных методов обработки металлов, материалов и изделий с целью существенного улучшения их свойств.

Активацией называется комплекс физических способов улучшения параметров технологического процесса путем изменения физико-химических свойств и реакционной способности компонентов, участвующих в этом процессе.

Собственно, процесс активации состоит в переводе среды в метастабильное состояние, при котором помимо чисто химических превращений жидкость приобретает некоторый запас внутренней потенциальной энергии. Такой процесс перевода среды в метастабильное состояние был назван Активированным, а сам процесс обработки – активацией. Термины «активированные вещества», «активированные среды» появились в научно-технической литературе после того как было обнаружено различие в реакционной способности веществ до и после физического воздействия. Экспериментально было доказано, что активация является необратимым процессом, подчиняющимся основным законам термодинамики неравновесных действий. К такому выводу постепенно пришли исследователи различных известных форм активации веществ и сред – магнитной, механической, термической.

Конструктивная роль неравновесных процессов освещена у И. Пригожина. В отличие от равновесных систем, которые переходят в состояние с минимальной свободной энергией, неравновесные системы могут развиваться непредсказуемо. Это происходит от того, что при одном и том же наборе условий неравновесная система может переходить к различным состояниям.

Причиной тому могут служить флуктуации, малые неоднородности, дефекты или другие случайные факторы. К какому состоянию перейдет конкретная система в общем случае предсказать невозможно. Новые состояния, достигаемые таким образом, являются часто упорядоченными состояниями, которые обладают пространственно-временной организацией.

Основными особенностями любых неравновесных процессов являются следующие:

1. Неравновесные взаимодействия характеризуются отсутствием определенности реакции системы на воздействие данного рода. В результате неравновесного взаимодействия наблюдается возникновение в системе дополнительных эффектов – новых степеней свободы.

2. При любых неравновесных взаимодействиях наблюдается преобразование различных видов энергии в теплоту. Явления активации были открыты именно потому, что преобразование других видов энергии неравновесного взаимодействия в теплоту происходит не сразу, а постепенно, в соответствии с известным законом релаксации неравновесных систем.

Энергия теплового движения входит составной частью во внутреннюю энергию системы и является кинетической энергией частиц этой системы, а мерой энергии теплового движения является температура.

Равенство температуры вещества до и после активации свидетельствуют о неизменном значении его внутренней кинетической энергии. Тогда изменение физико-химических свойств вещества, их реакционной способности после активации может быть обусловлено изменением потенциальной энергии, мерой которой является среднее расстояние между частицами (атомами, молекулами, электронами) вещества или, иначе, плотность.

Действительно, в ряде работ отмечено изменение в ту или иную сторону плотности вещества после различных физических действий. Зафиксировано также, что через определенное время после активации плотность вещества возвращается к своему первоначальному значению.

Отклонения плотности вещества в любую сторону от равновесного значения при постоянных температуре и давлении всегда сопровождаются увеличением его взаимодействия между молекулами вещества внутренней потенциальной энергии.

Объясняется это особым механизмом взаимодействия между молекулами вещества, обусловленным в общем случае действием ван-дер-ваальсовых сил притяжения и кулоновских сил отталкивания.

Таким образом, активированным можно назвать вещество, запас внутренней потенциальной энергии которого в результате каких-либо внешних воздействий временно не соответствует термодинамически равновесным значениям температуры и давления. В соответствии с этим активирующим называется

воздействие, результатом которого является временное отклонение внутренней потенциальной энергии вещества от термодинамически равновесного значения.

Под энергией активирующего воздействия следует понимать ту часть энергии равновесного взаимодействия, которая накапливается в веществе в форме потенциальной энергии и постепенно рассеивается, превращаясь в тепло. Скорость рассеивания зависит от объема активированной среды, от интенсивности энергообмена ее с окружающей средой и подчиняется известным законам релаксации. Из вышесказанного следует, что все известные процессы активации существуют только потому, что скорости процессов релаксации кинетической (тепловой) и потенциальной энергии сред значительно отличаются, причем первый протекает гораздо быстрее второго, что косвенно подтверждено результатами большого числа экспериментов.

Весьма интересное развитие учения об активации получило в геосоли-тонной теории образования углеводородных запасов в недрах. В этой теории комплекс нефтесодержащих пород рассматривается как некая сложная связно-дисперсная система, а сейсмические процессы – как ряд активационных импульсов. Согласно этой теории, накопление нефтяных запасов в недрах Земли происходит благодаря сложным химическим реакциям, инициированным механохимическим воздействиями.

В зонах сейсмической активности формируются внутриобъемные напряжения пород, вызывающие упругую и пластическую деформацию зерен минеральных и органических компонентов пород пласта, образование локальных дефектов, свежих поверхностей, обладающих избыточной свободной энергией разрывами или деформациями химических связей.

Подобные изменения сопровождаются излучениями электромагнитных и акустических импульсов. Эти импульсы распространяются в геологической среде и взаимодействуют с ней. Импульсы несут определенную энергию и способны создавать дополнительное воздействие, которое вызывает генерацию следующих акустических и электромагнитных импульсов, взаимодействующих с органоминеральными комплексами пласта, активируя серию химических превращений, дающих в конечном итоге нефть.

4.1 Классификация методов активации дисперсных систем

Методы активации дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой можно разделить на две большие группы – активацию уже готовых коллоидных

систем и активацию жидкости, которая в дальнейшем будет играть роль дисперсионной среды.

В группу методов активации коллоидных систем входят гидродинамические и механогидравлические методы.

Механогидравлические методы являются классическим способом активационной обработки дисперсий и эмульсий. Они широко применяются на практике, существует целый ряд устройств – активаторов, основанных на механогидравлическом принципе. Однако на сегодняшний день большинство подобных аппаратов морально устарело, ресурс их модернизации и усовершенствования практически исчерпан.

Сущность механогидравлической активации заключается в следующем. Коллоидная система, проходя через толщу элементов активатора, разделяется на множество потоков, каждый из которых характеризуется множеством последовательных зон повышения и понижения давления. Активационное воздействие заключается в диспергации частиц твердой фазы в результате турбулентности движения потоков, ударных и истирающих действий, что ведет к увеличению удельной поверхности, и, соответственно, к увеличению удельной поверхностной энергии частиц. В промышленности различают механогидравлические активаторы со свободнодвижущимися и жесткозакрепленными элементами.

К гидродинамическим относят методы, воздействие которых обусловлено кавитационным эффектом, возникающим в поле переменного давления потока жидкости. Гидродинамические методы активации включают в себя:

1. Гидравлический метод
2. Электрогидравлический метод
3. Гидроакустический метод.

Гидродинамическая активация обусловлена комплексом эффектов, из которых в качестве основных можно отметить энергию пульсирующих давлений в жидкости, взаимодействие ударных волн, гидравлический перетир слоёв дисперсионной среды с дисперсионной фазой, соударение частичек дисперсной фазы. Гидродинамические методы активации, имея хорошо разработанную теоретическую базу и большой объём практических данных, являются на сегодняшний день основным способом активации коллоидных систем на жидкой основе. Имеется простор для исследований и новых разработок. Гидродинамическая активация при относительно небольших энергетических и временных

затратах позволяет добиваться оптимальной степени активации коллоидных систем.

Основной действующей силой при гидравлической активации является кавитационный эффект, вызывающий огромные скачки давления. Активационное воздействие принципиально аналогично таковому при механогидравлической активации, но кавитация, возникающая в результате встречи взаимонаправленных потоков жидкостей, в диспергирующем воздействии играет решающую роль, поскольку использование ультразвука осложняется по ряду причин – как экономических, так и технических, было предложено использовать для диспергирования глин метод электрогидравлического удара.

Электрогидравлический удар – способ преобразования энергии электрического поля заряженного конденсатора в механическую работу сжатой жидкости. Электрический разряд в жидкости характеризуется определенной последовательностью явлений: образованием проводящего канала, выделением энергии в этом канале и его расширением. Механизм электрогидравлической активации основан на разрушающем действии первичных и вторичных ударных волн, взаимодействии высокоскоростных потоков, несущих частицы, кавитации при схлопывании послеразрядной полости. При электрогидравлическом активировании на дисперсную частицу действует целая гамма факторов, приводящих не только к физическим, но и к химическим воздействиям.

Весь комплекс активационных воздействий берет начало в высоковольтном электрическом разряде, пропускаемом через активируемую коллоидную систему. Процесс высоковольтного электрического разряда в жидкости сопровождается формированием канала сквозной проводимости с образованием парогазовой области высокого давления и ударной волны. Внутренняя энергия полости и кинетическая энергия жидкости обуславливают радиальные колебания пузырьков с нарушением сплошности жидкости и развитием кавитационных явлений. Сущность кавитационного воздействия, вызываемого кавитацией после высоковольтного разряда, как и у вышеописанных методов, заключается в увеличении поверхностной энергии дисперсных частиц.

Под действием внутреннего давления канал разряда начинает расширяться, образуя парогазовый пузырь (ПГП), который продолжает увеличиваться и после прекращения разряда. Быстрый рост ПГП приводит к возникновению ударной волны, которая в дальнейшем отрывается от него и от растекающегося потока жидкости. Как ударная волна, так и растекающийся поток жидкости несут в себе определенную энергию. Развитие искрового разряда во времени

происходит путем последовательного прорастания **стримеров** – токопроводящих участков жидкости в межэлектродном пространстве.

В процессе роста стримеров возникает основная масса тех газообразных продуктов, из которых в дальнейшем формируется ПГП. Дальнейший рост полости начинается вместе с ростом диаметра канала разряда, после того как стример замкнет оба электрода. Ударная волна, отрывающаяся от границ полости, имеет цилиндрическую форму. На межэлектродных расстояниях порядка 3-4 ударная волна превращается в сферическую. Свойства кавитационной или парогазовой полости, образующейся при различных параметрах разряда, могут существенно меняться. При работе на малых емкостях (жесткие режимы) полость практически лишена продуктов парообразования и поэтому заметной плавучестью не обладает. Только при работе на больших емкостях (мягких режимах) значительное количество образующихся газов и паров может придать полости некоторую плавучесть.

Трансформация электрической энергии в работу совершается в основном в интервале переднего и частично заднего фронтов. При этом, даже в очень больших объемах жидкости могут возникнуть перепады в сотни и даже тысячи атмосфер. Параметры электрической схемы электрогидравлического эффекта (ЭГЭ) существенно влияют на коэффициент полезного действия (КПД) преобразования электрической энергии в механическую и находятся в пределах от 30 % до 90 %.

При гидроакустической активации и явления кавитации вызванным воздействием звуковых колебаний частоты (ультразвуком). Благодаря высокой частоте звуковых колебаний при гидроакустической активации удается достигать большой интенсивности кавитационных эффектов, при этом в дисперсиях могут наблюдаться даже некоторые электрохимические процессы без приложения внешнего источника электромагнитного поля. Гидроакустический метод позволяет добиваться в короткие отрезки времени максимальной диспергации их эксплуатационных свойств. К недостаткам метода можно отнести излишнюю громоздкость ультразвуковых диспергаторов.

К группе методов активации дисперсионной среды относятся электрохимическая и магнитная активации. Ввиду того что на практике дисперсные системы, подвергнутые магнитной обработке, в нефтяном деле не применяются, в данной работе они не рассматриваются. Однако следует упомянуть о применении солевых водных растворов, подвергнутых магнитной активации, для повышения нефтедобычи. Электрохимическая активация (ЭХА), как как метод

активационной обработки, теоретически разработана крайне слабо. Предполагается, что при ЭХА в одной зоне активатора (по принципу устройства сходного с электролизером) образуется раствор $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot e^-$ и $\text{H}_2\text{O}^+ \cdot e^-$, а в другой – OH^- . Однако, это предположение вызывает резкие возражения со стороны специалистов в электрохимии, т.к. подобный механизм активации входит в противоречие с основами электрохимии.

На сегодняшний день право на жизнь ЭХА как методу активационной обработки дает огромное количество экспериментальных данных, содержащихся в работах В.М. Бахира, П.А. Кирпичникова, А.Г. Лиакумовича и др., неопровержимо свидетельствующих о больших возможностях этого метода.

Исходя из приведенного выше краткого обзора сведений по существующим активационным методикам представляется целесообразным сосредоточиться в дальнейшем на исследовании гидроакустической (ультразвуковой) и электрохимической активации, как наиболее современных и эффективных. В данной работе необходимо рассмотреть указанные виды активационной обработки подробнее.

5 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ АКТИВАЦИИ

Под ультразвуковыми колебаниями в акустике понимают такие колебания, частота которых лежит за верхним пределом слышимости человеческого уха, т.е. превосходит 20 кГц, помимо собственно звуковых колебаний, под которыми обычно подразумевают распространяющиеся в среде продольные волны, к ультразвуку относят колебания изгиба и сдвига, а также поперечные и поверхностные колебания, если частота их составляет более 20 кГц. В настоящее время удается получать ультразвуковые колебания с частотой до 10^6 кГц. Ультразвуковые волны занимают диапазон, простирающийся в воздухе (скорость распространения звука $c=330$ м/сек) от 1,6 до $0,3 \cdot 10^{-4}$ см, в жидкостях от 6 до $1,2 \cdot 10^{-4}$ см и в твердых телах ($c=4000$ м/сек) от 20 до $4 \cdot 10^{-4}$ см. Таким образом, длина наиболее коротких ультразвуковых волн по порядку величины сравнима с длиной видимых световых волн.

Возникновение химических реакций, а также диспергирующее действие ультразвуковых волн тесно связано с явлением кавитации. Под термином «кавитация» понимают процесс образования полостей в жидкости с последующим захлопыванием этих полостей, что сопровождается интенсивными гидравлическими ударами. Кавитационная полость получается в результате временного понижения давления в определенном объеме внутри жидкости при условии, что давление снижается до величины ниже порога прочности этой жидкости.

Интенсивные гидравлические удары, возникающие при захлопывании полостей, обладают большим разрушающим действием, например, при кавитации на лопастях быстро вращающихся гребных винтов кораблей или гидротурбин разрушаются материалы, из которых они изготовлены.

При распространении в жидкости ультразвуковых волн большой интенсивности в местах разрежения (отрицательные давления) может иметь место разрыв сплошности среды с образованием полого пространства – возникновение кавитационной полости. Образовавшаяся полость заполняется парами окружающей жидкости. Сюда же проникают растворенные в жидкости газы. Возникающий в фазе разрежения газовый пузырек довольно быстро захлопывается под влиянием выступающего последующего сжатия.

Возникновение кавитационного пузырька в местах разрежения происходит не мгновенно. Для этого требуется пусть ничтожно малый, но все же определенный отрезок времени. Длительность фазы низкого давления, в течение которой возникает кавитационный пузырек, становится меньше с увеличением частоты ультразвуковых волн. Исходя из вышесказанного, можно заключить,

что кавитацией называют пульсацию, осцилляцию, рост, расщепление и другие типы движения пузырьков при условиях, когда в жидкости создается пониженное, а затем и повышенное давление, то есть когда через фиксированные точки системы последовательно проходят волны разрежения и сжатия. Давление внутри образовавшегося кавитационного пузырька в начальный момент мало по сравнению с давлением в жидкости. При этом жидкость устремляется к его центру и пузырек схлопывается. Основные закономерности этого эффекта проанализированы в теоретических работах. Существуют и другие термины, обозначающие обсуждаемое явление: захлопывание, коллапс, смыкание, замыкание, аннигиляция и т.д.

Согласно существующей до настоящего времени теоретической модели с момента схлопывания пузырька давление в нем возрастает по мере уменьшения его размеров. В результате образуется пик давления, и в направлении от центра пузырька формируется и распространяется в жидкости ударная волна.

Однако в более поздних работах М.А. Маргулиса и Л.М. Грунделя показано, что осуществляется только сжатие кавитационных пузырьков, но практически отсутствует эффект схлопывания. Вместо этого эффекта наблюдали искажение сферической формы кавитационного пузырька, потерю устойчивости и расщепление с образованием пузырьков меньшего размера, которые пульсируют синхронно с акустическим полем. Схлопыванием пузырьков отсутствует. При образовании кавитационной полости в результате сопутствующих электрохимических явлений активируются низкомолекулярные компоненты среды. Этот факт, связанный с явлением кавитации, пожалуй, является наиболее важным, ответственным, за химические последствия ультразвукового воздействия.

Согласно фотоэлектрохимической теории, базирующей на теоретических позициях Я.И. Френкеля, в кавитационных полостях под воздействием ультразвуковых колебаний происходит расщепление молекул воды с образованием радикалов и перекиси водорода. В зависимости от состава жидкой среды и природы растворенного в ней газа могут образовываться и другие активные компоненты, обладающие окислительными и восстановительными свойствами. В соответствии с моделью физико-химических процессов в кавитационном поле, предложенной М.А. Маргулисом, продукты звукохимических превращений, образующиеся в кавитационной полости после ее аннигиляции, переходят в раствор, где способны оказывать существенное влияние на протекание химических и электрохимических реакций.

Несмотря на широкое применение в нефтедобывающей отрасли акустических методов обработки глинистых суспензий, в научной литературе коллоидно-химические аспекты данного процесса отражены крайне поверхностно. Считается, очевидно, что изменение свойств суспензий глины при подобной обработке обусловлено исключительно диспергацией частиц глины из-за резких перепадов давления при кавитации.

Более-менее подробные сведения приводятся лишь по проблеме коагуляции глинистых дисперсий при высоких частотах ультразвука. Именно процессами коагуляции объясняется существование предельной достижимой концентрации суспензии при ультразвуковом диспергировании. Эта концентрация достигается тогда, когда устанавливается равновесие между процессами диспергирования и коагуляции. При коагуляции под действием ультразвука сцепление частиц происходит в местах пучностей акустических волн. Скорость скопления и коагуляции зависит от размеров суспендированных частиц.

Коагуляция суспензий под действием ультразвука необъяснима ни процессами кавитации, ни повышением температуры. По всей вероятности, важную роль играют электрические силы. По-видимому, под действием ультразвуковых волн нарушается сферическая симметрия ДЭС вокруг отдельной частицы, что приводит к появлению дипольного момента. Вследствие этого отдельные частицы притягиваются друг к другу, и скорость коагуляции повышается.

В настоящее время акустическое воздействие широко применяется при непосредственной обработке пласта призабойной зоны с целью повышения приемистости. При этом акустические генераторы устанавливаются в самом стволе скважины. По этому направлению исследований имеется весьма обширная литература, однако она не имеет прямого отношения к обработке глинистых дисперсий перед подачей в скважинную колонну и пласт.

Наиболее активные работы по прямой теме данного исследования на территории нашей страны ведутся сейчас в Удмуртском Государственном Университете. В частности, имеются данные по ультразвуковой обработке полимер-дисперсных систем, применяемых для повышения нефтеотдачи. Разработан метод их обработки, основанный на создании в проточном объеме постоянного и переменного давления, а также локального разрыва (сдвига) жидкости.

6 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Электрохимическая активация – это индуцированное внешним электрохимическим воздействием, направленное отклонение активности электронов в среде от равновесного состояния, сопровождающееся последующей релаксацией возмущений среды. Целью ЭХА является регулирование параметров (скорости расхода реагентов) различных технологических процессов и качества их конечных продуктов путем изменения физико-химических свойств, и реакционной способности жидкостей, участвующих в этих процессах, предварительным униполярным электрохимическим воздействием.

Электрохимическое воздействие называется униполярным потому, что в технологических процессах с использованием ЭХА рассматривается не вся электрохимическая система включающая анод, катод, диафрагмы, электролит, заполняющий камеры, а только тот электрод (основной, в зоне которого происходит электрохимическая реакция, изменяющие химический состав исследуемой жидкости и те параметры электрохимического воздействия на этом электроде (плотность тока, потенциал электрода, время воздействия, интенсивность перемешивания жидкости и др.), которые определяют изменение реакционной способности жидкости в технологическом процессе.

Любое электрохимическое воздействие на водный раствор в зоне одного из электродов электроактиватора (диафрагменного электролизера) неизбежно является решающим химическими превращениями, которые в целом ряде случаев являются решающим фактором эффективного достижения цели технологического процесса. Преимуществом этого фактора перед известными способами химического (реагентного) регулирования, является то, что в результате электрохимического воздействия химические изменения практически не сопровождаются изменениями атомарного состава раствора. Они происходят исключительно благодаря обмену электронами между обрабатываемой жидкостью и электродами электроактиватора. Электрохимический метод регулирования физико-химических свойств сред (водных растворов) является самым чистым, поскольку не сопровождается вводом извне в технологические растворы каких-либо дополнительных химических веществ.

От известных химических и электрохимических процессов электрохимическая активация отличается следующей совокупностью параметров и характеристик:

1. малая минерализация воды, которая подвергается электрохимическим преобразованиям (от 0,05 до 5,0 г/л);

2. униполярность электрохимического воздействия, т.е. разделение во времени и (или) пространстве процессов катодной и анодной обработки воды;
3. малое время электрохимического воздействия (от 0,3 до 10,0 с);
4. значительная плотность тока (до 0,05 до 5,0 Вт·ч/л);
5. высокое электродное перенапряжение (до 3000 мВ);
6. малые удельные энергетические затраты (от 0,05 до 5,0 Вт·ч/л);
7. большой диапазон возможных изменений рН пресной воды (от 1,9 до 12,5).

В процессах активации обработку жидкости ведут, как правило, только в зоне основного электрода, в то время как в зоне электрода противоположной полярности (вспомогательного) поддерживают минимально возможный расход (0,1-1 % от расхода в зоне основного электрода) активируемой жидкости, либо заполняют ее специальной жидкостью, нейтрализующей продукты электрохимических реакций у вспомогательного электрода (вспомогательным электролитом).

Например, при обработке воды в зоне отрицательного электрода электроактиватора, зону положительного электрода заполняют водным раствором гидроксила или бикарбоната натрия. При обработке воды в зоне основного положительного электрода зону вспомогательного электрода заполняют водным раствором хлористоводородной или какой-либо иной кислоты. Жидкость, циркулирующая в зоне вспомогательного электрода, необходима только для создания электролитического контакта между электродами. Целый ряд специфических мер предпринимается для того, чтобы исключить проникновение высокоактивных химических соединений из зоны вспомогательного электрода электроактиватора в зону рабочего электрода, для обеспечения возможно полного контакта обрабатываемой жидкости с поверхностью основного электрода.

В результате катодной обработки вода приобретает щелочную реакцию за счет превращения некоторой части растворенных солей в гидроксиды, уменьшается поверхностное натяжение, снижается содержание растворенного кислорода, азота, возрастает концентрация водорода, свободных гидроксильных групп, 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 рН, происходит сдвиг углекислотного равновесия с образованием труднорастворимых карбонатов кальция и магния из находящихся обычно в исходной воде растворимых соединений этих металлов (гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов), ионы тяжелых метал-

лов и железа практически полностью превращаются в нерастворимые гидроксиды.

При анодной электрохимической обработке кислотность воды увеличивается, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) возрастает за счет образования устойчивых и нестабильных кислот (серной, соляной, хлорноватистой, надсерных), а также пероксида водорода, пероксосульфатов, пероксокарбонатов, кислородсодержащих соединений хлора и различных промежуточных соединений, возникающих в процессе самопроизвольного распада и взаимодействия названных веществ.

Также в результате анодной электрохимической обработки несколько уменьшается поверхностное натяжение, увеличивается электропроводность, увеличивается содержание растворенных хлора, кислорода, уменьшается концентрация водорода, азота, изменяется структура воды. В таблице 6.1 представлены некоторые химические реакции, возможные при ЭХА.

Таблица 6.1

Химические реакции, возможные при электрохимической обработке воды

Анодные реакции	Катодные реакции
$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
$2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 2\text{e} \rightarrow \text{O}_2^-$
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow \text{O}_3 + 2\text{H}^+$	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$
$\text{OH}^- - \text{e} \rightarrow \text{HO}^\bullet$	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{HO}^\bullet + 2\text{OH}^-$
$3\text{H}_2\text{O} - 6\text{e} \rightarrow \text{O}_3 + 2\text{H}^+$	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
$\text{O}_2 + 2\text{OH}^- - 3\text{e} \rightarrow \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{e}_{\text{cathode}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{e}_{\text{aq}}$
$\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}^+$	$\text{H}^+ + \text{e}_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}^\bullet$
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{e} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	$\text{H}_2\text{O} + \text{e}_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^-$
$3\text{OH}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}^\bullet$	$\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O} - \text{e} \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet$	$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
$3\text{OH}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$2\text{Cl}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2$	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{HCOOH}$
$\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow \text{HClO} + \text{H}^+$	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{HCO}_2^- + 3\text{OH}^-$
$\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow \text{HClO}_2 + 3\text{H}^+$	$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$
$\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} - 5\text{e} \rightarrow \text{ClO}_2 + 5\text{H}^+$	$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cl}^- + 4\text{OH}^- - 4\text{e} \rightarrow \text{ClO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$
$\text{Cl}^- + 4\text{OH}^- - 5\text{e} \rightarrow \text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Анодные реакции	Катодные реакции
$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- - 2e \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 6e \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + 7\text{OH}^-$
$\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} - 5e \rightarrow \text{ClO}_2 + 4\text{H}^+$	$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$
$2\text{SO}_4^{2-} - 2e \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$\text{N}_2 + 5\text{H}^{++} + 4e \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+$
$2\text{H}_2\text{CO}_3^{2-} - 2e \rightarrow \text{C}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+$	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$

Наиболее сильным структурному и физико-химическому преобразованиям вода подвергается в области влияния электростатического поля у поверхности электрода, т.е. в плотной диффузной части ДЭС. Ширина этой области, где напряженность электрического поля изменяется от нескольких миллионов до сотен тысяч вольт на сантиметр, обычно составляет 10^{-8} - 10^{-7} см, но в разбавленных растворах, именно тех, которые являются основными объектами процессов электрохимической активации, может достигать 10^{-6} - 10^{-5} см.

Задачей чрезвычайной сложности является необходимость достижения в процессе электрохимического воздействия соприкосновения всех микрообъемов воды с ДЭС, где обеспечивается наивысшая степень отклонения параметров и свойств от состояния равновесия.

Однако экспериментально установлено, что на воду, находящуюся вне области влияния ДЭС, активирующее воздействие оказывают поступающие от поверхности электрода продукты электрохимических реакций, которые находятся в метастабильном состоянии и окружены гидратными оболочками, также сформированными в ДЭС и потому обладающим избытком внутренней потенциальной энергии.

Это обстоятельство позволяет осуществлять процессы перевода воды в метастабильное состояние не только в самой электрохимической системе, но даже вне ее путей смешивания активируемой воды с компонентами внешней среды.

Наиболее вероятными причинами значительного аномального отклонения физико-химических свойств водных растворов электролитов непосредственно после униполярного электрохимического воздействия на состояние равновесия, устанавливающегося при длительном взаимодействии их с окружающей средой, могут являться, согласно работам В.М. Бахира, В.П. Барабанова, Г.Я. Вяселевой и др.:

1. Электрохимически синтезированные щелочи в католите и кислоты в анолите. Наличие кислот в анолите и щелочей в католите объясняет сохраня-

ющиеся длительное время соответственно низкие и высокие значения pH анолита и католита.

2. Суперактивные метастабильные соединения с высокой окислительной и (в анолите) или восстановительной (в католите) способностью. Эти соединения при хранении растворов постепенно переходят в стабильные в результате серии самопроизвольных структурно-механических и химических превращений. В процессе практического использования растворов они быстро исчезают, играя роль катализаторов, инициаторов в разнообразных химических реакциях. Метастабильные соединения значительно усиливают проявление кислотных и окислительных свойств, щелочных и восстановительных – католита. Получить такие метастабильные соединения в воде путем растворения химических реагентов невозможно вследствие уникальности условий электрохимического синтеза.

3. Электрически активные микропузырьки электролизных газов, стабилизированные нескомпенсированными электрическими зарядами, сосредоточенными на границе раздела фаз «газ-жидкость». Размеры этих пузырьков находятся в диапазоне от 0,2 до 5 мкм. В электрохимически активированном растворе микропузырьки не всплывают, поскольку равномерное распределение их в объеме стабилизировано кулоновскими силами взаимодействия. Они представляют собой электрически и химически весьма активный компонент электрохимически активированного раствора.

4. Метастабильная структура воды и водных растворов, которая возникает под влиянием электрического поля высокой напряженности (10^4 – 10^6 В/см) в ДЭС у поверхности электрода. Католит сохраняет полученные в процессе электрохимического катодного воздействия структурные изменения длительное время (до несколько десятков часов) и проявляет свойства электронодонорной среды. Анолит соответственно проявляет электроноакцепторные свойства. В активированных растворах молекулы воды обладают дополнительными степенями свободы за счет разорванных под влиянием электрического поля ДЭС водородных связей.

6.1 Влияние активированной обработки на свойства дисперсий глин

Электрохимическая обработка позволяет повысить структурно-механические показатели глинистой дисперсии, исключая при этом дополнительный ввод глинопорошка и реагентов структурообразователей.

Исследования показали, что при электрообработке возрастает забойная (непосредственно в стволе скважины) водоотдача. Однако было установлено,

что в затрубном пространстве при контакте с породой ствола скважины она снижается до первоначальных значений, а в ряде случаев и более низких значений.

Это явление объясняется следующим образом. При контакте электрохимически активированной глинистой дисперсии и породы на забое прочность породы снижается намного быстрее, чем при контакте с дисперсией, не подвергшейся электрообработке.

Однако затем длительный контакт электрохимически активированной глинистой дисперсии с породой в статических условиях приводит к образованию фильтрационной корки повышенной плотности за счет ее электрофоретического уплотнения. Это обуславливает снижение реальной водоотдачи. Поскольку кинетическая (седиментационная) устойчивость глинистых суспензий после электрохимической обработки резко возрастает, есть все основания полагать, что равномерное распределение дисперсных частиц в объеме дисперсии в значительной степени обуславливается электрическими силами отталкивания. Поэтому процессы структурообразования в электрически активированных дисперсиях существенно отличаются от описанных в литературе типов взаимодействия заряженных частиц твердой фазы.

Ряд экспериментов, проведенных в Нижне-Волжском научно-исследовательском институте геологии и геофизики показали, что ввод электрохимически активированного раствора (католита) дает лучшие результаты в восстановлении и улучшения качества глинистых дисперсий, чем добавки обычной воды. Электрохимически активированные растворы намного эффективнее стабилизируют показатели с необходимым разжижением системы, они снижают водоотдачу.

Например, добавление в глинистую дисперсию с вязкостью 160-180 с католита в количестве 30-40 % от объема промывочной жидкости позволяет снизить ее вязкость до 30-40 с при сохранении водоотдачи практически без изменения ($4-6 \text{ см}^3$ за 30 с).

Таким образом, использование электрохимической активации при обработке глинистых дисперсий, по сравнению с традиционной обработкой, характеризуются следующими преимуществами:

1. Сокращение расхода химических реагентов.
2. Упрощение рецептурного состава.
3. Дезактивация агрессивных солей.
4. Улучшение экологичности буровых работ.
5. Уменьшение расхода материальных и трудовых средств.

Из проведенного анализа имеющихся литературных данных понятно, что активационная обработка, в первую очередь ультразвуковая и электрохимическая, весьма активно используется при повышении качества глинистых дисперсий, применяемых в нефтедобыче. Однако глинистые суспензии, обработанные таким образом, применяются в основном в качестве бурового раствора. Сведения по применению глинистых суспензий, подвергнутых активации в качестве водоограничительного материала в литературе, отсутствуют.

С другой стороны, данные по положительному воздействию ультразвука и униполярной обработки на седиментационную устойчивость, водоотдачу и вязкость глинистых суспензий весьма обширны, хотя и несколько противоречивы. Очевидно, прежде чем приступить к разработке непосредственно технологии создания водоограничительного материала на основе активированных глинистых дисперсий следует подробным образом исследовать воздействие активации на рабочие характеристики дисперсий. В этой связи представляется также интересным исследовать возможность создания комплексной композиции на основе активированных глинистых суспензий.

Был выполнен комплекс исследований, посвященных коллоидно-химическому обоснованию технологии повышения нефтеотдачи пласта на основе электрохимической и ультразвуковой активации суспензий бентонитовых глин и воды.

6.2 Влияние электрохимической активации на седиментацию и время водоотдачи глинистых дисперсий

Еще более интересные результаты были получены при формировании концентрированных глинистых дисперсий на анолите и католите электрохимически активированной (ЭХА) воды.

Электрохимически активированную (ЭХА) воду получали на установке СТЭЛ-10 АК-120-01 из частично обессоленной технической воды с исходной ионной силой $J=0,016$ моль/л, разбавленной дистиллированной водой до ионной силы $J=0,004$ моль/л, а также из чистой дистиллированной воды. Минеральный состав исходной технической воды, использовавшейся в опытах, приведены, в таблице 6.2.

Таблица 6.2

Исходный ионный состав воды, используемой в опытах по электрохимической активации

Ион	Максимальная концентрация, мг/л
SO_4^{2-}	500
Cl^-	350
NH_4^+	2
Fe^{3+}	0,3
NO_2^-	3,3
Ni^{2+}	0,1
NO_3^-	45
Cu^{2+}	1,0
As^{2-}	0,05
F^-	1,2
Al^{3+}	1,2
Zn^{2+}	5,0
Mo^{6+}	0,25
Mn^{7+}	0,1
Pb^{2+}	0,03

Непосредственная обработка жидкости на установке СТЭЛ происходит в элементах ПЭМ-3, который представляет собой проточный двухкамерный диафрагменный электролизер типа «труба в трубе», камеры которого разделены полупроницаемой титановой мембраной. Имеется возможность регулирования расхода жидкости в камерах. Благодаря этому в одной из камер обеспечивается постоянная подача воды с ее последующим непрерывным отводом.

Во второй камере расход воды не превышает 1-10 % от расхода в первой (основной) камере. Активация воды происходит в основной камере. Вторая, вспомогательная становится источником для обменных ионов. При выравнивании расхода воды в обеих камерах имеется возможность одновременного получения слабоактивированных анолита и католита. Принципиальная схема прибора приведена на рис. 6.1. Для опытов использовались сильноактивированные анолит и католит. рН анолита составлял 2,5-3, рН католита составлял 9,5-10. На полученных католите и анолите формировали глинистые дисперсии большой концентрации (10, 15, 20, 25 %).

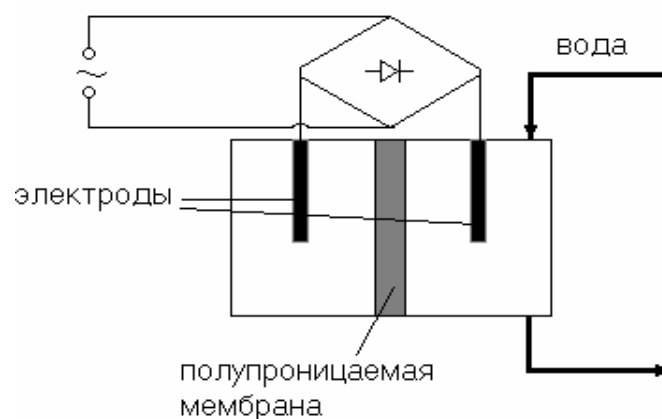


Рис. 6.1. Принципиальная схема элемента электрохимического активатора

Полученные глинистые дисперсии разбавлялись затем до концентрации 5 % неактивированной водой с ионной силой, аналогичной ионной силе воды, подвергавшейся активации.

Уже небольшие изменения в минерализации дисперсионной среды приводили у дисперсий, подвергнутых ЭХА не только к изменениям характера зависимостей седиментационной устойчивости и времени водоотдачи от начальной концентрации, но и в ряде случаев. Так, у дисперсий на основе католита ЭХА воды $J=0,004$ моль/л агрегативно устойчивый характер сохранялся лишь после разбавления 10 и 15 %-ных дисперсий, а также у 5 % активированной неразбавлявшейся дисперсии (рис.6.2-6.4). В целом зависимости седиментационной устойчивости и времени водоотдачи подвергнутых ЭХА глинистых дисперсий от их начальной концентрации также носили экстремальный характер, но вид этих зависимостей был различен для дисперсий, сформированных на анолите и католите ЭХА воды.

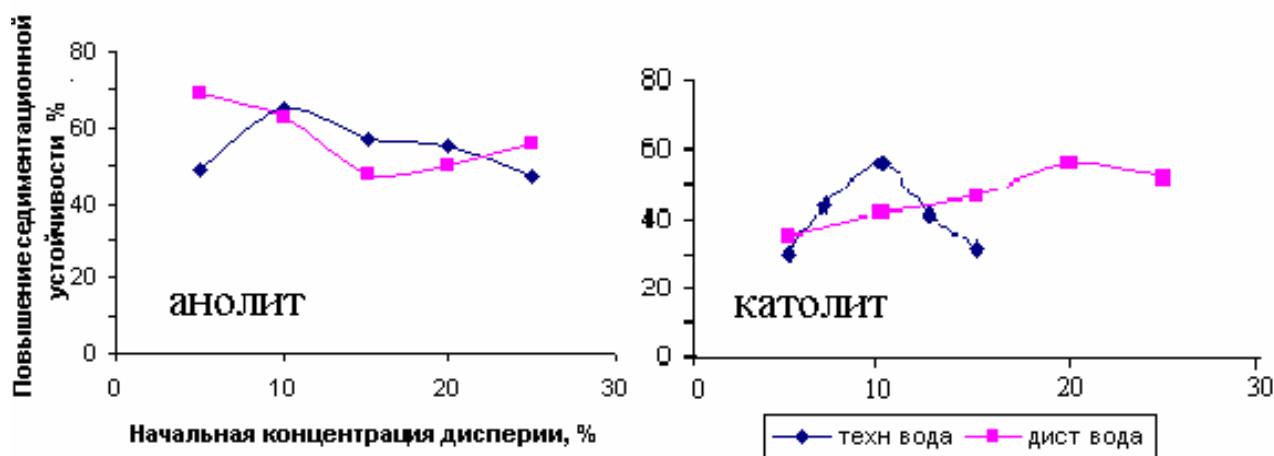


Рис. 6.2. Зависимость седиментационной устойчивости глинистых дисперсий, сформированных на анолите и католите ЭХА воды, от их начальной концентрации

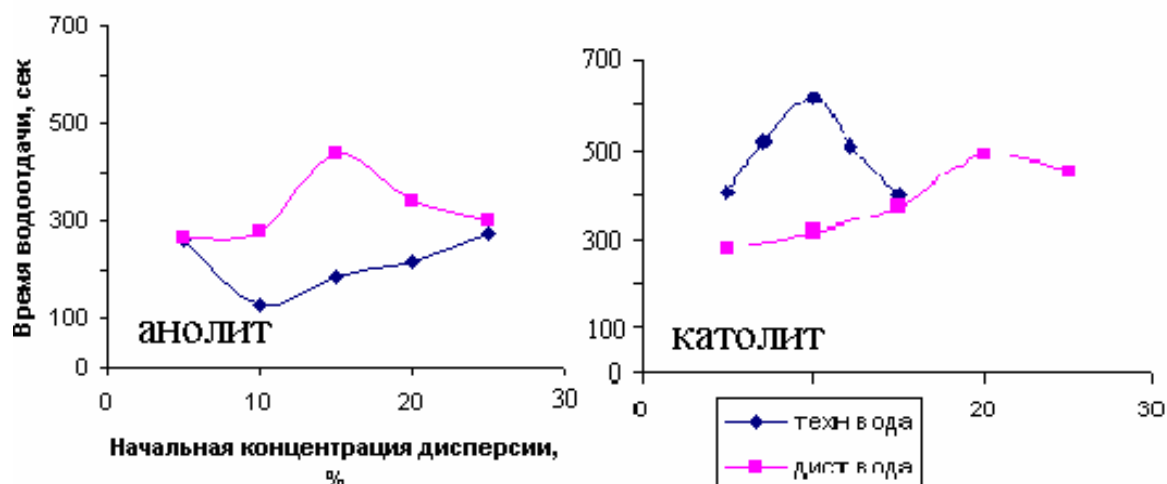


Рис. 6.3. Зависимость времени водоотдачи глинистых дисперсий, сформированных на анолите и католите ЭХА воды, от их начальной концентрации

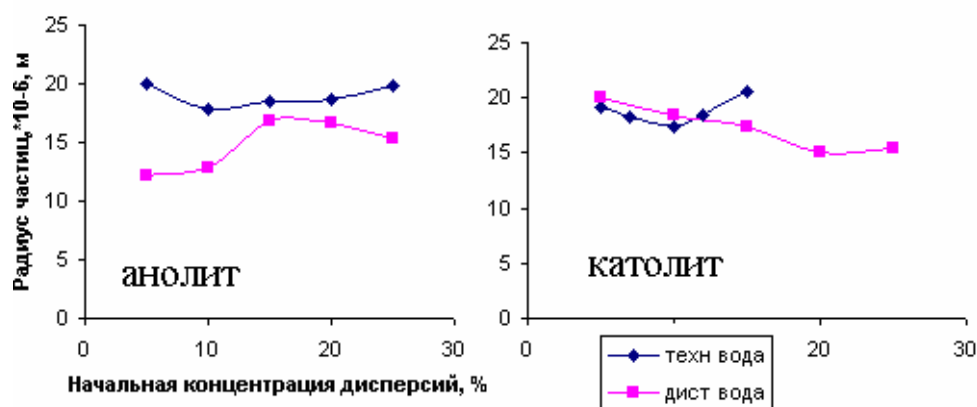


Рис. 6.4. Зависимость среднеквадратичного радиуса частиц глинистых дисперсий

Максимальное повышение седиментационной устойчивости составляло 65 % (дисперсия, полученная разбавлением 10 % дисперсии, сформированной на анолите ЭХА воды).

Максимальное время водоотдачи составляло 10 минут (дисперсия, полученная разбавлением и 10 % дисперсия, сформированная на католите ЭХА воды).

Наибольший интерес в данной серии опытов представляла выявленная у глинистых дисперсий, сформированных на ЭХА воды, взаимозависимость между седиментационной устойчивостью и временем водоотдачи. Обобщенные результаты экспериментов для воды с ионной силой $J=0,004$ моль/л представлены в таблице 6.3.

Зависимость времени водоотдачи от седиментационной устойчивости для дисперсий, сформированных на анолите ЭХА воды имели обратно пропор-

циональный характер (чем выше седиментационная устойчивость, тем меньше время водоотдачи). Для дисперсий, сформированных на катоде ЭХА воды эта зависимость имела прямо пропорциональный характер (чем выше седиментационная устойчивость, тем больше время водоотдачи).

Таблица 6.3

Зависимость параметров глинистых дисперсий от их начальной концентрации и вида активации

Вид активации	Параметр глинистой дисперсии	Начальная концентрация дисперсии, %				
		5	10	15	20	25
Анолит	Время водоотдачи, с	260	128	188	215	275
	Повышение седиментационной устойчивости, %	49	65	57	55	47
Католит	Время водоотдачи, с	405	615	398	Агрегативно неустойчивая дисперсия	
	Повышение седиментац. устойчивости, %	30	56	31		
Ультразвук	Время водоотдачи, с	3000	1320	900	900	Большая вязкость
	Повышение седиментационной устойчивости, %	79	79	93	59	

По всей видимости, общий экстремальный характер зависимостей активированных дисперсий, повышение седиментационной устойчивости и времени водоотдачи объясняется образованием в объеме суспензий в результате активационного воздействия (и ультразвукового, и электрохимического) значительного числа ван-дер-ваальсовых связей благодаря перераспределению электронной плотности между дефектами кристаллической решетки глинистых частиц и метастабильными низкомолекулярными комплексами, образующимися в воде. Естественно, дополнительная диспергация частиц в случае ультразвуковой обработки способствует усилению стабилизирующего воздействия образующихся по всему объему дисперсий связей.

Распределение суммарной активационной энергии зависит, очевидно, от концентрации дисперсной фазы обрабатываемой дисперсии. Вначале, при небольших концентрациях, увеличение содержания дисперсной фазы положительно сказывается на диспергирующем активационном воздействии, энергия активационного импульса растрачивается на разрушение кристаллической решетки частиц глины, а не на нагревание дисперсионной среды.

При дальнейшем увеличении концентрации дисперсной фазы достижение заданного уровня диспергации при заданной величине активационного импульса становится невозможным. Из сравнения данных, представленных на рис. 6.2 и 6.3 видно, что наибольший эффект повышения седиментационной устойчивости и времени водоотдачи глинистых дисперсий дает ультразвуковая активация. В связи с этим представлялось целесообразным изучение влияния времени ультразвуковой обработки на свойства глинистых дисперсий.

Кинетику седиментации оценивали по накоплению массы осадка на торсионных весах типа ВТ-500, рабочая концентрация дисперсной фазы (глины) составляла 5 %. В химический стакан помещали 600 см³ глинистой дисперсии. После перемешивания содержимого стакана на торсионных весах фиксировали через определенные промежутки времени изменение массы осадка на чашечке весов. Глубина погружения чашечки весов составляла 6 см. Опыт считали законченным при совпадении двух последних отсчетов с интервалом между ними в 5 минут и более, а последнее значение $m(t)$, брали в качестве m_{\max} (здесь $m(t)$, и m_{\max} – текущее и максимальное значение осадка на чашечке весов). По результатам экспериментов в координатах $m(t) - m(0) = f(t)$ строили седиментационные кривые (здесь $m(0)$ – масса пустой чашечки весов). На рис. 6.5 приведен пример кривой седиментации дисперсии глинопорошка «Березовский бентокам».

Для количественной оценки седиментационной устойчивости системы использовали безразмерный параметр D , предложенный В.А. Мягченковым и др.

$$D = \frac{t_{1/2\text{исх}}}{t_{1/2\text{обр}}} = 1 \quad (6.1)$$

где $t_{1/2\text{исх}}$ – время полуосаждения неактивированного образца глинистой дисперсности, $t_{1/2\text{обр}}$ – время полуосаждения активированного образца глинистой дисперсии.

Величины параметров $t_{1/2\text{исх}}$ и $t_{1/2\text{обр}}$ определялись графически. Для этого из точки на кривой седиментации, соответствовавшей $m_{\max} / 2$, опускали перпендикуляр на ось времени.

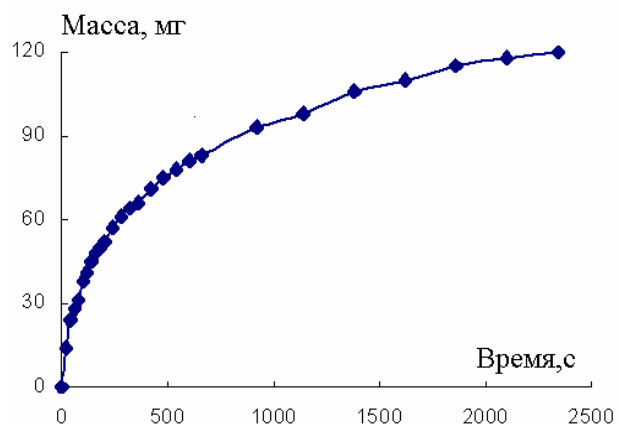


Рис. 6.5. Кинетическая кривая седиментации частиц глинистой дисперсии с начальной концентрацией 10 %, полученной на анолите воды с ($J=0,004$ моль/л)

6.3. Влияние электрокинетических свойств глинистых частиц и временного фактора на агрегативную устойчивость дисперсий глин, сформированных на электрохимически активированной воде

Для дисперсий, сформированных на ЭХА воде в целях более полного изучения вопроса шаг начальной концентрации составлял 3 % и разбавление также осуществлялось до 3 %. Исследовались 3 %-ные дисперсии, полученные разбавлением 6,9,12,18,21,24 %-ных дисперсий на основе анолита ЭХА воды и дисперсии, полученные разбавлением 6, 9,12,18,21,24,27 %-ных дисперсий на основе католита ЭХА воды, а также 3 %-ные неразбавленные дисперсии на основе католита и анолита ЭХА воды. Параллельно для сравнения были определены электрокинетические потенциалы частиц дисперсий, обработанных ультразвуком.

Электрокинетический потенциал частиц дисперсий измерялась на приборе «Parmoquant-2» фирмы «Karl Zeiss Iena» (Германия). Измерения проводились для активированных дисперсий, подвергнутых разбавлению. Концентрация дисперсий составляла 5 % или 3 %. Parmoquant-2 своей сердцевиной имеет систему электрофореза, в которой внутри термостатируемой камеры имеется прямоугольная кювета из кварцевого стекла. Подлежащий измерениям материал автоматически всасывается в кюветы, после чего работающие без изменения давления вентили ее закрывают, напряжение для создания электрического поля подается через два платиновых электрода, находящихся в специальных камерах. Под действием поля частицы перемещаются, наблюдать за перемещением и проводить измерения можно визуально через окуляр по приложенному к кювете напряжению, измеряемому измерительными электродами. Первичные данные обрабатываются микропроцессором и на их основе рассчитывается элек-

трофоретическая подвижность частиц **В**. Значения электрофоретической подвижности усредняются до 50 частиц.

Собственно, электрокинетический потенциал частиц рассчитывался по уравнению Гельмгольца-Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta U}{\varepsilon \varepsilon_0 H} \quad (6.2)$$

где ζ – электрокинетический потенциал, η – динамическая вязкость дисперсионной среды, пуаз; U – скорость частиц дисперсионной среды, м/с; H – электрическая напряженность, В/м; ε – относительная диэлектрическая проницаемость; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ – абсолютная диэлектрическая проницаемость (Ф/м).

Для формирования всех дисперсий использовалась минерализованная вода с $J=0,004$ моль/л.

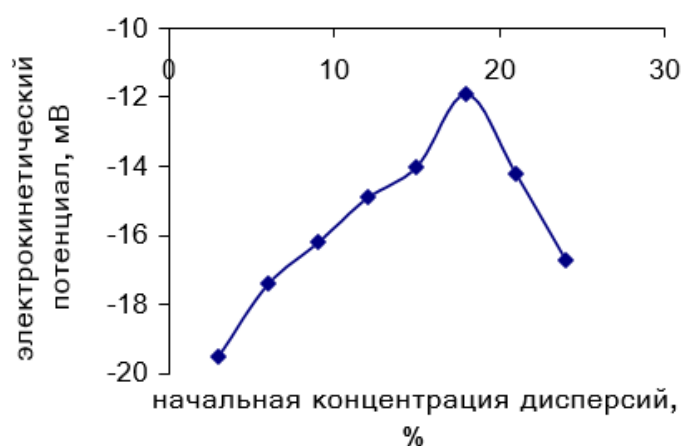


Рис. 6.6. Зависимость электрокинетического потенциала частиц глинистых дисперсий, сформированных на анолите ЭХА воды, от их начальной концентрации



Рис. 6.7. Зависимость электрокинетического потенциала частиц глинистых дисперсий, сформированных на катодите ЭХА воды, от их начальной концентрации

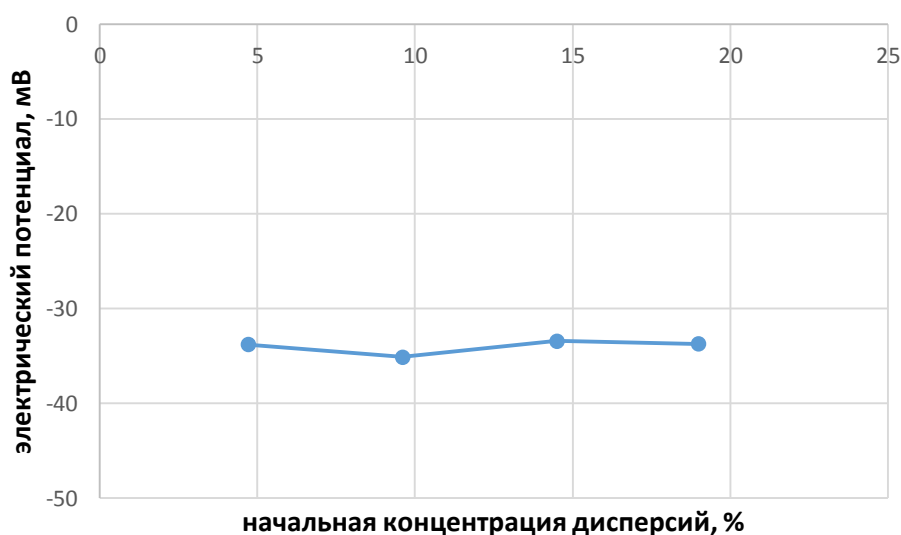


Рис. 6.8. Зависимость электрокинетического потенциала частиц, обработанных ультразвуком от их начальной концентрации

У дисперсий, полученных на основе католита ЭХА воды агрегативно-устойчивый характер наблюдался, а интервале значений электрокинетического потенциала от -16,5 до 17,3 мВ. Дисперсии, полученные на основе анолита ЭХА воды, имели агрегатно-устойчивый характер при значении электрокинетического потенциала выше -14,2 мВ. Изменение электрокинетического потенциала частиц дисперсий может быть объяснено разбавлением дисперсионной среды (католита или анолита), что одновременно является изменением концентрации электролита, т.к. ЭХА-активированную воду следует рассматривать, как электролит.

У всех дисперсий, обрабатываемых ультразвуком величина электрокинетического потенциала была практически неизменна и составляла порядка -30 мВ, столь высокое значение электрокинетического потенциала говорит о развитом ДЭС и объясняет агрегативную устойчивость всех озвученных дисперсий и нечувствительность их к минерализации воды ($J=0,004$ моль/л).

Для объяснения изменения агрегативной устойчивости дисперсий при изменении электрокинетического потенциала без перезарядки поверхности следует обратиться к теории ДЛФО. Очевидно, отношения величин коагуляционного барьера и второй потенциальной ямы изотермы расклинивающего давления в случае дисперсий, приготовленных ЭХА воды таковы, что малейшие их изменения переводят систему агрегативно устойчивого в агрегативно неустойчивое состояние. При этом основной вклад в величину расклинивающего давления в данном случае вносят, очевидно, адсорбционная и структурная состав-

ляющая (благодаря воздействию ЭХА воды), методика строгого математического расчета которых на данный момент до конца не разработана.

В целом из результатов опыта нельзя сказать об однозначно положительном или отрицательном воздействии ЭХА воды на агрегативную устойчивость глинистых дисперсий. Зависимость агрегативной устойчивости от величины электрокинетического потенциала глинистых частиц при влиянии ЭХА очень сложна. Исходя из предыдущих серий опытов, можно порекомендовать использование для обработки глинистых дисперсий анолита ЭХА воды, поскольку в ряду 5 %-ных разбавленных дисперсий, сформированных на анолите, не наблюдалось перехода в агрегативно неустойчивое состояние.

При изучении свойств глинистых дисперсий, сформированных на ЭХА-воде, требуется знать время пребывания воды в активированном состоянии при разбавлении неактивированной водой.

Параметром, показывающим состояние воды, было принято значение pH. У активированной воды оно весьма отличается от нейтрального, а при утрате водой метастабильного состояния pH постепенно приближается к нейтральным значениям. Активация до гиперактивированного состояния подвергалась минерализованная вода с $J = 0,016$ моль/л; при этом pH максимально смещается от нейтрального значения. Измерения pH проводились через 1 ч, 10 ч, и 24 ч после активации и затем изготавливались смеси из активированной и неактивированной воды такой же ионной силы. pH активированной воды определялся в смесях с ее содержанием в 80, 50 и 20 % объёмных.

Из рис. 6.9 следует, что в течение суток после активации активированная среда сохраняет активированные свойства, а уровень гиперактивации сохраняется не более 1 ч у анолита и не более 10 ч у католита.

Из рис. 6.9 видно, что уже при содержании активированной воды 20 % pH имеет почти нейтральное значение. Таким образом, допустимо заключить, что активированная дисперсионная среда воздействует на защиты дисперсной фазы практически мгновенно и необратимо, поскольку в предыдущих опытах разбавление дисперсий, сформированных на 100 %-ной активированной воде, доходило до 400 %, но при этом активационное воздействие было вполне заметно.

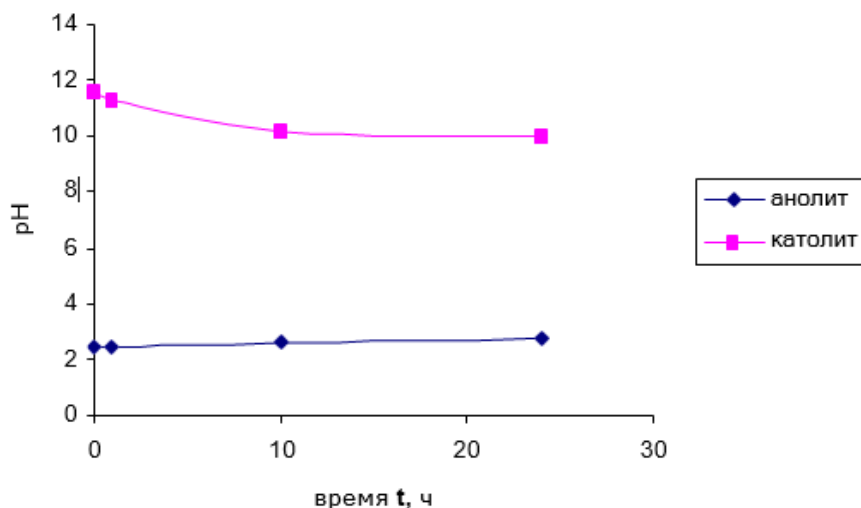


Рис. 6.9. Зависимость pH воды, подвергнутой ЭХА, от времени, после активации

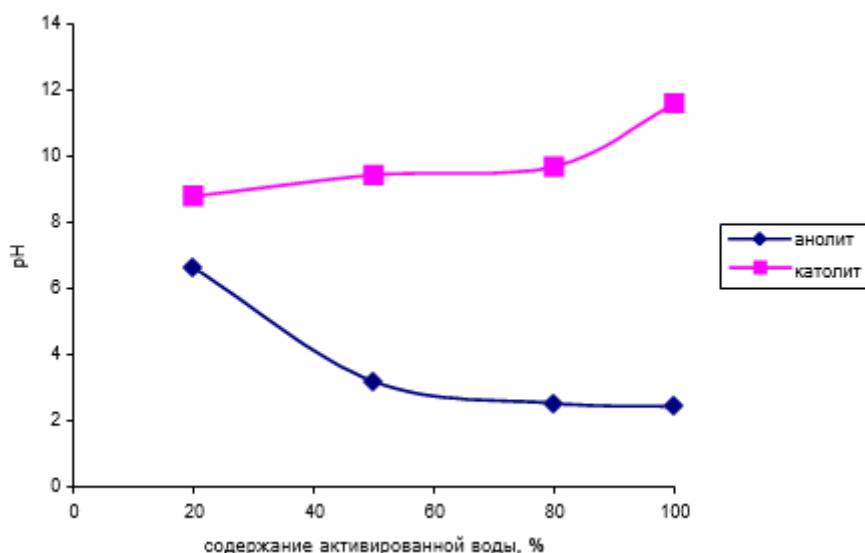


Рис. 6.10. Зависимость pH воды, подвергнутой ЭХА, от степени ее разбавления неактивированной водой

6.4 Седиментационная устойчивость дисперсий глин в зависимости от времени ультразвуковой активации

Из сравнения данных видно, что повышение седиментационной устойчивости и времени водоотдачи глинистых дисперсий дает ультразвуковая активация. В связи с этим представлялось целесообразным изучение влияния времени ультразвуковой обработки на свойства глинистых дисперсий. В качестве показателя дисперсий была выбрана седиментационная устойчивость (параметр D). Ультразвуковой обработке подвергались 5 %-ные глинистые дисперсии на минерализованной воде с $J=0,004$ моль/л. Время обработки составляло 1,2,3,4,5,10

минут. Результаты опытов показали, что время обработки практически не влияет на свойства дисперсий. Параметр D изменялся случайным образом в интервале $-0,78$ до $-0,84$, что не выходит за рамки погрешности измерения.

6.5 Исследование влияния активационной обработки на вязкость глинистых дисперсий

В рамках проводимых исследований было весьма интересно изучить влияние электрохимической и ультразвуковой обработки на вязкость глинистых дисперсий, применяемых не только качестве ВОР, но и в качестве буровых растворов. Согласно ТУ 39-0147001-105-93 буровой раствор должен иметь вязкость не ниже $0,02 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Использованный в серии опытов тип глинопорошка имел наихудшие показатели по седиментационной устойчивости и водоотдаче, но являлся наиболее массовым в производстве, что является решающим фактором в выборе сырья для буровых растворов.

Вязкость глинистых дисперсий изучалась на ротационном вискозиметре «Полимер РПЭ -1 М2». Схема прибора показана на рис. 6.11.

Ввиду того, что вязкость как эксплуатационный параметр наиболее важна для глинистых дисперсий, применяемых в качестве буровых растворов, а сырье для приготовления бурового раствора должно быть максимально дешевым и недефицитным, для формирования глинистых дисперсий при определении их вязкости использовался глинопорошок «Бентокам» Березовского месторождения, произведенный на шаровой мельнице. Подобный способ изготовления глинопорошков в промышленности является наиболее дешевым и распространенным, однако по качеству такое сырье несколько уступает произведенному на маятниковых мельницах.

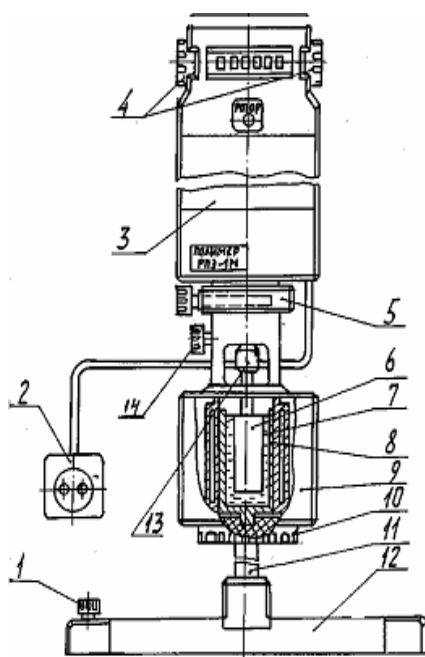


Рис. 6.11. Схема прибора «Полимер РПЭ -1 М2»

Согласно ТУ 39-0147001 -105-93 вязкость буровых растворов должна быть не менее $0,02 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Этот порог при использовании глинопорошка, произведенного на шаровой мельнице достигается при весьма значительных концентрациях дисперсной фазы. Концентрация глинистых дисперсий, у которых определялась вязкость, составляли 35, 40, 45, 50 %. Исследовались неактивированные, озвученные дисперсии, а также сформированные на ЭХА воде, применялись добавки жидкого стекла, кислот и щелочей. При этом ни в одном случае не проводились разбавления дисперсий до более низких концентраций. Вязкость определялась непосредственно у неразбавленных дисперсий после их приготовления.

Собственно, измерение вязкости производилось следующим образом. Глинистая дисперсия в количестве 15 мл помещалась в цилиндрический стакан, который закреплялся на корпусе вискозиметра таким образом, что в глинистую дисперсию погружалась система воспринимающих элементов вискозиметра, соединенная с приводом электродвигателя. При включении электродвигателя воспринимающий элемент начинал вращаться, происходило его торможение за счет вязкости глинистой дисперсии, которое воспринималось измерительной моментной пружиной. Момент сопротивления пружины преобразовывался в электронной схеме вискозиметра в цифровой код и отображался на индикаторе вискозиметра в единицах вязкости ($\text{Па} \cdot \text{с}$). Результатом измерения считалось среднее значение их трех последовательных показаний прибора.

Относительная ошибка рассчитывалась по общепринятым методикам и составляет 10 %. Коэффициент Стюдента принимался равным 0,95.

В ходе опытов выяснилось, что и ультразвуковая и электрохимическая активация не оказывают хоть сколько-нибудь значительного влияния на вязкость глинистых дисперсий. Результаты представлены в таблице 6.4.

Таблица 6.4

Зависимость вязкости от концентрации активированных глинистых дисперсий
концентрации

Концентрация дисперсии, %		35	40	45	50
Вязкость, Па·с	Анолит	0,0073	0,0103	Более 0,02	Более 0,02
	Католит	0,0074	0,0101	Более 0,02	Более 0,02
	Ультразвук	0,0075	0,0127	Более 0,02	Более 0,02
	Неактивированная	Менее 0,0073	0,008	0,0169	Более 0,02

Исходя из полученных данных были проведены опыты с сочетанием активационной обработки и старения. В качестве способа активации был выбран ультразвук, поскольку он давал несколько больший эффект увеличения вязкости дисперсий. Обработывалась 40%-ная дисперсия, поскольку это наименьшая концентрация, при которой при старении преодолевался порог 0,02 Па·с. Ультразвук и старение сочетались двумя способами: ультразвуковая обработка сразу после приготовления дисперсии с последующим старением и старение после приготовления с последующей ультразвуковой обработкой. Результаты опытов приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.5

Влияние времени старения и его очередности на вязкость 40 % дисперсии, обработанной ультразвуком

Время замачивания		2,5 ч	24 ч
Вязкость, Па·с	Обработка ультразвуком перед замачиванием	0,0161	0,0253
	Обработка ультразвуком после замачивания	0,0151	0,0237
	Замачивание без обработки ультразвуком	0,0169	0,0537

Ультразвуковая обработка в значительной мере снижает эффект старения вследствие нарушения ближнего порядка молекул воды и разрушения гидратных адсорбированных слоев на поверхности частиц. Конечно, сочетание старения и ультразвука несколько эффективнее простой ультразвуковой обработки, однако этот эффект несравним с действием старения. Из проведенных опытов следует сделать вывод о непригодности электрохимической и ультразвуковой (в простейшем аппаратном оформлении) активации для повышения вязкости глинистых дисперсий.

6.6 Исследование влияния совместного воздействия химических реагентов и активационной обработки на характеристики глинистых дисперсий

Для получения положительных результатов воздействия электрохимической активации на вязкость глинистых дисперсий была предпринята попытка дополнительной модификации глинистых дисперсий жидким стеклом. Однако, хотя совместное воздействие добавок жидкого стекла и активационного воздействия и приводило к несколько большим значениям вязкости, но значительного снижения концентрации глины для достижения порога 0,02 Па·с добиться не удалось. Нигде пороговая вязкость не достигалась при концентрации глины ниже 40 %.

Полученные данные позволили сделать предположение о конкурентном взаимодействии ЭХА воды и жидкого стекла. Поскольку эффект увеличения вязкости глинистых дисперсий от применения и жидкого стекла, и ЭХА воды базируется на взаимодействии данных веществ с поверхностью глинистых частиц, воздействие ЭХА воды минимизируется при адсорбции на поверхности глины какого-либо вещества (в данном случае жидкого стекла).

Также проводились опыты по старению глинистых дисперсий, обработанных ультразвуком, в течение суток при одновременном вводе жидкого стекла (сочетание наилучших условий). Воздействие старения приводило к очень резкому возрастанию вязкости дисперсий вплоть до полной потери текучести и невозможности использования их в качестве бурового раствора. Однако аналогичные опыты с дисперсиями меньшей концентрации не дали значительного увеличения вязкости. Возрастание вязкости происходило скачкообразно по достижении концентрации дисперсной фазы 35 %.

В ходе исследований была предпринята попытка смоделировать воздействие ЭХА дисперсионной среды на характеристики глинистых дисперсий добавками кислоты (1М HCl) и щелочи (1М NaOH) к воде, на которой формировались глинистые дисперсии. Кислота и щелочь вводились до достижения рН,

аналогичного pH анолита и католита ЭХА воды. Рабочие характеристики таких составов приведены в таблице 6.6.

Таблица 6.6

Влияние pH моделированной дисперсионной среды на рабочие характеристики глинистых дисперсий в зависимости от их начальной концентрации

Реа- гент	Рабочая характери- стика	Начальная концентрация дисперсий, %				
		5	10	15	20	25
HCl	Повышение седи- ментационной устойчивости, %	Агрегативно неустойчивы	63			68
	Время водоотдачи, с		120			780
NaOH	Повышение седи- ментац. устойчиво- сти, %		47			67
	Время водоотдачи, с		630			750

При малых степенях разбавления дисперсии имели агрегативно неустойчивый характер.

Очевидно, это объясняется высокой концентрацией ионов Na^+ и Cl^- , которые вносились в дисперсию со щелочью и кислотой.

При большем разбавлении дисперсий концентрация этих ионов становилась настолько низкой, что уже не оказывала коагулирующего влияния. Седиментационная устойчивость и водоотдача агрегативно устойчивых дисперсий практически идентичны таковым, полученным для дисперсий на основе ЭХА воды. Это подтверждает сделанное ранее предположение о том, что повышение седиментационной устойчивости и времени водоотдачи при активационной обработке обеспечивается ионами H^+ и OH^- , то есть фактически Ван-дер-Ваальсовыми связями за счет перераспределения электронной плотности.

Однако промышленное использование ЭХА кажется более предпочтительным по следующим причинам:

При использовании ЭХА не вносятся дополнительных химических соединений и ионов, способных вызвать коагуляцию.

При использовании ЭХА невозможно повысить допустимый уровень pH.

При использовании ЭХА нет необходимости контролировать концентрацию вводимых реагентов (таковых просто нет) что весьма затруднительно в полевых условиях.

7 ИЗМЕРЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА ГЕЛЕЙ ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО РАСТВОРИМОГО СТЕКЛА

Измерение напряжения сдвига осуществлялось методом тангенциального смещения пластины на приборе Вейлера-Ребиндера, который представляет собой миниатюрную разрывную машину. Схема прибора представлена на рисунке 7.1.

В химический стаканчик емкостью 20 мл с помощью проволоочных подвесок свободно подвешивалась пластина из нержавеющей стали (25:20:0,3 мм).

Заливались реагенты для образования геля, тщательно перемешивались и стаканчик с реагентами оставлялся для окончательного гелеобразования.

Количество реагентов выбиралось так, чтобы площадь погруженной части пластины составляла 8 см^2 . Эксперименты проводились для концентраций растворимого стекла в общем объеме 5 % с использованием в качестве гелеобразователя раствора MgCl_2 с концентрацией соли в общем объеме смеси 10 %. 9 мл раствора соли смешивали в стаканчике с 6 мл раствора ВОМ.

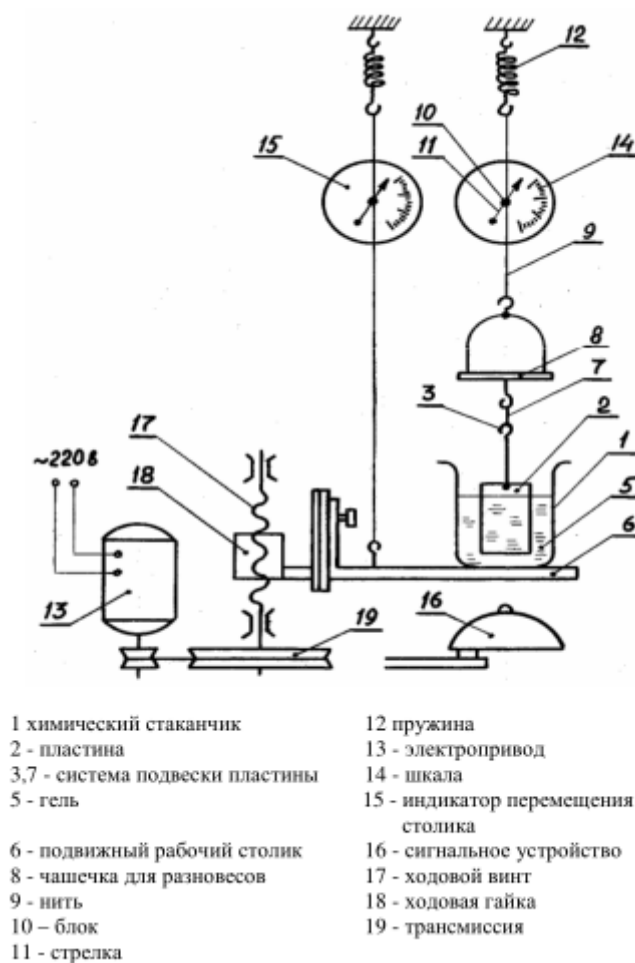


Рис. 7.1. Схема прибора Вейлера-Ребиндера

Через час определяли прочность полученного геля. После окончания geleобразования стаканчик с гелем и пластиной устанавливался на подвижном столике прибора. Включением электропривода осуществлялось опускание столика. При этом пластина, вначале прочно укрепленная в геле, извлекалась из него, а возникающее усилие регистрировалось по показаниям стрелки со шкалой, соединенной деформируемой пружиной с нагрузочной чашечкой прибора, которая в свою очередь, была соединена с погруженной в гель пластиной.

Входе эксперимента фиксировались начальное (H_0) и конечное показания стрелки на шкале, соответствующие извлечению пластины из геля на шкале, соответствующие извлечению пластины из геля (H_k), а также вес пластины с оставшимся гелем и подвеской (H_n).

Эффективная деформация пружины D (мм) рассчитывалась по формуле:

$$D = (H_k - H_0 - H_n)K \quad (7.1)$$

где K – константа прибора, мм/деление, ($K = 0,05$ – деформация образца 1 (мм) рассчитывалась),

Деформация образца 1 (мм) рассчитывалась по формуле:

$$l = M - D \quad (7.2)$$

где M – высота опускания столика, мм.

Напряжения сдвига σ (Па) рассчитывалось по формуле

$$\sigma = (D \cdot 98 \cdot A) / S_0 \cdot \Pi \quad (7.3)$$

где S – площадь поверхности пластины, погруженной в гель, m^2 , ($S_0 = 8 \cdot 10^{-4}$); A – количество граммов, используемых для градуировки пружины; Π – деформация пружины, соответствующая A граммам нагрузки, мм.

Возрастание прочности при pH растворителя < 7 (анолит) логично связать с возможностью активации процесса выделения свободной кремниевой кислоты и дальнейшей полимеризацией ее с образованием силоксановых связей с образованием активной поликремневой кислоты. Коллоидные частицы полимерных кремниевых кислот представляют собой (в зависимости от условий полимеризации) плотные ядра, состоящие SiO_2 или разветвленные цепочки и кольца тетраэдров SiO_4 . Возникающие полимерные цепочки включаются в структуру геля. Повышая его прочность. Известно, что активации растворимых стекол могут применяться различные кислые вещества, вытесняющие кремниевую кислоту из ее солей.

Однако этот механизм не может объяснить наблюдающиеся упрочнения гелей, сформированных на основе католита ЭХА воды. При повышении pH растворов натриевых стекол (более 11) устойчивость их снижается то незначительное повышение pH, которое наблюдалось в эксперименте, не могло вызвать коагуляцию.

Необходимо отметить, что имеющаяся в литературе информация о влиянии величины pH на устойчивость растворимых стекол касается большей часть низкомодульных стекол и практически всегда связана со значительным изменением pH самого стекла. Данные о характере и механизме влияния pH на процессы агрегации под действием солей в стеклах с достаточно высоким модулем в литературе отсутствуют.

Поэтому для сравнения был проведен ряд экспериментов, в которых анолит и католит моделировались введением в дистиллированную воду кислоты (1М HCl) или (1М NaOH). Вводя по каплям эти соединения при постоянном контроле pH, изменяли pH воды до значений, характерных для анолита и католита электрохимически активированной воды. Полученные растворы с заданным значением pH использовались в качестве растворителей в контрольных экспериментах. Полученные данные приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1

Сопоставительные данные по влиянию pH на прочность гелей при использовании моделей анолита и католита

Растворитель	pH	σ , Па
Анолит	4,2	33
	3,5	36
	3	48
	2,1	48
HCl	4,2	30
	3,5	35
	3	44
	2,1	45
Католит	11	48
	10,2	47
	9,6	49
	8	45

Растворитель	pH	σ , Па
NaOH	11	20
	10,2	18
	9,6	19
	8	21

По данным таблицы 7.1 можно сделать заключение, что при использовании раствора кислоты (щелочи) с тем же значением pH, что и у ЭХА воды получить гели равной прочности не удалось. При использовании раствора щелочи прочность гелей не превышала 20 Па, т.е. практически не изменялась по сравнению с исходной водой (pH=7). Таким образом, можно сделать вывод о том, что в случае использования в качестве растворителя электрохимически активированной воды прочность получаемых гелей растет не только вследствие изменения pH системы. Основным фактором является, по-видимому, сложный ионный состав ЭХА воды и нескомпенсированность зарядов, содержащихся в ней ионов. Именно это вызывает ускорение процессов агрегации и рост прочности гелей. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что использование ЭХА воды в качестве растворителя в водоограничительных композициях на основе высокомолекулярных жидких стекол может быть целесообразным.

7.1 Исследование влияния водорастворимых полимеров на прочность гелей растворов высокомолекулярного растворимого стекла, сформированных в электрохимически активированной воде

Известно, что при добавлении какой-либо полимерной макромолекулы или макроиона, способного одновременно адсорбироваться на поверхностях двух различных частиц кремнезема, связывая их таким образом вместе, происходит флокуляция золя кремнезема. Адсорбция имеет место либо в присутствии катионного агента, способного притягиваться к отрицательно заряженной поверхности кремнезема, либо полимера, содержащего электронно-донорную группу (например, атом кислорода), что позволяет удерживать его на поверхности кремнезема за счет образования водородной связи. Кроме того, такие высокомолекулярные соединения, как сополимеры акриламида, карбоксиметицеллюлозы, карбоксиметил крахмал и др. активно используются при составлении композиций ВОР, значительно повышая эффективность их применения.

По этим причинам представлялось интересным выяснить, как поведут себя полимерные добавки в составах с использованием электрохимически активированной воды.

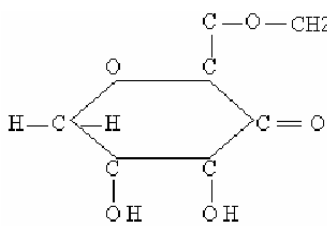
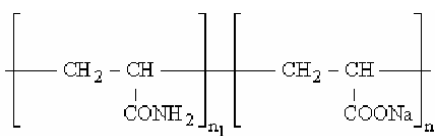
Эксперименты проводились при максимальных рН ЭХА воды – 2,2 и 11,5. Полимер вводили в состав композиции в составе растворителя (ЭХА воды). При проведении опытов с жидким стеклом в качестве добавок к нему использовались также гидролизированный полиакриламид (ГПАА, производство ОАО «Химреагент», г. Свердловск) с молекулярной массой 6200000 и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na—КМЦ, производство ОАО «Тасмахолдинг», г. Казань) с молекулярной массой 100000. Структурные формулы полимеров даны в табл. 7.2.

Полученные данные представлены на рисунках 7.3 и 7.4. При анализе полученных данных в первую очередь необходимо отметить, что добавление обоих полимеров положительно сказывалось на свойствах гелей, однако концентрация, при которой повышение прочности становилось заметным, для ГПАА на несколько порядков ниже, чем для Na-КМЦ, что, безусловно, напрямую связано с большим различием этих полимеров по молекулярной массе.

Обе зависимости носят экстремальный характер, хоть и в различной степени. Для ГПАА максимум прочности приходится на концентрацию полимера порядка 0,00075 %, для Na-КМЦ - 0,28 %. Повидимому, при избытке полимера в системе возникают перенапряжения, снижающие прочность геля.

Таблица 7.2

Структурные формулы полимеров, используемых в работе

Название	Формула	Условное обозначение
Натрий карбоксиметилцеллюлоза		NaКМЦ
Гидролизированный полиакриламид		ГПАА

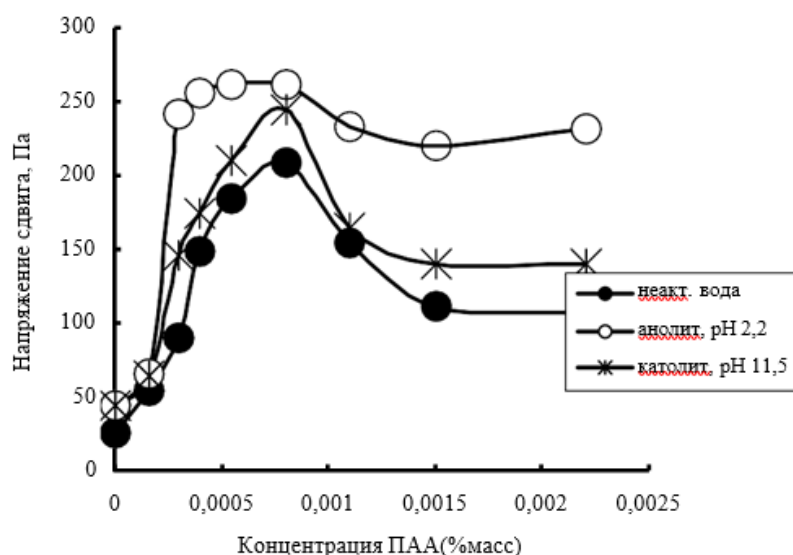


Рис. 7.3. Влияние добавок ПАА на прочность гелей жидкого стекла, полученных на основе ЭХА воды

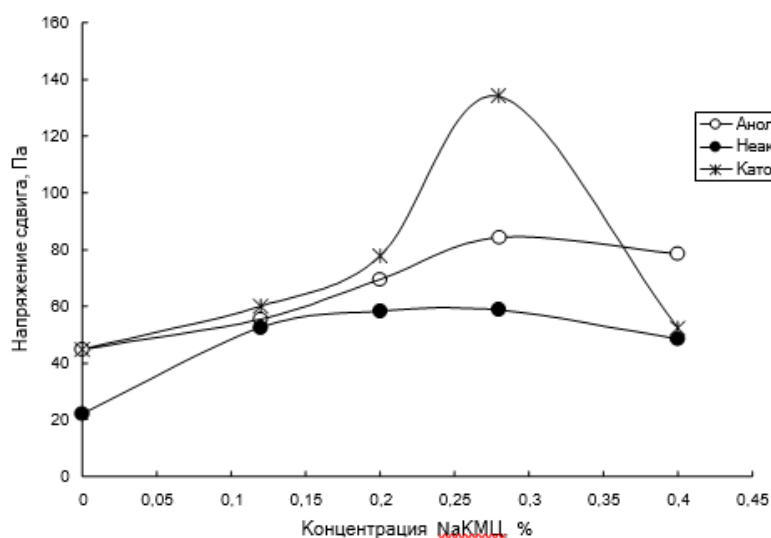


Рис. 7.4. Влияние добавок Na-KMЦ на прочность гелей жидкого стекла, полученного на основе ЭХА воды

И для анолита, и для католита гели с добавками полимеров более прочные, чем гели с той же концентрацией полимера, но сформированные на неактивированной воде. Этот результат является неожиданным.

Дело в том, что оба использованных в работе полимера относятся к анионным полиэлектролитам, т.е. в водной среде они способны диссоциировать, разделяясь на катионы Na^+ и полианион, по которому распределены отрицательные заряды. Эти заряды одного знака отталкиваются друг от друга, и при диссоциации макромолекулярный клубок увеличивается в размерах. В зависи-

мости от степени диссоциации меняется количество этих отрицательных зарядов, и, соответственно, размеры макромолекулярного клубка. Чем больше линейные размеры полианиона, тем больше мостичных связей он способен образовывать. В кислых же растворах диссоциация анионных полимеров подавлена и размер макромолекулярного клубка минимален.

Однако полученные данные показывают, что эти факторы не являются определяющими. Вероятно, благодаря воздействию аномального pH ЭХА воды изменяется заряд поверхности частиц жидкого стекла, увеличивается число активных центров на их поверхности, что улучшает адсорбцию на ней полимерных молекул.

7.2 Влияние электрохимической активации на гидроизолирующие свойства гелей высокомодульного растворимого стекла

Для исследования были отобраны составы с оптимальными прочностными характеристиками гелей. Полученные данные приведены в таблице 7.3. По данным таблицы 7.3 можно видеть, что в целом гидроизолирующий эффект более прочных гелей закономерно оказался более высоким. Так, системы с использованием ЭХА воды работают лучше, чем с использованием неактивированной воды; системы с добавками полимеров – лучше, чем без добавки. Однако повышения гидроизолирующего эффекта при взаимодействии ЭХА воды и добавок полимеров не происходит по данным можно видеть, что в целом гидроизолирующий эффект более прочных гелей закономерно оказался более высоким. Так, системы с использованием ЭХА воды работают лучше, чем с использованием неактивированной воды; системы с добавками полимеров – лучше, чем без добавки.

Таблица 7.3

Влияние ЭХА и добавок полимеров на гидроизолирующий эффект гелей растворов жидкого стекла

Состав		W, %
Без добавки полимера	Неакт. Вода	65,7
	Анолит, pH 2,2	86,7
	Католит, pH 11,5	81,3
ГПАА 0,00054%	Неакт. Вода	85,0
	Анолит, pH 2,2	86,0
	Католит, pH 11,5	83,0

Продолжение табл. 7.1

Состав		W, %
Na-КМЦ 0,28%	Неакт. Вода	88,7
	Анолит, pH 2,2	88,4
	Католит, pH 11,5	87,8

Однако повышения гидроизолирующего эффекта при взаимодействии ЭХА воды и добавок полимеров не происходит. Очевидно, здесь мы имеем дело с тем же эффектом, что и при обработке глинистых дисперсий ЭХА водой с добавками жидкого стекла. Поскольку действие ЭХА воды основано на ряде поверхностных явлений, добавки полимера благодаря своей способности адсорбироваться на поверхности частиц кремнезоля и кремнезема сводят ее влияние к минимуму. При совместном использовании ЭХА воды и добавок полимеров весь эффект практически обеспечивается только действием полимерных добавок. Таким образом, для модификации гелей жидкого стекла лучше использовать полимерные добавки, поскольку при их очень небольшой концентрации они обойдутся значительно дешевле ЭХА.

Полученные данные также позволяют говорить об отсутствии синергизма действия ЭХА воды и веществ, обладающих значительной поверхностной активностью и адсорбционной способностью. Такие вещества при совместном применении будут неизбежно подавлять действия ЭХА воды.

8 ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКОВ В ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИНАХ ПРИ ПОМОЩИ АКТИВИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ (АДС)

Итогом проведенных исследований является технология, предложенная для гидроизоляции пластовых вод. По данной технологии получен патент РФ и проведены промысловые испытания. Технология состоит в следующем. Методом активационной обработки выбрана электрохимическая активация. Концентрированные глинистые дисперсии формируются на анолите ЭХА пресной воды с рН 2,5-3, начальная концентрация дисперсий может варьировать в пределах 10-25 % массовых в зависимости от конкретных производственных условий. Затем осуществляется разбавление полученной дисперсии до концентрации 5 % массовых неактивированной пресной водой с целью увеличения общего объема.

Полученный состав нагнетается в пласт через насосно-компрессные трубы (НКТ). В качестве продавки используется пластовая вода. Закачка ведется одним циклом в целях меньшего взаимодействия объема активированной дисперсии с минерализованной водой продавки в пласт. Конкретный объем композиции определяется геологом на основе данных геофизического исследования скважины. Подробно методика обработки скважин активированными глинистыми дисперсиями отражена в соответствующей инструкции.

Опытно-промысловые работы по данной технологии осуществлялись на добывающей скважине № 6372 «безнадежной» с точки зрения эксплуатационников, с карбонатным коллектором верхнетурнейского яруса на Акташской площади ПАО «Татнефть».

Нефтяной пласт имел толщину 4,2 м, трещиноватость 14,2 %, коэффициент начальной нефтенасыщенности 80,3 %. Пласт относится к группе высокопроницаемых пластов, однако является по разрезу резко неоднородным. Скважина добывающая, нефтеносный коллектор представлен карбонатными породами, перфорирован однородный пласт. Удельный вес добываемой воды 1,18 г/см³; Давление пластовое 161 атм, дебит жидкости 135 м³ в сутки, обводненность 95%.

Начальное давление в ходе работ составило 60 атм на второй скорости агрегата, конечное давление составило 80 атм на второй скорости, 90 атм на третьей скорости агрегата. Наблюдавшийся подъем в ходе работ давления закачки говорит о наличии тампонирующего воздействия применяемой композиции. Ход работ полностью отражен в акте проведения испытаний.

Работы проводились дважды: 30 августа 2003 года и 12 августа 2004 года.

Результаты первой обработки показали снижение обводненности в пределах 30 % и пропорционально увеличению нефтеизвлечения (рис. 8.1). По состоянию на 1.01.2004 г дополнительно было добыто 72 тонны за 60 суток работы скважины.

Дебит нефти изменился от 0,4 до 1,6 т/сут; обводненность жидкости сократилась с 98 до 65 %. После второй обработки скважина стала практически безводной, данный эффект сократился на протяжении 3-х месяцев. В обоих случаях общий дебит добываемой жидкости уменьшился на 25 %. Средняя продолжительность эффекта после обработки – 5-7 месяцев. Всего по результатам двух обработок добыто более 500 т дополнительной нефти.

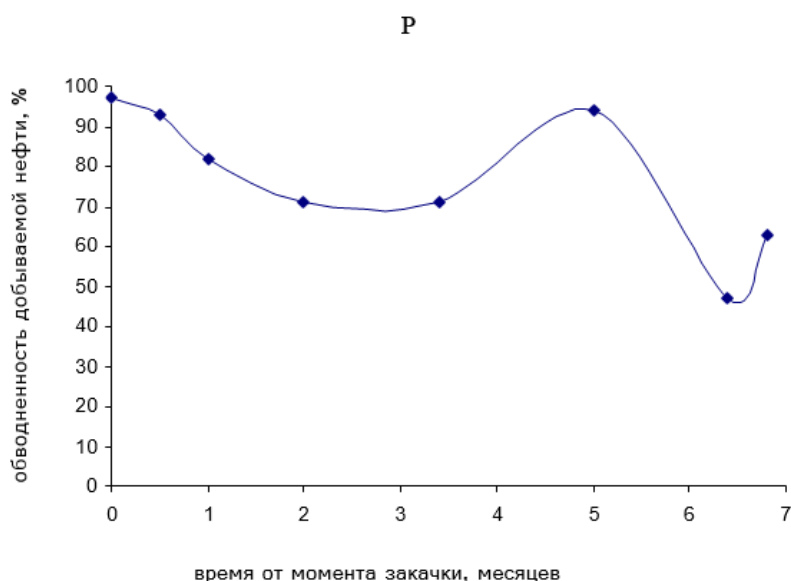


Рис. 8.1. Изменение обводненности добываемой нефти после обработки
30.08.2003

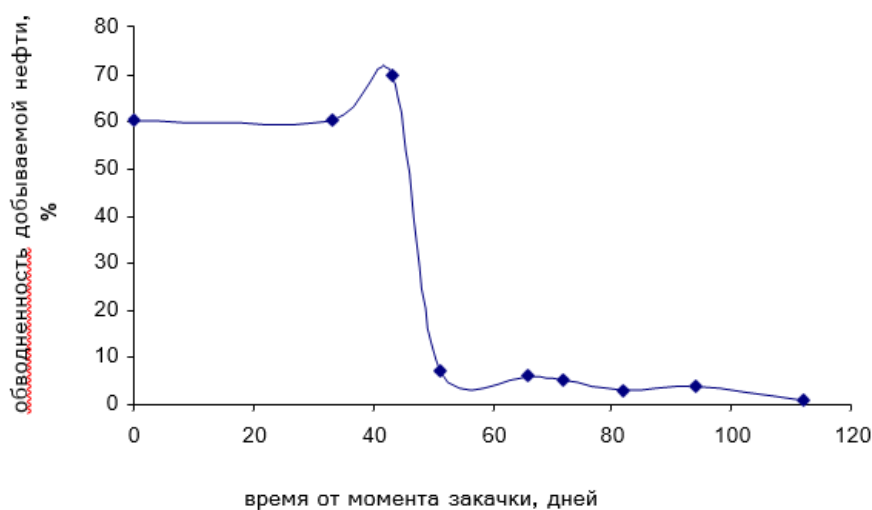


Рис. 8.2. Изменение обводненности добываемой нефти после обработки
12.08.2004

Ориентировочный расход реагента на одну обработку – 1 т глинопорошка (стоимость – 1 тыс. руб за 1 т), ориентировочная стоимость технологического.

Сопровождения – 30 тыс. руб., не считая командировочные расходы бригады, обслуживающей электрохимический активатор.

Обобщая представленный материал, следует заключить, что, опираясь на исследования различных видов активационной обработки на седиментационную устойчивость, водоотдачу, вязкость глинистых дисперсий, становится очевидным, что ультразвуковая и электрохимическая обработки заметно изменяют седиментационную устойчивость и водоотдачу глинистых дисперсий. При этом повышение седиментационной устойчивости доходит до 90 %, а время водоотдачи при ультразвуковой обработке возрастает более чем в 700 раз.

На основе изучения времени водоотдачи глинистых дисперсий, подвергавшихся ЭХА-активации обнаружено, что природа и анолита и католита оказывают влияние на их седиментационную устойчивость: в случае католита – зависимость прямо пропорциональная, а в случае анолита – обратно пропорциональная.

И последнее – установлено значительное повышение гидроизолирующих свойств у глинистых дисперсий подвергнутых электрохимической активации.

Гидроизолирующий эффект при применении глинистых дисперсий. Сформированных на католите ЭХА воды способен превышать 90 % и не уменьшаться при промывке модели пласта неактивированной водой. Данное обстоятельство свидетельствует о принципиальной возможности использования глинистых дисперсий в качестве водоограничительного материала.

На основе выполненных исследований предложена технология повышения нефтеотдач, которая была дважды опробована на карбонатных коллекторах Акташской площади Ромашкинского месторождения. Достигнутая успешность опытно-промысловых работ позволяет утверждать и правильности выбранного пути в обосновании коллоидно-химических принципов и технологических основ применения глинистых дисперсий, подвергнутых активационной обработке в технологиях повышения нефтеотдачи.

9 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ УРОВНЯ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ УНИПОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Униполярная электрохимическая активация реализуется на стандартных диафрагменных электрохимических реакторах с проточными модульными элементами. В результате униполярного воздействия водные растворы приобретают метастабильное состояние, обусловленное повышением активности ионов водорода, гидроксил-ионов и электронов, приводящей к образованию нестабильных химических соединений с аномальными физико-химическими параметрами, релаксирующими во времени до устойчивого термодинамического состояния. Оба потока водного раствора, выходящие параллельно из диафрагменного проточного электрохимического реактора и названного католитом (из прикатодного пространства электролизера) и анолитом (из прианодного пространства электролизера), приобретают соответственно щелочную и кислотную реакции.

Количественной мерой активности служит уровень метастабильности водного раствора, приобретаемый после ЭХА. Оценивается уровень метастабильности градиентом изменения кислотности и щелочности.

Значения кислотности и щелочности, приобретенные водным раствором после ЭХА, определяются по водородному показателю рН и по окислительно-восстановительному потенциалу (ОВП) – ϕ .

Измерение значений рН осуществляется с помощью рН-метра, представляющего собой высокоомный вольтметр, подключенный к двум электродам в режиме компенсационной схемы, и позволяющий определять разность потенциалов между ним и измерительным стеклянным электродом сравнения, которая пропорциональна приобретаемой ионами водорода активности.

Измерение ОВП (ϕ) также производится высокоомным милливольтметром, тоже подсоединенным к двум электродам, один из которых хлорсеребряный электрод сравнения, а другой из платины – измерительный.

9.1 Способы измерения метастабильности

Способ измерения уровня метастабильности водных растворов, многостадийен. Первоначально измеряются рН или ОВП исходного водного раствора, затем измеряются аналогичные показатели у католита и анолита сразу после выхода их из электрохимического реактора. Завершающей стадией служит стадия вычитания из значений рН или ОВП католита или анолита значений рН и ОВП исходного водного раствора.

Полученные после вычитания значения ΔpH и $\Delta \phi$ являются градиентами изменения кислотности и щелочности водного раствора после ЭХА. По ним оценивают уровень метастабильности, приобретенный как катодом, так и анодом. Значения градиентов изменения располагаются в области физического саморегулирования релаксирующихся параметров. Область регулирования ограничивается максимальными и минимальными значениями pH и ϕ . Для водных растворов с концентрацией электролитов 0,05-5,0 г/л. Границы максимальных и минимальных значений следующие. Верхняя граница pH_{max} равняется 12,5, а нижняя граница pH_{min} равняется 1,8. По окислительно-восстановительному потенциалу верхняя граница ϕ_{max} равняется +1250 мВ, а нижняя граница ϕ_{min} равняется -850 мВ.

Максимальные и минимальные значения градиентов метастабильности у катода и анода указывают на максимальные и минимальные уровни метастабильного состояния, приобретаемые после ЭХА, и равняются следующим значениям: $\Delta pH_{max} = 12,5 - 7,0 = 5,5$; $\Delta pH_{min} = 1,2 - 7,0 = -5,8$; $\Delta \phi_{max} = 1250 - 250 = 1000$ мВ; $\Delta \phi_{min} = -850 - 250 = -1100$ мВ.

Однако приведенный способ оценки уровня метастабильности водных растворов имеет ряд недостатков, которые делают его недостаточно эффективным, главным образом в связи с тем, что приборы предназначены для работы в лабораторных условиях и требуют от персонала аналитической лаборатории глубокие профессиональные знания и практические навыки. Ну и наконец, в эксплуатации используется сложное, трудоемкое в работе дорогостоящее оборудование.

9.2 Капиллярный способ измерения уровня метастабильности

Для повышения эффективности измерения уровня метастабильности водных растворов после электрохимической активации нами предложено использовать капиллярный подъем жидкости в стеклянном калиброванном капилляре, при этом величина изменения высоты подъема жидкости является количественным показателем уровня метастабильного состояния водного раствора. Рекомендуемый диаметр капилляра составляет диапазон от 0,1 до 0,5 мм.

Для использования капиллярного подъема жидкости определение уровня метастабильности водных растворов после электрохимической активации осуществляется путем измерения смачивающей способности водного раствора до и после электрохимической активации, заключающегося в замере высоты подъема жидкости по капилляру в соответствии с законом Жюрена. Оценка уровня метастабильности связана с замером высоты капиллярного подъема водного

раствора как до, так и после электрохимической активации и с последующей оценкой определения градиента изменения высоты подъема путем вычитания полученных значений уровня метастабильности исходного раствора.

Полученное значение градиента является количественным показателем приобретенного метастабильного состояния водного раствора. Чем больше градиент изменения высоты подъема, тем выше уровень приобретенной метастабильности водным раствором. Метод капиллярного подъема жидкости в капилляре является достаточно точным и проверенным на практике способом определения смачивающей способности жидкости. Простота конструктивного исполнения, несложность изготовления и надежность в работе позволяют оперативно измерять уровень метастабильности водного раствора после электрохимической активации. Отличительный признак – диапазон значений диаметра капилляра, равный 0,1-0,5 мм, был установлен опытным путем.

Привлекательным обстоятельством применения метода капиллярного подъема жидкости в капилляре служит возможность оценки уровня метастабильности воды параллельно по двум основным параметрам: рН и ОВП – путем выведения их на шкалу, отградуированную соответствующим образом относительно делений, указывающих высоту капиллярного подъема h .

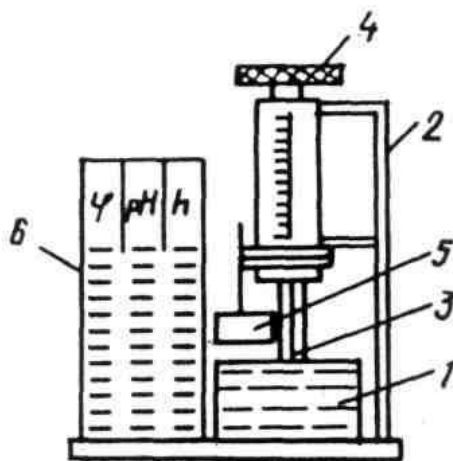


Рис. 9.1. Схема установки для измерения уровня метастабильности водных растворов

Измерения начинаются с того, что в мерный стакан 1 наливается исходная питьевая вода. Поворотом головки винта микрометрического механизма 4, закрепленного жестко на штативе 2, опускается стеклянный капилляр 3 нижним торцом в воду на глубину 0,5- 1,0 мм от поверхности воды. С момента касания капилляром 3 поверхности воды она начинает подниматься в капилляре 3. Прекращается подъем воды после достижения в капилляре 3 равновесия между си-

лой гидростатического давления воды с силой капиллярного подъема. Для стабилизации данного равновесия между возникшими силами производится легкое 2-3-кратное постукивание деревянной палочкой (или пальцем руки) капилляра 3. Затем производится визуальное, через увеличительное стекло 5, фиксирование уровня мениска воды в капилляре 3. По высоте подъема определяется на шкале измерений 6 соответствующие значения высоты h , рН и ОВП.

9.3 Примеры измерения уровня метастабильности водных растворов

Пример 1. Исходная жидкость – питьевая вода с минерализацией 1,7 г/л. Параметры, характеризующие ее кислотность щелочность: рН = 7,0; ОВП = 280 мВ. Среда нейтральная. Режим ЭХА: производительность – 10 л/час, напряжение – 40 В, сила тока – 3 А, температура воды – 15°C. Измерение уровня метастабильности осуществляется на установке с диаметром капилляра 0,45 мм.

На первой стадии производится измерение всех параметров для питьевой воды. Для данных условий анализа и режима ЭХА высота подъема соответствует 12 мм, рН равняется 7,0, ОВП составляет +280 мВ.

На второй стадии аналогичным образом определяется высота подъема католита в капилляре 3. При этом высота подъема католита составляет 16,5 мм. Соответствующие ей значения рН и ОВП равняются 10,5 и -900 мВ.

На третьей стадии проводится анализ анолита. Соответствующие значения рН и ОВП имеют следующие значения 4,7 и +800 мВ.

Последняя стадия измерения уровня метастабильности католита и анолита – определение градиента изменения рН, ОВП и высоты капиллярного поднятия после ЭХА. Для этого производится вычитание из определенных значений высот капиллярного поднятия католита и анолита h_k , h_a и значение высоты капиллярного поднятия исходной воды h_b .

Получены следующие значения $\Delta h_k = 4,5$; $\Delta h_a = 2,3$. Аналогичным образом определяются градиенты изменения кислотности и щелочности у католита и анолита по параметрам рН и ОВП. Градиенты изменения дали следующие результаты: $\Delta p = 3,5$; $H_k = -650$ мВ; $\Delta p H_a = 2,3$; $\Delta \phi_a = +550$ мВ. По данным значениям градиентов изменения высоты подъема католита и анолита можно сделать следующее заключение: питьевая вода с минерализацией 1,7 г/л обработанная по технологии ЭХА в режиме, приведенном выше, приобрела метастабильное состояние, уровнем, соответствующим 3/5 его максимального значения.

Пример 2. Методика измерения метастабильности та же. Водный раствор тот же. Режим ЭХА тот же. Диаметр капилляра 0,30 мм. Результаты измерения уровня метастабильности следующие: $h_b = 15$ мм, $h_k = 19,5$ мм, $h_a = 17,5$ мм рН_в

$=7,0$, $pH_K=10,8$, $pH_a=4,7$; $\phi_B=+280$ мВ, $\phi_K=-900$ мВ, $\phi_a=+800$ мВ. Расчеты, сделанные по данным значениям показали, что уровень метастабильности соответствует также 3/5 его максимального значения.

Пример 3. Методика измерения уровня метастабильности та же. Водный раствор тот же. Режим ЭХА тот же. Диаметр капилляра 0,15 мм. Результаты измерения уровня метастабильности следующие: $h_B = 17$ мм, $h_K = 21,5$ мм, $h_a = 19,2$ мм; $pH_B = 7,0$, $pH_K = 10,8$, $pH_a = 4,7$; $\phi_B = +280$ мВ, $\phi_K = -900$ мВ, $\phi_a = +800$ мВ. Расчеты, сделанные по данным значениям, показали, что уровень метастабильности соответствует также 3/5 его максимального значения.

Как видно из примеров, предлагаемый способ измерения уровня метастабильности водного раствора, обработанного по технологии ЭХА, является достаточно эффективным.

Повышение эффективности связано с появлением возможности замены в аналитической работе трудоемких и энергоемких в эксплуатации, сложных в конструкции и дорогостоящих приборов, измеряющих рН и ОВП на простую по техническому исполнению, надежную в работе, дешевую установку. Одним из качественных показателей преимущества предлагаемого способа может служить универсальность его аналитической возможности, заключающейся в одновременном измерении кислотности и щелочности водных растворов как до обработки ЭХА, так и после. Простота методики измерения высоты подъема жидкости в капилляре, высокая точность замера параметров, возможность измерения без источников электроснабжения, небольшие габаритные размеры способствуют решению задачи по широкому спектру практического применения обсуждаемого метода во многих областях народного хозяйства и в различных сферах медико-биологической деятельности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Глинопорошки являются основными структурообразователями в промышленных растворах, используемых при бурении, и качество их тем выше, чем при меньшем содержании твердой фазы в растворе достигается требуемый уровень его структурно-механических характеристик.

При наличии залежей высококачественных натриевых бентонитов с выходом раствора при промышленной добыче обычно составляет 5-8 м³/т то при условии химического модифицирования выход раствора может достигать в среднем 9,5 м³/т. Активацией называется комплекс физических - химических способов регулирования параметров технологического процесса.

Развитие учения об активации получило в **геосолитонной теории** образования углеводородных запасов в недрах. Согласно этой теории, накопление нефтяных запасов в недрах земли происходит благодаря сложным химическим реакциям, инициированным механохимическими воздействиями.

В активных субвертикальных зонах деструкции (СЗД) осадочных пород, насыщенных водой, при трещинообразовании, сопровождаемом электронной эмиссией, протекают физико-химические процессы с возникновением гидратированных электронов, осуществляющих синтез некоторых органических радикалов и превращающих органические вещества в углеводороды при сейсмотектонических воздействиях.

В зонах сейсмической активности формируются внутриобъемные напряжения порою, вызывающие упругую пластическую деформацию зерен минеральных и органических компонентов пород пласта, образование локальных дефектов, свежих поверхностей, обладающих свободной энергией, разрывами или деформациями химических связей.

Большинство месторождений углеводородов приурочено к очагам высокой концентрации СЗД горных пород, которые образовались в результате активных сейсмотектонических воздействий в виде узких пучков геосолитонного энергетически излучения Земли. Геосолитонный механизм проявляется в виде системы взаимосвязанных физико-химических процессов – горных ударов, трещинообразований, электронной эмиссии, образования гидратированных электронов и водорода, экзотермических химических реакций, деструкций органоминеральной матрицы горных пород – механотермического ускорения нефтегазогенерации, миграции флюидов в области максимального разуплотнения СЗД.

Для получения качественных глинопорошков и специальных тампонажных материалов достаточно широко использовалась деинтеграторная техноло-

гия И.А. Хинта. Экспериментальные работы, показали, что при обработке в дезинтеграторе происходят изменения, приводящие к повышению химической активности оксидов, наблюдаются изменения структуры и химического состава. Это служит косвенным указанием на то, что можно ожидать улучшения качества глины после обработки в дезинтеграторе.

По сравнению с шаровой мельницей дезинтегратор имеет следующие преимущества: при производительности до 30 т/ч по приготовлению многокомпонентных смесей масса дезинтегратора составит 1,0-1,5 т, а потребляемая мощность – 250 кВт, тогда как для аналогичной производительности шаровая мельница имеет массу 130 т и потребляемую – 500 кВт. Таким образом, по всем показателям дезинтеграторная технология обладает наибольшими преимуществами по сравнению с другими. Основными из них являются:

- возможность обработки и гомогенизации многокомпонентных смесей;
- легкий переход от одного вида продукта к другому;
- возможность регулирования скорости обработки и точности подачи сухих смесей.

На основе выполненных исследований установлено, что для качественного изменения свойств низкосортных бентонитов необходимо дополнительно с процессом механоактивации вводить химические реагенты, обладающие гидрофильными стабилизирующими свойствами.

При исследовании формирования дисперсий глин на основе электрохимически активированной воды подтвердится тезис, сформулированный Бахиrom В.М., что возможно создать химическим путем аналога электрохимически активированной воды или растворов.

Одной из проблем, возникающей при униполярном электрохимическом воздействии на водные растворы, переходящие в метастабильное состояние, релаксирующее во времени. До устойчивого термодинамического состояния, является оценка количественной меры активности или уровня метастабильного состояния. Традиционным способом оценки уровня метастабильного состояния был принят способ определения водородного рН или окислительно-восстановительного потенциала – ОВП.

Дополнительным способом оценки уровня метастабильности был опробован капиллярный подъем жидкости в стеклянном калиброванном капилляре, когда величина изменения высоты подъема жидкости может служить количественным показателем уровня метастабильного состояния водного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние электрохимически активированной воды на прочностные характеристики гелей растворимого натриевого стекла / Л.В. Кирин [и др.] // ВИНТИ, 2002. – № гос.регистрации 1165-В2002 от 21.06.02 – 10 с.
2. *Ребиндер П.А.* Вязкость дисперсных систем и структурообразование. / П.А. Ребиндер // Сопровождение по вязкости жидкостей и коллоидных растворов. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1941. – С. 361-380.
3. *Дриц В.А.* Глинистые минералы, смектиты, смешаннослойные образования / В.А. Дриц. – М.: Наука, 1990. – 214 с..
4. *Кирин Л.В.* Влияние электрохимически активированной воды на прочностные характеристики гелей растворимого натриевого стекла / Л.В. Кирин [и др.] // Депонирована в ВИНТИ, 2002.
5. *Крупин С.В.* Влияние электрохимической активации на тампонажные свойства глинистых дисперсий / С.В. Крупин, Г.В. Булидорова, Л.В. Кирин // В материалах Ашировских чтений. – Самара: Издательство СамГТУ, 2002. – 34 с.
6. *Крупин С.В.* Влияние электрохимической активации на эксплуатационные характеристики глинистых дисперсий на основе глинопорошка «Бентокам» / С.В. Крупин, Г.В. Булидорова, Л.В. Кирин // Наука и технология углеводородов – 2002. – № 3. – С. 59-63.
7. *Крупин С.В.* Способ приготовления состава для изоляции высокопромытых участков пласта / С.В. Крупин, Л.В. Кирин // Патент РФ № 2210666, 2003 г., Бюл. № 23.
8. *Крупин С.В.* Технология повышения нефтеотдачи пласта с использованием глинистых дисперсий, сформированных на электрохимически активированной воде / С.В. Крупин, Л.В. Кирин, Г.В. Булидорова // В материалах XII Европейского симпозиума «Повышение нефтеотдачи пластов» – Казань: 2003 г. – С. 414-416.
9. *Куковский Е.Г.* Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов / Е.Г. Куковский. – Киев: Наукова Думка, 1966. – С. 89-102.
10. *Ликерова А.А.* Изучение адсорбционных свойств сорбентов на основе бентонитов некоторых районов Казахстана / А.А. Ликерова, Ш.Б. Батталова, Д.В. Сокольский // Исследование и использование глин и глинистых минералов. – Алма-Ата: Наука, 1970.
11. *Изотов В.Г.* Наноминеральные системы нефтяного пласта и их роль в процессе разработки / В.Г. Изотов, Л.М. Ситдикова // Науч.-техн. жур. «Георесурсы». – №3(22). – 2007. – С. 21-23.

12. *Ребиндер П.А.* О природе пластичности и структурообразования в дисперсных системах / П.А. Ребиндер // Сб., посвященный памяти акад. П.П. Лазарева. – Изд-во АН СССР, 1956. – С. 113-131.
13. *Крупин С.В.* Перспективы использования физико-химических и механохимических методов увеличения нефтеотдачи пласта / Крупин С.В. [и др.] // В материалах международного технологического симпозиума «Повышение нефтеотдачи пластов» – М.: Институт нефтегазового бизнеса, 2002. – С. 295-311.
14. *Кирин Л.В.* Применение электрохимически активированной воды в технологиях повышения нефтеотдачи / Л.В. Кирин [и др.] // Повышение нефтеотдачи пластов. Труды международного технологического симпозиума. – М.: Институт нефтегазового бизнеса, 2002. – С. 345-346.
15. *Крупин С.В.* Разработка метода увеличения нефтеотдачи на основе глинистых дисперсий, подвергнутых электрохимической активации / С.В. Крупин [и др.] // Жур. Известия вузов «Нефть и газ». – №2, 2006. – С.79-84.
16. *Кирин Л.В.* Технология повышения нефтеотдачи пласта с использованием глинистых дисперсий / Л.В. Кирин [и др.] // В материалах XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии – Казань, 2003 г. – С. 409.
17. *Харитонов А.О.* Коллоидно-химические основы создания водоограничительного материала на основе высокомолекулярных растворимых стекол для повышения нефтеотдачи пласта: дис канд. техн. наук / А.О. Харитонов. – Казань: Изд-во КГТУ, 2002. – 139 с.
18. *Эйриш М.В.* Влияние состава сорбированных катионов на образование высокотемпературных фаз в монтмориллонитовых глинах / М.В. Эйриш, А.А. Двореченская, Н.Ф. Пшеничная // Исследование и использование глинистых минералов. – Алма-Ата: Наука, 1970. – С. 46-61.
19. *Эйриш М.В.* Изучение глин в области обратимых переходов коллоидных структур: конденсационная – коагуляционная методом ЯГР-спектроскопии / М.В. Эйриш, Е.Н. Пермяков // VII Всесоюзная конф. по коллоидной химии и физико-химической механике: тезисы докладов, секция А-Д. – Минск: Наука и Техника, 1977. – С. 328.
20. *Эйриш М.В.* Эффект уменьшения γ -резонансного поглощения ^{57}Fe в монтмориллонитах при увеличении степени гидратации глин / М.В. Эйриш, А.А. Двореченская // Коллоидный журнал. – 1978. – №4. – С. 806-809.

Учебное издание

Долгих Сергей Александрович
Крупин Станислав Васильевич
Мухаматдинов Ирек Изайлович
Кутлин Тимур Олегович

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ (ЭХА) БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

Учебно-методическое пособие

Редактор
Н.И. Андропова

Компьютерная верстка
А.А. Аксенова

Дизайн обложки
М.А. Ахметов

Подписано в печать 01.06.2023
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Формат 60х84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. **5,34**.
Уч.-изд. л. **4,11**. Тираж 40 экз. Заказ **107/10**

Отпечатано в типографии
Издательства Казанского университета
420008, г. Казань, ул. Профессора Нужина, 1/37
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28