

ВВЕДЕНИЕ. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИЗУЧЕНИЯ КУРСА. ХАРАКТЕРИСТИКА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ. КЛАССИФИКАЦИЯ ГЛИН.

Каждый, кто занимается технологией промывки ствола скважины, должен иметь хорошие представления о минералогии глин, так как глина представляет собой коллоидную составляющую почти всех водных буровых растворов и используется в буровых растворах на углеводородной основе. Частицы выбуренной породы из глинистых пластов, попадая в буровой раствор, значительно изменяют его свойства. Устойчивость ствола скважины также во многом зависит от взаимодействия между буровым раствором и вскрытыми глинистыми сланцами. При использовании неправильно подобранного типа бурового раствора в результате воздействия фильтра бурового раствора на глинистые частицы, присутствующие в нефтегазоносных пластах, продуктивность скважины может снизиться. Все это указывает на необходимость знания минералогии глин. Специалист по буровым растворам, помимо знания основ минералогии глин, должен овладеть основами коллоидной химии, так как глины с водой образуют коллоидные суспензии и для их стабилизации используются определенные виды органических коллоидов. Как минералогия глин, так и коллоидная химия представляют собой обширные области науки, но в этой главе кратко рассматриваются лишь те аспекты этих наук, которые оказывают влияние на технологию промывки ствола скважины.

ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Коллоиды не представляют собой, как иногда предполагают, некоторое особое состояние вещества. Это частицы, которые по размеру изменяются от мельчайших, видимых только под оптическим микроскопом, до молекулярного уровня, но это могут быть частицы любого вещества.

В действительности более правильно говорить не о коллоидах, а о коллоидных системах, так как их поведение во многом определяется взаимодействием между двумя фазами, составляющими систему. Коллоидные системы могут состоять из твердых веществ, диспергированных в жидкостях (например, суспензии глин), капелек одной жидкости, диспергированных в другой (например, эмульсии), или твердых веществ, диспергированных в газах (например, дым). Здесь будут рассматриваться только твердые вещества, диспергированные в воде. Одна из характерных особенностей водных коллоидных систем заключается в том, что благодаря очень малому размеру коллоидные частицы удерживаются во взвешенном состоянии бесконечно долго в результате броуновского движения молекул воды. Другая особенность коллоидных систем состоит в том, что благодаря очень малому размеру частиц такие свойства, как вязкость системы и скорость осаждения частиц, зависят от поверхностных явлений. Поверхностные явления происходят за счет того, что молекулы в поверхностном слое электростатически не уравновешены, т. е. на одной стороне поверхностного слоя молекулы заряжены одинаково, а на другой по-разному, в то время как внутри фазы любая молекула окружена себе подобной. Поэтому на поверхности возникает электростатический заряд, амплитуда и знак которого зависят от координации атомов по обе стороны границы раздела. Некоторые вещества, и особенно

глинистые минералы, обладают необычно высоким поверхностным потенциалом благодаря характерной атомной структуре.

Чем выше степень раздробленности твердого вещества, тем больше площадь его поверхности, приходящаяся на единицу массы, и, следовательно, тем сильнее влияние поверхностных явлений. Например, кубик с длиной ребра 1 мм имеет общую поверхность 6 мм^2 . Если его раздробить на кубики с длиной ребра 1 мкм, образуется 109 кубиков с площадью поверхности каждого $6 \times 10^6 \text{ мм}^2$, так что общая площадь поверхности всех кубиков составит $6 \times 10^3 \text{ мм}^2$. Если их дополнительно раздробить на кубики с длиной ребра 1 нм, то общая площадь поверхности этих кубиков составит $6 \times 10^6 \text{ мм}^2$, или 6 м^2 . Отношение общей площади поверхности к единице массы частиц называется удельной поверхностью. Таким образом, при делении кубика объемом 1 см^3 на кубики объемом 1 мкм^3 удельная поверхность последних при плотности материала $2,7 \text{ г/см}^3$ составит $6 \times 10^6 / 2,7 = 2,2 \times 10^6 \text{ мм}^2/\text{г}$, или $2,2 \text{ м}^2/\text{г}$.

На рисунке 1 показана зависимость удельной поверхности кубика от его размера. Для того чтобы этой зависимостью можно было пользоваться и в дальнейшем, в верхней части графика показан размер частиц, выраженный через радиусы эквивалентных сфер (РЭС). РЭС — это радиус сферической частицы, которая имеет ту же скорость осаждения, что и реальная частица. РЭС можно определить на основании закона Стокса путем измерения скорости осаждения частиц. Деление на коллоиды и ил на рисунке 1 весьма произвольно и неопределенно, так как коллоидная активность зависит, во-первых, от удельной поверхности, которая меняется в зависимости от формы частиц, и, во-вторых, от поверхностного потенциала, определяемого атомной структурой. В диапазон размеров иловых частиц попадает значительная часть твердой фазы буровых растворов. Эти частицы проникают в раствор из природного ила, содержащегося в пластах, образуются под воздействием долота из более крупных частиц или добавляются в виде барита для повышения плотности раствора. Частицы фракции этого размера обычно называют инертной твердой фазой. Этот термин весьма относителен, так как при высокой концентрации инертная твердая фаза оказывает значительное влияние на вязкостные свойства бурового раствора.

Коллоиды обычно составляют небольшую долю общего объема твердой фазы, но оказывают сравнительно большое влияние на свойства бурового раствора благодаря своей высокой активности. Коллоиды можно разделить на два класса:

- а) глинистые минералы;
- б) органические коллоиды, такие как крахмал, карбоксицеллюлозы и производные полиакриламида.

Эти вещества состоят из макромолекул или представляют собой полимеры с длинными цепями, размеры которых придают им коллоидные свойства. Сначала будут рассмотрены глинистые минералы.

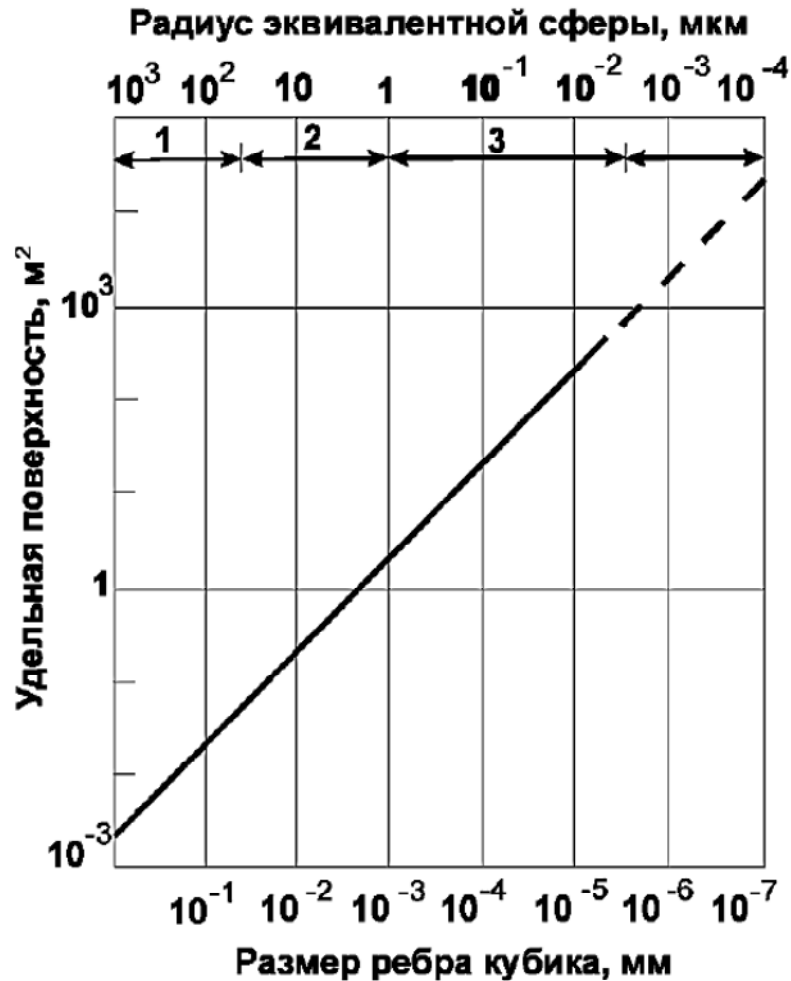


Рис. 1. График удельной поверхности кубиков:
 1 — песок;
 2 — ил;
 3 — коллоиды

МИНЕРАЛОГИЯ ГЛИН

Геологи считают, что максимальный размер глинистых частиц 2 мкм, поэтому практически все они по своим размерам относятся к коллоидам. В природе глины встречаются в виде неоднородной смеси мелкоизмельченных минералов, таких как кварц, полевой шпат, кальцит, пирит и т.д., но большую часть коллоидоактивных компонентов глин составляют один или несколько видов глинистых минералов.

В идентификации и классификации глин обычный химический анализ играет лишь вспомогательную роль. Глинистые минералы имеют кристаллическое строение; атомная структура их кристаллов является самым важным фактором, определяющим их свойства.

Идентификацию и классификацию глин осуществляют главным образом путем анализа рентгенограмм и адсорбционных спектров, а также посредством дифференциального термического анализа.

Большинство глин по своему строению напоминает слюду. Чешуйки глин состоят из мельчайших кристаллических пластинок, образующих пакет, в котором базальные (основные) поверхности параллельны.

Отдельная пластинка называется единичным слоем и состоит из следующих элементов.

Октаэдрических подслоев, образованных атомами алюминия или магния, находящимися в октаэдрической координации с атомами кислорода (рис. 2). Если металл представлен атомами алюминия, эта структура напоминает минерал гиббсит $Al_2(OH)_6$.

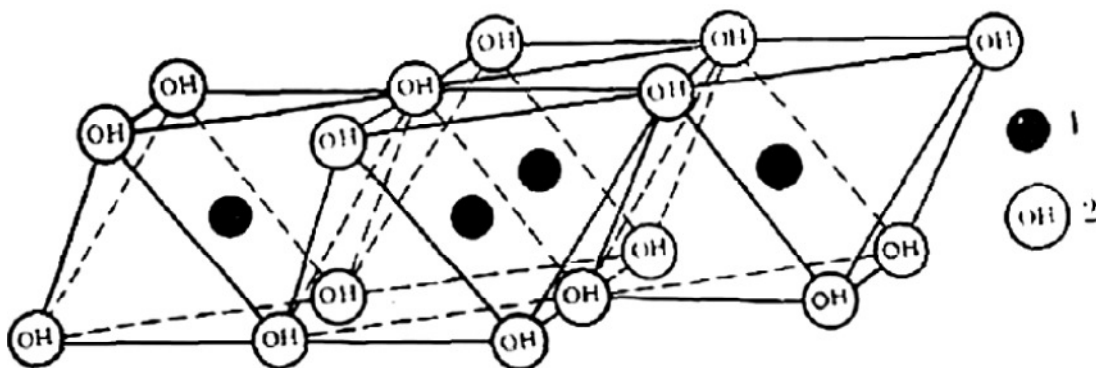


Рис. 2. Октаэдрический подслой в структуре брусита:
1 — атомы магния; 2 — гидроксил

В этом случае только две из трех возможных позиций в структуре могут быть заполнены атомами этого металла, поэтому такой подслоем назван диоктаэдрическим. Если металл представлен атомами магния, эта структура идентична минералу бруситу $Mg_3(OH)_6$. В этом случае все три позиции заполнены атомами этого металла, и подслоем называют триоктаэдрическим.

Одного или двух тетраэдрических подслоев оксида кремния, каждый атом кремния в которых скоординирован с четырьмя атомами кислорода, как показано на рисунке 3. Основания тетраэдров образуют шестигранную решетку атомов кислорода неопределенной площади.

Подслои связаны между собой общими атомами кислорода. Если тетраэдрических подслоев два, между ними располагается октаэдрический подслей (см. рис. 3).

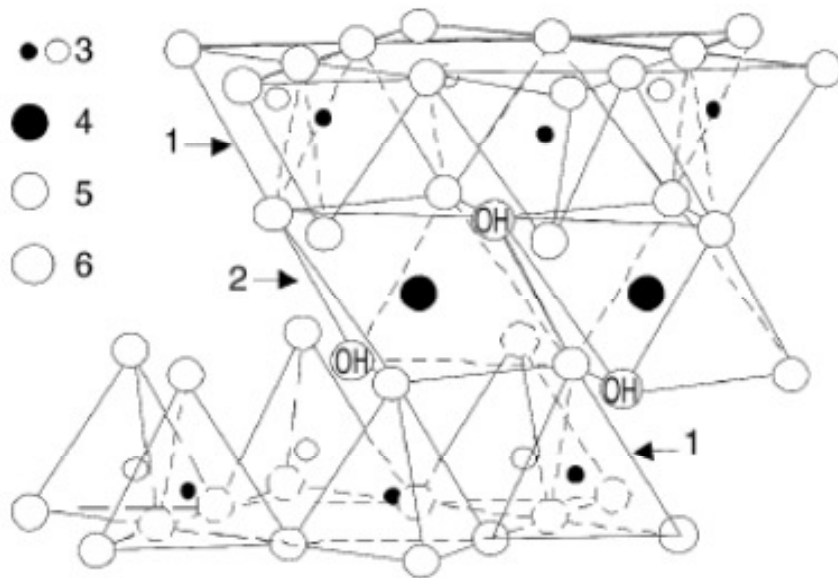


Рис. 3. Связь одного октаэдрического подслоя с двумя тетраэдрическими общими атомами кислорода:
 1 — тетраэдрический подслоя; 2 — октаэдрический подслоя;
 3 — атомы кремния; 4 — алюминий или магний; 5 — кислород;
 6 — гидроксил

Тетраэдры обращены внутрь и имеют в вершине общий с октаэдрическим подслоем атом кислорода, который вытесняет два из трех первоначально присутствовавших гидроксидов. Эта структура известна под названием структуры Гофмана, ее размеры показаны на рисунке 4.

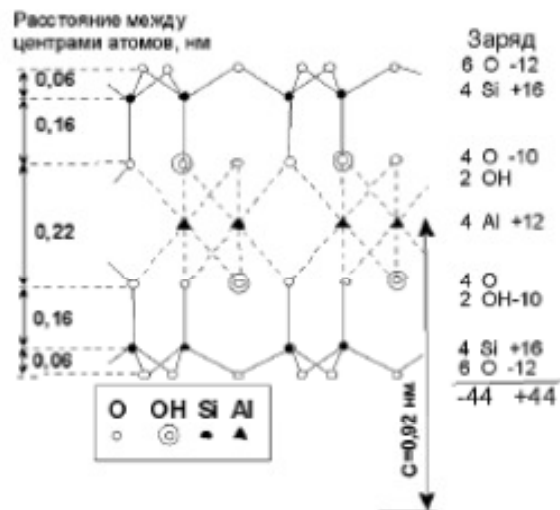


Рис. 4. Расположение атомов в элементарной ячейке трехслойного минерала (площадь поверхности элементарной ячейки $0,515 \times 0,89 \text{ нм}^2$, формула элементарной ячейки $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2]_2$; молекулярная масса элементарной ячейки 720; для гидроксильной воды 5%):

1 — тетраэдрический подслоя;
 2 — октаэдрический подслоя

Следует обратить внимание на то, что кислородная решетка обнаружена на обеих базальных поверхностях. Если имеется только один тетраэдрический подслой, он связан с октаэдрическим подслоем обычным образом, поэтому в этом случае кислородная решетка обнажена на одной базальной поверхности, а на другой обнажены гидроксилы (рис. 5).

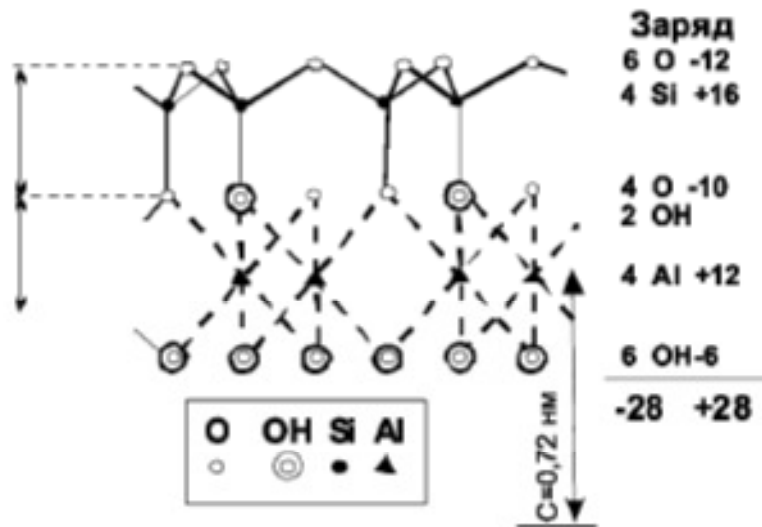
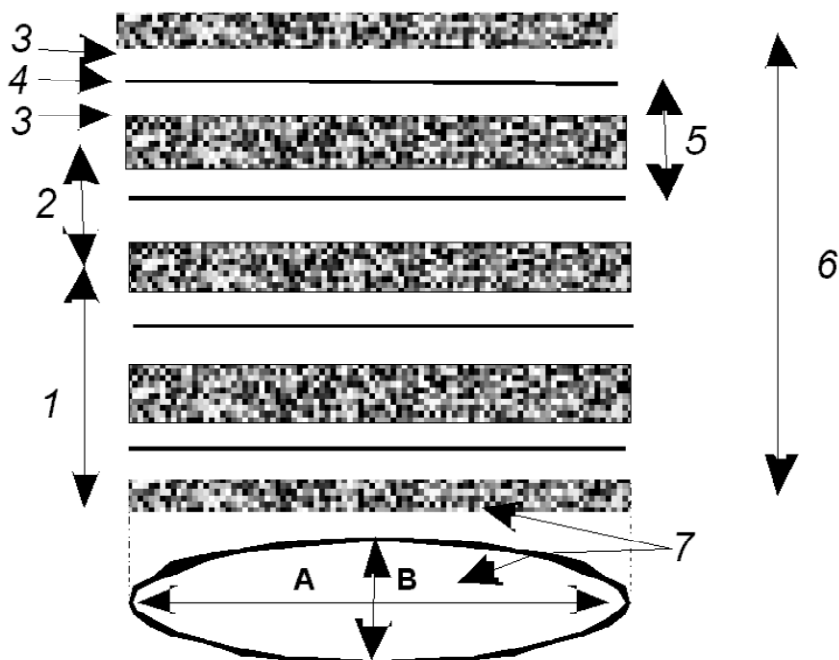


Рис. 5. Расположение атомов в элементарной ячейке двухслойного минерала (площадь поверхности элементарной ячейки $0,515 \times 0,89 \text{ нм}^2$, формула элементарной ячейки $[Al_2(OH)_2(Si_2O_5)]_2$; молекулярная масса элементарной ячейки 516):
 1 — тетраэдрический подслой;
 2 — октаэдрический подслой

Единичные слои собраны в пакет, в котором базальные поверхности параллельны и образуют кристаллическую решетку. Расстояние между некоторой плоскостью в одном слое и аналогичной плоскостью в другом слое (рис. 6) называется *c*-расстоянием, или базовым расстоянием. Это расстояние равно 0,92 нм для стандартного трехслойного минерала (по неизвестным причинам минералы называют двух и трехслойными, а не двух и трехподслойными) и 0,72 нм для двухслойного минерала. Кристалл не имеет определенных размеров по осям *a* и *b*, однако максимальный размер не превышает 2 мкм.

Подслои в единичном слое объединены между собой ковалентными связями, благодаря чему единичный слой устойчив.



*Рис. 6. Трехслойная разбухающая решетка глины:
 1 — обменные катионы и кристаллизационная вода;
 2 — единичный слой;
 3 — тетраэдрический подслой;
 4 — октаэдрический подслой;
 5 — переменное с-расстояние;
 6 — ребро кристалла;
 7 — базальная поверхность*

В кристаллической решетке слои удерживаются вместе только силами «Ван-дер-Ваальса» (следует напомнить, что силы «Ван-дер-Ваальса» способствуют притяжению молекул и считаются основной причиной отклонения от уравнений состояния газа) и побочными связями между расположенными рядом атомами. Поэтому кристаллическая решетка легко расщепляется вдоль базальных поверхностей с образованием мельчайших чешуек, напоминающих слюду.

Химический состав диоктаэдрической структуры, показанной на рисунке 4, соответствует минералу пиррофиллиту. Триоктаэдрический минерал напоминает тальк, но в нем вместо алюминия присутствует магний. Пиррофиллит и тальк — это прототипы глинистых минералов группы смектитов, но истинно глинистыми минералами не являются. Они расщепляются (а не разрушаются) на очень тонкие пластинки, которые характерны и для глинистых минералов. Коренное различие этих двух типов минералов заключается в том, что структуры прототипов уравновешены и электростатически нейтральны, в то время как кристаллы глинистого минерала несут заряд, возникающий в результате изоморфных замещений одних атомов в их структуре другими иной валентности.

Например, если один атом Al^{3+} замещается одним атомом Mg^{2+} , возникает дефицит заряда. Это создает отрицательный потенциал на поверхности кристалла, который компенсируется адсорбцией катиона. В присутствии воды адсорбированные катионы могут вступать в обменные реакции с катионами других видов, присутствующими в воде, поэтому их называют обменными катионами. Замещения могут происходить как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом подслое, причем в реакции обмена могут участвовать самые различные катионы, так что возникают бесчисленные виды группировок и перегруппировок глинистых минералов.

Степень замещения участвующих в обмене атомов и обменных катионов оказывает большое влияние на свойства буровых растворов в связи с изменением таких характеристик глин, как набухание и диспергируемость. От этого показателя зависят также реологические и фильтрационные свойства буровых растворов.

**ОПИСАНИЕ ОСНОВНЫХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ.
АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОГО ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ
ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ БУРОВЫХ
РАСТВОРОВ**

Смектиты

Как уже отмечалось, пиррофиллит и тальк являются минералами прототипами группы смектитов. В их кристаллической решетке соседствуют тетраэдрические подслои различных слоев, благодаря чему атомы кислорода находятся напротив друг друга. Следовательно, связь между слоями слабая и легко происходит расщепление. Вследствие слабой связи и высоких потенциалов отталкивания на поверхностях слоев, возникающих в результате изоморфных замещений, вода может проникать между слоями, вызывая увеличение *c*-расстояния. Таким образом, смектиты имеют разбухающую решетку, что значительно повышает их коллоидную активность, так как приводит к многократному увеличению удельной поверхности. Теперь для гидратации и катионообмена доступны все, а не только наружные поверхности слоев, как это видно из рисунка 6.

Минералы группы смектитов различают на основе минерала прототипа по относительному числу замещений в октаэдрическом или тетраэдрическом подслое и по видам замещаемых атомов. Главные минералы этой группы перечислены в таблице 1.

Таблица 1

СМЕКТИТЫ

Прототип и подслои основных замещений	Триоктаэдрические минералы	Диоктаэдрические минералы
Прототип (замещений нет)	Тальк (Mg_3Si_4)	Пирофиллит (Al_2Si_4)
Практически полностью октаэдрический	Гекторит $(Mg_{3-x}Li_x)(Si_4)$	Монтмориллонит $(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4)$
Преимущественно октаэдрический	Сапонит $(Mg_{3-x}Al_x)(Si_{4-y}Al_y)$ Соконит $(Zn_{3-x}Al_x)(Si_{4-y}Al_y)$	Волконскоит $(Al, Cr)_2(Si_{4-y}Al_y)$
Преимущественно тетраэдрический	Вермикулит $(Mg_{3-x}Fe_x)(Si_3Al)$	Нонтронит $(Al, Fe)_2(Si_{4-y}Al_y)$

В каждую формулу должна быть добавлена группа $O_{10}(OH)_2$, а также обменный катион.

Следует отметить, что формулы глинистых минералов условились записывать следующим образом.

Предположим, что минералом прототипом является пирофиллит, имеющий формулу: $2 [Al_2 Si_4 O_{10} (OH)_2]$.

Если в октаэдрическом подслое один из шести атомов алюминия замещается одним атомом магния, а в тетраэдрическом подслое один из восьми атомов кремния — одним атомом алюминия, тогда формула принимает вид:



Наиболее широко известным представителем группы смектитов является монтмориллонит. Ввиду широкого распространения в природе и большого экономического значения монтмориллонит был наиболее хорошо изучен. Это главный компонент вайомингского бентонита и многих других глин, добавляемых в буровые растворы. Он является также активным компонентом более молодых глинистых формаций, при разбуривании которых часто сталкиваются с проблемами набухания и обваливания пород.

В монтмориллоните преобладают замещения Al^{3+} на Mg^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрическом подслое, но Al^{3+} может также замещаться Si^{4+} в тетраэдрическом подслое. Если замещения в тетраэдрическом подслое преобладают над замещениями в октаэдрическом подслое, минерал называют бейделлитом.

Дефицит заряда колеблется в широких пределах и зависит от степени замещения. Максимум составляет примерно 0,60, а среднее значение равно 0,41. Удельная поверхность может достигать $800 \text{ м}^2/\text{г}$.



*Электронно-микроскопический снимок монтмориллонита
(увеличение в 87,5 тыс. раз)*



*Вид чешуйки натриевого монтмориллонита со стороны ребра.
Темные параллельные линии, имеющие толщину около 1 нм, являются единичными
слоями*

Таблица 2

**РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ НАТРИЕВОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

№ фракции	Массовая доля, %	РЭС, мкм	Максимальная ширина в мкм, определенная методом		Толщина, мм	Среднее число слоев*
			электрооптического дубинного лучепреломления	электронной микроскопии		
1	27,7	> 0,14	2,5	1,4	14,6	7,7
2	15,4	0,14–0,08	2,1	1,1	8,8	4,6
3	17,0	0,08–0,04	0,76	0,68	2,8	1,5
4	17,9	0,04–0,023	0,51	0,32	2,2	1,1
5	22,4	0,023–0,007	0,49	0,28	1,8	1

* Исходя из *c*-расстояния 1,9 нм.

Как и другие смектиты, монтмориллонит сильно набухает вследствие отмеченных особенностей ее кристаллической решетки. Увеличение *c*-расстояния зависит от обменных катионов. При наличии некоторых катионов (особенно натрия) давление набухания настолько велико, что глинистые сланцы разделяются на мелкие агрегаты и даже на отдельные единичные слои (рис. 7). Неоднократно предпринимались попытки определить размер частиц в натриевом монтмориллоните, но сделать это оказалось чрезвычайно трудно, поскольку пластинки плоские, тонкие и имеют неправильную форму, а диапазон размеров очень большой. В ходе исследований Кану удалось с помощью ультрацентрифуги разделить натриевый монтмориллонит на пять фракций по размеру. Затем, используя комбинацию методов, он определил максимальную ширину и толщину пластинок каждой фракции. Результаты его исследований, суммированные в таблице 2, свидетельствуют о том, что ширина и толщина пластинок уменьшаются с сокращением радиуса эквивалентных сфер. Если предположить, что *c*-расстояние в агрегатах равно 1,9 нм, то в частицах самой крупной фракции будет восемь слоев, а среднее число слоев в самых мелких фракциях, массовая доля которых в пробе достигает 57%, немного больше одного.

Исследование трех самых мелких фракций путем рентгеноструктурного анализа с малым углом рассеяния подтвердили существование монослоев. Исследования методом светорассеяния показали, что для фракций с РЭС менее 6 нм каждый агрегат содержит один-два слоя, причем максимальная ширина пластинок несколько меньше, чем определена Каном. На электронно-микроскопическом снимке ребра самой крупной чешуйки натриевого монтмориллонита, полученной в ультрацентрифуге, видно, что чешуйка представлена пакетом, состоящим из трех-четырёх слоев (рис. 8).

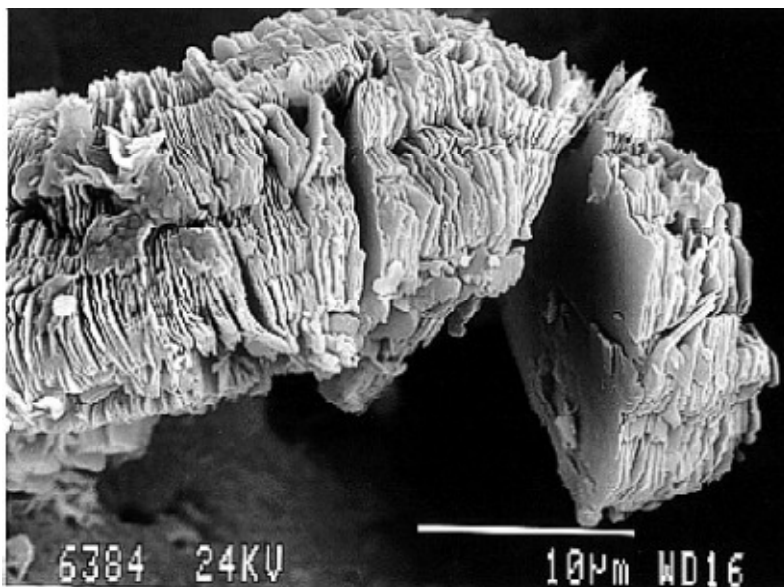
Иллиты

Иллиты относятся к гидрослюдам, прототипами которых являются мусковит (диоктаэдрическая слюда) и биотит (триоктаэдрическая слюда). Они представляют собой трехслойные глины, по структуре напоминающие монтмориллонит, если не считать того, что в них преобладают замещения кремния алюминием в тетраэдрическом подслое. Во многих случаях, таким образом, может быть замещен один из четырех атомов кремния. Замещения алюминия обычно магнием и железом могут иметь место и в октаэдрическом подслое. Средний дефицит заряда выше, чем у монтмориллонита (0,69 по сравнению с 0,41), а уравнивающим катионом всегда является калий.

Иллиты резко отличаются от монтмориллонита тем, что не имеют разбухающей решетки, и вода не может проникать между слоями. Более прочная связь между слоями, по-видимому, обусловлена повышенными зарядами слоев, так как в тетраэдрическом подслое заряд расположен ближе к поверхности. Кроме того, ионы калия благодаря малому размеру легко размещаются в пустотах кислородной решетки, образуя побочные связи между соседними слоями. Следовательно, калий обычно связан и не может вступать в ионообменные реакции.

Однако на наружных поверхностях каждого агрегата могут происходить ионообменные реакции, вызывающие их гидратацию и некоторое увеличение объема, которое значительно меньше, чем у монтмориллонита. Иллиты диспергируются в воде на частицы, имеющие РЭС около 0,15 мкм, ширину приблизительно 0,7 мкм и толщину примерно 72 нм.

Некоторые иллиты встречаются в природе в деградированном виде, являющемся следствием выщелачивания калия из пространства между слоями. Это видоизменение делает возможными некоторую межслойную гидратацию и разбухание решетки, но не в такой степени, как у монтмориллонита.



Каолинит

Каолинит представляет собой двухслойную глину, структура которой напоминает ту, которая показана на (рис. 5). Один тетраэдрический подслоя связан с октаэдрическим обычным способом, так что гидроксилы на поверхности октаэдрического подслоя располагаются против атомов кислорода на поверхности тетраэдрического подслоя следующего слоя. В результате между слоями существует сильная водородная связь, которая препятствует разбуханию решетки. Изоморфные замещения незначительны или вообще отсутствуют, а на основных поверхностях адсорбируется очень мало катионов либо такой адсорбции вообще не происходит.

Неудивительно поэтому, что большинство каолинитов встречается в виде крупных, хорошо упорядоченных кристаллов, которые нелегко диспергировать в воде в виде мелких частиц. Ширина этих кристаллов изменяется от 0,3 до 4 мкм, а толщина — от 0,05 до 2 мкм.

Двумя другими представителями группы каолинита являются диккит и накрит. Они отличаются от каолинита последовательностью слоев в пакетах.

Хлориты

Хлориты представляют собой группу глинистых минералов, для которых характерна структура, состоящая из перемежающихся слоев брусита и пиррофиллита с тремя подслоями (рис. 9). В слое брусита часть ионов Mg^{2+} замещена Al^{3+} , в результате чего возникает положительный заряд, который уравнивается отрицательным зарядом на слое, состоящем из трех подслоев; поэтому результирующий заряд очень мал. Отрицательный заряд возникает в результате замещения Si^{4+} в тетраэдрическом подслое на Al^{3+} . Общая формула хлорита имеет следующий вид:

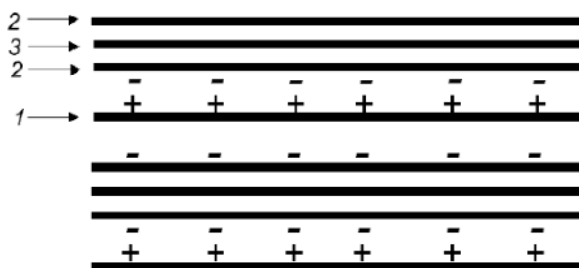
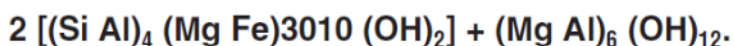


Рис. 9. Строение хлорита:
1 — слой брусита;
2 — тетраэдрический подслой;
3 — октаэдрический подслой

Представители группы хлоритов отличаются числом и видом атомов, замещенных в двух слоях, а также ориентацией и последовательностью слоев в пакете. Обычно в хлоритах нет воды между слоями, но в некоторых деградированных хлоритах часть бруситного слоя удалена, в результате чего становятся возможными частичные межслоевая гидратация и разбухание решетки.

Хлориты в природе встречаются как в макроD, так и в микрокристаллической форме. В последнем случае они всегда наD ходятся в смеси с другими минералами, что значительно затрудняет определение размера и формы их частиц. В макроскопических кристаллах с-расстояние составляет 1,4 нм, что является показателем присутствия бруситного слоя.

Смешанослойные глины

Иногда обнаруживают пласты, состоящие из различных глинистых минералов, образующих пакеты с одинаковыми решетками. Чаще всего встречаются

переслаивающиеся отложения иллита и монтмориллонита, а также хлорита и вермикулита. Обычно последовательность в расположении этих пород отсутствует, но иногда одна и та же последовательность регулярно повторяется. Обычно смешанослойные глины диспергируются в воде легче, чем отдельные минералы, особенно это относится к случаю, когда одним из компонентов являются глинистые частицы с разбухающей решеткой.

Аттапульгит

Частицы аттапульгита по структуре и форме коренным образом отличаются от напоминающих слюду минералов, которые рассматривались выше. Они состоят из пучков узких пластинок, которые при энергичном перемешивании с водой разделяются на отдельные узкие пластинки (рис. 10). Их строение описал Брэдли. В структуре аттапульгита очень мало замещенных атомов, поэтому поверхностный заряд на частицах мал. Невелика также их удельная поверхность. Следовательно, реологические свойства суспензий аттапульгита в большей мере зависят от механического взаимодействия между длинными тонкими пластинками, чем от электростатических сил между частицами. По этой причине аттапульгит ведет себя как отличный взвешивающий агент в минерализованной воде.



Электронно-микроскопический снимок аттапульгитовой глины с открытосетчатой структурой (увеличение в 45 тыс. раз)

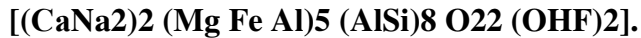
Сепиолит

Представляет собой глинистый минерал с различными замещениями в структуре и более широкими пластинками, чем у аттапульгита. Буровые растворы на основе сепиолита рекомендуется использовать в глубоких скважинах, так как на их реологические свойства не влияют высокие температуры.

РАЗДЕЛ 1. ТЕМА 1.2.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ЗАЛЕГАНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ГЛИН. СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ.

Глинистые минералы возникли в результате разложения вулканических пород в месте их залегания. Материнскими минералами являются слюда, полевошпатовый шпат: $[(CaO)(K_2O)Al_2O_3 \cdot 6SiO_2]$, а также железисто-магниево-алюминиевые минералы, например роговая обманка:



Бентонит образовался в результате выветривания вулканического пепла. Процесс выветривания, в результате которого из материнских минералов образовались глинистые, сложен. Достаточно сказать, что главными факторами в этом процессе являются климат, топография и время, в течение которого породы подвергались воздействию.

Большое значение имеет количество осадков, просочившихся сквозь почву и ее pH. Величина pH определяется типом материнской породы, содержанием двуоксида углерода в атмосфере и растительностью. В щелочных условиях происходит выщелачивание оксида кремния, а в кислых условиях протекает окисление оксидов алюминия и железа. Эти два процесса, а также процесс осадконакопления приводят к различным изоморфным замещениям, о которых шла речь выше.

Глины, образовавшиеся в месте залегания материнских пород, называются первичными. Вторичные глины образуются из первичных, которые уносятся вниз по течению ручья или реки и осаждаются в пресной или соленой (морской) воде. Их последующее погребение и трансформация в процессе диагенеза.

Многие виды глинистых минералов распределены в толще осадочных пород неравномерно. Монтмориллонитом богаты третичные отложения, реже он встречается в мезозойских формациях и очень редко — в более ранних осадочных породах. Из глинистых минералов наиболее часто встречаются хлорит и иллит; их обнаруживают в осадочных породах всех возрастов, и они преобладают в самых древних отложениях.

Каолинит присутствует как в молодых, так и в старых формациях, но в небольших концентрациях. В наиболее чистом виде монтмориллонит находят в первичных отложениях бентонита. Вайомингский бентонит на 85% состоит из монтмориллонита. В ионообменных реакциях чаще всего участвуют натрий, кальций и магний. Соотношение одно и двухвалентных катионов колеблется примерно от 0,5 до 1,7, даже в пределах одного месторождения. Монтмориллониты различной степени чистоты обнаружены во многих районах мира. По-видимому, их особенно много в формациях среднетретичного и верхнемелового возрастов.

Следует обратить внимание на то, что вначале бентонит определяли как глину, образовавшуюся в результате превращения вулканического пепла в месте его залегания в монтмориллонит, но теперь этот термин используют для обозначения любой глины, физические свойства которой определяются главным образом присутствием какого-либо смектита.

ИОННЫЙ ОБМЕН

Как уже отмечалось, катионы адсорбируются на базальных поверхностях кристаллов глины, компенсируя атомные замещения в кристаллической структуре. Катионы и анионы удерживаются также у ребер кристаллов благодаря тому, что разрывы в кристаллической структуре вдоль оси *c* приводят к разрывам валентных связей. В водной суспензии оба вида ионов могут вступать в обменные реакции с ионами основного раствора. В соответствии с законом действия масс ионообменная реакция зависит главным образом от относительной концентрации различных ионов в каждой фазе. Например, для одновалентных ионов двух видов уравнение ионообмена можно записать следующим образом:

$$[A]_c / [B]_c = K [A]_s / [B]_s,$$

где $[A]_s$ и $[B]_s$ — мольные концентрации ионов двух видов в растворе;

$[A]_c$ и $[B]_c$ — мольные концентрации ионов двух видов в глине;

K — постоянная ионообменного равновесия (в частности, если $K > 1$, адсорбируется преимущественно ион A).

Если присутствуют два иона разной валентности, предпочтительнее адсорбируется ион с более высокой валентностью.

Порядок предпочтительности адсорбции ионов обычно следующий:



но этот порядок справедлив не для всех глинистых минералов, возможны и некоторые отклонения от него. Следует отметить, что очень сильно адсорбируется ион водорода, поэтому pH оказывает значительное влияние на катионообменные реакции.

Общее количество адсорбированных катионов, выражаемое в миллиэквивалентах на 100 г сухой глины, называется емкостью поглощения (ЕП), или обменной емкостью (ОЕ). ЕП изменяется в широком диапазоне даже для одной группы глинистых минералов:

Монтмориллонит	70–130
Вермикулит	100–200
Иллит	10–40
Каолинит	3–15
Хлорит	10–40
Аттапульгит-сепиолит	10–35

Около 80% ЕП монтмориллонита и иллита приходится на базальные поверхности. У каолинита большая часть ЕП приходится на разорванные связи у ребер кристаллов. ЕП и виды катионов, находящихся в обменных положениях, являются хорошими показателями коллоидной активности глины.

Глина с высокой ЕП, подобная монтмориллону, сильно набухает и образует вязкие суспензии при низких концентрациях глинистых частиц, особенно когда в

обменном положении находится ион натрия. Напротив, каолинит сравнительно инертен независимо от вида обменных катионов. ЕП и виды обменных катионов можно определить в лабораторных условиях путем воздействия на глину избыточного объема подходящей соли, например ацетата аммония, который вытесняет как адсорбированные, так и находящиеся в поровой воде катионы. После этого другую пробу обрабатывают дистиллированной водой, чтобы вытеснить ионы только из поровой воды. Оба фильтрата анализируют на общие обменные катионы, а разность между содержанием иона ацетата и продукта выщелачивания водой дает значение миллиэквивалента каждого вида ионов, адсорбированных на глине. Суммарный миллиэквивалент всех видов катионов определяет ЕП. Приближенное определение в промышленных условиях ЕП (но не видов катионов) по адсорбции метиленовой сини. Можно приготовить глины с одним видом обменного катиона, воздействуя на них определенной солью и промывая их водой с целью удаления излишних ионов. Такую глину можно приготовить также путем пропускания разбавленной суспензии этой глины через ионообменную смолу, например «Доуэкс-50», которая предварительно насыщена нужным катионом. Поскольку глины являются аналогами многовалентных анионов большого размера, одноионные глины принято называть по адсорбированному катиону; поэтому в книге применяются термины «натриевый монтмориллонит», «кальциевый монтмориллонит» и т.д. Анионообменная способность глин намного ниже их катионообменной способности; для минералов смектитовой группы она составляет 10–20 мэкв/100 г. Анионообменную способность некоторых глинистых минералов определить трудно в связи с незначительным количеством анионов, принимающих участие в ионообменных реакциях.

МЕХАНИЗМЫ ГИДРАТАЦИИ, НАБУХАНИЯ И ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ГЛИН. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ И ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ. АССОЦИАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

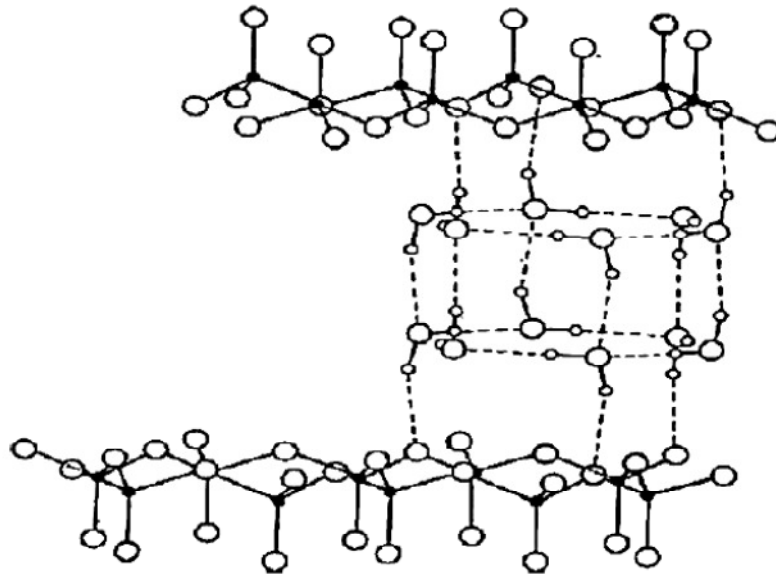
МЕХАНИЗМЫ НАБУХАНИЯ ГЛИН

Глинистые минералы всех типов адсорбируют воду, но смектиты благодаря разбухающей решетке вбирают в себя значительно большие объемы воды, чем другие глины. По этой причине большая часть исследований набухания глин проводилась с использованием смектитов, в частности монтмориллонитов.

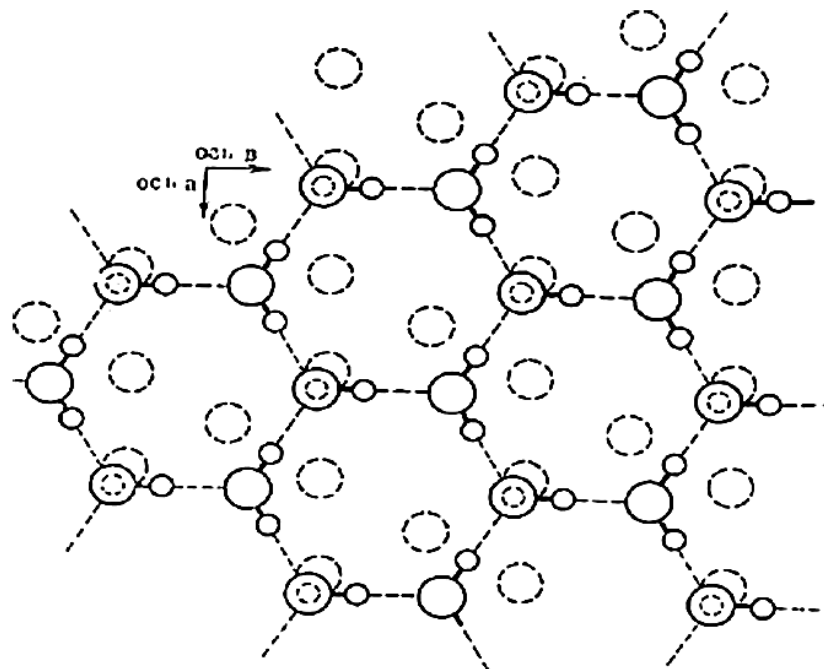
Известны два механизма набухания: кристаллический и осмотический. Кристаллическое набухание (которое называют поверхностной гидратацией) происходит в результате адсорбции мономолекулярных слоев воды на базальных поверхностях кристаллов как наружных, так и межслоевых в случае глин с разбухающей решеткой (см. рис. 6). Как видно на рисунке 11, первый слой воды удерживается на поверхности водородными связями с шестигранной решеткой атомов кислорода. Следовательно, молекулы воды также образуют шестигранную структуру, как показано на рисунке 12. Следующий слой имеет аналогичное строение и связан с первым. То же относится и к последующим слоям. Прочность связи уменьшается с увеличением расстояния от поверхности кристалла, однако считают, что вода, входящая в структуру кристалла (структурированная вода), внедряется на расстояния до 10 нм от наружной поверхности. Эта вода обладает квазикристаллическими свойствами. Так, на расстоянии 1 нм от поверхности кристалла вода имеет удельный объем, который примерно на 3% меньше удельного объема свободной воды (сравни с удельным объемом льда, который на 8% больше удельного объема свободной воды).

Структурированная вода, кроме того, имеет большую вязкость, чем свободная вода.

Обменные катионы влияют на кристаллизационную воду двояко. Во-первых, многие катионы сами гидратированы, т.е. имеют оболочки из молекул воды (исключение составляют NH_4^+ , K^+ и Na^+). Во-вторых, они являются конкурентами молекул воды в образовании связей с поверхностью кристалла и в связи с этим имеют тенденцию разрушать водную структуру. Исключение составляют Na^+ и Li^+ , которые образуют слабые связи и имеют тенденцию диффундировать в водную фазу суспензии.



Адсорбционные слои воды между слоями частично дегидратированного вермикулита



Объединение слоев воды и вермикулита благодаря водородным связям. Атомы кислорода, показанные большими пунктирными кружками, находятся на расстоянии 0,273 нм от поверхности молекул воды

Когда на сухой монтмориллонит воздействуют пары воды, последние конденсируются между слоями монтмориллонита и его решетка разбухает. На рисунке 13 показана зависимость между давлением паров воды, массой адсорбированной воды и c -расстоянием. Совершенно ясно, что энергия адсорбции первого слоя исключительно

высока, но быстро убывает в последующих слоях. Соотношение между давлением паров и потенциальным давлением набухания определяется:

$$p_{\delta} = - \frac{RT}{V} \ln \frac{p}{p_0},$$

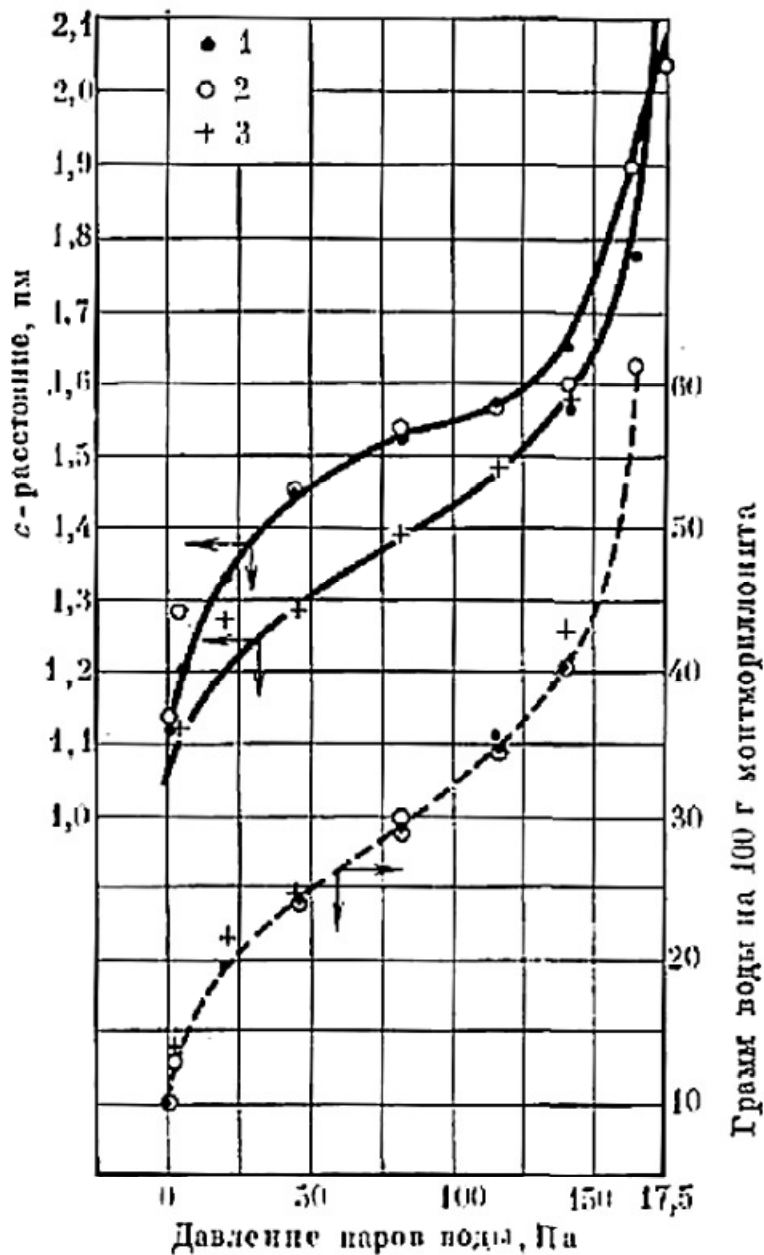
где p_{δ} — давление набухания, кгс/см²;

T — абсолютная температура, К;

V — парциальный мольный объем воды, л/моль;

R — газовая постоянная (л·кгс/см²)/(моль·К);

p/p_0 — относительное давление паров воды, находящейся в равновесии с водой в глинистом сланце (это давление примерно равно активности воды в сланце).



Результаты эксперимента, проведенного при температуре 21 °С, по изучению влияния паров воды на монтмориллонит:

- 1 — Ca — монтмориллонит;
- 2 — OH — монтмориллонит;
- 3 — Na — монтмориллонит.

Норриш использовал метод рентгеноструктурного анализа для измерения *c*-расстояния чешуек моноионных монтмориллонитов путем погружения глины в насыщенный раствор соли, содержащей обменный катион глины. Затем *c*-расстояние измеряли во все более разбавленных растворах и, наконец, в чистой воде. Во всех случаях это расстояние с самого начала увеличивалось с уменьшением концентрации, причем каждый этап соответствовал адсорбции одного мономолекулярного слоя воды. Максимальные *c*-расстояния в нанометрах для большинства использовавшихся в исследованиях моноионных глин были следующими:

Катион глины

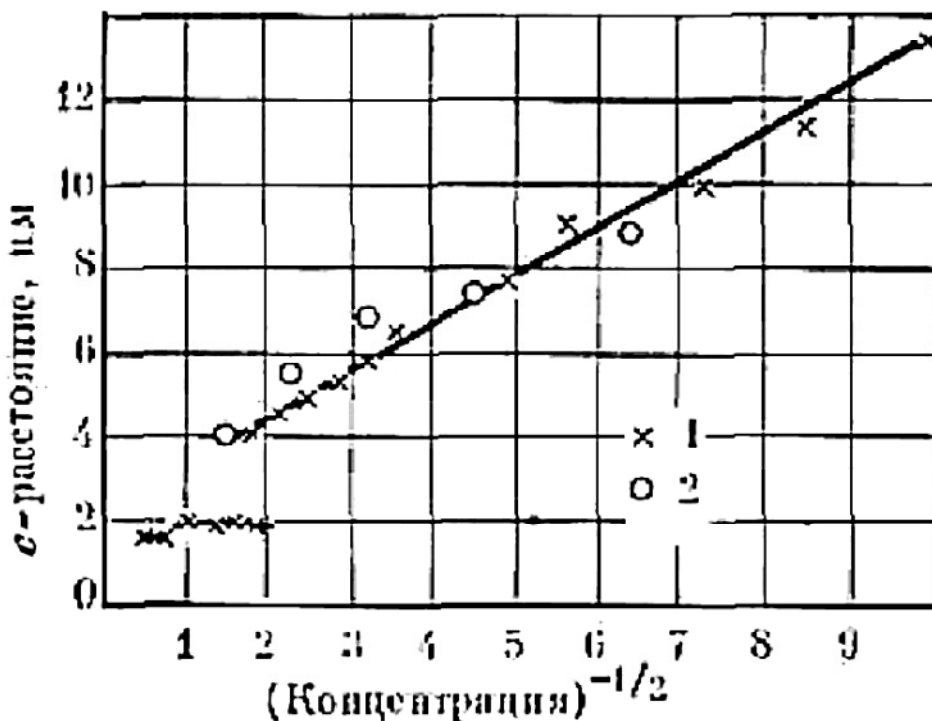
Cs⁺	1,38
NH₄⁺; K⁺	1,50
Ca²⁺; Ba²⁺	1,89
Mg²⁺	1,92
Al³⁺	1,94

ДИАМЕТР ИОНА (ангстрем)

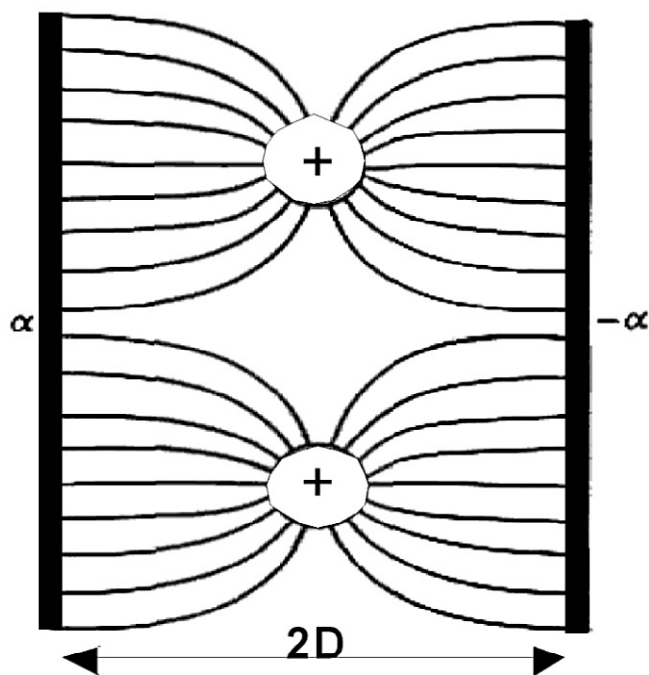
	негидратированный	гидратированный	Энергия гидратации, ккал/моль
Li ⁺	1,20	14,6	124,4
Na ⁺	1,90	11,2	97,0
K ⁺	2,66	7,6	77,0
Rb ⁺	2,96	7,2	71,9
Cs ⁺	3,34	7,2	66,1
Ca ⁺⁺	1,98	19,2	377,0
Mg ⁺⁺	1,30	21,6	459,1
NH ₄ ⁺	2,16	—	72,5

Полученные значения свидетельствуют о том, что адсорбировалось не более четырех слоев воды. В моноионном натриевом монтмориллоните, однако, при эквивалентной концентрации 0,3N было отмечено резкое увеличение *c*-расстояния с 1,9 до 4,9 нм, и рентгенограммы стали нерезкими. При еще меньших концентрациях *c*-расстояния увеличивались обратно пропорционально квадратному корню концентрации (рис. 14). С увеличением *c*-расстояния рентгенограммы становились все более нерезкими, поэтому *c*-расстояния вполне могли превышать максимум (13 нм), показанный на рисунке. Аналогичное поведение наблюдалось в растворах хлорида лития и хлорида водорода, если не считать того, что постепенное набухание происходило до момента, когда при

эквивалентной концентрации 0,66 н. c -расстояние достигло 2,25 нм. Однако диффузные расстояния, наблюдавшиеся в разбавленных растворах хлорида водорода, снижались при старении раствора, вероятно, в результате действия кислоты на кристаллическую структуру, последующего освобождения ионов Al^{3+} и перехода глины в алюминиевую форму. Норриш объяснил изменения c -расстояния силами отталкивания, возникающими при набухании в результате гидратации межслоевых катионов, и противодействующими силами притяжения, развивающимися благодаря электростатическим связям отрицательно заряженной поверхности слоя с межслоевыми катионами (рис. _).



Разбухание решетки монтмориллонита:
1 — в растворе NaCl; 2 — в растворе Na₂SO₄



Катионы между подслоями монтмориллонита

Для солевых растворов, использовавшихся в исследованиях Норриша, силы, развивающиеся при набухании глин, были не настолько сильны, чтобы разрушить электростатические связи, поэтому наблюдалось только кристаллическое набухание.

Тем не менее, силы отталкивания, проявляющиеся в разбавленных растворах хлоридов натрия, лития и водорода, были достаточно сильны для разрушения этих связей, что делало возможным осмотическое набухание.

Осмотическое набухание происходит в результате того, что концентрация катионов между слоями больше их концентрации в основной массе раствора. Поэтому вода втягивается в межслоевое пространство, в результате чего c -расстояние увеличивается и появляется возможность образования диффузных частей двойных электрических слоев, которые рассматриваются в следующем разделе. Хотя никакие полупроницаемые мембраны в этом процессе не участвуют, механизм набухания глин в основном носит осмотический характер, так как вызывается разницей в концентрации электролита.

Осмотическое набухание по сравнению с кристаллическим приводит к значительно большему увеличению общего объема.

Например, натриевый монтмориллонит при кристаллическом набухании адсорбирует около 0,5 г воды на 1 г сухой глины, его объем удваивается, а при осмотическом набухании он адсорбирует около 10 г воды на 1 г сухой глины, т. е. его объем возрастает в 20 раз. Однако отталкивающие силы между слоями значительно слабее при осмотическом набухании, чем при кристаллическом.

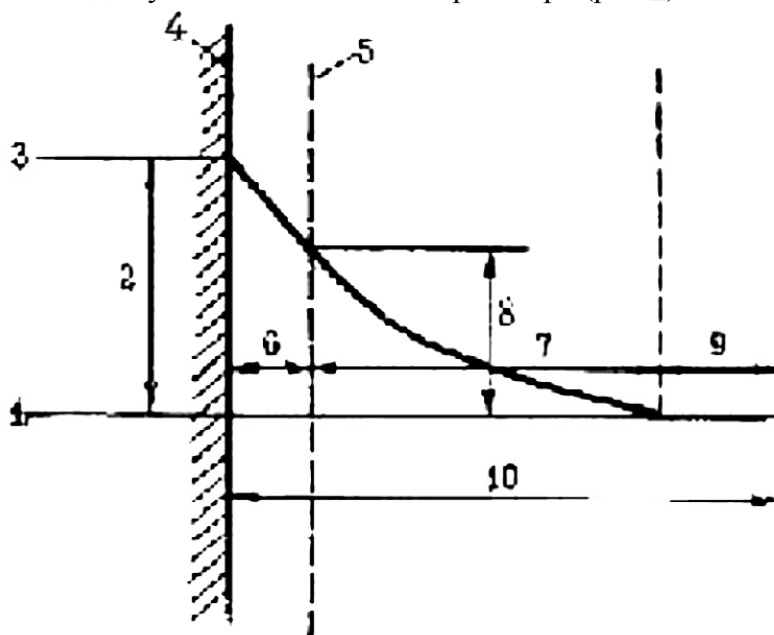
Если гидратированные агрегаты натриевого монтмориллонита оставить на дне химического стакана, наполненного дистиллированной водой, со временем они начнут делиться и самопроизвольно диспергироваться во всем объеме жидкости.

Размер диспергированных частиц монтмориллонита и число единичных слоев в частице рассматривались в разделе, посвященном смектитам, в начале этой главы.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

В начале этой главы говорилось о том, что частицы в коллоидной суспензии несут поверхностный заряд. Он притягивает ионы противоположного знака, получившие название противоионов, и эта комбинация называется двойным электрическим слоем (ДЭС). Некоторые противоионы непрочно удерживаются на поверхности и имеют тенденцию отходить от нее, образуя диффузную ионную атмосферу вокруг частицы. Кроме притяжения ионов противоположного знака, поверхностный заряд отталкивает ионы того же знака. В результате проявления этих противоположных сил возникает распределение положительных и отрицательных ионов, как схематически показано на рисунке. Для глин, как уже было показано, поверхностный заряд отрицателен и обменные катионы выступают в виде противоионов.

Распределение ионов в ДЭС приводит к изменению потенциала, от максимума на поверхности глины до нуля в основной массе раствора (рис.).



Схема, иллюстрирующая ζ -потенциал (дзета-потенциал):

- 1 — потенциал жидкости;
- 2 — потенциал Нернста;
- 3 — потенциал твердого тела;
- 4 — твердое тело;
- 5 — плоскость сдвига;
- 6 — адсорбционная часть ДЭС;
- 7 — диффузная часть ДЭС;
- 8 — ζ -потенциал;
- 9 — основная масса раствора;
- 10 — расстояние от твердого тела

Разность потенциалов между плоскостью сдвига и основной массой раствора называется ζ -потенциалом (дзета-потенциалом), считающимся главным фактором, определяющим поведение частицы. Как и в случае фильтрации воды через поры в

сланце, движущаяся мимо стационарных твердых частиц вода уносит подвижные ионы, создавая потенциал, известный под названием потенциала течения.

Когда основная масса раствора представляет собой чистую воду, ζ -потенциал максимален, а диффузная часть ДЭС имеет наибольшую толщину. Добавление в суспензию электролитов приводит к сокращению диффузного слоя и снижению ζ -потенциала. Последний значительно снижается с повышением валентности добавляемых катионов, особенно если ионы низкой валентности в процессе катионообмена замещаются ионами более высокой валентности, причем соотношение одно-, двух- и трехвалентных катионов составляет 1:10:500 соответственно. Снижение ζ -потенциала происходит также в результате адсорбции некоторых органических катионов с длинными цепями. В некоторых случаях можно нейтрализовать или заменить ζ -потенциал на противоположный.

Разность потенциалов между поверхностью коллоидной частицы и основной массой раствора известна под названием потенциала Нернста. В суспензии глины этот потенциал не зависит от электролитов, присутствующих в растворе.

Хотя ионы адсорбируются главным образом на базальных поверхностях, но они адсорбируются и на ребре кристалла; следовательно, и там создается двойной электрический слой.

Следует помнить, однако, что разрыв кристаллической структуры происходит по ребру и, в дополнение к физической (электрической) адсорбции, на ребре могут происходить определенные химические реакции, приводящие к нарушению валентных связей. «Хемосорбция», как ее называют, аналогична обычным химическим реакциям и происходит только в подходящих электрохимических условиях. Заряд на ребре меньше заряда на базальной поверхности и может быть положительным или отрицательным, главным образом, в зависимости от pH системы. Например, если каолинит обработан HCl, он имеет положительный заряд, а если обработан NaOH, то — отрицательный заряд. Причина такого поведения заключается в том, что атомы алюминия на ребре при реакции с HCl образуют $AlCl_3$ — сильный электролит, который диссоциирует на Al^{3+} и $3Cl^-$, в то время как при реакции с NaOH алюминий образует гидроксид алюминия, который в воде нерастворим. Напомним, что адсорбция ионов каолинитом происходит почти полностью на ребре; следовательно, заряд частицы определяется зарядом на ребре.



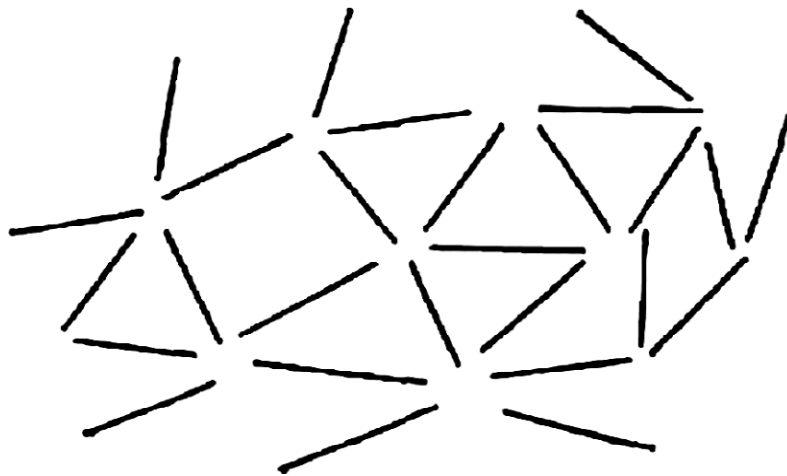
*Электронно-микроскопический снимок смеси каолинита
и золя золота*

В эксперименте, в котором в суспензию каолинита добавляли золь золота, было доказано существование положительно заряженных участков на ребрах каолинита. На электронно-микроскопическом снимке (рис. _) видно, что частицы золота адсорбируются только на ребрах кристаллов глины.

ПРОЦЕССЫ КОАГУЛЯЦИИ, ФЛОКУЛЯЦИИ И ДЕФЛОКУЛЯЦИИ**АССОЦИАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ***Флокуляция и пептизация*

Как отмечалось в начале этой главы, коллоидные частицы остаются во взвешенном состоянии неопределенно долгое время благодаря своему чрезвычайно малому размеру. Конечные скорости осаждения частицы приобретают только в том случае, если происходит их агрегация. Будучи взвешены в чистой воде, они не могут агломерировать из-за взаимодействия между сильно диффундированными двойными электростатическими слоями. Однако если в суспензию добавить электролит, двойные электростатические слои сжимаются; при добавлении достаточного количества электролита коллоидные частицы могут настолько сблизиться, что под влиянием сил притяжения произойдет их слияние в более крупные агрегаты. Это явление известно под названием флокуляции, а наименьшая концентрация электролита, при которой она происходит, называется порогом флокуляции.

Порог флокуляции глин можно легко определить добавлением все больших количеств электролита к разбавленным суспензиям. Начало флокуляции суспензии отчетливо видно. Перед флокуляцией более крупные частицы могут выпадать в осадок, однако отстоявшийся слой жидкости всегда остается мутным. В момент начала флокуляции образуются сгустки частиц достаточно большие, чтобы их можно было видеть невооруженным глазом; в отстоявшемся слое жидкости эти сгустки отсутствуют. Частицы очень слабо ассоциированы в хлопьях, которые включают в себя большие количества воды (рис. _), впоследствии они образуют осадки в больших объемах.



Схематическое изображение флокулированных пластинок глины (при отрицательном потенциале на ребре)

Порог флокуляции зависит от типа глинистого минерала, присутствия на его поверхности обменных катионов и вида добавляемой соли. Чем выше валентность катионов (на глине или в соли), тем ниже порог флокуляции. Так, натриевый монтмориллонит флокулирует при концентрации хлорида натрия 15 мэкв/л, а

кальциевый монтмориллонит — при концентрации хлорида кальция 0,2 мэкв/л. Ситуация становится более сложной, когда катион соли отличается от катиона глины, так как в этом случае происходит катионообмен, но порог флокуляции всегда намного ниже, когда в катионообмене участвуют поливалентные катионы.

Например, порог флокуляции натриевого монтмориллонита под действием хлорида кальция равен приблизительно 5 мэкв/л, а кальциевого монтмориллонита под действием хлорида натрия — около 1,5 мэкв/л.

По своей флокулирующей способности одновалентные соли несколько отличаются друг от друга. Такое различие можно представить в следующем виде: **Cs>Rb>NH₄>K>Na>Li**.

Это называется рядом Гоффмейстера, или лиотропным рядом. Если концентрация глины в суспензии достаточно высока, флокуляция вызовет образование из отдельных хлопьев пространственной структуры (геля). Гели, обычно наблюдаемые в буровых растворах на водной основе, являются результатом флокуляции под действием растворимых солей, которые всегда присутствуют в концентрациях, достаточных, по крайней мере, для умеренной флокуляции.

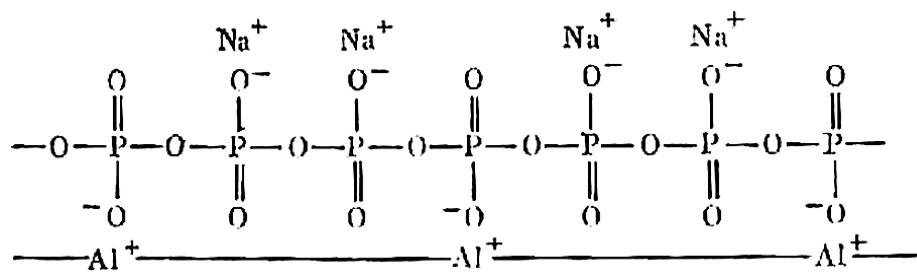
Структурообразование протекает очень медленно, так как под влиянием броуновского движения молекул воды частицы ориентируются в положении с минимальной свободной поверхностной энергией (положение с минимальной свободной поверхностной энергией достигается, например, когда положительно заряженное ребро одной частицы располагается против отрицательно заряженной поверхности другой). Время, необходимое для приобретения гелем максимальной прочности, зависит от порога флокуляции, а также от концентраций глинистых частиц и соли в системе. При очень низких значениях этих концентраций может потребоваться несколько суток, чтобы гелеобразование стало заметным, в то время как при высоких концентрациях соли образование геля может произойти почти мгновенно.

Флокуляцию можно предотвратить и даже перейти к пептизации добавлением натриевых солей некоторых сложных комплексов, особенно полифосфатов, таннатом и лигносульфонатов.

Например, если в разбавленную суспензию натриевого монтмориллонита добавить приблизительно 0,5% гексаметафосфата натрия, порог флокуляции возрастет с 15 до 400 мэкв/л хлорида натрия. Аналогичная добавка полифосфата приведет к разжижению структурированного бурового раствора. Это действие известно под названием пептизации (или дефлокуляции), а подходящие добавки к буровым растворам называются пептизаторами, или понизителями вязкости.

Почти не вызывает никаких сомнений, что понизители вязкости адсорбируются на ребрах кристаллов. Концентрация пептизатора сравнима с концентрацией анионов, участвующих в ионном обмене. В процессе пептизации не наблюдается увеличения *s*-расстояния (адсорбция на базальных поверхностях сопровождается увеличением *s*-расстояния). В основе этого процесса, вероятнее всего, лежит механизм хемосорбции, поскольку обо всех широко используемых понизителях вязкости известно, что они образуют нерастворимые соли или комплексы с такими металлами, как алюминий, магний и железо, атомы которых, очевидно, обнажены на ребрах кристаллов. Более того, Лумис получил экспериментальное подтверждение процесса хемосорбции. Они обрабатывали суспензии глины тетрафосфатом натрия, центрифугировали эти суспензии и анализировали отстоявшийся слой жидкости. Они обнаружили, что происходит адсорбция

фосфата и что его количество, необходимое для того, чтобы вызвать максимальное снижение вязкости, зависит от массовой доли фосфатов в глине, а не от их концентрации в водной фазе, что свидетельствует о хемосорбции. Когда суспензии обрабатывали хлоридом натрия, он не адсорбировался, а его количество, необходимое для наиболее интенсивного структурообразования, зависело от концентрации этой соли в воде. Кроме того, они установили, что при обработке суспензии рядом сложных фосфатов (совсевозрастающей молекулярной массой) или таннатом для максимального снижения вязкости необходимая концентрация каждой добавки оказалась пропорциональной площади поверхности глины, на которой могли бы адсорбироваться молекулы этих солей. Ван Ольфен предположил, что молекулы сложных фосфатов ориентируются на поверхностях ребер кристаллов глины благодаря связям с открытыми положительно заряженными атомами алюминия, как показано на рисунке 20. В этом случае диссоциация ионов натрия приводит к образованию отрицательных зарядов на поверхностях ребер, что препятствует структурообразованию за счет связей между положительно заряженными ребрами и отрицательно заряженными базальными поверхностями. Создание отрицательных зарядов на ребрах подтверждается повышением катафоретической подвижности после обработки фосфатами. Хотя есть основания полагать, что при небольших концентрациях пептизатора проявляется механизм хемосорбции, наблюдаемое снижение предельного статического напряжения сдвига при высоких концентрациях добавляемого реагента должно происходить под воздействием другого механизма. В этом случае снижение предельного статического напряжения сдвига и количества адсорбируемого пептизатора оказывается меньше. По-видимому, определяющим механизмом в этом случае является замена моновалентных анионов в двойном электрическом слое у ребра кристалла крупными многовалентными анионами пептизатора.



Поверхность ребра частицы

Схематическое изображение молекулы полифосфата, адсорбированной на ребре кристалла за счет связи с обнаженными атомами алюминия

Возникли некоторые сомнения относительно действия феррохромлигносульфоната, так как было установлено, что происходит катионообмен между Fe^{2+} и Cr^{3+} лигносульфоната и Na^{+} и Ca^{2+} глины; этот обмен дает основание предположить, что лигносульфонаты адсорбируются на базальных поверхностях. Тем не менее в результате рентгеноструктурного анализа не было обнаружено значительных изменений c -расстояния. Объяснить это можно тем, что лигносульфонаты, по-видимому, реагируют с алюминием у ребер кристаллов, но при этом высвобождаются ионы хрома и железа, которые затем

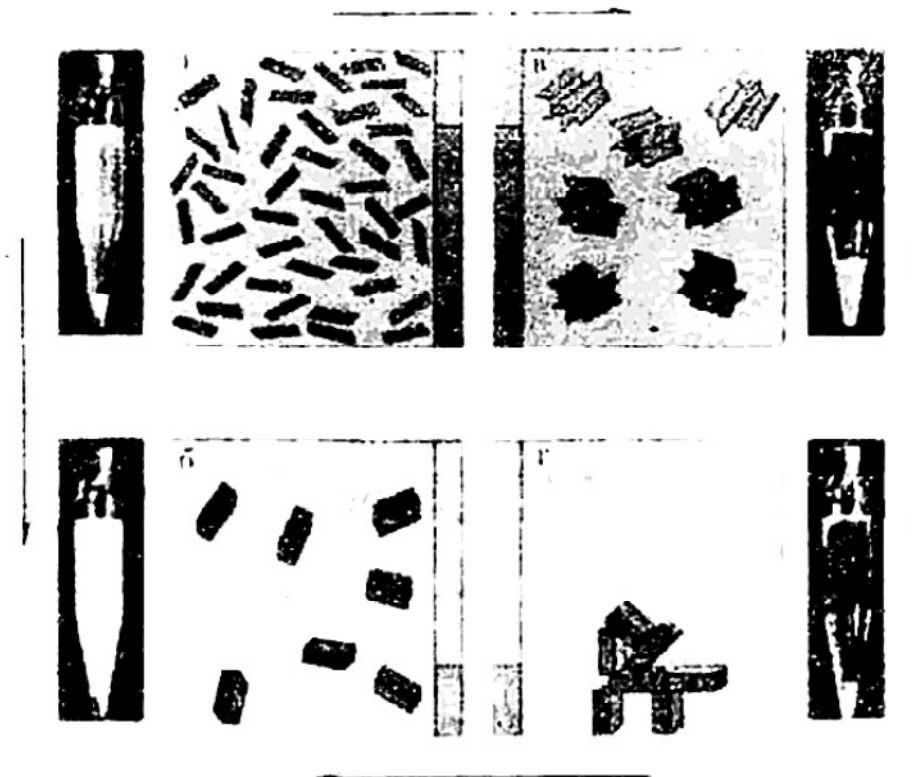
вступают в ионообменную реакцию с ионами натрия и кальция на базальных поверхностях.

Агрегация и диспергирование

Хотя в классической коллоидной химии все формы ассоциации частиц называются одним термином «флокуляция», в технологии промывки ствола скважины буровым раствором необходимо делать различие между двумя формами ассоциации, оказывающими совершенно разное воздействие на реологию суспензий. Термин «флокуляция» относится только к свободной ассоциации пластинок глины, в результате чего образуются хлопья или гели, как это описывалось в предыдущем подразделе. Термин «агрегация» используется в этой книге, чтобы охарактеризовать ассоциацию частиц в результате сжатия диффузных частей ДЭС и образования агрегатов из параллельных пластинок, отстоящих друг от друга максимум на 2 мм. Агрегация — это процесс, противоположный внезапному увеличению c -расстояния, которое наблюдал Норриш, когда слои чешуйки натриевого монтмориллонита преодолевали силы притяжения, действующие между ними, и расходились, образуя практически самостоятельные элементы. Таким образом, в то время как флокуляция вызывает повышение предельного статического напряжения сдвига, агрегация способствует его снижению, так как она уменьшает число элементов, доступных для образования структур, и площадь поверхности, на которой может происходить взаимодействие частиц.

Термин «диспергирование» обычно используется для обозначения разделения агрегатов в суспензии на отдельные частицы механическим путем. Гаррисон предложил распространить этот термин на разделение пакетов глинистых пластинок, которое обычно происходит в результате электрохимических воздействий, чтобы показать различия между процессами диспергирования агрегации и пептизации–флокуляции. В технической литературе термин «диспергирование», к сожалению, все еще иногда используется для обозначения процесса пептизации.

На рисунке — схематически иллюстрируется различие между указанными процессами. На схемах *a* и *б* показаны процентные суспензии кальциевого и натриевого бентонитов в дистиллированной воде. Кальциевый бентонит агрегирован, а натриевый диспергирован, но оба они пептизированы, на что указывает помутнение отстоявшегося слоя жидкости после центрифугирования суспензии. На схеме *в* показана суспензия натриевого бентонита после добавления 0,01N раствора хлорида натрия, а на схеме *г* — суспензия кальциевого бентонита после добавления 0,1N раствора хлорида кальция. Обе суспензии флокулированы, на что указывает прозрачный отстоявшийся слой жидкости, однако первая из них диспергирована, а вторая агрегирована. Хотя при низких концентрациях хлорида натрия происходит только флокуляция, высокие его концентрации вызывают и агрегацию. Это было подтверждено экспериментами, в которых к 2,7%-ной суспензии натриевого бентонита добавляли всё большие количества хлорида натрия. О начале флокуляции можно судить по увеличению предельного статического напряжения сдвига при концентрации хлорида натрия 10 мэкв/л (рис. _). Это значение хорошо коррелируется со значением порога флокуляции.

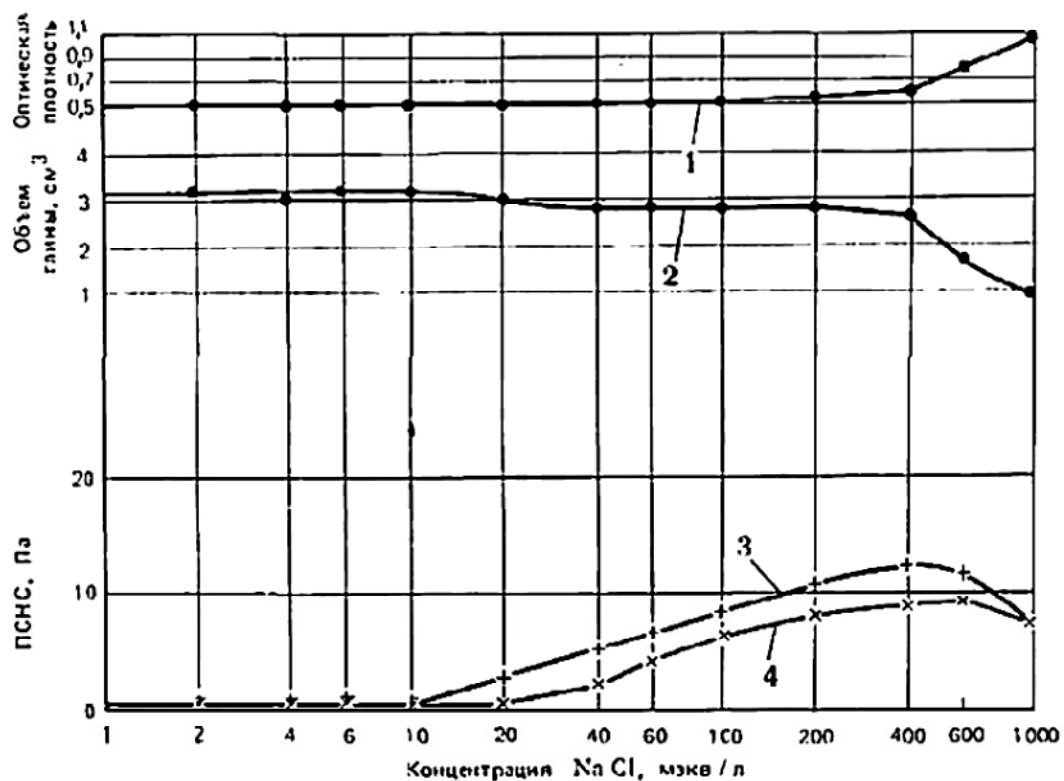


Схемы механизмов флокуляции-пептизации и агрегации-диспергирования:

- а — 1-процентная суспензия натриевого бентонита в дистиллированной воде;
 б — 1-процентная суспензия кальциевого бентонита в дистиллированной воде;
 в — натриевый раствор NaCl;
 г — кальциевый бентонит и 0,01N раствора CaCl₂;
 1 — пептизация, снижение предельного динамического напряжения сдвига;
 2 — флокуляция, увеличение предельного динамического напряжения сдвига;
 3 — агрегация, снижение пластической вязкости;
 4 — диспергирование, увеличение пластической вязкости*

Предельное статическое напряжение сдвига повышается с увеличением концентрации хлорида натрия до значения 400 мэкв/л. Однако частицы медленно достигают равновесного состояния, на что указывают различия между начальным предельным статическим напряжением сдвига и предельным статическим напряжением сдвига через 10 минут. Силы притяжения и отталкивания, очевидно, почти уравниваются друг друга. При концентрациях более 400 мэкв/л предельные статические напряжения сдвига снижаются, а при концентрации 1000 мэкв/л начальное предельное статическое напряжение сдвига становится равным его значению через 10 минут, что свидетельствует о преобладающем влиянии сил притяжения. На рисунке 22 приведены также кривые оптической плотности и объема глины, полученные на основании испытаний на агрегацию. Повышение оптической плотности свидетельствует об увеличении размера частиц, а уменьшение объема глины показывает сокращение объема осадка при центрифугировании. Оба испытания продемонстрировали, что агрегация начинается при концентрации хлорида натрия примерно 400 мэкв/л.

Это заключение согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа натриевого бентонита, описанного ранее. При изучении механизма набухания глин было установлено, что критическое изменение *s*-расстояния происходило при концентрации хлорида натрия 300 мэкв/л. Кроме того, в исследованиях методом рассеяния рентгеновских лучей в 0,1N растворе хлорида натрия были выявлены независимые пластинки глинистых частиц, а в 1N растворах — агрегаты, состоящие из шести–восьми слоев.



Флокуляция и агрегация натриевого бентонита хлоридом натрия:

1 — оптическая плотность; 2 — объем глины.

Пределное статическое напряжение сдвига:

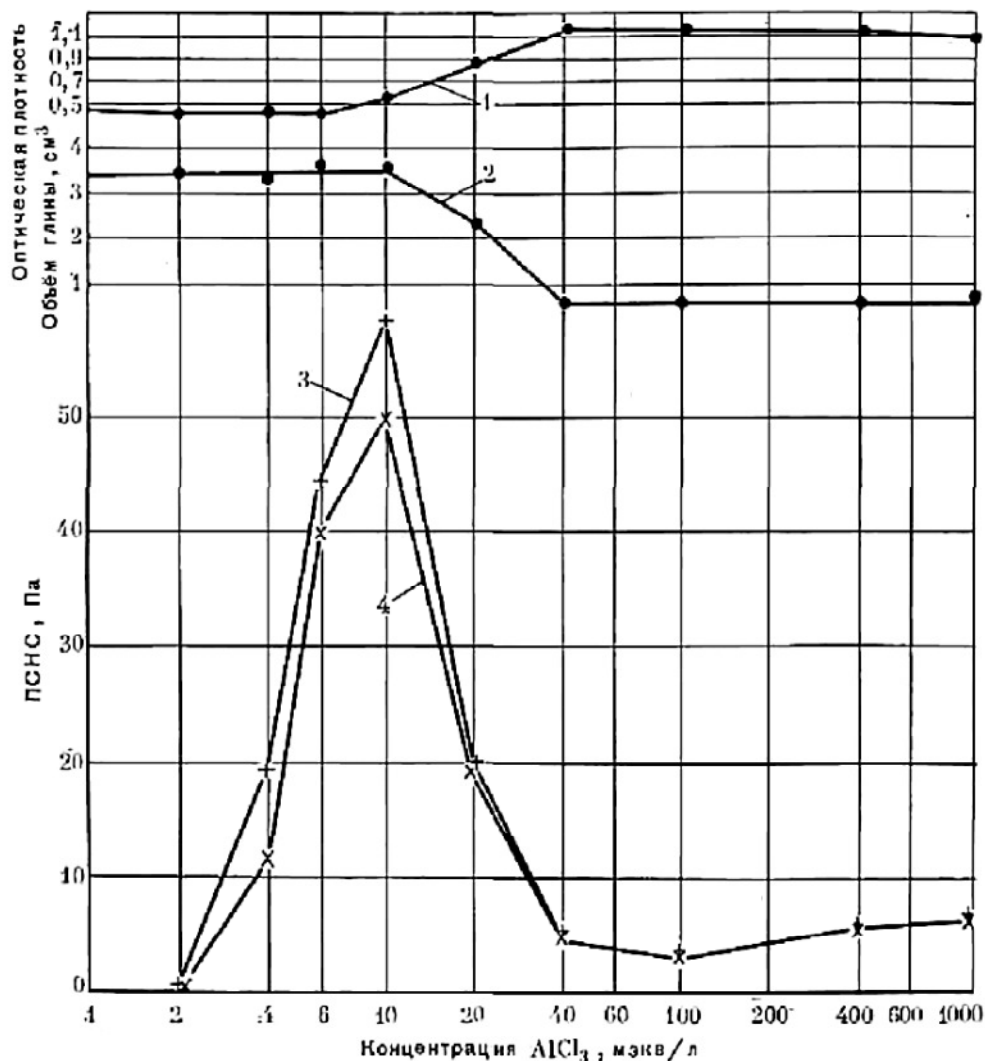
3 — через 10 мин; 4 — начальное

Введение солей многовалентных металлов в суспензии натриевого бентонита показало, что сначала (при низких концентрациях) происходит флокуляция, а с повышением концентрации солей начинается агрегация (рис. 23 и 24). Следует отметить, что с повышением валентности катиона критические концентрации снижаются. Механизм ассоциации частиц усложняется реакциями ионообмена. Другие исследования показали, что предельное статическое напряжение сдвига максимально, когда концентрация добавленных ионов кальция составляет 60% экв. стоимости обмена, и минимально при концентрации этих ионов 85%.

Многие глины, встречаемые в процессе бурения, преимущественно кальциевые и магниевые, поэтому они агрегируют. При обработке понизителем вязкости одновременно происходят пептизация под действием аниона и диспергирование за

счет перехода глины в натриевую форму. Диспергирование нежелательно, так как оно повышает пластическую вязкость; его можно предотвратить путем добавления вместе с понизителем вязкости многовалентной соли или щелочи.

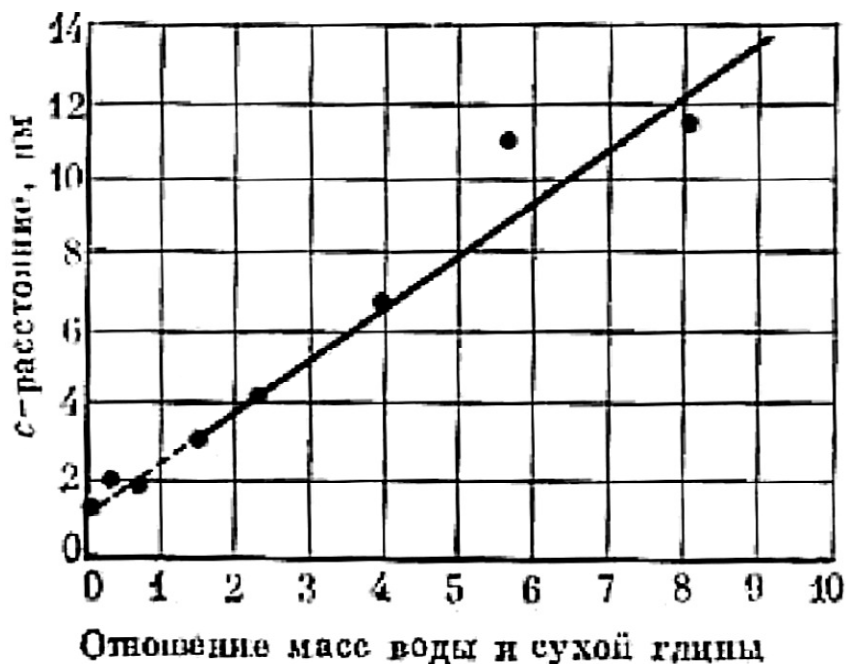
До сих пор рассматривали структурообразование в сравнительно разбавленных (3%Дных) суспензиях бентонита, в которых гели не обнаруживали, если только не добавляли достаточно для флокуляции количество соли. На самом деле, однако, структурообразование начинается при концентрациях соли ниже порога флокуляции, если содержание глинистых частиц достаточно высокое.



Флокуляция и агрегация натриевого бентонита хлоридом алюминия

Причина этого заключается в том, что при высоком содержании глинистых частиц их пластинки располагаются настолько близко друг к другу, что диффузные части их ДЭС начинают взаимодействовать между собой и вынуждены ориентироваться в направлении, соответствующем минимальной свободной поверхностной энергии. Именно поэтому кривые рассеяния рентгеновских лучей не показывают никакой предпочтительной ориентации коллоидных частиц в 2%-ных суспензиях натриевого монтмориллонита, однако в 10%-ных суспензиях четко прослеживается

параллельная ориентация частиц. Как видно из рисунка __, межслоевое расстояние возрастает с увеличением содержания воды.



Разбухание решетки натриевого вайомингского бентонита при различном содержании в суспензии воды

МЕХАНИЗМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

Различные представления о видах связей и ориентации глинистых пластинок, предопределяющих образование гелей, можно суммировать следующим образом.

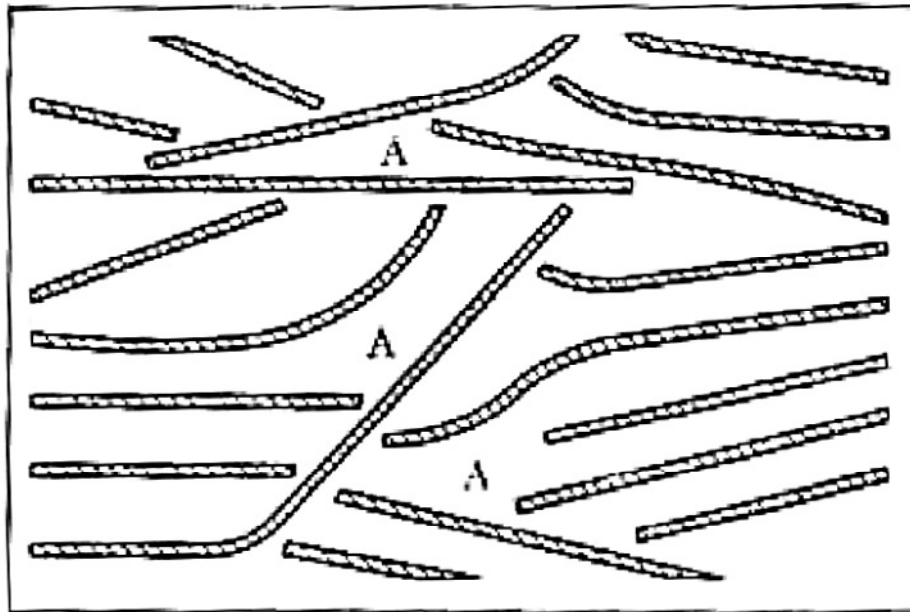
Поперечные связи между параллельными пластинками, благодаря взаимодействию положительно заряженных ребер с отрицательно заряженными базальными поверхностями с образованием структуры «карточного домика». Ассоциация «ребро к ребру» с образованием пересекающихся лент. В кратком изложении в основе этой теории лежит представление, что из-за сравнительно высоких отталкивающих потенциалов между базальными поверхностями предпочтительна ориентация пластинок параллельно друг другу с ассоциацией «ребро к ребру».

Параллельная ассоциация пластинок, удерживаемых вместе квазикристаллизационной водой, находящейся между ними.

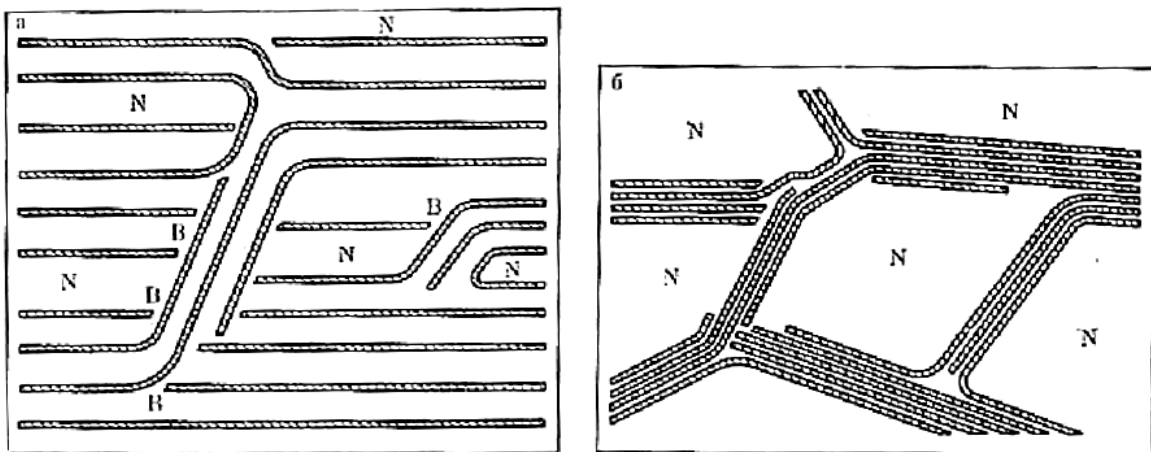
Вполне вероятно, что действуют все перечисленные механизмы и их относительное влияние зависит от таких факторов, как концентрация глинистых частиц, а также величина и знак потенциалов ДЭС на ребрах и базальных поверхностях пластинок.

При рассмотрении геля следует иметь в виду, что в системе с высоким содержанием глинистых пластинок шириной до 1 мкм, отстоящих друг от друга примерно на 30 нм, ориентация частиц пространственно ограничена. Более того, эти пластинки не представляют собой жесткие маленькие прямоугольнички,

которые рисуют на схемах; скорее, это гибкие пленки различных форм и размеров (см. рис. ___). Можно предположить, что в концентрированной суспензии имеются локальные группы пластинок, ориентированных почти параллельно под влиянием отталкивающих сил на базальных поверхностях, а не имеющих одинаковую ориентацию всех пластинок в суспензии. Соседние пластинки могут изгибаться в соответствии с относительными положениями и относительной величиной потенциалов на их базальных поверхностях и ребрах. Так, когда заряд на ребрах положительный, пластинки будут прогибаться в направлении отрицательно заряженной базальной поверхности, как показано на рисунке ___.



Схематическое изображение связей между ребрами и базальными поверхностями глинистых пластинок



Схематическое изображение глинистого геля до замерзания (а) и после замерзания (б):

N — центр кристаллизации;

B — связь ребро–базальная поверхность

Если заряд на ребрах отрицательный, более сильный отталкивающий потенциал на базальной поверхности заставит пластинки ориентироваться

параллельно, когда этому не мешает механическое взаимодействие. Добавление пептизатора превращает заряд на ребрах из положительного в отрицательный и способствует повышению сил отталкивания между ребрами. Следует также ожидать, что слои кристаллизационной воды на базальных поверхностях благоприятствуют параллельной ориентации глинистых пластинок; остается только ответить на вопрос, на каком расстоянии от поверхности действие водной структуры эффективно.

Время от времени предпринимались попытки составить представление о геле путем мгновенного замораживания структурированной системы с ее последующей сушкой под вакуумом. В результате остается как бы скелет, отражающий строение исходного геля. Справедливость такого предположения сомнительна, так как рентгеноструктурный анализ мгновенно замороженного геля показал, что в момент замораживания расстояние между пластинками сокращается, образуя большие поры, как видно на рисунке ___.

ОРГАНИЧЕСКИЕ КОЛЛОИДЫ

Когда необходимые свойства бурового раствора невозможно обеспечить с помощью коллоидных глин, в него добавляют органические коллоиды. Например, для регулирования фильтрационных свойств буровых растворов на минерализованной воде в них добавляют крахмал, который сохраняет устойчивость при концентрациях хлорида натрия вплоть до насыщения, в то время как глины флокулируют. Крахмал в холодной воде не растворяется. Он образует гель и разбухает при температурах выше 70 °С или при гидролизации с применением каустической соды. Для нефтедобывающей промышленности поставляется заранее гидролизированный крахмал.

Для придания раствору необходимых реологических свойств, а также для других целей, рассматриваемых ниже, используются другие органические коллоиды. Они в основном представляют собой полимеры с длинными цепями, т.е. состоят из образующих длинную цепь элементарных ячеек, подобных показанной на рисунке ___ ячейке целлюлозы. Такие цепи могут иметь длину несколько сот нанометров, поэтому по длине они сравнимы с шириной небольших глинистых пластинок. Такие полимеры, как карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) (рис. ___) и сополимер акриламида и акрилата (рис. ___), называют полиэлектролитами, поскольку в некоторых или во всех ячейках функциональные группы (например, карбоксильные радикалы) замещены и гидролизированы каустической содой. В результате диссоциации иона натрия в цепи появляются участки с отрицательными зарядами. Взаимное отталкивание зарядов заставляет беспорядочно свернутые цепи вытягиваться в прямую линию. Диссоциацию подавляют растворимыми солями, в частности многовалентными, благодаря чему цепи вновь свертываются. Поскольку заряды отрицательны, эти полиэлектролиты относятся к классу анионных. Они могут адсорбироваться только на

положительно заряженных участках ребер глинистых частиц. Изменениями длины цепи, числа карбоксильных групп и степени гидролиза можно синтезировать полимеры, подходящие для различных целей. Полимеры с длинными цепями и большим числом заряженных участков обеспечивают высокие вязкости (явление известное под названием электровязкостного эффекта). Большое число заряженных участков, кроме того, предотвращает флокуляцию системы под действием растворимых солей.

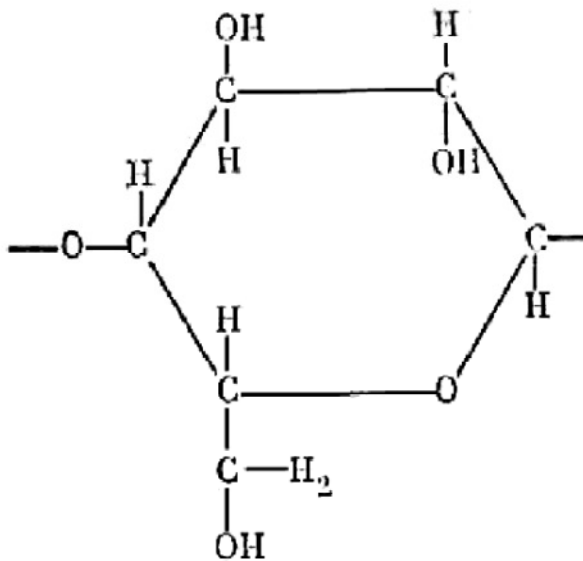
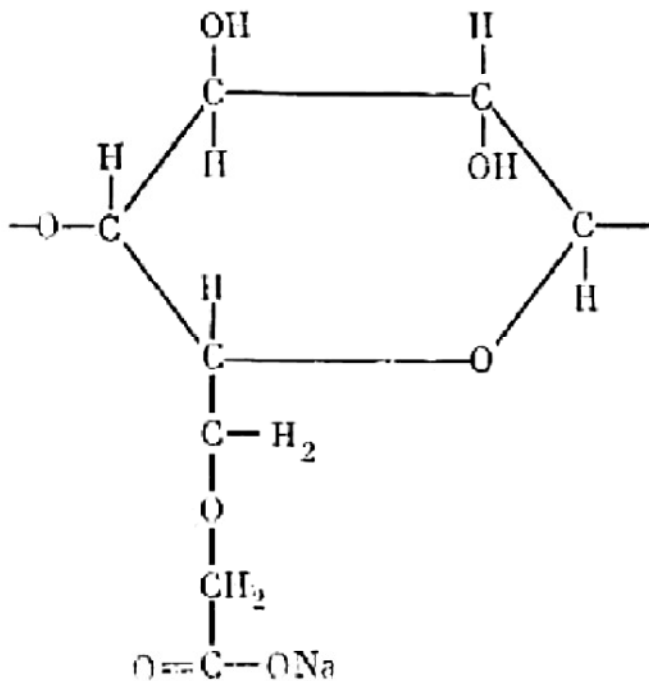


Рис. 28. Элементарная ячейка целлюлозы



Элементарная ячейка натриевой карбоксиметилцеллюлозы

КМЦ используют для повышения вязкости и регулирования фильтрации. Выпускают три сорта КМЦ для значительного диапазона вязкостей. Производится также полианионный вариант этого реагента для использования в буровых растворах на минерализованной воде.

Гидролизированный на 70% сополимер полиакриламида и акрилата используется для регулирования фильтрации, гидролизированный на 30% — для повышения устойчивости ствола скважины, а гидролизированный на 10% — для осветления воды, используемой в качестве бурового раствора.

Механизм осветления воды весьма интересен. Сополимер не сам вызывает флокуляцию. В воде должно присутствовать достаточное количество соли, чтобы флокуляция началась, а затем полимерные цепи связывают флокулированные частицы вместе. Справедливость этого положения можно доказать путем наблюдения последствий изменения порядка, в котором в пресноводную суспензию глины вводят соли и полимер (рис. _). Если первым в систему вводят сополимер, цепи адсорбируются на ребрах отдельных пластинок и не могут связывать пластинки между собой при последующем добавлении соли. Поэтому пластинки разделяются, когда концентрацию соли путем разбавления снижают ниже порога флокуляции.

Тем не менее, если сначала вводят соль, цепи могут образовывать связи между пластинками и удерживать их в виде хлопьев при разбавлении суспензии.

Для того чтобы полиэлектролиты могли действовать в качестве флокулянтов, их необходимо вводить в очень небольших количествах, от 0,001 до 0,01%. При высоких концентрациях они действуют как защитные коллоиды и повышают порог флокуляции системы. Предполагают, что при концентрациях, превышающих 0,01%, ребра глинистых пластинок насыщаются цепями полиэлектролита и в результате этого приобретают сильный отталкивающий заряд (рис. _).

Неионогенные полимеры с длинными цепями, такие как гидроксипропилцеллюлоза (ГЭЦ) и различные природные смолы, смотри на рисунке 33.

РАЗДЕЛ 2. ТЕМА 2.1

СОСТАВ БУРОВОГО РАСТВОРА. ПОНЯТИЕ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ И ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ. ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ДИСПЕРСИОННЫХ СРЕД И ДИСПЕРСНЫХ ФАЗ

Компоненты буровых растворов

Вода

Своеобразные свойства воды объясняются ее особой молекулярной структурой. Простая формула — H_2O — не выявляет нелинейной, асимметричной структуры ее молекулы, которую можно рассматривать как тетраэдр с атомом кислорода в центре и с двумя ядрами водорода и двумя парами электронов по углам. Полярная природа молекулы объясняет ее сильную тенденцию к образованию водородных связей и созданию структуры жидкой воды. В воде диссоциируют соли, кислоты и основания. Гидратные оболочки уменьшают притяжение ионов с противоположным зарядом. При любом изучении поведения бурового раствора главными объектами исследований являются реакции между поверхностями глинистых частиц и воды, а также влияние электролитов, растворенных в воде, на взаимодействие глины и воды. Обычно вода доступна и затраты на ее приобретение сравнительно низки. На некоторых буровых, однако, ее качество таково, что приходится изменять композицию бурового раствора или подвергать воду обработке, чтобы устранить вредное влияние некоторых растворенных в ней веществ. В этих случаях следует обратить внимание на стоимостный аспект и рассмотреть вопрос об альтернативных решениях проблемы. На ряде площадей одной из главных статей буровых затрат может стать удаление избытка бурового раствора. В подобной ситуации график использования буровых растворов должен быть составлен так, чтобы свести к минимуму избыточный

объем без ухудшения рабочих характеристик растворов. Измерение объема воды, используемой в буровом растворе, производится очень редко. В этих случаях суточное потребление воды оказывалось чрезвычайно большим, достигая иногда 60% объема бурового раствора в циркуляционной системе. При использовании утяжеленного бурового раствора объем добавляемой воды можно подсчитать по количеству барита, необходимого для поддержания заданной плотности. По весьма заниженным оценкам, масса воды, расходуемой ежегодно при бурении скважин, превышает 20 млн т.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПЛОТНОСТИ

Одной из важных функций бурового раствора является уравнивание давления пластовых флюидов с целью предотвращения выбросов. Иногда плотность бурового раствора приходится повышать, чтобы придать устойчивость слабо цементированным породам. Для некоторого увеличения плотности бурового раствора можно добавить любое вещество, которое имеет большую плотность, чем вода, и не оказывает отрицательного влияния на остальные свойства раствора. Выбор такого материала зависит не только от стоимости, но и от других факторов. Растворимость солей ограничивает диапазон их применимости, но есть и другие проблемы, связанные с использованием таких систем. Для повышения плотности буровых растворов пригодны различные мелкоизмельченные твердые материалы (табл. 1).

МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПЛОТНОСТИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Материал	Главный компонент	Плотность, г/см ³	Твердость по шкале Мооса
Галенит	PbS	7,4–7,7	2,5–2,7
Гематит	Fe ₂ O ₃	4,9–5,3	5,5–6,5
Магнетит	Fe ₃ O ₄	5,0–5,2	5,5–6,5
Оксид железа (искусственный)	Fe ₂ O ₃	4,7	
Ильменит	FeO TiO ₂	4,5–5,1	5–6
Барит	BaSO ₄	4,2–4,5	2,5–3,5
Сидерит	FeCO ₃	3,7–3,9	3,5–4
Целестит	SrSO ₄	3,7–3,9	3–3,5
Доломит	CaCO ₃ MgCO ₃	2,8–2,9	3,5–4
Кальцит	CaCO ₃	2,6–2,8	3

Барит

Чистый барит (сульфат бария, BaSO₄) содержит 58,8% бария и имеет плотность 4,5 г/см³. Предлагаемый поставщиками барит, иногда именуемый тяжелым шпатом, имеет меньшую плотность, так как содержит включения других минералов (например, кварца, роговика, кальцита, ангидрита, целестина и различных силикатов). Кроме того, в него обычно входят несколько железосодержащих минералов, некоторые из которых могут повысить плотность продукта. Барит фактически нерастворим в воде и не реагирует с другими компонентами бурового раствора. Добываемый вместе с баритом сульфат кальция, иногда присутствующий в виде гипса или ангидрита, должен быть удален из продукта, так как он загрязняет буровые растворы на пресной воде. Сульфидные минералы (такие как пирит и сфалерит), если они присутствуют в барите, могут подвергнуться окислению с образованием растворимых солей, которые отрицательно влияют на поведение бурового раствора. Барит, добываемый в шахтах штатов Арканзас, Калифорния и Невада, имеет цвет от темносерого до черного, содержит немного органических примесей и при дроблении руды пахнет

сероводородом, но у конечного продукта этого запаха нет. Барит залегает в самых различных геологических условиях в осадочных, вулканических и метаморфических породах. Промышленные месторождения барита встречаются в виде жил, россыпей или пластов. Согласно стандартам АНИ, барит должен отвечать следующим требованиям. Плотность, г/см³ $\geq 4,20$.

Ситовый анализ — остаток в % на сите с размером ячеек:

$$0,074 \text{ мм} \leq 3,0;$$

$$0,044 \text{ мм} \geq 5,0.$$

Массовая доля растворимых щелочноземельных металлов в расчете на кальций, % $\leq 0,025$.

Карбонат кальция

Карбонат кальция был предложен в качестве утяжелителя, потому что фильтрационная корка, которая образуется на продуктивном пласте при его использовании, удаляется при обработке соляной кислотой. Карбонат кальция легко получить, размалывая известняк или раковины устриц. В буровых растворах на углеводородной основе он диспергируется легче, чем барит. Его низкая (2,6–2,8 г/см³) плотность ограничивает возможность максимального утяжеления бурового раствора до 1,4 г/см³. Муку из раковин устриц или молотый известняк часто используют в растворах для капитального ремонта скважин. Растворы с высокими значениями фильтрации, содержащие во взвешенном состоянии отсортированные частицы мрамора или известняка, оказались весьма эффективным средством для борьбы с поглощениями. Гранулометрический состав из мельченной породы способствует образованию из крупных частиц герметизирующих пробок максимальной плотности. В этот состав не вводят очень мелкие (менее 0,074 мм) частицы, чтобы раствор сохранял высокие значения фильтрации. Повышенной скоростью фильтрации обладает суспендирующий раствор (состоит из воды, соли, аттапульгита, диатомовой земли и барита). На основе лабораторных исследований и промыслового опыта были созданы композиции растворов, плотность которых изменяется от 1,4 до 2,4 г/см³.

Органические полимеры

В практике использования буровых растворов термин «органический полимер» применяется для обозначения различных веществ многоцелевого назначения, которые состоят из ряда повторяющихся или похожих групп атомов (называемых мономерами) и являются главным образом соединениями углерода.

Органические коллоидные материалы используются в буровых растворах для снижения фильтрации, стабилизации глин, флокулирования выбуренной породы, повышения несущей способности, а в ряде случаев в качестве эмульгаторов и смазывающих добавок. Часто при введении в раствор одного продукта улучшается несколько характеристик бурового раствора.

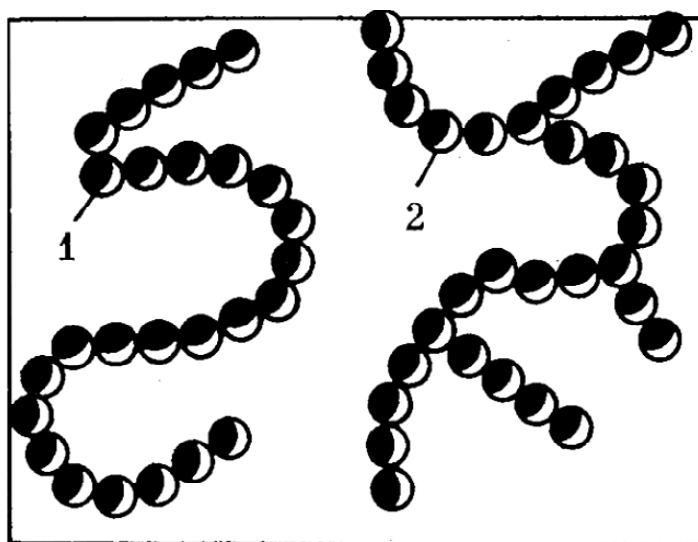
Коллоидные свойства органических полимеров во многом определяют их роль в буровых растворах. Органические полимеры, пригодные для буровых растворов, обладают высоким сродством с водой. При низких концентрациях они образуют сильно набухающие гели. Некоторые полимеры активно адсорбируются частицами глины, что обеспечивает защиту последних от флокуляции под действием солей. Хотя эти полимеры не набухают в минерализованной воде так сильно, как в пресной, тем не менее, они образуют мелкие шламвидные частицы, препятствующие течению воды через фильтрационную корку. Подобные многоцелевые полимеры обеспечивают практическую возможность применения недиспергирующих буровых растворов с низким содержанием твердой фазы. Такие вещества, как лигносульфонаты, производные лигнита, и соединения, используемые в основном из-за их поверхностной активности, правильно было бы отнести к органическим полимерам.

Органические полимеры, используемые в буровых растворах, в общих чертах можно классифицировать по их происхождению и составу. Некоторые из них (такие, как крахмал и гуаровая смола) встречаются в природе и пригодны для использования после незначительной обработки. Другие (например, ксантановая смола) получаются в результате протекания естественных процессов. Третьи полимеры (например, производные крахмалов и смол, а также натрийкарбоксиметилцеллюлоза) можно назвать полусинтетическими. Четвертый класс органических полимеров — производные нефтехимического производства (такие, как полиакрилаты и полимеры оксида этилена) — следует считать полностью синтетическими продуктами.

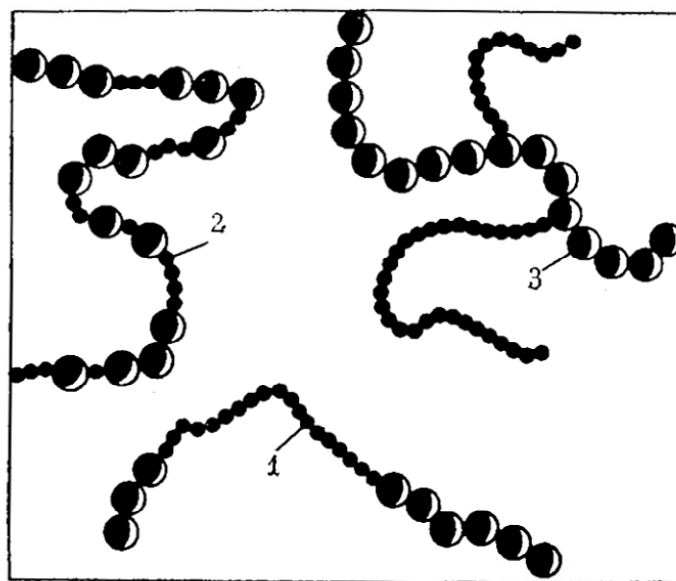
Повторяющиеся группы атомов (мономеры), из которых состоит полимер, могут быть одинаковыми или разными. Комбинации двух-трех мономеров образуют сополимеры. В структурном отношении полимеры бывают линейными и разветвленными (рис. _), линейные и разветвленные структуры могут иметь поперечные связи, т.е. соединены между собой ковалентными связями. Существуют и другие разновидности структуры полимеров, так как два мономера могут соединяться различными способами (рис. _). На этих

схемах не отражена вся сложность структуры, поскольку она трехмерна. Молекула полимера может свертываться в спираль или вытягиваться в зависимости от характеристики среды. Теперь уже многое известно о влиянии состава и структуры молекул на свойства полимера, а специалистам в области химии полимеров удалось синтезировать продукты самого разного назначения.

Разнообразие по составу и свойствам органических полимеров, предлагаемых для использования в буровых растворах, требует критического отношения к факторам, влияющим на выбор продукта для конкретного применения. К числу факторов, влияющих на действие полимера, относятся условия сдвига, температура, содержание растворенных солей, щелочных соединений и микроорганизмов, а также продолжительность использования раствора. Если полимер должен применяться в операциях по заканчиванию скважины, следует учитывать его растворимость в кислотах и возможное закупоривающее действие при внедрении в продуктивный пласт. К числу других определяющих факторов относятся: легкость транспортирования и введения в раствор, возможное влияние на окружающую среду и стоимость полимера.



Схематическое изображение линейной и разветвленной цепей полимера: 1 — линейная; 2 — разветвленная



Типы структур сополимеров:
1 — блочная; 2 — неупорядоченная; 3 — крафт

Крахмал

Крахмал был первым органическим полимером, который в значительных количествах использовали в буровых растворах. Повсеместное применение крахмала пошло на убыль по мере внедрения других полимеров (особенно КМЦ) и в связи с переходом от буровых растворов с высоким рН на гипсовые растворы, что способствовало возникновению необходимости в бактерицидах для предотвращения ферментации крахмала. Тем не менее, этот полимер все еще остается наиболее экономичным средством снижения фильтрации высокощелочных растворов и растворов, насыщенных солями, при неглубоком бурении.

Крахмал является главным компонентом семян зерновых культур (таких, как кукуруза, пшеница) и клубневых культур (картофель и тапиока). Гранула крахмала состоит из углеводов. Его формула $(C_6H_{10}O_5H_2O)_n$. При гидролизе крахмала образуются глюкоза, а также в небольших количествах азот, жирные и фосфорные кислоты. Углеводная часть содержит два полисахарида — амилозу и амилопектин. Амилоза состоит из длинных прямоцепных групп α -глюкозы (рис. 4), молекулярная масса которых изменяется от 10 тыс. до 100 тыс. Амилопектин содержит смесь молекул с разветвленной цепью (рис. 5 и 6). Молекулярная масса амилопектина 40 тыс.–100 тыс.

Главным источником крахмала, используемого в буровых растворах, является кукуруза. Гранулы крахмала отделяют от остальной части зерен, после чего подвергают желатинизации или превращают в пасту, чтобы крахмал мог легко диспергироваться в воде. Процесс желатинизации заключается в разрушении гранул и многократном увеличении размера частиц под действием тепла, химических реагентов или того и другого одновременно. К химическим реагентам, которые могут быть использованы в процессе желатинизации, относятся: мочевины, перекись бария, фосфорная и соляная кислоты. Воздействием тепла на

раствор можно получить кристаллы. Пасту также можно пропускать между валками, нагреваемыми паром.

Крахмал используется в буровых растворах только для снижения фильтрации. Крахмал подвержен ферментативному разложению многими микроорганизмами (дрожжевыми грибами, плесенью, бактериями). Поэтому, когда буровой раствор не насыщен солями или рН не равно приблизительно 12, необходимо добавлять бактерицид, если раствор будет использоваться в течение нескольких суток. На скорость микробного разложения влияет температура окружающей среды — снижается, если раствор холодный или очень горячий (температура выше 70 °С). Для предотвращения ферментативного разложения параформальдегид или другой бактерицид может быть введен в крахмал при его обработке или поддерживаться в буровом растворе в концентрации от 0,6 до 1,4 кг/м³.

Крахмал разлагается под действием тепла и перемешивания. Во время непрерывной циркуляции в стволе скважины при температурах выше 90 °С крахмал быстро разрушается.

Получающийся при этом продукт продолжает влиять на вязкость раствора, но не оказывает уплотняющего действия на фильтрационную корку. Поэтому фильтрация и толщина корки при статических условиях на забое оказываются значительно выше получаемых во время испытаний при температуре, существующей на поверхности.

Как и многие другие органические полимеры, крахмал выпадает в осадок вместе с кальцием, если каустическая сода не добавляется в буровой раствор, содержащий растворенные соли кальция. Во время приготовления свежего раствора любое регулирование концентрации ионов кальция, которое сопровождается образованием осадка, должно производиться до введения в раствор крахмала.

Крахмал используется в буровом растворе в концентрациях от 6 до 28 кг/м³. Для использования в буровых системах и растворах для заканчивания скважин предложено большое число модификаций и производных крахмала. Устойчивый к ферментации продукт получен путем перемешивания влажного крахмала (около 20% воды) с добавлением 3% параформальдегида и 3% бис (2гидрокси, 3,5дихлорфенил) сульфида и продавливания этой смеси через подогреваемый экструдер непрерывного действия. Этот продукт вызывает меньшее увеличение вязкости, чем обычный предварительно желатинизированный крахмал, и является эффективным средством замедления диспергирования глинистых сланцев. Эти свойства крайне желательны для «недиспергирующих» буровых растворов. Материал, получивший название «гидролизованые кукурузные хлопья» и содержащий 75–85% гексасахаридов и других полисахаридов с большим числом колец, снижает предельные статические и динамические напряжения сдвига известковых буровых растворов. Этот материал считается полезной добавкой к буровому раствору для обеспечения устойчивости глинистых сланцев. Фильтрация известковых растворов с высокой концентрацией ионов кальция и хлора весьма значительна и не снижается при использовании предварительно желатинизированного крахмала. Исследования показали, что в этом случае фильтрация может быть снижена путем добавления катионного крахмала (например, третичного эфира аминоалкилкрахмала) или четвертичного аммониевого крахмала. Для безглинистых растворов в качестве понизителя фильтрации рекомендовано несколько производных крахмала. Среди них такие производные, как цианоэтилированный крахмал, аминокрахмальный эфир,

гидроксипропилкрахмальный эфир и четвертичные аммониевые соли крахмала. Эти производные крахмала в настоящее время используются редко.

Гуаровая смола

Как и крахмал, гуаровая смола является природным полимером, который перед применением нуждается лишь в незначительной обработке. Источником гуаровой смолы являются зерна морозостойкой однолетней бобовой культуры, возделываемой в штате Техас. Растение имеет стручки, содержащие пять - шесть зерен. Эндосперма, содержащая смолу, составляет примерно 40% веса зерна.

Гуаровая смола является неионогенным полисахаридом с разветвленной цепью, или галактоманнаном. Формула повторяющейся группы приведена на рисунке ____. Молекулярная масса продукта примерно 200 тыс.

Гуаровая смола образует вязкие растворы как в пресной, так и в минерализованной воде при концентрациях от 3 до 6 кг/м³. Это означает, что гуаровая смола должна использоваться в растворах с низким содержанием твердой фазы. Гуаровую смолу добавляют для снижения фильтрации и повышения устойчивости ствола скважины. Она быстро разлагается при температурах выше 65 °С, что позволяет применять ее только в неглубоких скважинах. Влияние этой смолы на вязкость ослабевает с повышением температуры. Как и крахмал, гуаровая смола подвержена действию микроорганизмов, если не поддерживаются высокие значения рН и минерализации, а бактерициды отсутствуют. Ферменты, обычно присутствующие в смоле или поступающие в нее из окружающей среды, разрушают смолу с образованием веществ, обладающих кислотными свойствами. При использовании гуаровой смолы в процессе бурения скважин на воду образование кислот считается признаком разрушения фильтрационной корки, отложенной на водоносном пласте. При добавлении вместе с гуаровой смолой метиленовой сини исчезновение голубой окраски свидетельствует о том, что образовались вещества с кислотными свойствами. Иногда газ, образующийся при разложении смолы, влияет на результаты стандартных исследований на присутствие гнилостных бактерий, и воду ошибочно объявляют непригодной для питья. При добавлении гуаровой смолы в малых концентрациях к воде, используемой для промывки ствола скважины, происходит флокуляция выбуренной породы. В этом случае для ее осаждения необходимо, чтобы на буровой имелись резервы с большой площадью поверхности. Концентрация и коллоидная активность шлама должны быть низкими, поэтому процесс флокуляции оказывается неэффективным при быстром разбурировании глинистых сланцев, подобных встречаемым в районе северного побережья Мексиканского залива.

Ионы боратов способны образовывать поперечные связи между цепями гидратированной гуаровой смолы, что обеспечивает получение исключительно вязких суспензий при низких концентрациях смолы. Например, при рН = 9–10 вязкость раствора, содержащего 0,25% гуаровой смолы и 0,05% тетрабората натрия, может составить 6 Па·с. При снижении рН до нейтрального значения происходит обратная реакция, причем загущение происходит, когда рН повышается до 9–10. В ряде случаев можно прекратить поглощение в неглубокой скважине путем нагнетания в нее загустевшего в зоне поглощения раствора гидратированной гуаровой смолы и бората.

В качестве компонентов безглинистых растворов для капи тального ремонта скважин рекомендованы производные гуаровой смолы, образующиеся при ее реакции с оксидами алкилена, такими как оксиды этилена и пропилена.

Ксантановая смола (ХС-полимер)

Ксантановую смолу правильнее отнести к природным полимерам, хотя фактически ее получают искусственным, а не естественным путем. Метод получения ксантановой смол был разработан в 1961 г. Ксантан представляет собой водорастворимый полисахарид, получаемый в результате воздействия бактерий (относящихся к роду ксантамонас) на углеводы. В качестве компонента буровых растворов его начали применять в середине 60-х годов под названием «ХС полимер».

Этот полимер повышает вязкость как пресной воды, так и солевых растворов, хотя для получения одной и той же вязкости во втором случае требуются несколько большие концентрации смолы. Растворы ксантановой смолы демонстрируют исключительную способность к сдвиговому разжижению. Условная вязкость при скорости сдвига 30 тыс. с^{-1} заметно ниже, чем при 1000 с^{-1} . Вязкость раствора значительно повышается при введении в него иона хрома, образующего поперечные связи.

Повышение рН с 7 до 11 оказывает очень слабое влияние на вязкость. Разложение полимера при кратковременном нагреве до 120 °С незначительно. В результате обширных исследований установлено, что ксантан состоит из групп глюкозы, образующих линейную главную цепь и связанных (как в целлюлозе) с чередующимися группами, присоединяемыми в виде трехзвенных боковых цепей. Функциональные группы карбоксила и карбонила, а также соседние гидроксильные группы позволяют с помощью ионов хрома легко образовывать поперечные связи и тем самым совершенствовать тиксотропное поведение растворов ксанта. Расчетная молекулярная масса ксанта около 5 млн.

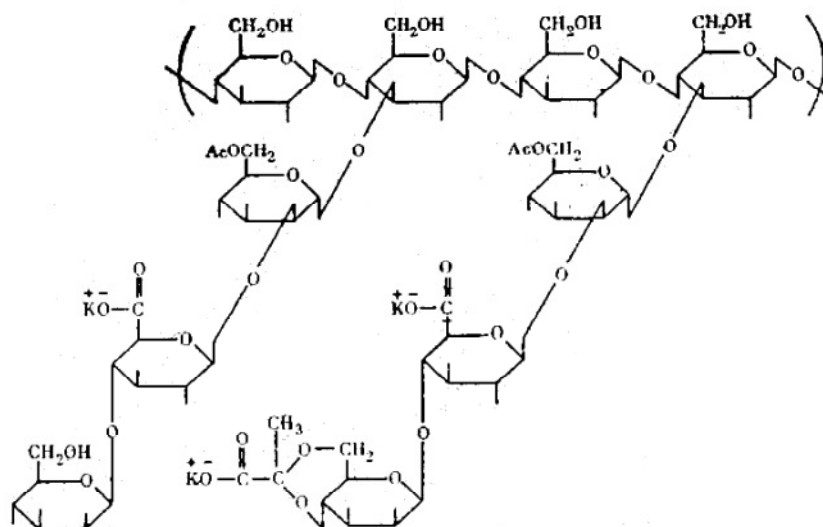
Свое название ХС-полимер получил в связи с тем, что это вещество образуется в результате действия поражающих растения бактерий ксантамонас кампестрис на углеводы в подходящей среде. Продукт характеризуют как внеклеточный микробный полисахарид, т.е. полисахарид, образующийся в виде покрытия на каждой бактерии. Ферментационной средой служит получаемая из злаковых зерен *d*-глюкоза, смешанная с дрожжами, вторичным кислым фосфатом калия и небольшими количествами необходимых солей.

Эти условия ферментации тщательно выдерживаются. В процессе ферментации заметно повышается вязкость. На заключительном этапе осуществляются осаждение в изопропиловом спирте, разделение, сушка и измельчение до порошкообразного состояния.

Главное назначение ксантановой смолы в буровых растворах — повышать их вязкость и несущую способность. Несущая способность раствора полимера прямо связана с вязкостью раствора при низких скоростях сдвига. Результаты простого испытания на осаждение показывают, что по несущей способности ксантановая смола превосходит любой другой полимер из числа применяемых в буровых растворах.

Исключительная несущая способность ксантановой смолы при низких концентрациях благоприятствует ее использованию при высоких транспортных расходах. Хотя ксантановая смола не является материалом для регулирования фильтрации, она хорошо сочетается с веществами — понизителями фильтрации, такими как бентонит и КМЦ.

Ксантановая смола обладает свойствами, желательными для растворов, применяемых при заканчивании и капитальном ремонте скважин. Изучение опасности загрязнения продуктивного пласта на кернях из песчаника показали, что после нагнетания полимерного раствора в объеме, равном половине порового объема, при обратном течении достигается удовлетворительное восстановление проницаемости.



Структурные особенности повторяющейся группы ксантановой смолы

Для образования поперечных связей в молекуле ксантановой смолы с помощью соединений хрома рекомендована специальная методика. Вначале ксантановую смолу диспергируют в воде, содержащей минимум 80 мг/л иона кальция. (Если вода более соленая, чем морская, необходимо провести опытное испытание, так как в насыщенных солевых растворах образовать поперечные связи не удастся). Затем в воде растворяют порошок хлорида хрома или хромовые квасцы и эту воду добавляют в раствор ксантановой смолы, чтобы соотношение их масс составляло 1:5. Путем добавления разбавленного раствора каустической соды рН смеси доводится до 7,5–10.

Ксантановую смолу используют в концентрациях от 0,6 до 6 кг/м³. Предложены модифицированная ксантановая смола и ее производные. Сообщают также о синергическом воздействии других полимеров.

Натриевая карбоксиметилцеллюлоза

Наиболее широко используемыми органическими полимерами являются полусинтетические смолы, получаемые при химической модификации целлюлозы. Целлюлоза содержит большую часть оболочек растительных клеток (например, волокно хлопка более чем на 90% состоит из целлюлозы).

Натриевая карбоксиметилцеллюлоза — это растворимый в воде нетоксичный порошок без цвета и запаха, при нормальных условиях применения не подвергающийся ферментации.

Поэтому ее предпочитают вместо крахмала в тех случаях, когда буровой раствор не имеет высокого рН и не насыщен солями. КМЦ стоит дороже, чем крахмал, но ее требуется меньше для снижения фильтрации и толщины фильтрационной корки.

Диспергируемые в воде целлюлозные полимеры получают посредством химической модификации не растворимой в воде целлюлозы, которая образует главную цепь макромолекулы полимера. Хотя основная немодифицированная цепь целлюлозы состоит из повторяющихся ангидроглюкозных колец, каждое из которых содержит три способные к замещению гидроксильные группы (рис. ____), волокнистая целлюлоза представляет собой сложную структурную смесь кристаллитов и аморфного материала. Следовательно, во время приготовления производных целлюлозы отдельные участки ее цепи обладают различной способностью к реакции замещения в зависимости от структуры, так что замещение оказывается неравномерным.

На рисунке ____ изображены два ангидроглюкозных кольца, чтобы проиллюстрировать образование натриевой карбоксиметилцеллюлозы благодаря реакциям с первичным (слева) и вторичным (справа) спиртами. Такая однородность замещения показана только в иллюстративных целях. Если замещение гидроксильных групп произойдет во всей молекуле целлюлозы, то будет получена КМЦ со степенью замещения единица. Однако ожидать такого полного замещения не приходится из-за структурной неоднородности. Поэтому обычно определяется средняя степень замещения. Для промышленной КМЦ она изменяется от 0,5 до 1,5. Растворимость КМЦ в воде повышается с ростом степени замещения.

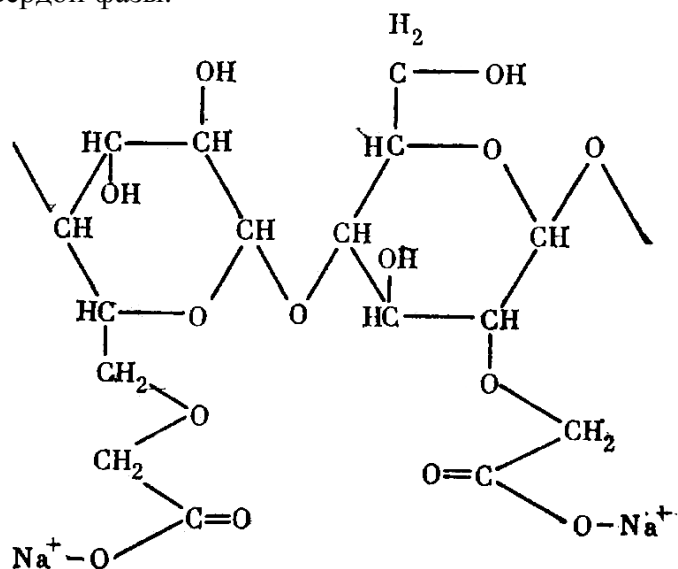
Длина цепи целлюлозы или степень полимеризации (число ангидроглюкозных колец в молекуле) определяет молекулярную массу и вязкость водной суспензии. Чем больше молекулярная масса, тем выше вязкость суспензии. Измерения вязкости разбавленных суспензий позволяют оценить размер молекул полимера. Степень полимеризации варьирует в диапазоне 500–2000. Регулированием молекулярной массы цепи целлюлозы и степени замещения можно получить целый ряд продуктов.

Химически очищенную целлюлозу обрабатывают раствором каустической соды для получения щелочной целлюлозы. На этом этапе технологического процесса может произойти некоторое снижение молекулярной массы. Подбор источника целлюлозы позволяет в какой-то мере регулировать степень полимеризации. Например, хлопковый пух образует КМЦ высокой вязкости, древесная масса — КМЦ средней вязкости, а щелочная целлюлоза — КМЦ низкой вязкости.

На следующем этапе процесса добавляют монохлоруксусную кислоту или монохлорацетат натрия для образования натриевой карбоксиметилцеллюлозы. В

качестве побочного продукта образуется хлорид натрия, а часть монохлорацетата натрия превращается в гликолят натрия. Избыток гидроксида натрия, если он имеется, нейтрализуют. Примеси удаляют промывкой водой со спиртом, после чего химически чистый продукт сушат и измельчают. Технический продукт может содержать около 30% хлорида натрия.

Натриевая карбоксиметилцеллюлоза является анионоактивным полимером и адсорбируется на глинах. При низких концентрациях КМЦ удается резко уменьшить фильтрацию, особенно при использовании КМЦ повышенной молекулярной массы (и более высокой вязкости). КМЦ низкой вязкости используется для снижения фильтрации буровых растворов очень высокой плотности. КМЦ средней вязкости используется в буровых растворах с обычной концентрацией твердой фазы.



Структурная формула натриевой карбоксиметилцеллюлозы со степенью замещения, равной единице

Суспензии КМЦ обладают способностью к сдвиговому разжижению; они имеют высокую условную вязкость при очень низких скоростях сдвига. Условная вязкость суспензий КМЦ, как и суспензий других полимеров, снижается с повышением температуры. При температуре 150 °С вязкость составляет примерно 1/10 вязкости при 27 °С. Тепловая деструкция КМЦ ускоряется по мере приближения к температуре 150 °С.

Эффективность КМЦ в отношении снижения фильтрации и повышения вязкости падает с увеличением концентрации солей. Некоторые кальцийсодержащие буровые растворы разжижают добавлением небольших количеств КМЦ. Подобно крахмалу, КМЦ выпадает в осадок вместе с кальцием и магнием при повышении рН.

Натриевая карбоксиметилцеллюлоза является многоцелевой добавкой и выпускается в нескольких модификациях для различных растворов. В связи с этим диапазон применяемых концентраций весьма широк (0,6–14 кг/м³).

Гидроксиэтилцеллюлоза

Гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) по внешнему виду напоминает КМЦ, но поскольку этот полимер неионогенный, он эффективно снижает фильтрацию и повышает вязкость солевых растворов. При реакции гидроксильных групп в целлюлозном полимере (см. рис.____) с оксидом этилена образуются гидроксиэтильные группы, некоторые из которых могут дополнительно реагировать с оксидом этилена с образованием боковых оксиэтилированных цепей. Степень молярного замещения колеблется от 1,5 до 2,5.

Вязкость дисперсий ГЭЦ повышается с увеличением молекулярной массы полимера.

ГЭЦ получают с помощью реакции щелочной целлюлозы с оксидом этилена в присутствии изопропилового спирта.

Хотя ГЭЦ пригоден для буровых растворов, более широко его используют в жидкостях для заканчивания скважин. Оксид магния стабилизирует загущающее действие ГЭЦ в солевых растворах при температурах до 135 °С. Для обработки солевых растворов используется готовая смесь ГЭЦ, оксида магния и кальциевого лигносульфоната.

ГЭЦ применяется в концентрациях от 0,6 до 6 кг/м³.

Диспергируемые в воде синтетические полимеры

Из мономерных материалов синтезировано большое число диспергируемых в воде полимеров. При образовании гомополимеров и сополимеров, в которые входят нерастворимые в воде гомополимеры, можно получить продукты, состав и свойства которых колеблются в очень широком диапазоне. Многие из этих продуктов синтезируются путем прямой полимеризации, другие в результате реакции второго порядка. В качестве примера синтеза рассмотрим акриловые полимеры, состоящие из углерода, водорода, кислорода и азота. Из этих элементов можно синтезировать большое число водорастворимых полимеров. Из акрилонитрила (CH_2CHCN) как исходного соединения может быть образована акриловая кислота, затем ее полимеризуют и путем нейтрализации гидроксидом натрия получают натриевый полиакрилат. Если полимеризованный акрилонитрил обработать гидроксидом натрия, можно получить полимер, содержащий амидные группы (CONH_2) и карбоксилат натрия (COONa). Из акрилонитрила можно получить акриламид ($\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$), а после полимеризации — нейтральный полиакриламид. Из акриловой кислоты и акриламида может быть синтезирован сополимер.

Преобразование амидных групп в карбоксильные называется гидролизом. Независимо от того, является ли полимер неионогенным, катионом или анионоактивным, процент гидролизованных групп и молекулярная масса считаются важными факторами, влияющими на ингибирование шлама. Промышленность поставляет полиакриламид с молекулярной массой от 1 млн до 15 млн. Помимо акриламида, синтез которого был приведен выше в качестве примера, для производства громадного количества диспергируемых в воде полимеров используются и другие повторяющиеся структурные группы, как показано на рисунке____.

На поведение синтетических соединений в буровых растворах влияют не только состав, структура и молекулярная масса конкретного полимера, но и состав и температура системы, в которую их добавляют. Конкретный полимер может работать как флокулянт при малых концентрациях и как понизитель фильтрации при высоких. Эти переменные факторы делают необходимым проведение обширной программы испытаний до того, как новый продукт поступит на рынок. Увеличения молекулярной массы с 180 тыс. до 390 тыс. фильтрация обработанного им раствора снижалась, а вязкость и предельное статическое напряжение сдвига повышались. Пока не сделано никаких общих выводов о влиянии на характеристики бурового раствора соотношения карбоксилатов и амидов. Гидролизированный полиакриламид, имеющий молекулярную массу около 250 тыс., обеспечил самую низкую фильтрацию при содержании карбоксилатов менее 50% и самые малые изменения вязкости и предельного статического напряжения сдвига при 23%-ном содержании карбоксилатов.

Акриловые полимеры должны быть более устойчивыми к действию температуры и микробов, чем полисахариды, потому что акриловые полимеры имеют в главной цепи связи типа углерод–углерод. Установлено, что объем фильтрата бурового раствора, обработанного полиакрилатом, при измерении по методике АНИ (24 °С) не изменяется во время нагрева до температуры 200 °С в течение 16 ч, но фильтрация, измеренная при 200 °С, оказывается высокой. Предположительно объяснить это можно тем, что акриловый полимер свертывается в спираль при высокой температуре и распрямляется при охлаждении.

Применению натриевого полиакрилата для регулирования фильтрации в ряде районов мешала его чувствительность к ионам кальция. Перед добавлением этого полимера в буровой раствор необходимо удалить из него растворимые соединения кальция при помощи безводной кальцинированной соды. Сополимеры винилацетата и малеинового ангидрида придают несколько желательных свойств растворам с низким содержанием твердой фазы. Будучи флокулянтами избирательного действия, эти сополимеры улучшают загущающие свойства бентонита, улучшая благодаря этому очистку ствола скважины. При его использовании улучшается отделение шлама от буровых растворов с низким содержанием твердой фазы. Кроме того, он снижает потери на трение при турбулентном режиме течения раствора. В результате всего этого достигается увеличение механической скорости бурения при значительном снижении стоимости 1 м проходки.

Изучая стабилизацию сланца раствором акриловых полимеров и хлорида калия, Кларк установил, что применение гидролизованного на 20–40% полиакриламида, имеющего молекулярную массу свыше 3 млн, более эффективно, чем полиакриламидов меньшей молекулярной массы, а также при повышенных или пониженных степенях гидролиза.

Опубликованы данные о том, что сополимеры стирола и малеинового ангидрида низкой молекулярной массы и их натриевые соли снижают вязкость и предельное статическое напряжение сдвига буровых растворов и сохраняют этот эффект после выдержки в течение 72 часов при температуре 120 °С.

Натриевый полиакрилат с молекулярной массой менее 2500 при добавлении в буровой раствор плотностью 2,0 г/см³, обработанный лигносульфонатом, значительно ослабляет термодеструкцию, как это показали испытания на консистометре Фанна при максимальной температуре 230 °С. Сополимер

сульфированного стирола и малеинового ангидрида, имевший до сульфирования молекулярную массу от 1000 до 5000, позволил предотвратить чрезмерное загустевание глинистого раствора на водной основе при выдержке в течение 16 часов при температуре 260 °С. Информация о применении вышеперечисленных полимеров в глубоком бурении отсутствует.

Как было показано, акриловые полимеры находят применение при концентрациях от 0,03 (в качестве флокулянта) до 8 кг/м³ (для регулирования фильтрации).

Применение полимера на основе оксида алкилена

Буровой раствор с кальциевым ПАВ, заменяющим известковый раствор при бурении глубоких высокотемпературных скважин. Неионогенное ПАВ, представляющее собой фенол с 30 молями оксида этилена, имеет формулу C₆H₅O (CH₂CH₂O)₃₀H. Этот полимер адсорбируется глинами и оказывает весьма заметный ингибирующий эффект на диспергирование выбуренного сланца. Такой раствор, содержащий также пеногаситель нонилфеноксизтанол (C₉H₁₉ C₆H₄ O CH₂CH₂OH), —промышленный продукт с товарным знаком DMS, эффективно поддерживает удовлетворительные реологические свойства буровых растворов, подвергающихся действию высоких температур. При бурении рекордной по глубине (7803 м) скважины в южной части штата Луизиана для регулирования реологических свойств и фильтрации раствора применяли лигнит и DMS. Плотность бурового раствора составляла 2,24 г/см³, а забойная температура приближалась к 260 °С.

Производное нонилфенола с 30 молями оксида этилена C₉H₁₉ C₆H₄ O (CH₂CH₂O)₃₀H используют для эмульгирования нефти в буровом растворе с ПАВ. Полимеры, содержащие оксиды алкилена, рекомендуются в качестве компонентов для жидкостей, применяемых при заканчивании скважин. Примером могут служить суспензия, состоящая из полиэтиленоксида, карбоната кальция и смачивающего агента, и композиция, включающая полиэтиленоксид высокой молекулярной массы (от 1 млн до 10 млн) и лигносульфонат натрия или кальция.

Понизители вязкости

щелочнотаннатных и известковых растворов. Понизители вязкости вводят в буровой раствор для уменьшения гидравлических сопротивлений и загустевания. Именно для этой цели первоначально и добавляли эти материалы. Однако опыт показал, что некоторые из так называемых понизителей вязкости выполняют и другие важные функции, часто значительно более важные, чем улучшение реологических свойств бурового раствора. В частности, некоторые из этих веществ применяют для снижения фильтрации и толщины фильтрационной корки, для противодействия влиянию солей, для уменьшения влияния воды на вскрытый скважиной пласт, для эмульгирования углеводородной фазы в воде, для стабилизации свойств бурового раствора при высоких температурах.

Поэтому для них более подходит термин «реагент для обработки бурового раствора», чем понизитель вязкости. Понизители вязкости обычно включают в себя сравнительно крупные анионоактивные частицы, которые адсорбируются на положительно заряженных частицах, тем самым снижая силы притяжения между ними, но не оказывая влияния на гидратацию глины. Механизм разжижающего

действия более полно описан при рассмотрении вопроса о флокуляции и пептизации.

Материалы, обычно используемые в качестве понизителей вязкости, можно подразделить на четыре широких класса: растительные танины; полифосфаты; лигнитные материалы и лигносульфонаты. В этом разделе в общем виде будут рассмотрены другие важные функции этих веществ.

Танины

Слово «танины» — это собирательный термин для группы сложных вяжущих веществ, состоящих из углерода, водорода и кислорода, а в некоторых случаях содержащих небольшие количества азота и фосфора. Для них характерно образование нерастворимых соединений с желатином и выделяющими желатин тканями, поэтому их главное назначение — выделка шкур в кожевенном производстве. Они относятся к очень слабым кислотам с молекулярной массой в диапазоне 300–1000, легко растворяются в щелочах и осаждаются тяжелыми металлами.

Танины можно подразделить на два широких химических класса: гидролизуемые танины, состоящие из сложных эфиров одной или нескольких полифенолокси кислот (например, галловой кислоты), и конденсированные танины, состоящие из фенольных ядер, из которых можно получить катехин или протокатеховую кислоту. Гидролизуемые танины называют также галлотаннинами или пирогалловыми таннинами, а конденсированные танины — флавоганнинами или катехинотаннинами. Танины образуются во многих растениях и экстрагируются из коры, древесины или плодов. Промышленное получение танина ограничено содержанием танина в сырье и возможностями его заготовки. Сырьем служат кора австралийской акации, мангрового дерева и эвкалипта, древесина квебрахо и благородного каштана, а также плоды мираболанов и дививи. В настоящее время единственным таниновым материалом, используемым в значительных количествах в США в качестве понизителя вязкости, является экстракт квебрахо.

Квебрахо. Экстракт квебрахо был одним из первых понизителей вязкости бурового раствора, который использовали в США, и одно время был важным компонентом сокращения потребления квебрахо произошло по нескольким причинам. Вторая мировая война обусловила снижение импорта сырья и вынудила искать заменители квебрахо в США. Внедрение лигносульфонатов кальция привело к снижению потребности в квебрахо для известковых растворов. Известковые растворы были почти полностью заменены растворами, обработанными хромлигносульфонатом, и это привело к дальнейшему сокращению применения квебрахо в конце 50-х годов. Квебраховый таннин экстрагируется горячей водой из плотной древесины нескольких деревьев (квебрахо означает «ломающий топор») вида шинопсис, произрастающих в северной Аргентине и западном Парагвае. Красную древесину, содержащую 15–25% танина, превращают в щепу и экстрагируют водой при температуре около 125 °С. Затем воду удаляют в испарителях и в распылительных сушилках. Конечный продукт измельчают и затаривают в мешки. Квебрахо содержит 60–65% танина, относящегося к классу катехинотаннинов. Экстракт квебрахо с трудом растворяется в холодной воде. Таннин обычно растворяют вместе с каустической содой, соотношение их масс может варьировать от 1:1 до 5:1. В результате получают легко растворимый высушенный продукт. Для предотвращения слеживания и снижения стоимости экстракт квебрахо может быть измельчен совместно с лигнитом.

В настоящее время применение квебрахо в качестве понизителя вязкости ограничено неглубокими скважинами и буровыми растворами на пресной воде, в которые его добавляют в виде раствора с каустической содой. Квебрахо без соды можно добавлять в буровой раствор для противодействия его загрязнению цементом. Концентрация квебрахо колеблется от 1,5 до 6 кг/м³.

Неорганические химические реагенты общего назначения

В буровых растворах используется множество неорганических химических реагентов общего назначения. Некоторые из них применяются для получения промышленной продукции, применяемой при бурении скважин, поэтому распознать их не представляется возможным.

Кислый фосфат аммония (NH₄)₂HPO₄ (или диаммонийфосфат), представляющий собой белые кристаллы, используется с полианионной целлюлозой в качестве ингибитора набухания глинистых сланцев в концентрации от 5 до 22 кг/м³.

Бисульфит аммония NH₄HSO₃ в виде 70%-ного водного раствора.

Сульфит аммония (NH₄)₂SO₃·H₂O — это белые кристаллы, которые используются в качестве поглотителя кислорода для снижения коррозии железа. Рекомендуемый избыток сульфита 100–300 мг/л.

Бромид кальция CaBr₂, CaBr₂·6H₂O — белый порошок или извлекаемый из скважины рассол. Используют для приготовления солевых растворов повышенной плотности.

Хлорид кальция CaCl₂, CaCl₂·H₂O, CaCl₂·2H₂O, CaCl₂·6H₂O — белые расплывающиеся кристаллы, гранулы, куски, чешуйки. Получается как побочный продукт при производстве соды и в других процессах, а также добывается шахтным способом. Используют в буровых растворах на углеводородной основе, обеспечивающих устойчивость ствола скважины, в буровых растворах, обработанных кальцием; для приготовления солевых растворов высокой плотности для заканчивания и капитального ремонта скважин и для снижения точки замерзания буровых растворов на водной основе. Концентрация варьирует от 28 до 570 кг/м³.

Гидроксид кальция Ca(OH)₂ (гашеная известь) — мягкий белый кристаллический порошок. Получают при добавлении оксида кальция в воду с последующим фильтрованием и сушкой. Необходимо избегать вдыхания порошка. Раздражающее действует на кожу, pH раствора составляет 12,4. Используется в известковых буровых растворах, растворах с высоким содержанием ионов кальция и для удаления растворимых карбонатов. Концентрации изменяются от 1 до 57 кг/м³.

Оксид кальция CaO (негашеная известь) — белый порошок. Получают при обжиге карбоната кальция (известняка, раковин устриц); содержит примеси,

имевшиеся в исходном материале. При гашении для получения гидроксида кальция выделяет тепло. Сильно раздражает слизистые оболочки. Используют в буровых растворах на углеводородной основе для образования кальциевых мыл и удаления воды. В растворах на водной основе используется преимущественно в виде гашеной извести.

Сульфат кальция CaSO_4 — ангидрит; $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ — штукатурный гипс, алебастр; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс, белые кристаллы или порошок. Слабо растворим в воде. Добывается на природных месторождениях; бывает также побочным продуктом производства. Нетоксичен. Источник ионов кальция в гипсовых буровых растворах. Концентрации от 6 до 23 кг/м³.

Хлорид хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — зеленые или фиолетовые кристаллы. Получается из оксида хрома и хлора или соляной кислоты. Токсичен. Используется как добавка к ксантановой смоле для образования цепей с поперечными связями. Концентрации от 0,3 до 1,5 кг/м³.

Хромкалиевый сульфат $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (хромовые или хромкалиевые квасцы) — красные или зеленые кристаллы.

Получается путем восстановления дихромата калия в разбавленной серной кислоте с оксидом серы. Токсичен. Применение то же, что и для хлорида хрома.

Карбонат меди (основной) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ — зеленый порошок. Получается из сульфата меди и кальцинированной соды. Нерастворим в воде. Токсичен при попадании в пищеварительные органы. Ограниченно используется в качестве поглотителя сульфида.

Хлорид магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (бишофит) — белые расплывающиеся кристаллы. Извлекается из скважинных рассолов или морской воды. Добавляется в солевые растворы, используемые для разбуривания карналлита, с целью предупреждения размыва ствола скважины.

Гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (брусит) — белый порошок, очень слабо растворим в воде. Добывается как минеральное сырье и при извлечении магния из морской воды. Применение то же, что и для оксида магния.

Оксид магния MgO (магнезия, периклаз) — белый порошок, очень слабо растворим в воде. Получается при обжиге гидроксида, карбоната или хлорида магния. Используется в качестве буфера или стабилизатора в кислоторастворимых жидкостях для заканчивания скважин в сочетании с полимерами. Концентрации от 1 до 6 кг/м³.

Карбонат калия $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ — белый расплывающийся порошок. Получается из хлорида калия, оксида магния и двуокиси углерода. Раствор оказывает раздражающее действие на внешние ткани человеческого организма. Используется для подщелачивания буровых растворов, обработанных калием.

Хлорид калия KCl — бесцветные или белые кристаллы. Добывается как минеральное сырье, очищается посредством перекристаллизации. В продаже имеется несколько марок, отличающихся содержанием K_2O . Главный источник ионов калия в калий-полимерных буровых растворах. Концентрации от 6 до 170 кг/м³.

Гидроксид калия KOH (едкое кали) — белый расплывающийся кусковой материал, гранулы, чешуйки. Получается в процессе электролиза хлорида калия, токсичен при попадании в пищеварительные или дыхательные пути. Оказывает сильное раздражающее действие на ткани человеческого организма. Используется

для повышения pH буровых растворов, обработанных калием, и для растворения лигнита. Концентрации от 1 до 8 кг/м³.

Бикарбонат натрия NaHCO₃ (пищевая сода) — белый порошок. Получается в результате пропускания двуокси углерода через насыщенный раствор карбоната натрия. Применяется для противодействия загрязнения цементом бентонитовых буровых растворов на водной основе. Концентрации от 1 до 14 кг/м³.

Карбонат натрия Na₂CO₃ (кальцинированная сода) — белый гигроскопичный порошок (мелкозернистый порошок называется легкой содой, крупнозернистый — плотной содой). Добывается на месторождениях троны (Na₂CO₃ NaHCO₃ 2H₂O), получается из природных рассолов и по процессу Сольвей. Используется главным образом для удаления растворимых солей кальция из технической воды и буровых растворов; находит применение для обогащения глин. Концентрации от 0,6 до 11 кг/м³.

Хлорид натрия NaCl (поваренная соль, галит, каменная соль) — белые кристаллы. Получается путем выпаривания рассолов и добычи в твердом состоянии. Используется без всякой обработки или в виде приготовленного солевого раствора при заканчивании и капитальном ремонте скважин, для приготовления насыщенного водного раствора для разбуривания каменной соли; для снижения температуры замерзания бурового раствора; для повышения плотности (в виде взвешенной твердой фазы); в качестве закупоривающего материала в насыщенных растворах, а также в повышающих устойчивость ствола буровых растворах на углеводородной основе. Концентрации от 30 до 360 кг/м³.

Хромат натрия Na₂CrO₄; Na₂CrO₄·10H₂O — расплывающиеся желтые кристаллы. Токсичен при попадании в пищеварительные и дыхательные пути. Получается из хромитовых руд.

Бихромат натрия Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O — красновато-оранжевые кристаллы. Токсичен при попадании в пищеварительные и дыхательные пути; оказывает сильное раздражающее действие на слизистые оболочки. Получается из хромитовых руд, а также действием серной кислоты на хромат натрия. В щелочных растворах бихромат натрия превращается в хромат. Применяется как компонент хромлигносульфонатных и хромлигнитных композиций для повышения термостабильности и для предотвращения коррозии в сильно минерализованных буровых растворах. Концентрации от 0,3 до 76 кг/м³. В последние годы потребление бихромата натрия снизилось из-за внедрения более эффективных ингибиторов коррозии и повышенного внимания к токсичности химических реагентов.

Гидроксид натрия NaOH (каустик) — белые расплывающиеся шарики, гранулы или чешуйки. Оказывает сильное раздражающее действие на ткани человеческого организма. Токсичен. Получается путем электролиза хлорида натрия. Используется в растворах на водной основе для повышения pH; для растворения лигнита, лигносульфонатов и таннинов; для противодействия коррозии и для нейтрализации сероводорода. Концентрации от 0,6 до 11 кг/м³.

Сульфит натрия Na_2SO_3 — белые кристаллы. Получается путем пропускания двуокиси серы через раствор кальцинированной соды. Используется как поглотитель кислорода при концентрациях от 0,1 до 0,3 кг/м³.

Бромид цинка ZnBr_2 — гигроскопичный гранулированный порошок. Получается путем реакции брома с цинком в среде двуокиси углерода. Используется для приготовления солевых растворов высокой плотности. Оказывает раздражающее действие на ткани человеческого организма.

Карбонат цинка ZnCO_3 , основной карбонат цинка $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, оксид цинка ZnO , гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Все эти реагенты представляют собой белые порошки. Карбонат цинка содержится в минерале смитсонит; оксид цинка — в цинките. Эти основные соединения цинка лишь слабо растворимы в воде, поэтому они не влияют на свойства бурового раствора, но сульфид цинка обладает еще меньшей растворимостью; благодаря этому они применяются для удаления из буровых растворов сероводорода. Концентрации от 1 до 15 кг/м³.

Хлорид цинка ZnCl_2 — расплывающиеся белые гранулы. Получается путем воздействия соляной кислотой на цинк. Используется для приготовления солевых растворов высокой плотности. Раздражающе действует на ткани человеческого организма.

Хромат цинка ZnCrO_4 — желтый порошок. Получается путем воздействия хромовой кислотой на оксид цинка. Токсичен при попадании в пищеварительные и дыхательные пути; оказывает сильное раздражающее действие на ткани человека; канцероген. Ингибитор коррозии. Концентрации от 0,3 до 1 кг/м³.

Сульфат цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — белый порошок. Получается путем воздействия концентрированной серной кислотой на цинковую руду. Используется в сочетании с бихроматом натрия в качестве ингибитора коррозии. Концентрации от 0,3 до 1 кг/м³.

Жидкое стекло (силикат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) получают при плавке кварцевого песка с кальцинированной содой с после дующим развариванием в автоклаве. Жидкое стекло характеризуется отношением $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ (модуль), концентрацией и вязкостью. По мере увеличения модуля жидкое стекло становится более вязким и менее растворимым в воде.

Модуль жидкого стекла	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2
Содержание SiO_2	66,05	68,16	70,0	71,66	73,14	74,48	75,69

Для определения концентрации жидкого стекла в воде по удельному весу можно воспользоваться данными таблицы ____.

Модуль жидкого стекла	Концентрация $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2(\%)$ при удельном весе водного раствора жидкого стекла					
	1,036	1,075	1,160	1,260	1,380	1,525
2,0 2,5 3,0	4,2 4,4	8,5 8,8	16,9 17,5	25,4 26,3	33,8	42,3
	4,6	9,2	18,2	27,4	35,0	43,8
					37,5	46,7

Жидкое стекло применяют в качестве добавки, ускоряющей схватывание цементов и быстросхватывающихся смесей, а также для приготовления силикатных растворов.

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Своим названием эти вещества обязаны месту, где они себя проявляют, — на поверхности фаз. ПАВ представляет собой органическое соединение, молекулы которого образованы двумя разными группами, которые с точки зрения растворимости проявляют прямо противоположные свойства (одна из них гидрофильна, а другая гидрофобна). Молекула ПАВ имеет повышенную концентрацию атомов у границы раздела фаз, чем в массе жидкости; кроме того, у поверхности раздела фаз молекулы располагаются ориентированно.

Совершенно ясно, что в отношении состава ПАВ, используемые в буровых растворах, можно классифицировать лишь в самых общих чертах. Одни продукты являются смесями разных химических веществ, другие содержат одинаковые молекулы, отличающиеся молекулярной массой и деталями структуры. Химический состав продукта может быть вообще неизвестен — иногда прибегают к таким формулировкам, как «смесь сложных эфиров жирных и смоляных кислот» или «окисленный остаток жирных кислот из животных жиров». Таким образом, ПАВ следует определять по их применению, а не по составу.

По содержанию гидрофильных групп ПАВ можно разделить на анионоактивные, катионоактивные, неионогенные и амфотерные.

К анионным группам относятся карбоксилаты, сульфонаты, сульфаты и фосфаты, к катионным — амины, четвертичные аммонийные и другие азотные группы. Неионным группам способность растворяться придают гидроксильные группы и цепи оксида этилена. Амфотерные ПАВ содержат как основные, так и кислотные группы, а их поведение зависит от pH. Большинство ПАВ для буровых растворов на водной основе является анионоактивными, неионогенными или смесями тех и других.

Гидрофобная или олеофильная часть молекулы ПАВ обычно состоит из углеводородных групп, которые содержатся в таких природных веществах, как животные жиры и талловое масло.

Талловое масло состоит из смоляных и жирных кислот, а также из неомыляющихся веществ, выделяемых в процессе сульфатной варки целлюлозы. Исходными материалами для производства ПАВ являются остатки процесса рафинирования растительного масла и перегонки нефти, а также продукты деструктивной перегонки древесины и коксования угля.

ПАВ добавляют во все типы буровых растворов, причем они выполняют различные функции. Они служат в качестве эмульгаторов, вспенивателей, пеногасителей, смачивающих агентов, моющих средств, смазок и ингибиторов коррозии. Об этом многоцелевом назначении ПАВ уже говорилось в предыдущих главах, во многих публикациях указаны различные источники получения ПАВ, имеющих в продаже. Бурение является процессом, в котором взаимодействуют самые разные поверхности. Логично ожидать дальнейших успехов в применении ПАВ для проводки ствола и увеличения продуктивности скважин.

Диапазон эффективных концентраций ПАВ исключительно широк. Поскольку концентрация ПАВ выше у поверхности раздела фаз, чем в основной их массе, отмечается намного большее снижение межфазного натяжения по сравнению с ожидаемым на основании общей концентрации ПАВ в растворе. Концентрация ПАВ в буровых растворах может быть очень низкой (например, моющих средств) и превышать 30 кг/м³, как это имеет место с этоксиалкилфенолами, используемыми для повышения устойчивости ствола скважины. Содержание активных ингредиентов в промышленных продуктах варьирует в широких пределах; одно и то же соединение может поставляться в различных концентрациях под разными фирменными наименованиями.

ПАВ являются важными компонентами растворов на углеводородной основе, выполняя функции эмульгаторов, стабилизаторов и агентов, обеспечивающих смачивание нефтью. Растворы на углеводородной основе продают в готовом виде или в виде концентратов, причем составные части поставщиками не называются. Поэтому невозможно достоверно рассчитать количества ПАВ, используемых в буровых растворах.

УФЭ8 — продукт конденсации технических угольных фенолов с окисью этилена — неионогенное поверхностно-активное вещество. Это — густая жидкость темно-коричневого цвета плотностью 1,12 г/см³, хорошо растворяющаяся в воде. При добавке 0,5–0,8% ее снижается поверхностное натяжение на границе вода–нефть до 2–3 Н/м. Она сохраняет поверхностно-активные свойства и не образует осадка в минерализованных водах. УФЭ8 предназначена для снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз нефть–вода–порода с целью сохранения нефтепроницаемости призабойной зоны пласта при вскрытии продуктивных коллекторов растворами на водной основе. Для поддержания низкого поверхностного натяжения фильтрата раствора расход УФЭ8 составляет 1–1,5% от объема раствора. При этом также улучшаются и смазочные свойства раствора.

Реагент вводят в раствор в конце желобной системы или во всасывающую линию насосов. Дополнительные обработки ведут при снижении концентрации ПАВ до 0,4–0,5 %. Контроль за содержанием ПАВ в буровом растворе осуществляется путем сравнения величины поверхностного натяжения фильтрата раствора с величиной поверхностного натяжения водных растворов этого ПАВ известной концентрации на границе с керосином.

На буровых УФЭ8 хранится в закрытых емкостях. Водные растворы ее не токсичны и поэтому не требуют особых мер предосторожности при работе с ними.

ОП%10 неионогенное ПАВ — продукт конденсации моно-диалкилфенолов, алкилированных полибутиленом, с окисью этилена.

Показатели качества ОПД10 регламентируются ГОСТ 8433D 81. Это маслообразная вязкая жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета,

плотностью при 20 °С от 1,02 до 1,05 г/см³, хорошо растворяющаяся в воде. Обладает слабо-щелочной или слабокислой реакцией, 0,1%Дный водный раствор имеет рН=6–8, сохраняет поверхностно-активные свойства и не образует осадка в минерализованных водах при температуре до 80–90 °С.

Так же как и УФЭ8, реагент ОПД10 применяется для обработки буровых растворов при вскрытии продуктивных пластов с целью сохранения их нефтепроницаемости, кроме того, он используется как добавка, улучшающая эмульгирование нефти в буровых растворах, особенно в утяжеленных. В отличие от некоторых ионогенных ПАВ, например сульфонола, ОПД10 предупреждает флокуляцию флотационных баритовых утяжелителей в нефтеэмульсионных растворах.

Технология применения и контроль за обработкой такие же, как и при использовании УФЭ8. Реагент ОПД10 имеет высокую температуру вспышки, взрывоопасных смесей с воздухом не образует, токсичными свойствами не обладает, при работе с ним не требуется особых мер предосторожности.

Сульфонол НП%1 — ионогенное ПАВ, представляющее собой алкиларилсульфонат — продукт алкилирования бензола додециленом с последующей его ректификацией, сульфированием и нейтрализацией, имеет следующую формулу:

$C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$, где $n=12-18$.

Сульфонол выпускается в виде порошка светло-желтого цвета, упакованного в бумажные мешки, или по ТУ 6D01D862D73 в виде вязкой темной жидкости плотностью 1,16 г/см³, затаренной в деревянные бочки, с содержанием активного вещества 45%. Сульфонол хорошо растворим в воде и нефти, в минерализованных водах дает хлопьевидные осадки, при добавке 0,18% снижает поверхностное натяжение воды на границе с керосином до 2–4 Н/м. Сульфонол в меньшей степени адсорбируется на песчанике, чем ОПД10, максимальная адсорбция его составляет 1,5 против 2,84 мг/л для ОПД10.

Сульфонол применяется для обработки буровых растворов при вскрытии продуктивных пластов с целью сохранения их нефтепроницаемости, как эмульгатор нефти в растворах, а также как гидрофобизатор твердой фазы в растворах на нефтяной основе. Добавки 0,01–0,03 % (на активное вещество) сульфонола снижают коэффициент трения скольжения металла о породу.

Не рекомендуется использование сульфонола в качестве эмульгатора в нефтеэмульсионных буровых растворах, утяжеленных флотационными баритовыми утяжелителями, так как в этом случае он приводит к гидрофобизации утяжелителя и его флокуляции.

ОПИСАНИЕ ОСНОВНЫХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ.

Бентонит

Термин «бентонит» произошел от названия места, где было обнаружено первое в США промышленное месторождение глин. В 1897 г. Уильям Тейлор из пос. РокДКрик (шт. Вайоминг) начал продавать особую глину,

обнаруженную в сланцевых отложениях форт-Дэбентон мелового возраста. Он решил назвать эту глину «тейлорит», но, узнав, что этот термин уже используется, он предложил название «бентонит». Как стало позднее известно, эта глина использовалась в качестве одного из компонентов туалетного мыла, а после выщелачивания — в качестве добавки в производстве конфет.

Геологи пришли к заключению, что бентонит образовался в результате расстеклования и химического изменения вулканического пепла; способ образования этой глины был включен в качестве неотъемлемого признака в определение этой породы. Однако такое определение оказалось неадекватным понятию, так как исключало из класса бентонитов месторождения такой же глины во многих странах, образовавшиеся не в результате вулканической деятельности. Поэтому более подходит определение, данное Гримом и Ньюеном: «Любая глина, преимущественно состоящая из монтмориллонитового глинистого минерала, которым и определяются физические свойства глин». Грим и Ньюен описали геологическое и географическое расположение залежей бентонита во всем мире и исследовали разновидности минерального и химического состава монтмориллонитов. Бентонит также определили как минерал, состоящий из мелкозернистых глин и содержащий не менее 85% монтмориллонита.

Хотя бентонит, получаемый в западных районах США, считается глиной самого высшего качества для буровых растворов, его коллоидные свойства меняются даже в пределах одного месторождения. На рисунке 1 показаны изменения свойств бентонита на месторождении близ г. Колони (шт. Вайоминг) в зависимости от толщины покрывающих пород. Удельная проводимость и содержание избыточных солей самые высокие в выветрелых отложениях глин, выходящих на поверхность; из них получают буровые растворы высокой вязкости и значительной гелеобразующей способности. Следует обратить внимание на влияние температуры сушки на выход

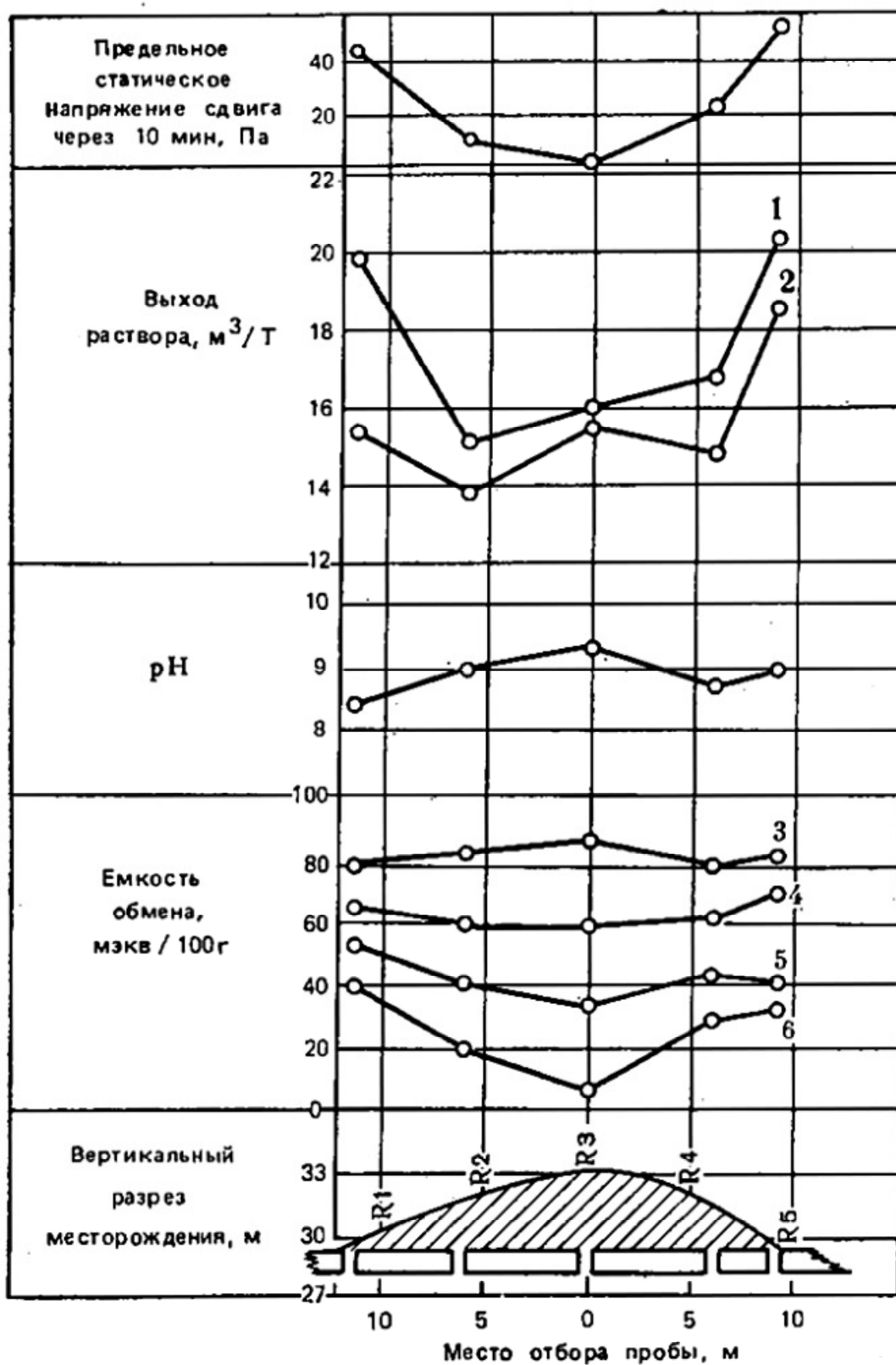
раствора вязкостью 15 мПа·с. Неоднородный характер бентонита был доказан рентгеноструктурным анализом и данными катионообмена для нескольких проб вайомингского бентонита, разделенного на три фракции посредством центрифугирования суспензий. Выявлена корреляционная связь между пластической вязкостью и предельным статическим напряжением сдвига, которые зависят от удельной поверхности и обменного катиона в центрифугированных фракциях. Сравнительно крупные фракции (наименьшая удельная поверхность) содержат в качестве обменного катиона преимущественно кальций, они дают растворы с меньшей вязкостью и предельным статическим напряжением сдвига, чем мелкие фракции, в которых преобладающим обменным катионом является натрий. Результаты этих лабораторных исследований приведены для того, чтобы убедить поставщика бентонита в необходимости тщательного отбора проб из месторождения, создания больших запасов сырья, перемешивания бентонита из разных частей месторождения и контролирования сушки сырья. Только в этом случае его продукция будет иметь стабильное качество. Бентонит, поставляемый в соответствии со стандартом АНИ, должен удовлетворять следующим требованиям. Содержание влаги при отправке из пункта производства, % ≤ 10 .

Остаток на сите с размером ячеек 74 мкм при мокром отсеиве, % ≤ 4 .

Свойства суспензии 22,5 г бентонита в 350 см³ дистиллированной воды после перемешивания в течение 20 мин, выдержки в покое 12 ч и повторного перемешивания в течение 5 мин: показание на шкале вискозиметра при частоте вращения 600 мин⁻¹ ≥ 30 ; отношение предельного динамического напряжения сдвига (Па) к пластической вязкости (мПа·с) $\leq 6,2$; фильтрация, см³ $\leq 13,5$.

Бентонит добавляют в пресную воду или в буровой раствор на пресной воде, чтобы улучшить очистку ствола от шлама; снизить фильтрацию воды в проницаемые пласты; обеспечить образование тонкой фильтрационной корки низкой проницаемости; способствовать сохранению устойчивости ствола при

разбурировании слабосцементированных пород и предотвращению или прекращению поглощения. Концентрация бентонита в буровом растворе может изменяться в широких пределах, тем не менее, в таблице 2 показаны ориентировочные рекомендуемые значения для различных условий. Термины «пептизированный» и «модифицированный» определяют бентониты, к которым во время обработки добавлены органические полимеры (иногда также безводная кальцинированная сода). Такого материала требуется примерно в 2 раза меньше, чем бентонита, отвечающего техническим требованиям АНИ.



Изменение свойств бентонита в зависимости от толщины покрывающих пород: 1 — сушка на воздухе; 2 — сушка в печи при 110 °С; 3 — Са; 4 — Na; 5 — Са + Mg; 6 — избыток SO₄ и CO₃

**Рекомендуемые концентрации бентонита в
Различных системах для отдельных
операций (в кг/м³)**

Операция	Пресная вода	Раствор на пресной воде	Дизельное топливо
Бурение в нормальных условиях	35–60	11–28	—
Стабилизация обваливающихся пластов	70–100	25–50	—
Борьба с поглощениями	85–100	28–56	1100

На многочисленные композиции, повышающие эффект загущения, выдано большее число патентов. Обычно применяется полимер, получаемый из акриловой кислоты или аналогичных соединений. Отобранный полимер смешивается с высушенным бентонитом перед его помолом. Массовая доля добавляемого к бентониту полимера зависит от типа полимера и его влияния на конкретный бентонит, но обычно она изменяется от 0,1 до 2,0%. Несколько большее содержание полимера может оказаться бесполезным и даже вредным, поскольку в этом случае полимер ведет себя как флокулянт. Бентонито-полимерные композиции с массовой долей поли акрилата натрия, частично замещенного кальцием, или смеси полиакрилатов кальция и натрия, по имеющимся данным, обеспечивают выход раствора вязкостью (15 мПа·с) с удовлетворительными фильтрационными свойствами более 80 м³/т.

Аттапульгитовая глина (аттапульгит, палыгорскит)

Аттапульгитовая глина, которую обычно называют аттапульгитом, содержит от 80 до 90% промышленного продукта. Кроме того, в нее входят монтмориллонит, сепиолит, другие глины, а также кварц, кальцит или доломит. Как материал для приготовления буровых растворов аттапульгитовая глина называется «солт-джел», «солончатая глина» и т.п., так как ее используют в качестве суспендирующего агента в солевых растворах.

Аттапульгит — основной член группы сорбционных глин, получивших название фуллеровой земли, так как эти глины вначале использовались для обезжиривания шерстяных тканей. Они широко применяются в качестве осветляющих и обесцвечивающих агентов, вспомогательных порошков для фильтрования, катализаторов, абсорбентов разнообразных веществ и носителей пестицидов. Название аттапульгит происходит от названия населенного пункта Аттапульгус (шт. Джорджия), где в 1935 г. де Лаппарент отобрал первые пробы для исследований. Аналогичные глины, обнаруженные в Палыгорском хребте Уральских гор в 1861 г., получили название «палыгорскит». В структурном отношении эти глинистые минералы идентичны.

Аттапульгит имеет волокнистую текстуру. В химическом отношении он представляет собой кристаллогидрат силиката магния с частичным замещением магния алюминием, железом и другими элементами. Частицы имеют форму иголок, а кристаллическая структура состоит из двойной цепи кремния и кислорода, связанной магнием и кальцием. При электронной микроскопии он имеет характерный щеточный вид со свободно расположенными иглами.

Когда аттапульгит помещают в воду, он не набухает, как бентонит, и его приходится диспергировать энергичным перемешиванием, чтобы разрушить пучки кристаллов. Образованию устойчивых суспензий способствуют неупорядоченность структуры, которая захватывает воду, и большая площадь поверхности, доступная для адсорбции полярных молекул воды.

Свойства аттапульгита, необходимые для его использования в качестве суспендирующего агента, обеспечиваются обработкой глины перед сушкой. Раздробленную глину смешивают с водой в глиномешалке, пока содержание воды не превысит 50%, а затем ее пропускают через экструдер шнекового типа, в котором глина выдавливается через плиту с отверстиями.

Полученный материал сушат и мелют. Температура сушки сильно влияет на свойства аттапульгита, максимальная температура — 315 °С. Улучшение суспензирующих свойств обеспечивает быстрая сушка при меньших температурах в распыленном виде.

Аттапульгитовая глина должна отвечать следующим техническим требованиям АНИ:

- ✓ Содержание влаги при отправке из пункта производства, % ≤ 16 .
- ✓ Остаток на сите с размером ячеек 74 мкм при мокром отсеиве, % ≤ 8 .
- ✓ Свойства суспензии 20 г аттапульгита в 350 см³ насыщенного раствора хлорида натрия после перемешивания в течение 20 мин и добавления двух капель октилового спирта (пенегасителя);
- ✓ показание на шкале вискозиметра при частоте вращения 600 мин ≥ 30 .

Аттапульгит используют в буровом растворе исключительно для придания ему несущей способности. Растворенные соли не оказывают влияния на это свойство аттапульгита. Действительно в насыщенном растворе хлорида натрия получают лишь несколько большую вязкость, чем в чистой воде. Аттапульгит обычно применяют в буровых растворах с большей минерализацией, чем в морской воде.

Аттапульгит влияет на фильтрационные свойства. Эта его особенность с успехом используется для приготовления растворов с высокой фильтрацией для борьбы с поглощениями. Концентрация аттапульгита, необходимая для удаления бурового шлама из скважины или для удерживания барита, колеблется от 14 до 70 кг/м³.

Оксид и гидроксид магния повышают загущающую способность аттапульгита, причем их действие усиливается при введении в раствор манногалактана, получаемого из стручковых бобов. Добавление сополимера этилена и малеинового ангидрида (массовая доля 0,1%) в суспензию хорошо

диспергированного аттапульгита, выдержанного в насыщенном солевом растворе, повышает выход раствора на 40% по сравнению с выходом, получаемым при одновременном добавлении в насыщенный солевой раствор глины и сополимера.

Сепиолит

Сепиолит представляет собой гидратированный силикат магния, который содержит меньше замещаемого алюминия, чем похожий на него аттапульгит. Сепиолит встречается в виде волокнистых и удлиненных, напоминающих драпку, частиц.

По кристаллической структуре сепиолит сходен с аттапульгитом, однако элементарная ячейка его немного больше. Каналы и бороздки, ширина которых соответствует размеру молекул, обеспечивают его высокую адсорбционную способность.

Сепиолит и доломит обязаны своим происхождением первоначальной высокой концентрации магния в озерной воде.

Сообщения об устойчивости сепиолита при высоких температурах побудили Карни и Мейера исследовать его применение в буровых растворах для бурения геотермальных скважин. При нагреве раствора сепиолита в пресной воде (70 кг/м³) при температурах до 400 °С отмечали лишь умеренное повышение консистенции раствора. Для снижения скорости фильтрации в раствор вводили небольшие количества вайомингского бентонита и определенных полимеров (о составе которых не сообщается).

При бурении геотермальных скважин на территории штата Калифорния использовали буровые растворы, состоящие из воды, сепиолита, модифицированного лигнита, натрийполиакрилата и каустической соды. Диспергирование сепиолита производилось с помощью устройства, обеспечивавшего высокие сдвиговые усилия. В процессе бурения нефтяных скважин сепиолит используется вместо аттапульгита в буровых растворах на минерализованной воде; вместо асбеста в композициях пробок для очистки ствола скважины; в системах, содержащих бентонит и окисленный битум, и в надпакерной жидкости.

Дальнейшее изучение устойчивости сепиолита при высоких температурах показало, что сепиолит превращается в стевенсит (разновидность смектита) при нагреве водного раствора до температуры 150 °С или выше. Температура является важнейшим фактором в этом превращении. Более чем 10%-ное изменение было отмечено после выдержки при температуре 205 °С в течение 24 ч. Присутствие хлоридов или гидроксидов натрия, кальция или магния не оказывало существенного влияния на это превращение.

Комитет по стандартизации материалов для буровых растворов АНИ в 1978г. установил технические условия на сепиолит, аналогичные техническим требованиям к аттапульгиту.

Органофильные глины

В процессе катионного обмена обычные гидрофильные глины реагируют с солями алифатического амина и четвертичного аммониевого основания с

образованием глиноорганического продукта, который может диспергироваться в нефти, обеспечивая ее высокую несущую способность. Органофильную глину готовят из бентонита или аттапульгита. В суспензию глины в воде вводят органический катион. Аминогруппы замещают катионы натрия и кальция, первоначально присутствовавшие на поверхности глины. В то же время углеводородные цепи вытесняют ранее адсорбированные молекулы воды. Глина выпадает в осадок, так как водой больше не смачивается. Органофильную глину отделяют, промывают водой и сушат. Органофильные глины используют в буровых растворах на углеводородной основе в концентрациях от 6 до 40 кг/м³ в зависимости от плотности бурового раствора и диапазона регулирования фильтрации. К более высоким концентрациям прибегают при использовании растворов на углеводородной основе с высокой фильтрацией, чтобы повысить механическую скорость бурения. В надпакерных жидкостях, используемых в арктических скважинах, органофильные глины можно применять в концентрациях до 140 кг/м³.

+ ПРЕЗЕНТАЦИЯ ПО КУРСУ « ХИМИЯ ГЛИН»

КАТИОННООБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ

Наиболее важную роль в ионообменных реакциях играют катионы. *Количество адсорбированных катионов, выражаемое в мг-экв на 100 г сухой глины, участвующих в реакциях замещения, называется обменной емкостью или емкостью поглощения.* Величина обменной емкости зависит от свойств глинистого минерала, составляющего основу глинистой породы, и изменяется в широких пределах, например, монтмориллонит – 70-130; вермикуллит – 100-200 (по некоторым сведениям до 500); иллит и хлорит – 10-40; каолинит – 3-15; аттапульгит – 10-35. Емкость обмена и вид катиона характеризуют коллоидную активность глин. Например, монтмориллонит, в составе обменных катионов которого преобладают ионы натрия (натриевый монтмориллонит или натриевый бентонит), обладает высокой степенью набухания и образует вязкие суспензии при низкой концентрации глиноматериала.

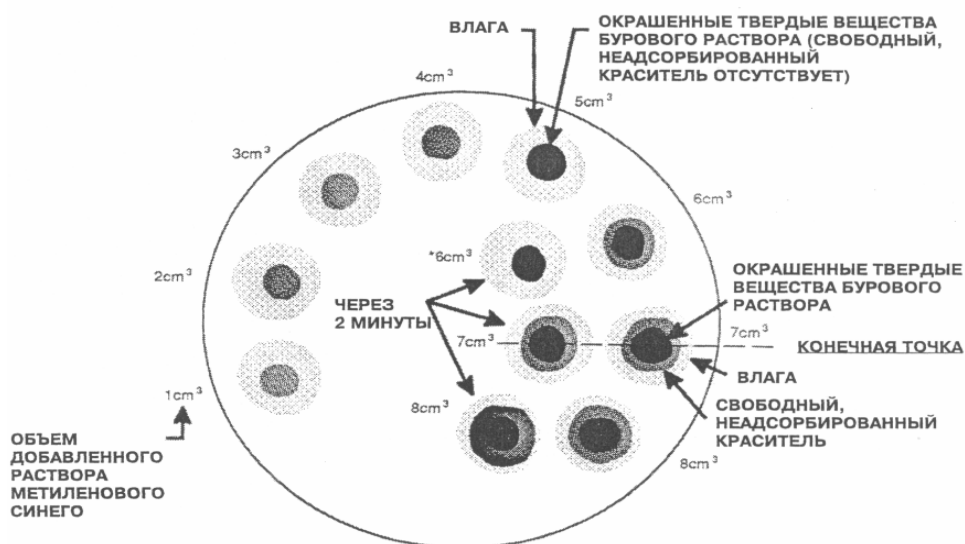
Необходимо отметить, что катионный обмен имеет большое значение для технологии буровых растворов и предупреждения осложнений. Реакции катионного обмена происходят при химической обработке глинистых суспензий реагентами-электролитами и при растворении в буровом растворе хемогенных горных пород. При этом изменяются свойства глинистых частиц и, соответственно, свойства бурового раствора. Катионный обмен имеет место и на стенках скважины, оказывая влияние на устойчивость горных пород. Например, присутствие в водной фазе бурового раствора ионов кальция или калия приводит к снижению интенсивности набухания глинистых пород.

Анионообменная способность природных глин незначительна и обусловлена наличием на отдельных участках поверхности избыточных положительных зарядов. Исключение составляют каолинитовые глины, на поверхности которых возможен, в основном, анионный обмен.

Определение MBT (Methylene Blue Titration)

Концентрация коллоидных частиц в буровом растворе характеризует активную составляющую твердой фазы, наиболее влияющую на свойства бурового раствора.

Для оценки содержания коллоидных глинистых частиц используется экспресс-метод определения содержания бентонита в буровом растворе по величине адсорбции метиленовой сини (МС). Метод основан на способности коллоидных частиц размером менее 1-2 мкм различных глиноматериалов адсорбировать Метиленовую синь ($C_{16}H_{18}N_3SCl$). Эта величина принята стандартной при сравнительной оценке активности твердой фазы буровых растворов.



Порядок определения МВТ:

- Буровой раствор - 1 мл
- Перекись водорода (H_2O_2 - 3%) - 15 мл (добавка H_2O_2 удаляет при кипячении химреагенты с поверхности глины)
- Дистиллированная вода - 10 мл
- Серная кислота $5\text{N H}_2\text{SO}_4$ - 0.5 мл (добавка $5\text{N H}_2\text{SO}_4$ позволит четко отбить точку конца титрования)
- Кипятить 10 минут.
- Дистиллированная вода - 50 мл
- Добавлять раствор Метиленовой сини по 0,5 мл до появления голубого ореола.

$$\text{МВТ (эквивалент бентонита), кг/м}^3 = \frac{(\text{мл метиленовой сини}) \times (14)}{(1 \text{ мл бурового раствора})}$$



Рис. Титрование раствором метиленовой сини

**ЯВЛЕНИЕ ОСМОТИЧЕСКОГО НАБУХАНИЯ.
ЕГО РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ
МИНЕРАЛОВ.**

Гидратация, набухание и диспергирование глин

Как было сказано выше, отдельные элементарные слои глинистых минералов собраны в пакеты. В пакете между слоями действуют межмолекулярные силы притяжения, препятствующие самопроизвольному распаду пакета на отдельные элементарные слои. В воздушно-сухом состоянии глины содержат небольшое количество воды, молекулы которой располагаются в пакетах в межплоскостных пространствах (см. рисунок 1.6). При повышении влажности или при попадании глинистых частиц в воду происходит их гидратация, то есть проникновение молекул воды в промежутки между слоями (чешуйками) и образование дополнительных слоев воды. В результате расклинивающего давления воды увеличивается расстояние между элементарными слоями, объем каждого пакета и, соответственно, объем всей массы глины. Этот процесс называется **набуханием**.

Способность к гидратации и набуханию зависит от минералогического состава глины и вида обменных катионов (Рисунок 1.19). В наибольшей степени гидратируют бентонитовые глины, в наименьшей степени – каолинитовые. В свою очередь, набухание.

Снижение гидратации и набухание каолинитовых и гидрослюдистых глин связано и с жесткостью кристаллической решетки. Как отмечалось в предыдущих разделах, наличие водородной связи в каолините существенно затрудняет механическое и физико-химическое разделение пакета на элементарные слои.

Мостиковая связь посредством катиона калия и отсутствие межслоевой воды в гидрослюдистых глинах также снижают их возможность к гидратации и набуханию.

Остановимся более подробно на гидратации минеральных компонентов.

Гидратация представляет собой воздействие активных центров поверхности на трансляционное движение (скачкообразное перемещение молекул воды из одного положения равновесия в другое) ближайших и поляризацию отдаленных молекул воды. Активные центры обусловлены сколами кристаллов, строением базальных поверхностей. Число и расположение активных центров зависят от энергетического рельефа поверхности, на которой имеются энергетические «ямы» (Рисунок ___) [1]. Такими ямами, например, являются центры гексагональных решеток тетраэдрической сетки глинистых минералов. Попадая в такие ямы, молекулы воды теряют часть энергии и ограничивают свое движение пределами таких ячеек, отгороженных друг от друга геометрическими или энергетическими барьерами. Взаимодействие воды с активными центрами глинистых минералов может происходить вследствие образования водородных или межмолекулярных связей.

Водородная связь между активными центрами и молекулами воды возникает в первую очередь с гидроксидными группами октаэдрических слоев. В монтмориллонитах эти слои прикрыты тетраэдрическими с обеих сторон, но как уже было сказано выше, основание тетраэдров, составляющих поверхность

минерала имеет ячеистый характер (Рисунки ____). В каждой ячейке есть гидроксильная группа, которая располагается на уровне атомов кислорода вершины тетраэдра и является своеобразным дном ячейки (диаметр – $3,3 \cdot 10^{-8}$ см, высота – $2,4 \cdot 10^{-8}$ см). При соприкосновении с базальной поверхностью молекулы воды проваливаются в энергетическую ячейку и образуют с гидроксил-ионами водородную связь, которая может быть разрушена только при высоких температурах. Возможно образование водородной связи молекул воды и с ионами кислорода тетраэдрических и октаэдрических слоев.

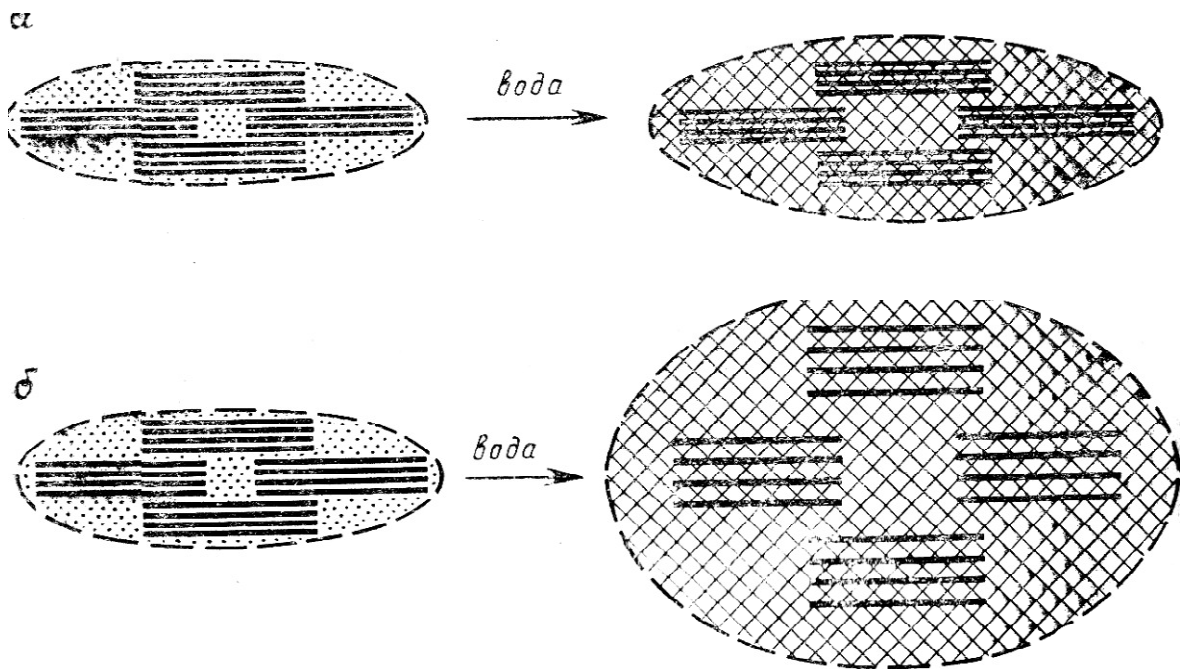
В этом случае молекулы воды будут располагаться на поверхности в виде гексагональной сетки (Рисунки _____).__

Межмолекулярные взаимодействия молекул воды и глинистых минералов возникают при гидратации обменных катионов, насыщающих свободные валентности в местах сколов на поверхности и при изоморфных замещениях. Кроме того, разрушение решетки может привести к нарушению связей, что обуславливает гидратацию непосредственно через поляризующее действие электростатических сил. В условиях естественного увлажнения молекулы воды, связанные водородными связями в результате трансляционного движения могут обмениваться местами с молекулами воды, связанными межмолекулярными силами с обменными катионами.

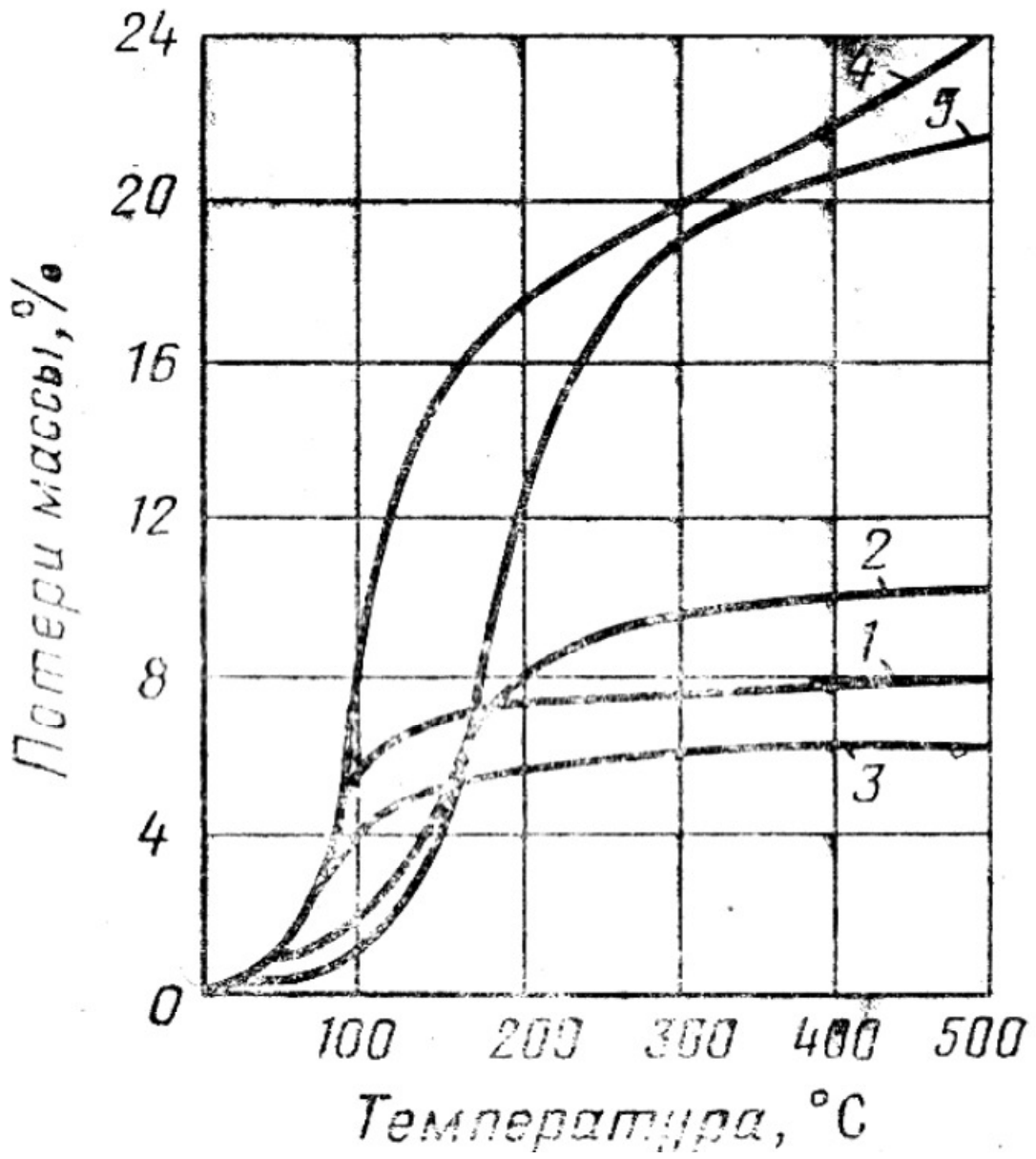
Число активных центров на поверхности глинистых минералов может быть увеличено или уменьшено путем обработки поверхностно-активными химическими реагентами.

В результате взаимодействия молекул воды с поверхностью глинистых частиц образуется *гидратная оболочка* [1], которая неоднородна по толщине (Рисунок ____). В непосредственной близости от активных центров полярные молекулы воды ориентируются осями перпендикулярно к поверхности активных центров (связанная вода). По мере заполнения активных центров структура связанной воды все более приближается к структуре свободной воды, так как энергетическое поле активных центров ослабевает, а близлежащие молекулы воздействуют на них все больше. Физические свойства воды выравниваются.

Адсорбционно-связанная вода подразделяется на прочносвязанную и рыхлосвязанную (диффузный слой). Прочносвязанная вода хорошо удерживается поверхностью дисперсных частиц и не удаляется даже при огромных давлениях. Она характеризуется высокой плотностью (1200-1800 кг/м³), низкой диэлектрической проницаемостью (2,0-2,2 Ф/м по сравнению с 81 Ф/м у свободной воды), меньшей упругостью паров.



Схематическое изображение набухания глинистых минералов с неподвижной (а) и раздвижной (б) кристаллической решеткам



Кривые обезвоживания моноионных форм бентонитов при нагревании:
 1 – калиевого; 2 – натриевого; 3 – кальциевого; 4 – магниевого; 5 – алюминиевого

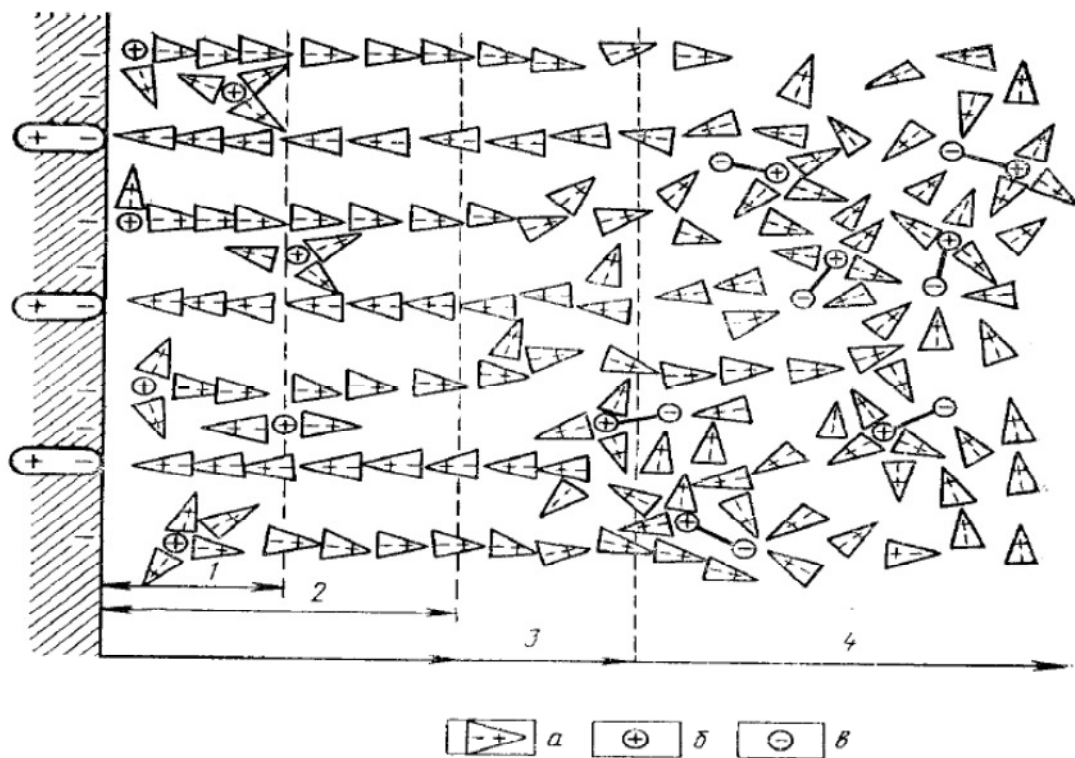


Схема гидратации твердой поверхности:

1 – гигроскопическая вода; 2 – прочносвязанная вода; 3 – рыхлосвязанная вода; 4 – свободная вода;

а – вода; б – катионы; в – анионы

Рыхлосвязанная вода имеет более низкий уровень связи, чем прочносвязанная. Ее свойства приближаются к свойствам свободной воды, и она может отфильтровываться при незначительных давлениях.

На свойства связанной воды влияют энергетическая неоднородность поверхности и присутствие различных обменных катионов. Например, наибольшее развитие гидратная оболочка получает на базальных поверхностях, где значительно больше активных центров. Чем выше плотность заряда иона, тем больше молекул воды прочно связываются с поверхностью. При этом необходимо учитывать, что многие катионы сами гидратированы. Кроме того, они являются конкурентами молекул воды в образовании связей с поверхностью кристалла, то есть имеют тенденцию разрушать гидратные слои.

Остановимся подробнее на процессе набухания глинистых пород и материалов. Известно [1, 3, 5, 6, 7], что набухание – это процесс увеличения объема и массы вещества при взаимодействии его с дисперсионной средой. В глинистых породах набухание связано с расклинивающим воздействием гидратных слоев, образующихся вокруг частиц в результате действия двух механизмов. Первый термин механизм – поверхностная гидратация – *кристаллическое набухание*. Второй механизм обусловлен осмотическими процессами при контакте глинистых пород с водными растворами – *осмотическое набухание* [3]. Гидратированные частицы раздвигаются и увеличивают объем системы (Рисунок 1.19). При этом ослабляется сцепление между частицами глины, прочность уменьшается и порода размокает. Если глинистая порода представлена минералами с раздвижной кристаллической

решеткой (монтмориллонит, вермикуллит), то происходит гидратация базальных поверхностей внутри пакета, что обуславливает внутрикристаллическое набухание, которое намного выше, чем поверхностное у минералов с жесткой кристаллической решеткой.

Если рассмотреть набухание моноионных форм монтмориллонита в растворах солей, катионы которых соответствовали обменному катиону, то можно отметить, что чем меньше концентрация соли, тем больше набухание. Это соответствует возможностям адсорбции молекул воды на поверхности глинистых частиц.

Например, натриевый бентонит в растворах хлорида и сульфата натрия (Рисунок 1.25). Норриш объяснил изменение с-расстояния (это один из показателей набухания глинистых частиц) силами отталкивания, возникающими при набухании в результате гидратации обменных катионов, и силами притяжения между поверхностью минерала и обменными катионами (Рисунок 1.26). В таблице 1.3 показаны результаты исследования процессов разрушения глинистых пород [5] в различных средах, отличающихся по виду как катиона, так и аниона.

Когда на сухой монтмориллонит воздействуют пары воды, то вследствие их конденсации и дальнейшей адсорбции между слоями происходит разбухание решетки. Энергия адсорбции [3] (см. рисунок 1.27) первого слоя воды очень высока, но быстро убывает в последующих слоях. Если глина находится в замкнутом объеме, но к ней имеет доступ свободная вода, то в ней возникает давление набухания. Давление набухания развивается и тогда, когда между глиной и водой устанавливается равновесие и глина подвергается уплотнению с вытеснением воды. Давление набухания P_s при любом заданном содержании воды связано с давлением паров в глине при том же содержании воды, давление набухания пропорционально относительному давлению паров воды, находящейся в равновесии с водой в глинистом сланце в логарифмической зависимости:

$$p_s = -(RT/V)\ln(p/p_0), \quad (1.1)$$

где V – парциальный мольный объем воды, л/моль;

p/p_0 – относительное давление паров воды (примерно равно активности воды в сланце).

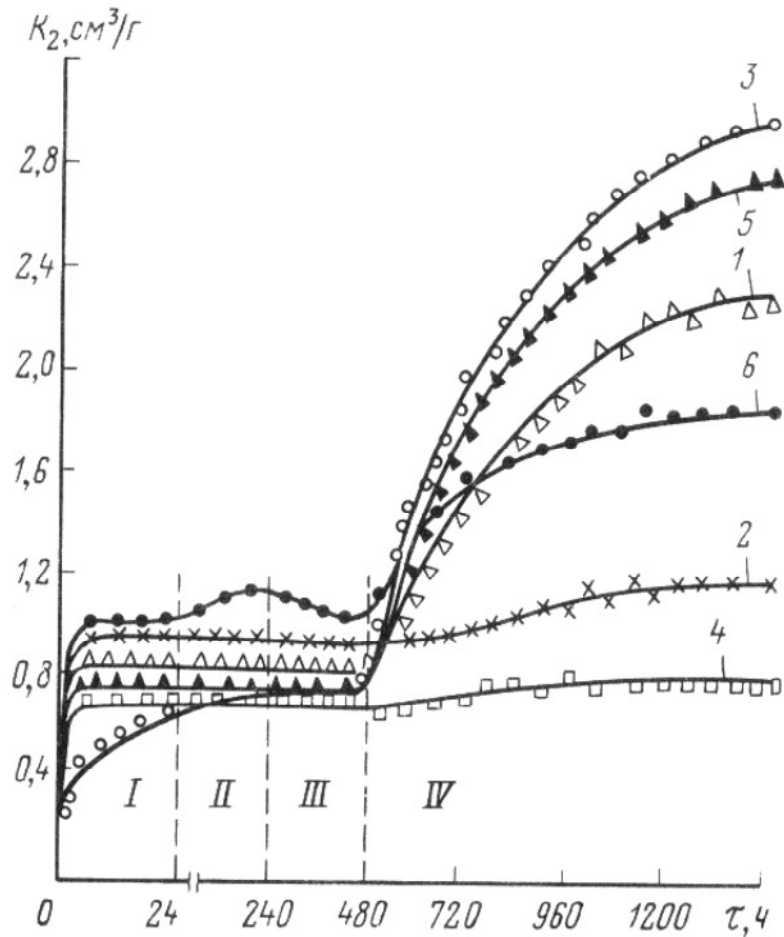
Кристаллическое набухание характерно для всех глин. Осмотическое набухание присуще только минералам с раздвижной кристаллической решеткой (монтмориллонитам).

Осмотическое набухание происходит вследствие высокой концентрации ионов, удерживаемых электростатическими силами вблизи поверхности (возникает градиент концентраций). Поэтому вода втягивается в межслоевое пространство и увеличивает с-расстояние.

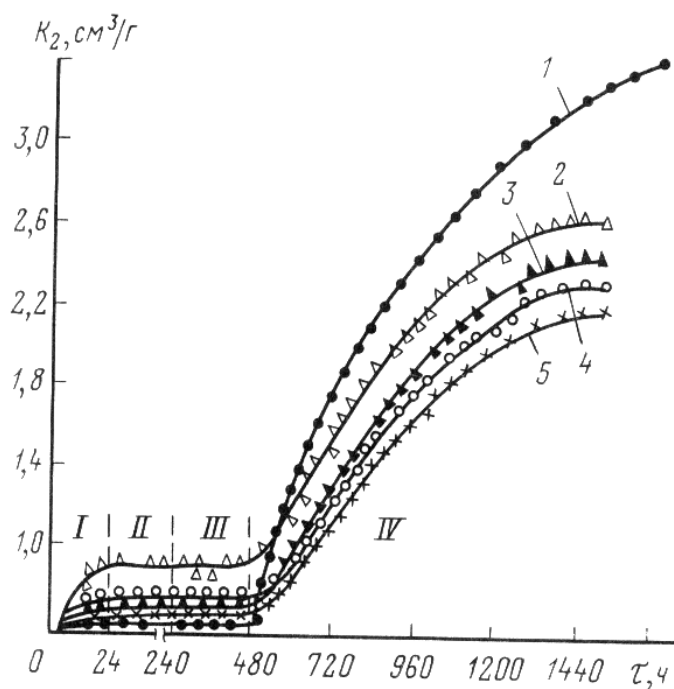
Интенсивность набухания глин зависит от минерализации воды, с которой они контактируют. Чем больше минерализация, тем меньше степень набухания. На интенсивность набухания влияет и валентность катионов (см. рисунки ___). Скорость и объем набухания, как уже отмечалось выше, в значительной степени зависят от обменного комплекса глин.

Гидратация и набухание глинистых частиц играет важную роль в процессах диспергирования, а следовательно, как для приготовления буровых растворов, так и для сохранения устойчивости стенок скважины. Чем легче диспергирует глина, тем меньше ее расход для приготовления единицы объема бурового раствора с заданными реологическими характеристиками. С другой стороны, при разбураивании глинистых пород, содержащих монтмориллонит, выбуренная порода

легко диспергирует при движении обломков по затрубному пространству. В результате этого выбуренная глинистая порода становится активной частью бурового раствора, изменяя не только технологические параметры, но и, в конечном итоге, показатели работы долота.



Кинетика набухания монтмориллонита в 1 н. растворах электролитов (I), воде (II), хлориде натрия (III) и воде (IV):
 1 – CuSO_4 ; 2 – $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$; 3 – KCl ; 4 – $\text{Na}_2\text{O} \times 2,9 \text{SiO}_2$;
 5 – $\text{K}_2\text{O} \times 2,9 \text{SiO}_2$; 6 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Кинетика набухания монтмориллонита в 1 н.
 растворах электролитов (I), воде (II), хлориде натрия (III), воде (IV):
 1 – BeSO_4 ; 2 – MgCl_2 ; 3 – CaCl_2 ; 4 – SrCl_2 ; 5 – BaCl_2