

УДК 621.3.032.3:537.528

С.Г.ПОКЛОНОВ, канд.техн.наук, Институт импульсных процессов и технологий НАНУ, Николаев;

В.Г.ЖЕКУЛ, канд.техн.наук; Институт импульсных процессов и технологий НАНУ, Николаев

СТАБИЛИЗАЦИЯ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАБОЧЕЙ СРЕДЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫХ ПОГРУЖНЫХ УСТАНОВОК

Наведені результати досліджень процесу стабілізації питомої електропровідності робочій рідини в закритих електродних системах для електророзрядних занурювальних установок.

Results of researches of process of stabilization of a specific electrical conductivity of hydraulic medium in the electrode systems of closed type for electrodischarge submersible installations are reduced.

Введение. При осуществлении технологии обработки призабойной зоны нефтяных, газовых, водяных и нагнетательных скважин с помощью электроразрядных погружных установок (ЭПУ) эффект обработки определяется, в том числе, и свойствами рабочей среды в скважине [1]. Многообразие этих

свойств, их несоответствие необходимым параметрам для осуществления эффективной и стабильной работы ЭПУ является препятствием к осуществлению высокоэффективной технологии. Принципиальным выходом из данных обстоятельств является применение конструкции закрытой электродной системы (ЗЭС): электродной системы, помещенной в непроницаемую, акустически прозрачную оболочку, и заполненной жидкой рабочей средой с нужными и устойчивыми параметрами, например, водным электролитом [2]. Однако и в этом случае существует проблема увеличения удельной электропроводности жидкости по мере увеличения количества произведенных разрядов.

Анализ проблемы и постановка задачи. Закрытая электродная система является замкнутой разрядной камерой, изменение удельной электропроводности среды в которой уже исследовалось [3]. Это изменение имеет следующие особенности: относительное увеличение удельной электропроводности σ рабочей жидкости тем больше, чем меньше была первоначальная удельная электропроводность, и чем больше энергии $W_{уд}$ было выделено в единице объема рабочей жидкости. Причем, для всех исходных значений σ жидкости при $W_{уд} \approx 1400-1500$ кДж/дм³ наблюдается стабилизация σ на уровне 0,1 См/м. Если учесть, что по условиям эксплуатации ЗЭС требуется удельная электропроводность рабочей жидкости порядка 0,03 См/м [4], а $W_{уд}$ могут достигать значений 1500 кДж/дм³, то, очевидно, следует ожидать существенного увеличения σ рабочей жидкости.

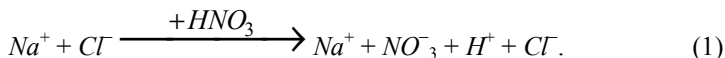
Авторы работы [3] производили химический анализ сухого остатка обработанной разрядами воды. В описываемом случае разряды осуществлялись с электрода из стали марки Ст.3 на стенку камеры, изготовленной из нержавеющей стали марки Х18Н9Т, что сопровождается, как известно, электрической эрозией указанных элементов камеры. Они отметили неожиданный, по их мнению, результат, который выразился «в большом содержании никеля по сравнению с железом и малом содержании хрома по сравнению с никелем». Учитывая данные [5], где обнаружено образование азотной кислоты в воде при осуществлении разрядов, подобное соотношение металлов, на наш взгляд, наоборот, выглядит вполне логичным. Так, если расположить металлы, входящие в химический состав материала разрядной камеры и электрода, подвергшихся эрозии, в соответствии с рядом активности металлов, то порядок их будет следующим – *Mn, Cr, Fe, Ni* (от активного к менее активному металлу). Если отношение количества никеля в сухом остатке к количеству никеля в химическом составе электродов было близко к 1:1, то подобное соотношение для железа составляло 1:6, для хрома – 1:19, для марганца – 1:40. Естественен вывод, что наиболее активные металлы, реагируя с кислотами, быстрее переходят в раствор, в полном соответствии со своим местом в ряду активности, повышая тем самым его электропроводность.

Ввиду имеющихся фактов необходимо выработать рабочую гипотезу,

отвечающую на вопросы, когда и где может происходить образование тех или иных соединений, приводящих к повышению электропроводности жидкости. Итак, при осуществлении пробойного разряда и образовании плазменного канала разряда между электродами в нем образуются ионизированные атомы металла и окислы азота. При схлопывании и охлаждении канала разряда окислы азота, соединяясь с водой, образуют азотную кислоту, а молекулы и частички металла либо окисляются, либо вступают в реакцию с образовавшейся кислотой. Если процесс образования кислоты в объеме протекает достаточно быстро, то реакция металла с кислотой может протекать достаточно медленно, поскольку концентрация обоих компонентов мала. В этих процессах, по-видимому, процессами окисления металла можно пренебречь, поскольку растворимость окислов мала и вклад их в проводимость незначителен.

Таким образом, **цель работы** состоит в исследовании условий стабилизации удельной электропроводности рабочей жидкости при осуществлении электрических разрядов, сопровождающихся образованием кислот, а также электрической эрозией металлов, входящих в состав электродов.

Основная часть. Следует учитывать, что в реальных технологиях в качестве рабочей жидкости используется не дистиллированная вода, как в описанных в [3] опытах, а обычная питьевая или техническая вода, представляющая собой растворы различных солей (в подавляющем большинстве хлоридов $NaCl$, KCl , $CaCl$ и т.д.). В отдельных случаях, как это имеет место в ЗЭС, используется специально изготавливаемый водный электролит с необходимой удельной электропроводностью. Кислота, образующаяся при разрядах в таком водном электролите, может вступать в реакцию не только с металлами электродов, но и с самим электролитом. При использовании в качестве рабочей жидкости раствора $NaCl$ схема преобразования исходного раствора (с учетом поступления в раствор образующейся азотной кислоты) будет следующей:



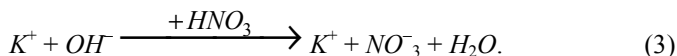
Если первоначально электропроводность левой части схемы (1) определялась концентрацией ионов Na^+ и Cl^- , то после образования азотной кислоты в растворе (в том же объеме) уже присутствуют четыре вида ионов, что приводит к увеличению концентрации ионов и удельной электропроводности раствора в соответствии с выражением [6]:

$$\sigma = F Z_+ n_{0+} (U_+ + U_-) / N_A, \quad (2)$$

где F – число Фарадея; Z_+ – валентность положительных ионов в растворе; n_{0+} – концентрация положительных ионов в растворе, ($Z_+ n_{0+} = Z_- n_{0-}$); U_+ , U_- – подвижности ионов; N_A – постоянная Авогадро.

Ситуация меняется, если разряд производить в щелочном растворе, на-

пример, в растворе KOH . Реагируя со щелочью, кислота, образующаяся при разрядах, нейтрализуется с образованием соли и воды по схеме:

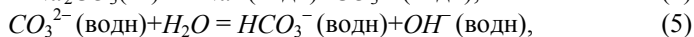
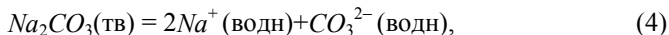


В соответствии со схемой (3) изменения количества ионов не происходит (H_2O слабо диссоциирует и не влияет на удельную электропроводность раствора). Однако удельная электропроводность раствора в правой части (3) уменьшается по сравнению с левой, поскольку подвижность иона NO_3^- меньше подвижности группы OH^- [7].

Для проверки этих рассуждений был проведен следующий опыт. К двум водным растворам ($NaCl$ и Na_2CO_3) одинакового объема по 100 мл, с одинаковой начальной удельной электропроводностью $\sigma_0 = 0,0335$ См/м добавлялись порции по 0,1 мл водного раствора азотной кислоты с удельной электропроводностью $\sigma = 0,31$ См/м (порция содержит 0,0072 мг кислоты). В качественном плане такой опыт соответствует механизму поступления азотной кислоты в рабочую жидкость при осуществлении разрядов.

Из представленных на рисунке данных видно, что добавление порций кислоты к раствору $NaCl$ сразу же приводит к существенному росту его электропроводности (кривая 2). Добавление тех же порций азотной кислоты в раствор кальцинированной соды Na_2CO_3 сначала уменьшает, затем плавно повышает удельную электропроводность раствора до начального уровня (кривая 1).

Поскольку растворение соды в воде дает раствор со щелочными свойствами:



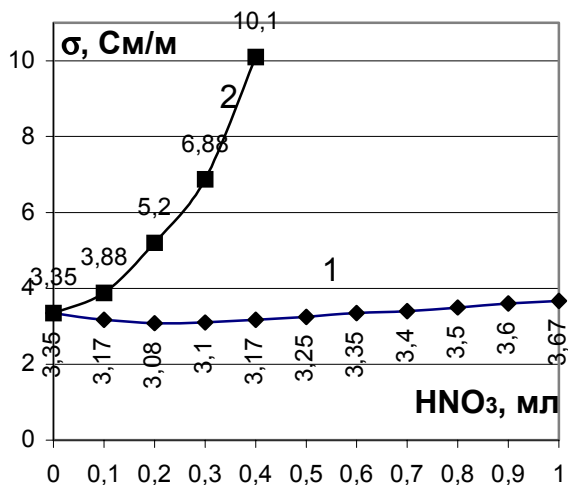
то в соответствии со схемой (3) происходит реакция нейтрализации. Некоторое же слабое увеличение удельной электропроводности раствора (кривая 1) происходит в результате превышения количества добавленной кислоты сверх уровня, необходимого для полной реакции нейтрализации.

Результаты проведенного опыта свидетельствуют о том, что за счет повышенной концентрации щелочи в исходном растворе происходит достаточно быстрая нейтрализация образующейся кислоты (с соответствующим уменьшением ее концентрации) и, в связи с этим, происходит уменьшение вероятности реакции образующейся кислоты с металлами, приводящей к повышению удельной электропроводности раствора.

Для рассмотрения возможностей снижения вероятности реакции остаточного раствора кислот с металлами рассмотрим перспективу выбора материала электродов из малоактивных металлов.

В табл. 1 приведены стандартные электродные потенциалы ϕ_0 некоторых металлов, а также гидроксильной группы OH^- , характеризующей щелочность среды [7,8]. Каждый элемент этой таблицы активнее всех элемен-

тов, стоящих справа от него, и обладает большей по сравнению с ними восстановительной способностью, заключающейся в большей активности отдать электрон, превратившись в ион. В это время, стоящий с правой стороны элемент восстанавливается, принимая этот электрон, переходит в нейтральное, неионизированное состояние.



Изменение электропроводности растворов солей при добавлении раствора HNO_3 :
 1 – раствор кальцинированной соды Na_2CO_3 ; 2 – раствор поваренной соли $NaCl$.

Таблица 1 – Стандартные электродные потенциалы некоторых элементов

Элемент	K^+	Na^+	Ti^{+2}	Mn^{+2}	OH^-	Zn^{+2}	Cr^{+3}	Fe^{+2}	Ni^{+2}	Sn^{+2}	Pb^{+2}	H^+	B^{+2}	Cu^{+2}
$\Phi_0, В$	-2,92	-2,71	-1,63	-1,18	-0,83	-0,76	-0,74	-0,4	-0,25	-0,14	-0,13	0,0	0,215	0,34

←
 Увеличение восстановительной способности

Если учесть, что в электролитах преобладает ионная проводимость, то наличие гидроксильной группы в растворе существенным образом меняет ситуацию. Все стоящие справа от нее элементы не могут существовать в ионизированном состоянии, а восстанавливаются до нейтрального состояния и не повышают электропроводность раствора. Однако элементы, стоящие слева от гидроксильной группы, активнее и могут существовать в растворе в ви-

де ионов, повышая электропроводность раствора.

Экспериментальная проверка выдвинутых предположений произведена в опытах, в которых подобно [3,5] разряды производились на дно камеры, изготовленной из нержавеющей стали. При этом дно камеры в некоторых опытах выполнялось из меди, а электроды изготавливались из различных материалов: стали марки Ст. 3, меди МЗ, латуни Л68. Для увеличения эрозийного износа электродов межэлектродный промежуток намеренно выставлялся малым, от 5 мм до 7 мм, при этом напряжение $U_0 = 30$ кВ, емкость накопительных конденсаторов $C = 1,6$ мкФ и 2 мкФ. Таким образом, в опытах производилось по 1000 разрядов с энергией в разряде 720 Дж и 900 Дж.

Рабочие среды изготавливались путем растворения в дистиллированной воде поваренной соли $NaCl$, пищевой соды $NaHCO_3$, кальцинированной соды Na_2CO_3 , едкого кали KOH . Объем жидкости, заливаемый в камеру для обработки, составлял 2 дм³. Удельная электропроводность исходных растворов делалась одинаковой, на уровне 0,0137 См/м, при этом водородный показатель рН для раствора $NaHCO_3$ составлял около 9,15, для раствора $Na_2CO_3 - 10,2$, для раствора $KOH - 10,9$.

Поскольку в материалах электродов содержатся как основные (по весовому содержанию), обусловленные технической документацией на данный сплав, так и не основные, примесные, металлы и неметаллы, также принимающие участие в химических реакциях, то приведем данные на используемые сплавы.

В экспериментах в качестве материала медных электродов использовалась медь марки МЗ. Основного металла меди (Cu) в нем содержится 99,5 %, примесные металлы и неметаллы: *Fe, Sb, As, Pb, Sn* – по 0,05 %, *Ni* – 0,2 %, *Bi* – 0,003 %, *S* – 0,01 %, *O* – 0,1 % [9]. Стальной электрод изготовлен из стали марки Ст. 3, в которой основные металлы: *Fe* – 98,5 %, *Mn* – 0,4-0,65 %, неметаллы: *C* – 0,14-0,22 %, *S* – 0,05 %, *P* – 0,04 % [10]. Корпус камеры изготовлен из стали марки Х18Н9Т, в которой основные металлы: *Fe* – 66,9 %, *Cr* – 17-19 %, *Ni* – 8-9,5 %, *Mn* – 1-2 %, *Ti* – 0,6 %, неметаллы: *S* – 0,02 %, *P* – 0,035 %, *C* – 0,12 %, *Si* – 0,8 % [11]. Латунный электрод изготовлен из латуни марки Л63, в состав входят основные металлы: *Cu* – 67-70 %, *Zn* – 29 %, *Fe* – 0,1 %, *Pb* – 0,03 %, примесные: *P* – 0,01 %, *Sb* – 0,005 %, *Bi* – 0,002 % [9].

Как и ожидалось, электрические разряды в растворах $NaCl$ при различных материалах электродов (см. табл. 2, опыты №1 и №3) приводят к существенному увеличению его удельной электропроводности за счет образования кислоты и последующей реакции ее с металлами с образованием растворимых солей. Наряду с образованием азотной кислоты из азота воздуха, растворенного в жидкости, вероятно также образование, например, серной и фосфорной кислот из неметаллических примесей материалов электродов. В опыте №1 со стальными электродами увеличение электропроводности больше, так как присутствуют активные металлы (*Ti, Mn*).

Таблица 2 – Влияние материала электродов и состава рабочей среды на ее удельную электропроводность при высоковольтных разрядах

№ опыта	Материал электродов	Удельная электропроводность, См/м		Растворимое вещество	Начальное pH среды	Энергия в разряде, Дж
		начальн.	конечн.			
1	Сталь-нерж.	0,0140	0,0192	<i>NaCl</i>	-	720
2	Сталь-нерж.	0,0138	0,0180	<i>NaHCO₃</i>	9,15	720
3	медь-медь	0,0137	0,0176	<i>NaCl</i>	-	720
4	медь-медь	0,0137	0,0147	<i>NaHCO₃</i>	9,15	720
5	медь-медь	0,0137	0,0141	<i>Na₂CO₃</i>	10,2	900
6	медь-медь	0,0137	0,012	<i>KOH</i>	10,9	720
7	латунь-медь	0,0137	0,0108	<i>KOH</i>	10,9	900

Опыты № 2 и № 4 отличаются от предыдущих тем, что производились в растворе *NaHCO₃*. Наличие щелочной среды с pH около 9,15, хотя и не значительно, но сказалось на опыте со стальными электродами - конечная удельная электропроводность уменьшилась по сравнению с опытом № 1. При медных электродах удельная электропроводность раствора претерпела значительно меньшие изменения. Подобные факты можно объяснить следующим образом. Конечная удельная электропроводность раствора является результатом реализации двух процессов. Один из них – образование растворимых солей – увеличивает электропроводность. Другой – при наличии реакции нейтрализации – уменьшает электропроводность. В зависимости от реального соотношения активных металлов, тех, которые расположены слева от гидроксильной группы (см. табл. 2), и интенсивностью образования кислот, нейтрализуемых щелочью, получается конечная электропроводность раствора.

В опытах № 4, № 5 и № 6 на медных электродах в растворах *NaHCO₃*, *Na₂CO₃* и *KOH* с pH 9,5, 10,2 и 10,9, соответственно, прослеживается результат реакции нейтрализации. Причем, по мере увеличения щелочности раствора конечная удельная электропроводность растворов даже уменьшается (опыт № 6). Как отмечалось ранее, для практической работы электродной системы уменьшение удельной электропроводности рабочей среды ниже оптимальной также является нежелательным явлением.

Из трех опытов (№ 4, № 5, № 6) на медных электродах следует, что для процесса стабилизации удельной электропроводности конечного раствора существенное значение имеет концентрация гидроксильной группы OH^- , характеризующей щелочность раствора; так, значение pH порядка 10,2 в нашем случае является оптимальным.

В опыте № 7 использовались электроды латунь-медь. В латуни содержится до 29 % активного металла – цинка, однако наличие щелочной среды

не способствовало проявлению этой активности: конечная удельная электропроводность даже уменьшилась по сравнению с первоначальной.

Выводы. Обобщая результаты экспериментов по стабилизации удельной электропроводности рабочей среды ЗЭС, можно сделать следующие выводы:

- в качестве рабочей среды необходимо использовать щелочные растворы с рН не менее 10,2;
- для обеспечения необходимого уровня исходной электропроводности раствора и рН среды порядка 10,2 в ЗЭС рекомендуется использовать раствор кальцинированной соды;
- для изготовления электродов ЗЭС необходимо использовать сплавы, в состав которых в качестве основных входят металлы со стандартным электродным потенциалом ϕ_0 не менее $-0,83$ В. Это может быть медь, сплавы на основе меди.

Список литературы: 1. Сизоненко О.Н., Хвоцан О.В. К вопросу электроразрядной технологии интенсификации притока нефти в скважины // Электронная обработка материалов. – 2003. – № 5. С. 80-85. 2. Алексеев В.С., Гребенников В.Т. Восстановление дебита водозаборных скважин. – М.: Агропромиздат, 1987. – 239 с. 3. Малошевский П.П., Кривицкая З.К., Немировский А.З., Ляпис Д.Н. О влиянии высокоэнергетических разрядов в воде на удельное сопротивление рабочей среды разрядных камер // Электронная обработка материалов. – 1978. – № 4. – С. 40-45. 4. Пат. №18912 України, МПК 6 Е 21 43/25, В 21 D 26/12. Електродна система пристрою для електрогідравлічної дії на пласт / Л.П.Трофімова, С.Г.Поклонов, В.Г.Жекул (Україна). – № 93006694; Заявл. 24.09.1993; Опубл. 28.02.2000; Промислова власність. – 2000. – № 1. – С. 3.1.133. 5. Вишневский В.Б., Годованная И.Н. Электрогидравлическое разрушение оксидов. – К.: Наукова думка, 1989. – 115 с. 6. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. – М.: Наука, 1971. – 939 с. 7. А.И. Левин Теоретические основы электрохимии. – М.: Металлургия, 1972. – 543 с. 8. Химия. Курс средней школы / Под ред. Г.Д.Вовченко. – М.: Мир, 1971. – 680 с. 9. Материалы в машиностроении. Цветные металлы и сплавы / Под ред. И.В.Кудрявцева. – М.: Машиностроение, 1967. – Т. 1. – С. 304. 10. Материалы в машиностроении. Конструкционная сталь / Под ред. И.В.Кудрявцева. – М.: Машиностроение, 1967. – Т. 2. – С. 231. 11. Материалы в машиностроении. Специальные стали и сплавы / Под ред. И.В.Кудрявцева. – М.: Машиностроение, 1968. – Т. 3. – С. 23.

Поступила к редколлегии 30.12.2008