УДК 622.245.35

Ю.Д.МУРАЕВ, *д-р техн. наук, профессор, spmi@mail.wplus.net*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

U.D.MURAEV, *Dr. in eng. sc., professor, spmi@mail.wplus.net*
National Mineral Resources University (University of Mines), Saint Petersburg

ВЛИЯНИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СОСТАВ ПЕНОРЕАГЕНТОВ ДЛЯ БУРЕНИЯ РАЗВЕДОЧНЫХ СКВАЖИН

Эффективность и экологическая безопасность бурения скважин требует учета геологических условий месторождения. Даны рекомендации по составу реагентов для различных геологических условий. Приведены данные экспериментальных работ.
***Ключевые слова*:** скважина, буровой раствор, горная порода.

INFLUENCE OF GEOLOGICAL FACTORS ON THE COMPOSITION OF FOAM AGENT FOR GEOLOGICAL PROSPECTING DRILLING

Efficiency and environmental safety of drilling process requires consider of geological conditions of field. The recommendations on the composition of reagents for different geological conditions are given in the article. The results of experimental work are given.
***Key words*:** well, drilling mud, rock.

Одной из основных функций пены при бурении является очистка скважины от шлама. С глубиной в зависимости от давления в скважине объемный расход воздуха и динамический напор существенно уменьшаются, что приводит к снижению скорости восходящей струи пены, и качественная очистка скважины от шлама становится возможной лишь на основе физико-химических процессов прилипания частиц породы к пузырькам пены [4].

При разведке любого месторождения основной объем буровых работ приходится на долю вмещающих пород, поэтому при бурении с пеной требуется создать условия прежде всего для флотации «пустой» породы. В ряде случаев к таким породам относят нерудные полезные ископаемые, такие как апатит, соли, пески, известняки и пр., на которые в настоящее время падает все больший объем разведочного бурения.

Целесообразность использования тех или иных реагентов в значительной мере зависит от геологического разреза месторождения. Обобщенный геологический разрез северных и центральных районов страны содержит в верхней своей части ледниковые отложения, ниже обычно залегают осадочные породы, а наиболее глубокие горизонты представлены интрузивными породами. В северо-западном регионе, приуроченном к краевым частям платформы, большие площади занимают изверженные породы, а на северо-востоке страны развиты метаморфические комплексы.

Вполне естественно, что химический состав горной породы влияет на поведение поверхностно-активных веществ в скважине, на прочность пенной структуры, на стабильность пены и ее выносные свойства. Распространенные на Северо-Западе глинистые минералы как правило представляют собой алюмосиликаты, в состав которых входят группы Al_2O_3 и SiO_2, а в присутствии SiO_2 многие активные пенореагенты в значительной мере утрачивают свои свойства. Карбонатные породы, часто встречающиеся на юге и северо-востоке страны, представ-

лены обычно известняками и доломитами и являются углекислыми солями кальция и магния. Их присутствие определяет степень минерализации технической воды и также значительно влияет на пенообразование реагентов.

Из теории флотации известно, что сами пенообразователи служат лишь регуляторами дисперсности и устойчивости пены. Быстрое и прочное прилипание обеспечивают собиратели, которые, взаимодействуя с молекулами поверхностного слоя, перераспределяют энергетический потенциал в зоне контакта фаз, что выражается в увеличении краевого угла смачивания.

Чем хуже смачиваемость минеральной поверхности, тем выше степень ее гидрофобности, значение краевого угла и прочность прилипания твердой частицы к пузырьку. В то же время в природе наиболее распространены гидрофильные минералы, для которых прочный контакт с пузырьком возможен только после предварительной гидрофобизации их поверхности флотореагентами.

Собиратели обычно имеют полярно-аполярную структуру молекул, При этом углеводородные радикалы образуют аполярный слой, который создает гидрофобную поверхность. Этой цели могут служить продукты и отходы переработки угля, древесины, торфа, нефти, горючих сланцев и пищевой промышленности.

Собиратели и вспениватели подразделяются на ионогенные, т.е. ионизирующиеся в водной среде, и неионогенные поверхностно-активные вещества. Анионактивные ионогенные ПАВ образуют отрицательно заряженные ионы. В эту группу входят соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, сульфонаты и т.д.

Катионактивные ПАВ, ионизирующиеся с образованием положительно заряженных ионов, обычно производятся на основе первиченых аминов и их солей (аммониевые основания, соли аминов и др. К ним относятся реагенты АНП-8, АНП-14, ИМ-11, лауриламины, октадециламин и т.д.).

Весьма широким распространением пользуются пенореагенты на основе анионактивного сульфонола (в смеси с керосином, с парафином, с гепаном, с КМЦ, с хлористым калием, с кальцинированной содой, с жидким стеклом и т.д.). Это объясняется его достаточной универсальностью и нечувствительностью к жесткости воды, а также хорошей растворимостью в кислых средах.

Неионогенные ПАВ в водном растворе не диссоциируют на ионы. К этой группе принадлежат реагенты ОП-7, ОП-10, превоцелл, синтамид-5, ДБ и др. В отечественной практике бурения с ГЖС во многих случаях с успехом используются смеси анионактивных и неионогенных ПАВ [1]. Многочисленными экспериментами было установлено, что смеси во всех случаях обладают более высокой выносной способностью, чем монореагентные ПАВ, и обобщенная рецептура пенореагента должна включать следующие химические компоненты:

1. Вспениватель и собиратель (неионогенное или анионактивное ПАВ).

2. Органический полимер (типа КМЦ) для повышения стабильности пены.

3. Реагент для нейтрализации солей кальция и магния (типа каустической соды) для смягчения жесткости воды.

4. Высококачественную глину (например, бентонитовую) для улучшения структуры пены, повышения ее несущей способности и глинизации стенок скважины.

С целью подбора наиболее эффективных для данных условий бурения пенореагентов представляется целесообразным использовать опыт флотационных фабрик.

Наиболее распространенными породообразующими минералами являются полевые шпаты, кварц, карбонаты, пироксены и амфиболы, сульфаты и хлориды. Соответственно, если известен тип полезного ископаемого, заранее можно предположить условия залегания продуктивной толщи и определить перечень эффективных в данном случае пенореагентов. Например, полевые шпаты флотируются анионными и катионными коллекторами; пегматиты, кварц-полевошпатовые пески, граниты и темноцветные (железосодержащие) минералы активно выносятся с помощью анионных собирателей или смесью анионных и катион-

ных собирателей в нейтральной, слабощелочной или слабокислой среде; карбонаты и апатит флотируются жирно-кислотными собирателями. Во многих случаях на месторождениях окисленных и смешанных руд цветных металлов присутствуют значительные количества карбонатов и сульфатов. Эти компоненты легко флотируются жирнокислотными (оксигидрильными) собирателями.

С учетом приведенных данных, были составлены композиции поверхностно-активных веществ, рекомендуемые для условий залегания некоторых наиболее распространенных типов полезных ископаемых (табл.1).

В зонах метаморфизованных пород основного и щелочного состава, часто приуроченных к месторождениям цинковых минералов, в значительных количествах присутствуют рассеянные включения слюдистых минералов – серицита и хлорита. Эти минералы вместе с мельчайшими частицами вмещающей породы легко флотируются катионными собирателями типа первичных аминов, например, ИМ-11 и АНП в сочетании с сильными пенообразователями типа соснового масла или Дауфроса, т.е. реагентов, используемых при флотации цинковых минералов.

Достаточно удобны в использовании неионогенные реагенты ОП-7 и ОП-10. Установлено, что наибольшее пенообразование и стабильность пены они обеспечивают при концентрациях от 0,6 до 1,5 %, что является практически безопасным для человека.

Природоохранные мероприятия и экологическая безопасность окружающей среды при проведении геолого-разведочных работ в настоящее время являются предметом повышенного внимания, поскольку при бурении осуществляется воздействие непосредственно на природные объекты. В то же время установлено, что сульфонол НП-3, «Прогресс», алкилсульфонаты, черный контакт, ДС-РАС и еще некоторые реагенты обладают выраженным раздражающим действием на органы зрения и кожные покровы, и их применение нежелательно [2]. С точки зрения экологической безопасности рекомендовано заменить биологически жесткий реагент ОП-10 (биоразлагаемость 45 %) оксимилированными первичными и вторичными спиртами с биоразлагаемостью не менее 90 %: Неонол АФ9-12 и Неонол АФ9-10 [3]; положительные результаты испытаний были получены также при исследовании неионогенной смеси АСЦЭ-12 + Т-80, а также гранулированной омыленной жиромассы флотации [4]. Допустимыми с точки зрения экологии и одновременно хорошими пенообразователями являются сосновое масло, ИМ-68 и циклогексан.

В табл.2 приведен состав наиболее распространенных композиционных ПАВ и условий их применения.

Экспериментальные работы по проверке представленных рекомендаций проводились, в частности, на месторождении апатита.

К моменту проведения экспериментов на месторождении уже бурились скважины с промывкой пеной на основе сульфонола НП-3 ВТУ № БУ 21-57, поэтому сопоставительный анализ проводился именно с этим реагентом. В соответствии с табл.2 для данных условий наиболее эффективным является сырое таловое масло (СТМ).

На флотоактивность СТМ в большой степени влияет ионный состав раствора, а опыт работы обогатительной фабрики показал, что СТМ наиболее активно в присутствии ионов Ca^{++} в слабо щелочной среде. Кроме того, известно, что пенообразование растворов увеличивается при введении электролитов, например, NaCl. Следует отметить, что при наличии мицеллообразующих ионогенных ПАВ, к которым относится и талловое масло, с повышением концентрации электролита уменьшается концентрация ПАВ, соответствующая насыщению адсорбционного слоя, и резко возрастает устойчивость пен.

Результаты экспериментов (см. рисунок) показывают, что оптимальная концентрация СТМ для пород данного комплекса лежит в пределах 0,10-0,15 %.

Таблица 1

Рекомендуемые составы пенореагентов для условий залегания различных полезных ископаемых

Основной компонент	Геологические условия залегания (вмещающие породы)	Реагентный состав ПАВ
Железо (в виде железистых кварцитов)	Среди песчаников, глин, аргиллитов	АНП-2 + ОП-7
	На контакте кислых интрузий и карбонатных пород	Неонол АФ9-12, неонол АФ9-10
	Среди пород габбровой формации	ИМ-11; АНП + сосновое масло
	Карбонатные породы	Вторичные алкилсульфаты $C_9 - C_{17}$ (паста) «Прогресс» + олеиновая кислота; АСЦЭ-12 + Неонол АФ9-12
Марганец	Основная масса в осадочных месторождениях. Может быть среди гранитов и других изверженных пород. Присутствует немного кварца, сульфиды	АНП-2; превоцелл; смачиватель ДБ
Хром	Магматические месторождения. Серпентиниты, пироксены, немного карбонатов и медно-никелевых сульфидов	АНП+ИМ-68+КМЦ
Алюминий и магний	Бокситы ($Al_2O_3 + SiO_2$). Краевые зоны складчатых областей. Среди обломочных известняков. Встречается на платформах среди глин, песков, известняков	Олеиновая кислота + сосновое масло; ДТМ + ОП-7
Медь	Песчаники с карбонатным цементом	АНП + циклогексан
Сурьма, цинк, свинец и др. (полиметаллы)	Среди метаморфических сланцев различного состава	Т-66 + ИМ-11 + Дауфрос
	Среди силикатных пород, много сульфидов	АСЦЭ-12 + сосновое масло
	Пласты известняка и доломитов	Вторичные алкилсульфаты $C_{10} - C_{20}$ (паста)
Никель	Основные изверженные породы (габбро, перидотиты)	ИМ-68 + АНП
	Среди известняков	ДТМ + циклогексан (или ИМ-68)
Олово	Погребенные россыпи, среди сульфидов; повышенное содержание кварца и полевого шпата	АСЦЭ-12 + Неонол АФ9-12

Таблица 2

Композиции ПАВ и физико-химические условия их применения

Реагентный состав	Условия применения
ОП-7 + Т-66	Низкие температуры*; минерализованные воды
КМЦ + мылонафт + керосин	Эффективная стабилизация пен
ОП-7 + ДТМ	Минерализованные воды**
ОП-7 + АНП-2	Пресные и минерализованные NaCl воды
Сульфонол на основе керосина	Многолетнемерзлые породы
Сульфонол + KCl	Минерализованные, а также многолетнемерзлые породы
Сульфонол + КМЦ	Слабо сцементированные породы; наличие водопритоков
Синтанол АСЦЭ-12 + Т-80	Неустойчивые рыхлые и трещиноватые породы
Вторичные алкилсульфаты $C_{10} - C_{20}$ (паста) – Шебекинский завод; $C_9 - C_{17}$ (жидкость «Прогресс») – Новочеркасский завод	Доломит – в широком диапазоне значений pH среды. Кальцит – оптимальное значение pH = 9 Плохо или совсем не флотируются кварц и полевой шпат.
Карбоновые кислоты (фракции C_{15} и более, например, олеиновая кислота и сырое таловое масло (СТМ), относящиеся к жирным кислотам	Эффективные собиратели для апатито-нефелиновых руд. Кварц ими не флотируется

* Температура замерзания реагента Т-66 составляет –25 °С.

** Эффективность ОП-7 в глинистых породах снижается. Добавление шлама большинства других пород усиливает пенообразующие свойства (как и ОП-10).

Лабораторные эксперименты позволили установить, что для эффективного выноса шлама пород типа нефелиновых сиенитов можно рекомендовать композицию состава: сырое талловое масло 0,10-0,15 %; $CaCl_2$ 0,05-0,07 %; NaOH до 0,005 %. То есть для нефелиновых сиенитов пена, сформированная на основе сырого таллового масла, более активна, чем рекомендованный прежде экологически небезопасный сульфонол, по отношению ко всему комплексу пород разреза. При этом стоимость СТМ в 3,5 раза ниже, чем стоимость сульфонола НП-3.

Возможность использования более дешевой, эффективной и экологически безопасной композиции на основе сырого таллового масла (СТМ) проверялась при бурении плановой скважины на месторождении апатита в Мурманской КГРЭ. Было подтверждено, что для получения максимальной эффективности необходимо учитывать особенности химического состава пород каждого данного комплекса, а предложенные композиции могут служить основой для формирования структурированных газожидкостных смесей при разведке месторождений основных промышленных групп.

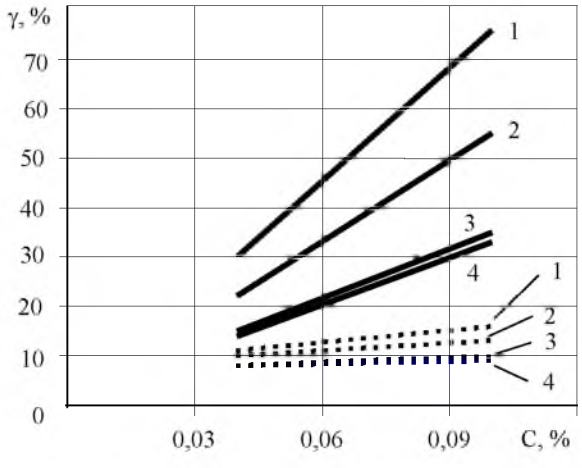


Рисунок. Зависимость количества вынесенного шлама (γ) от концентрации (С) химреагентов

1 – ийолит; 2 – малиньит; 3 – лявочоррит; 4 – рисчоррит

– – – – – – – – – раствор сульфонола НП-3;

——————— раствор таллового масла

ЛИТЕРАТУРА

1. Механизм стерической стабилизации пен и пенных пленок адсорбционными слоями ПАВ – полиэлектролитных комплексов / В.Г.Бабак, Г.А.Вихорева, И.Г.Лукина и др. // Коллоидный журнал. 1997. Т.59. № 2. С.149-153.

2. Пены. Получение и применение // Материалы Всесоюзной научно-технической конференции. Часть III. Методы получения и область применения пен. М., 1974. С.92.

3. *Слюсарев Н.И.* Технология и техника бурения геолого-разведочных скважин с промывкой пеной / Н.И.Слюсарев, А.Е.Козловский, Ю.Н.Лоскутов СПб, 1996. 180 с.

4. *Климов В.Я.* Особенности образования и течения пены в скважине / В.Я.Климов, Си Хуйвен // Записки Горного института. СПб, 1993. Т.136. С.92-98.

REFERENCES

1. The mechanism of steric stabilization of foam and foam films adsorption layers of surfactant – polyelectrolyte complexes / V.G.Babak, G.A.Vikhoreva, I.G.Lukina and others // Colloid journal. 1997. Vol.59. № 2. P.149-153.

2. Foam. Obtaining and application. M. The materials of the all-Union scientific-technical conference. Part III. Methods of obtaining and application area of foam. 1974. P.92.

3. *Slyusarev N.I.* Technology and engineering of exploration wells drilling with the washing foam / Slyusarev N.I., Kozlovsky A.E., Loskutov Y.N. Saint Petersburg, 1996. 180 p.

4. *Klimov V.Y.* Features of formation and flow of foam in the hole / V.Y.Klimov, Si Huvein // Notes of Mining Institute. Saint Petersburg, 1993. Vol.136. P.92-98.