

М. М.-Р. Гайдаров, А. Д. Норов, А. М. Гайдаров, А. А. Хуббатов, И. А. Потاپова
M. M.-R. Gaidarov, A. D. Norov, A. M. Gaidarov, A. A. Hubbattov, I. A. Potapova

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва

Ключевые слова: буровой раствор; водородные связи; межмолекулярное взаимодействие; дисперсионная среда
Key words: drilling fluid; hydrogen bonds; intermolecular interaction; dispersing medium

Межчастичные взаимодействия в буровых растворах ответственны за их свойства и технологические показатели. В буровых растворах с водной дисперсионной средой межчастичные взаимодействия происходят между молекулами воды, между молекулами воды и компонентов, а также между частицами компонентов в водной среде. Согласно современным представлениям, все взаимодействия в буровых растворах относятся к электростатическим, которые являются родоначальниками всех межмолекулярных взаимодействий.

Несмотря на фундаментальную электростатическую природу межмолекулярных взаимодействий, на практике удобнее их разделять на группы. Для удобства межмолекулярные взаимодействия группируют на слабые и сильные, короткие и дальние. Такое разделение может привести к путанице, хотя в некоторых случаях, например при сравнении взаимодействий по величине, это может быть очень удобно.

В последнее время представления супрамолекулярной химии все чаще используются во многих отраслях промышленности. Ранее было показано, что из-за аномальных свойств воды буровые растворы следует рассматривать как полидисперсные системы согласно представлениям супрамолекулярной химии [1, 2]. Супрамолекулярная химия имеет дело с нековалентными связывающими взаимодействиями, образующими супраструктуры в виде «хозяев» и «гостей», то есть с теми же взаимодействиями, что и в буровых растворах. Если межчастичные взаимодействия в буровых растворах для удобства сгруппировать по определенным признакам, то они могут быть представлены как электростатические, ван-дер-ваальсовы, гидрофобные, а также водородные связи. Все эти

взаимодействия оказывают либо разрушающее, либо упрочняющее воздействие на водородные связи, которые и определяют свойства и показатели бурового раствора.

Водородные связи, возникающие между молекулами воды, определяют физико-химические свойства как дисперсионной среды, так и бурового раствора. Поэтому водородная связь является той основой, благодаря которой дисперсная система приобретает структурно-реологические, тиксотропные, гелеобразные и др. важнейшие свойства, столь необходимые буровому раствору. Наличие водородной связи позволяет упорядочить молекулы воды, обуславливает образование ажурных супраструктур.

Геометрия и прочность водородных связей и формируемые ими супрамолекулярные структуры в буровых растворах очень разнообразны. Водородные связи в воде обладают уникальными свойствами — способностью к саморазрушению и к самосборке. Учитывая важность влияния водородных связей на свойства воды, следовательно, и на показатели и свойства буровых растворов, необходимо рассмотреть вклад межчастичных взаимодействий на водородные связи. Этот вклад может быть направлен как на разрушение, так и на упрочнение водородных связей между молекулами воды.

Известно, что увеличение теплового движения молекул вызывает уменьшение энергии водородных связей в воде, в конечном итоге приводя к их разрыву. Тепловая энергия выражается в виде кинетической энергии движения молекул, которая возрастает с ростом температуры, следовательно, рост температуры оказывает разрушающее воздействие на водородные связи в воде. Влияние температуры на устойчивость водородных связей между молекулами воды видно по изменению агрегатного состояния «лед — вода — пар». Авторы [3] причину разрушения водородных связей в воде, связывают не только с тепловым движением, но и с вкладом дисперсионных сил, возникающих между молекулами воды, причем вклад дисперсионных сил признается не менее значимым. На основании существующих научных положений определим вклад межмолекулярных сил, направленных на формирование и упрочнение или на разрушение водородных связей между молекулами воды.

Полное взаимодействие между полярными молекулами воды, известное как ван-дер-ваальсово, определяется вкладом трех различных эффектов в виде ориентационных, индукционных и дисперсионных сил. Для двух взаимодействующих одинаковых полярных молекул полное ван-дер-ваальсово взаимодействие определяется как сумма взаимодействий Дебая, Кеезома и Лондона [4]. Энергия притяжения парного взаимодействия выражается отрицательным знаком

$$W_{\text{вдв}} = (W_{\text{инд}} + W_{\text{ориент}} + W_{\text{дисп}}) = -[2u^2 \alpha_0 + u^4/3kT + 3(\alpha_0)^2 h\nu/4] / (4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 a^6.$$

Энергии всех указанных взаимодействий обратно пропорциональны расстоянию между ними в шестой степени a^6 . В молекуле воды сочетание недостаточной электронной плотности на атоме водорода и особенно малый его размер позволяют приближаться весьма близко к нему другим соседним молекулам стороной электроотрицательного кислородного атома, который попадает в очень сильное электрическое поле. Результатом этого является притяжение соседних молекул воды и взаимная их ориентация, как в жидком, так и в кристаллическом состояниях. Подобные взаимодействия приводят к ассоциации молекул, а тип взаимодействия известен как водородная связь. Две полярные соседние молекулы воды взаимодействуют между собой таким образом, что ориентируют друг друга один относительно второго. Энергия притяжения двух молекул воды принимает максимальное значение, когда они выстраиваются вдоль одной прямой. Структурирование воды может происходить, когда энергия диполь-дипольного взаимодействия между молекулами воды превосходит величину энергии теплового движения.

Ориентационное взаимодействие, или взаимодействие Кеезома, между двумя молекулами воды определяется из усредненной энергии по Больцману

$$W_{\text{ориент1}} = -u^4/3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 kTa^6, \quad (1)$$

где $u = 6,1716 \cdot 10^{-30}$ Кл*м (дипольный момент молекулы воды равен 1,85Д, поэтому $u = 1,85 \cdot 3,336 \cdot 10^{-30} = 6,1716 \cdot 10^{-30}$ Кл*м); $\pi = 3,14$; $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Кл²/Дж*м (диэлектриче-

ская проницаемость в вакууме); $\epsilon = 1$ (относительная диэлектрическая проницаемость среды); $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К (постоянная Больцмана); $T = 293$ К (абсолютная температура).

Так как (1) выполняется при $kT > u^2/4\pi\epsilon_0\epsilon a^3$, подставив известные величины, находим значение $a > 0,436$ нм. В жидкой воде расстояние между соседними молекулами воды меньше 0,436 нм, следовательно, при $a < 0,436$ нм энергию ориентационных взаимодействий между соседними молекулами воды рекомендуется определять по формуле (2)

$$W_{\text{ориент}2} = -2u^2/4\pi\epsilon_0\epsilon a^3. \quad (2)$$

Энергия ориентационных взаимодействий, начиная с некоторого расстояния, убывает быстрее, чем $1/a^3$.

Подставляя в (1) и (2) известные величины, находим

$$W_{\text{ориент}1} = -96,64 \cdot 10^{-79}/a^6, \quad W_{\text{ориент}2} = -0,685 \cdot 10^{-48}/a^3.$$

В молекуле воды длина внутримолекулярных связей О–Н (межатомная связь) приблизительно равна 0,1 нм, радиус молекулы воды — 0,135 нм, а длина межмолекулярной связи О···Н составляет 0,176 нм. При такой длине межмолекулярной связи, то есть при формировании водородной связи, расстояние между соседними молекулами воды равно $a = 0,281$ нм. Подставляя $a = 0,281$ нм в (1) и в (2), находим

$$W_{\text{ориент}1} = -19,63 \cdot 10^{-21} \text{ [Дж]}, \quad W_{\text{ориент}2} = -30,873 \cdot 10^{-21} \text{ [Дж]}$$

или в единицах тепловой энергии

$$W_{\text{ориент}1} \approx 4,74 \text{ кТ}, \quad W_{\text{ориент}2} \approx 7,5 \text{ кТ}.$$

Аналогично, для различных расстояний между молекулами воды по (1) и (2) находим при $a = 0,3$ нм

$$W_{\text{ориент}1} \approx 3,2 \text{ кТ}, \quad W_{\text{ориент}2} \approx 6,1 \text{ кТ};$$

при $a = 0,4$ нм

$$W_{\text{ориент}1} \approx 0,6 \text{ кТ}, \quad W_{\text{ориент}2} \approx 2,6 \text{ кТ};$$

при $a = 0,436$ нм

$$W_{\text{ориент}1} \approx -0,3 \text{ кТ}, \quad W_{\text{ориент}2} \approx -2 \text{ кТ}.$$

Величины энергий ориентационных взаимодействий, вычисленные как по (1), так и по (2), для реальных расстояний между соседними молекулами в жидкой воде достаточно высоки и имеют сравнимый порядок с величиной тепловой энергии кТ. Выражение энергии взаимодействия между молекулами через величину тепловой энергии кТ очень удобно. Фундаментальный смысл тепловой энергии связан с распределением молекул между различными энергетическими уровнями системы, и величина кТ часто используется как мера оценки энергии взаимодействия. Причем если энергия взаимодействия превышает кТ, то она доминирует над противодействующим дезорганизующим эффектом теплового движения.

Индукционное взаимодействие, или взаимодействие Дебая, между молекулами воды будет определяться не только их дипольными моментами, но и дополнительно их поляризуемостью.

Полная поляризуемость молекулы воды определяется формулой Дебая-Ланжевена

$$\alpha = \alpha_0 + u^2/3kT,$$

где первый член (α_0) — электронная поляризуемость молекулы воды:

$$\alpha_0 = 4\pi\epsilon_0 r^3,$$

где r — радиус молекулы воды.

Подставляя известные величины, находим электронную поляризуемость для молекулы воды $\alpha_0 = 273,609 \cdot 10^{-42}$ Кл²·м³/Дж.

В очень сильных полях, то есть когда молекулы представлены большими величинами дипольных моментов, каковыми являются молекулы воды, или молекулы воды находятся вблизи положительно гидратирующихся ионов, понятие ориентационной

поляризуемости теряет смысл, но электронная поляризуемость молекулы сохраняется, поэтому индукционное взаимодействие будет определяться по формуле (3)

$$W_{\text{инд}} = -2u^2 \alpha_o / (4\pi\epsilon_o\epsilon)^2 a^6. \quad (3)$$

Подставляя в (3) известные величины, находим

$$W_{\text{инд}} = -16,62 \cdot 10^{-79} / a^6.$$

При $a = 0,281$ нм энергия индукционного взаимодействия равна

$$W_{\text{инд}} = -4,92 \cdot 10^{-21} [\text{Дж}],$$

или в единицах тепловой энергии

$$W_{\text{инд}} \approx 1,2 \text{ кТ.}$$

Величина энергии индукционного взаимодействия при формировании водородной связи между молекулами воды слабее ориентационных взаимодействий, хотя имеет сравнимый порядок с тепловой энергией кТ.

Дисперсионное взаимодействие, или взаимодействие Лондона, между молекулами воды будет определяться как

$$W_{\text{дисп}} = -3 (\alpha_o)^2 h\nu / 4(4\pi\epsilon_o\epsilon)^2 a^6. \quad (4)$$

Для молекул воды $h\nu = 2 \cdot 10^{-18}$ Дж. Подставляя известные величины в (4), находим

$$W_{\text{дисп}} = -32,45 \cdot 10^{-79} / a^6.$$

При $a = 0,281$ нм, энергия дисперсионного взаимодействия равна

$$W_{\text{дисп}} = -6,59 \cdot 10^{-21} [\text{Дж}]$$

или в единицах тепловой энергии

$$W_{\text{дисп}} \approx 1,6 \text{ кТ.}$$

Величина энергии дисперсионного взаимодействия при формировании водородной связи между молекулами воды слабее ориентационных, но сильнее индукционных взаимодействий, и имеет сравнимый порядок с тепловой энергией кТ.

Таким образом, ван-дер-ваальсовы взаимодействия между молекулами воды по возрастанию располагаются следующим образом (табл. 1):

$$W_{\text{инд}} < W_{\text{дисп}} < W_{\text{ориент}}$$

или в единицах тепловой энергии при расстоянии $a = 0,281$ нм

$$(1,2 \text{ кТ})_{\text{инд}} < (1,6 \text{ кТ})_{\text{дисп}} < (4,74 \text{ кТ})_{\text{ориент1}} < (7,5 \text{ кТ})_{\text{ориент2}}.$$

Таблица 1

Значение межмолекулярных взаимодействий между молекулами воды в единицах тепловой энергии при $a = 0,281$ нм

Ориентационные, Дж		Индукционные, Дж	Дисперсионные, Дж
по формуле (1)	по формуле (2)		
4,74 кТ	7,5 кТ	1,2 кТ	1,6 кТ

Как видно из табл. 2, при формировании водородной связи между молекулами воды относительный вклад ориентационных взаимодействий значительно превосходит остальные ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Таблица 2

Относительный вклад составляющих межмолекулярных взаимодействий между молекулами воды $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$

Ориентационные, %		Индукционные, %	Дисперсионные, %
по формуле (1)	по формуле (2)		
62,9		15,9	21,2
	72,9	11,6	15,5

Как правило, дисперсионные взаимодействия значительно превышают ориентационные и индукционные, за исключением малых полярных молекул, например воды (табл. 3).

Кроме того, дисперсионные силы доминируют при взаимодействии разнородных молекул, одна из которых является неполярной.

Относительный вклад составляющих межмолекулярных взаимодействий

Взаимодействующие молекулы	Ориентационные, %	Индукционные, %	Дисперсионные, %
NH ₃ -NH ₃	36	7	57
HCl-HCl	9	5	86
He-He	0	0	100
Ar-Ar	0	0	100
Xe-Xe	0	0	100

В настоящее время наиболее достоверным, приемлемым и часто используемым значением энергии водородной связи в одном моле воды является $w \approx 20$ кДж/моль [5]. Откуда находим энергию водородной связи в молекулах воды, которая определяется как $w/N_A = 33,21 \cdot 10^{-21}$ Дж или в единицах тепловой энергии ≈ 8 кТ. Где $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ — число Авогадро. Если учитывать, что каждая молекула воды способна образовать две водородные связи, то энергия каждой водородной связи составляет ≈ 4 кТ.

Проанализируем полученные результаты и определим, какова вероятность восстановления, упрочнения и одновременно разрушения водородных связей под воздействием ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Учитывая природу ван-дер-ваальсовых сил притяжения, их можно объединить как взаимно усиливающие и дополняющие друг друга. Величина энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий между молекулами воды $W_{\text{вдв}} \approx 6,8$ кТ (или $W_{\text{вдв}} \approx 9,6$ кТ при использовании $W_{\text{ориент 2}}$) имеет один порядок с величиной энергии водородных связей, следовательно, ван-дер-ваальсовые взаимодействия могут выступать в роли как формирующих и упрочняющих, так и разрушающих водородные связи.

Таким образом, в чистой воде без примесей доминируют ориентационные взаимодействия, которые совместно с энергией теплового движения направлены на разрушение водородных связей между молекулами воды. Вклад дисперсионных взаимодействий в общее ван-дер-ваальсово межмолекулярное взаимодействие между молекулами воды значительно уступает ориентационным, и поэтому дисперсионным взаимодействиям принадлежит второстепенная роль, после ориентационных, в ослаблении и разрушении водородных связей в воде. Следовательно, вклад дисперсионных сил в межмолекулярное взаимодействие и их участие в разрушении водородных связей между молекулами воды является преувеличенным [3].

Ориентационные диполь-дипольные взаимодействия между молекулами воды незначительно, но все же уступают величине прочности водородных связей, и поэтому они не способны самостоятельно их разрушать, а только совместно с тепловой энергией. Деформация водородных связей им по силам. Следовательно, в разрушении водородных связей участвуют тепловое движение и ориентационные силы. Однако тепловое движение не только разрушает водородные связи, но и мешает их образованию, тогда как ориентационные силы помогают их образованию и только после формирования связей участвуют в их разрушении, так как ориентационное взаимодействие между молекулами воды принимает максимальное значение, когда их дипольные моменты располагаются вдоль одной прямой. Данное условие легко выполнимо в масштабах димера — двух молекул воды. При взаимодействии трех и более молекул воды, их дипольные моменты никак не могут уместиться на одной прямой, из-за чего ориентационные силы направлены на выравнивание молекул воды вдоль одной прямой. С увеличением количества водородных связей молекула воды должна упрочняться, а по достижению четырех и более связей — стабилизироваться. Однако этого не происходит, так как ориентационные силы со всех сторон стремятся расположить молекулы воды вдоль одной прямой, то есть с увеличением количества водородных связей соответственно возрастает и действие ориентационных сил. Поэтому димеры молекул воды являются наиболее устойчивыми, они существуют и в парообразном состоянии. Теоретически тепловое движение в определенных условиях также может оказывать ассоциирующее воздействие на молекулы воды за счет тепловых флуктуаций, приводящих к усилению ориентационных взаимодействий с образованием водородных связей.

В формировании водородных связей и их разрушении ориентационные взаимодействия играют важнейшую роль. Такие свойства водородных связей, как гибкость, прочность и др., прежде всего зависят от ориентационных взаимодействий. Добавка реагентов меняет полярность молекул воды, что оказывает влияние и на величину ориентационных взаимодействий.

Деформация угла между атомами водорода у молекул воды в состоянии льда, вероятнее всего, происходит за счет вклада ориентационных взаимодействий.

Так как в составе буровых растворов, также как и в воде, всегда присутствуют соли, рассмотрим величину порядка энергии ион-дипольного взаимодействия и его влияние на водородную связь между молекулами воды. Ион-дипольное взаимодействие между ионами солей и молекулами воды зависит от размера и заряда иона [5]. Определим энергию взаимодействия между молекулами воды и ионами наиболее распространенных солей, используемых в составах буровых растворов при строительстве скважин — NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ по формуле

$$w_{id} = (ze)u/4\pi\epsilon_0\epsilon a^2, \quad (5)$$

где $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Числовые значения недостающих величин для определения ион-дипольного взаимодействия по формуле (5) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Значение величин для формулы (5)

Показатели ионов	Наименование ионов				
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻
Заряд иона, z	+1	+1	+2	+2	-1
Радиус иона, нм	0,095	0,133	0,099	0,065	0,181
w_{id} , в ед. тепловой энергии при T = 300 К	40 кТ	30 кТ	78 кТ	107 кТ	21 кТ

Подставляя известные числовые значения величин по формуле (5), находим энергию ион-дипольного взаимодействия для различных ионов с молекулами воды (см. табл. 4). На типичных межатомных расстояниях энергия ион-дипольного взаимодействия между ионами и молекулами воды значительно сильнее энергии теплового движения кТ, и поэтому способна обеспечивать взаимную их ориентацию друг относительно друга. Как видно из табл. 4, водородные связи между молекулами воды значительно слабее энергии ион-дипольного взаимодействия. Благодаря энергии ион-дипольного взаимодействия в окружении иона образуется слой из молекул воды, так называемый гидратный, и свойства воды меняются, например температура замерзания, кипения и др. Однако за пределами первого гидратного слоя энергия взаимодействия иона с диполями воды резко снижается, хотя определенный порядок еще существует. Влияние ион-дипольного взаимодействия равномерно распределяется по всему объему, так как растворение соли означает переход кристаллической решетки из твердого в жидкое плавающее состояние с сохранением структурного типа решетки.

Узлы плавающей кристаллической решетки также представлены катионами и анионами с гидратными слоями, которые являются центрами ориентации для молекул воды при формировании водородных связей, в отличие от которой в чистой воде случайные центры ориентации и водородные связи образуются за счет тепловых флуктуаций. Простой расчет показывает, что плавающая кристаллическая решетка соли создает ориентационный ближний порядок уже при концентрациях более 0,5 %, что почти всегда имеет место в буровых растворах. Ион-дипольное взаимодействие между ионом, вторым и последующими слоями молекул воды уменьшается примерно в 80 раз (в величину диэлектрической проницаемости воды). Но даже при этом энергия ион-дипольного взаимодействия имеет порядок теплового движения, а в случае небольших многозарядных ионов она превышает кТ, поэтому пренебрегать ею при образовании и разрушении водородных связей никак нельзя. Если в воде соседние молекулы воды создают взаимную ориентацию, то в солевой водной среде ион определяет ориентацию соседних молекул воды.

Ориентационный характер ион-дипольного взаимодействия упорядочивает молекулы воды вокруг ионов и создает гидратный слой. Однако следует отметить, что молекулы воды из гидратного слоя обмениваются с молекулами воды из объема раствора,

хотя достаточно медленно. В воде при комнатной температуре непрерывно происходит переориентация или обмен молекул воды между собой (образование и распад водородных связей между молекулами воды), который приблизительно составляет 10–11 с. В водных растворах солей ионы также непрерывно обмениваются молекулами воды. Скорость переориентации и обмена молекул воды тем больше, чем больше размер и меньше заряд иона. Когда молекулы воды оказываются вблизи с ионами, среднее время переориентации и обмена молекул воды в первой гидратной оболочке может меняться от 10–11 с до нескольких часов [1, 4]. Такое поведение молекул воды в первой гидратной оболочке иона создает неслучайный ориентационный порядок из диполей воды внутри жидкой плавающей решетки соли, даже на дальних расстояниях между узлами решетки.

Следует отметить, что в воде меняется характер взаимодействия между ионами. Так, энергия притяжения между разнозаряженными однозарядными ионами K^+ и Cl^- в воде, сильнее, чем Na^+ с Cl^- . Аналогично энергия притяжения двухзарядных катионов Ca^{2+} и Cl^- в воде сильнее, чем между Mg^{2+} и Cl^- . С другой стороны, энергия отталкивания между одинаковыми однозарядными ионами в воде K^+ с K^+ слабее, чем Na^+ с Na^+ , и аналогично энергия отталкивания двухзарядных катионов Ca^{2+} с Ca^{2+} слабее, чем Mg^{2+} с Mg^{2+} . Такое противоречивое, на первый взгляд, взаимодействие ионов объясняется разницей кристаллохимического и эффективного (гидратированного) радиусов.

Эффективность ион-дипольного взаимодействия можно косвенно определить по изменению вязкости воды (табл. 5).

Таблица 5

Вязкость водных растворов электролитов

Соль	Вязкость (мПа·с) при концентрации соли, в масс. %							
	5	10	15	20	25	30	35	40
Соли, уменьшающие вязкость воды								
CsCl	0,983	0,968	0,952	0,939	0,928	0,922	0,924	0,930
KCl	0,988	0,986	0,992	1,011	1,041	—	—	—
KNO ₃	0,988	0,977	0,965	0,968	0,983	1,015	—	—
NH ₄ Cl	0,981	0,970	0,970	0,983	1,006	—	—	—
NH ₄ NO ₃	0,972	0,954	0,945	0,948	0,963	0,992	1,036	1,098
Соли, увеличивающие вязкость воды								
NaCl	1,081	1,188	1,339	1,555	1,879	—	—	—
NaNO ₃	1,027	1,076	1,150	1,255	1,399	1,599	1,870	2,238
Na ₂ SO ₄	1,202	1,499	1,945	2,631	—	—	—	—
MgBr ₂	1,114	1,244	1,396	1,584	1,840	2,202	2,729	3,507
MgCl ₂	1,235	1,559	2,041	2,818	4,160	6,655	—	—
MgSO ₄	1,312	1,824	2,680	4,151	—	—	—	—
CaCl ₂	1,124	1,302	1,559	1,936	2,511	3,427	—	—

Столь большие значения ион-дипольных взаимодействий означают, что они участвуют в формировании и повышении устойчивости водородных связей, следовательно, их следует учитывать при управлении свойствами и технологическими показателями буровых растворов с водной дисперсионной средой.

Основная функция компонентов бурового раствора — либо формирование прочных устойчивых водородных связей, либо их разупрочнение и разрушение. Реагенты, формирующие устойчивые водородные связи, находятся в антагонизме с тепловым движением, поэтому они направлены на загущение воды и повышение структурно-реологических показателей раствора, следовательно, при этом тепловое движение молекул резко замедляется.

Важнейшая роль в управлении водородными связями в буровых растворах принадлежит глинистым частицам, представляющим собой неорганические полимеры, обладающие способностью к набуханию и диспергации. Глинистый полимер не растворим в воде, но вследствие высокой полярности обладает очень высокой гидрофильностью. Из всех глинистых минералов наиболее гидрофильным является монтмориллонит: он обладает высокой степенью набухания, ярко выраженными сорбционными свойствами, а также наибольшей способностью к диспергации в водной среде. Монтмориллонит имеет листовую структуру с толщиной пакета 0,94 нм и линейными размерами поверхности 75–150 нм, из-за чего он называется наноглиной. В 1 грамме наноглины со-

держится около 10^{16} – 10^{17} листовых пакетов, поэтому площадь поверхности наноглин очень велика и составляет примерно $750 \text{ м}^2/\text{г}$. При допущении, что на поверхности монтмориллонита образуется структурированная вода толщиной прослойки 10 нм, то для связывания всей воды требуется 13,3 % глинопорошка от массы воды. Например, 130–133 г монтмориллонитового глинопорошка после диспергации достаточно, чтобы связать 1 литр воды. Это происходит благодаря равномерному распределению ионов на очень большой поверхности наноглин, приводящих к ион-дипольным взаимодействиям в водной среде. Водная среда между частицами наноглин подвержена сильному ориентационному электростатическому воздействию, которое направлено на подавление беспорядочного теплового движения и на формирование устойчивых водородных связей между молекулами воды.

Не менее важная роль в управлении свойствами водной дисперсионной среды буровых растворов принадлежит водорастворимым полимерам анионного и неионного типов. Между полимерами ионного типа (полиэлектролита) и молекулами воды происходит ион-дипольное и дисперсионное взаимодействия. Полиэлектролит в водной среде можно рассматривать как макромолекулу с множеством заряженных функциональных групп, то есть как мультизаряд. При растворении такого мультизаряда помимо ион-дипольного взаимодействия возникает и гидрофобное взаимодействие между неполярными цепями полимеров и молекулами воды. В результате суммарного взаимодействия — ион-дипольного и гидрофобного — эти полиэлектролиты оказывают упорядочивающее действие на молекулы воды.

Растворение в воде неионных полимеров приводит к диполь-дипольному и дисперсионному взаимодействию между молекулами полимера и диполями воды. По аналогии с полиэлектролитом неионный водорастворимый полимер в водной среде можно рассматривать как макромолекулу с множеством полярных функциональных групп, то есть как мультиполь. В буровом растворе разветвленный мультиполь создает сплошной водный каркас со структурно-реологическими свойствами. Взаимодействие молекул воды с мультиполем протекает с сохранением гибких водородных связей в формируемых супраструктурах, поэтому управление свойствами и технологическими показателями буровых растворов с их использованием производится без затруднений.

Взаимодействие между молекулами воды и неполярными углеводородными цепями, заполняющими полости водных каркасов, относится к *гидрофобным* и *дисперсионным*, которые вносят огромный вклад в формирование устойчивых водородных связей во всем объеме дисперсионной среды бурового раствора.

Энергии последних взаимодействий — глинистых частиц, полимеров мультизарядов и мультиполей с молекулами воды — значительно превосходят энергию теплового движения и других ранее рассмотренных взаимодействий, поэтому они являются основополагающими в формировании устойчивых водородных связей, даже в условиях воздействия высоких температур. К сожалению, производить расчет энергий взаимодействий между глинистыми частицами, полимерами и молекулами воды очень сложно, к тому же есть достаточно много косвенных показателей, по которым можно судить о вкладе того или иного компонента на влияние свойств бурового раствора.

Выводы

- Рассчитаны и определены величины индукционных, ориентационных и дисперсионных энергий притяжения между парными молекулами воды и относительный их вклад в межмолекулярное взаимодействие, а также их участие в формировании и разрушении водородных связей.
- Показано, что ориентационные взаимодействия являются наиболее значимыми и выступают как ассоциирующие, упрочняющие и одновременно как разрушающие водородные связи.
- Энергия ион-дипольного взаимодействия между ионами и молекулами воды значительно превосходит диполь-дипольное взаимодействие между молекулами воды.
- Энергия взаимодействия между наноглиной, мультизарядом, мультиполем и молекулами воды приводит к формированию устойчивых водородных связей в водной дисперсионной среде бурового раствора, управление свойствами которой производится вводом химических реагентов, либо усиливающих, либо разупрочняющих водородные связи.
- В буровых растворах формирование устойчивых водородных связей обеспечивается путем подавления энергии теплового движения молекул воды за счет повышения вязкости дисперсионной среды.

Список литературы

1. Гайдаров А. М. и др. Межчастичные взаимодействия в буровых растворах на водной основе и рекомендации по управлению их свойствами // Наука и техника в газовой промышленности. – 2015. – № 4. – С. 60-78.
2. Гайдаров М. М.-Р. и др. Особенности формирования супраструктур в буровых растворах. // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2012. – № 6. – С. 38-42.
3. Шарафутдинов З. З. и др. Буровые и тампонажные растворы. Теория и практика: Справ. / З. З. Шарафутдинов, Ф. А. Чегодаев, Р. З. Шарафутдинова. – СПб.: НПО «Профессионал», 2007. – 416 с.
4. Израелашвили Д. Н. Межмолекулярные и поверхностные силы / Перевод с англ. И. М. Охупкин, К. Б. Зельдович; науч. ред. И. В. Яминский. – М.: Научный мир, 2011. – 456 с.
5. Карякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях (по инфракрасным спектрам поглощения). – М.: Наука, 1972. – 176 с.

Сведения об авторах

Гайдаров Миталим Магомед-Расулович, д. т. н., заведующий Сектором, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва, тел. +7(498)6574372, e-mail: M_Gaydarov@vniigaz.gazprom.ru

Норов Азат Давронович, научный сотрудник ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва, тел. +7(498)6574685, e-mail: A_Norov@vniigaz.gazprom.ru

Гайдаров Азамат Миталимович, студент Российского государственного геологоразведочного университета им. Серго Орджоникидзе, техник 1 категории, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», тел. +7(498)6574372, e-mail: A_Gaydarov@vniigaz.gazprom.ru, г. Москва

Хуббатов Андрей Атласович, к. т. н., заместитель начальника лаборатории, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва, тел. +7(498)6574685, e-mail: A_Khubbatov@vniigaz.gazprom.ru

Потапова Ирина Александровна, научный сотрудник, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва, тел. +7(498)6574685, e-mail: I_Potapova@vniigaz.gazprom.ru

Information about the authors

Gaidarov M. M.-R., Doctor of Engineering, head of the sector, LLC «Gazprom VNIIGAS», Moscow, phone: +7(498)6574372, e-mail: M_Gaydarov@vniigaz.gazprom.ru

Norov A. D., scientific worker of LLC «Gazprom VNIIGAS», Moscow, phone: +7(498)6574685, e-mail: A_Norov@vniigaz.gazprom.ru

Gaidarov A. M., student of the Russia State Geological Exploration University named after Sergo Ordjonikidze, category I technician of LLC «Gazprom VNIIGAS», phone: +7(498)6574372, e-mail: A_Gaydarov@vniigaz.gazprom.ru, Moscow

Hubbattov A. A., Candidate of Science in Engineering, deputy head of the laboratory of LLC «Gazprom VNIIGAS», Moscow, phone: +7(498)6574685, e-mail: A_Khubbatov@vniigaz.gazprom.ru

Potapova I. A., scientific worker of LLC «Gazprom VNIIGAS», Moscow, phone: +7(498)6574685, e-mail: I_Potapova@vniigaz.gazprom.ru