

Химия глин и принципы ингибирования глинистых пород

Юлия Лысенко

Инженер по подготовке кадров

Что такое глина?

Химически активные твердые вещества:

- Бентонит (составляющая раствора)
- Глинистые частицы породы



Почему необходимо знать основы химии глин?

Хорошее понимание основ химии глин –

- ключ к управлению параметрами буровых растворов на водной основе



Задачи:

После изучения данной темы вы сможете:

- Классифицировать глинистые минералы
- Изучите строение глин
- Разберетесь с понятием КОЕ
- Узнаете об ионном обмене
- Изучите механизмы ингибирования глин



Зачем добавлять глину в буровой раствор?

Глины – структурообразователи в буровых растворах

- Обеспечивают вязкость
- Регулируют фильтрацию (образуют корку)
- Термоустойчивы
- Доступны (относительно низкая стоимость)
 - Пластовые глины являются загрязнителями
 - При наличии избытка глинистой твердой фазы возрастает необходимость и стоимость химической обработки
 - Возрастает необходимость разбавления раствора



Классификация глин

Основные критерии классификации:

- Физические свойства:

- игольчатые ненабухающие – аттапульгит (SALT GEL®), сепиолит (DUROGEL™)
- пластинчатые ненабухающие – иллит, хлорит, каолинит
- пластинчатые интенсивно набухающие – монтмориллонит (M-I GEL® и M-I GEL SUPREME™)

- Минералогия:

- смектитовые (монтмориллонит, сапонит, монtronит, вермикулит)
- каолинитовые (каолинит, галлуазит, диккит, аноксит, энделлит)
- гидрослюдистые (гидромусковит, иллит)
- палыгорскитовые (сепиолит, аттапульгит, палыгорскит)

- Размер частиц:

- глинистые 0,002 мм
- пылеватые 0,002 – 0,05 мм
- песчаные 0,5 – 2,0 мм

Классификация глин

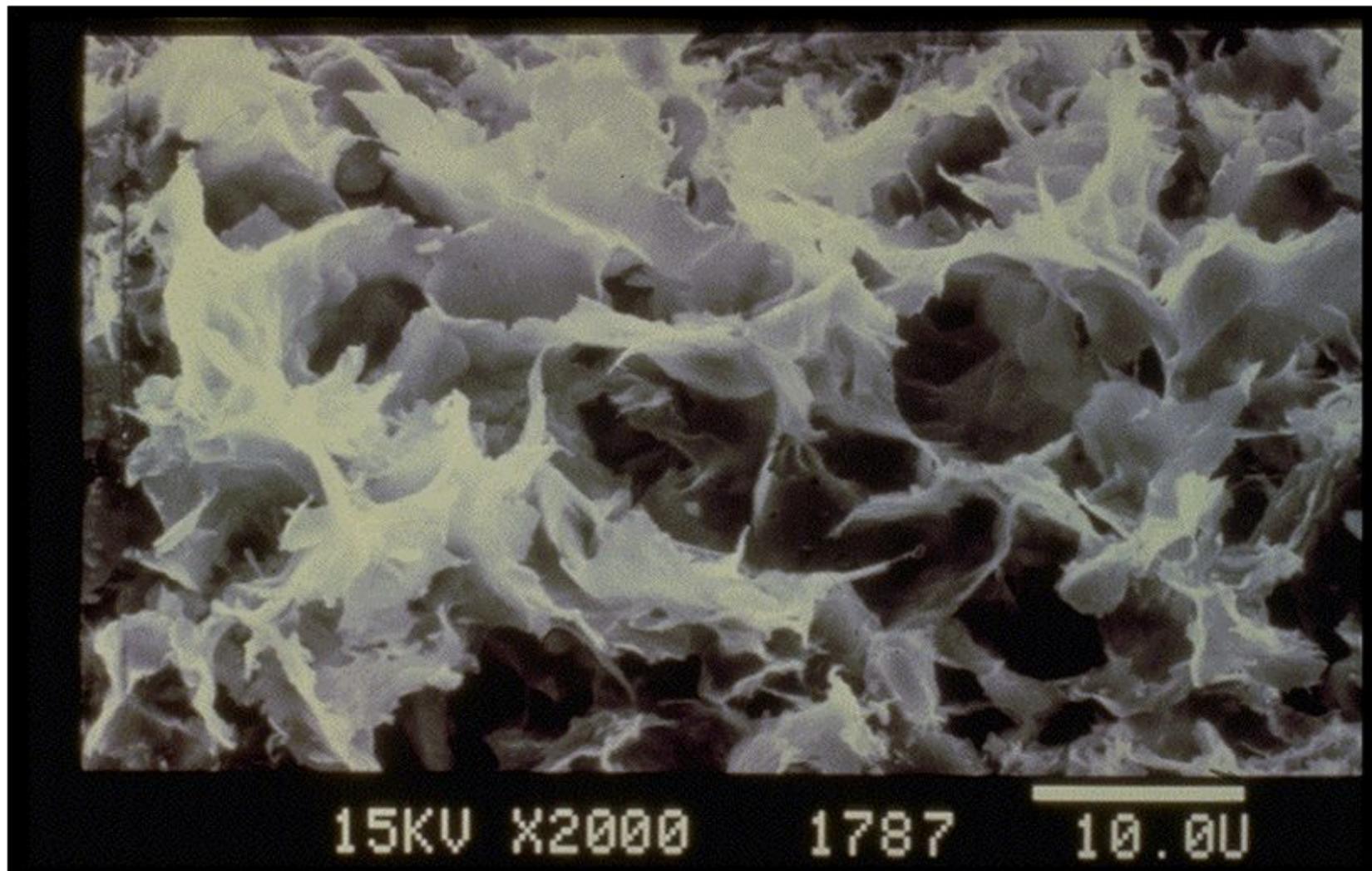
Основные критерии классификации:

- Кристаллическая структура:
 - Слоистые:
 - смектит (Вайомингский бентонит и выбуренная порода)
 - иллит выбуренная порода
 - хлорит выбуренная порода
 - каолинит выбуренная порода
 - Игольчатые:
 - аттапульгит солестойкие растворы
 - сепиолит солестойкие и термостойкие растворы

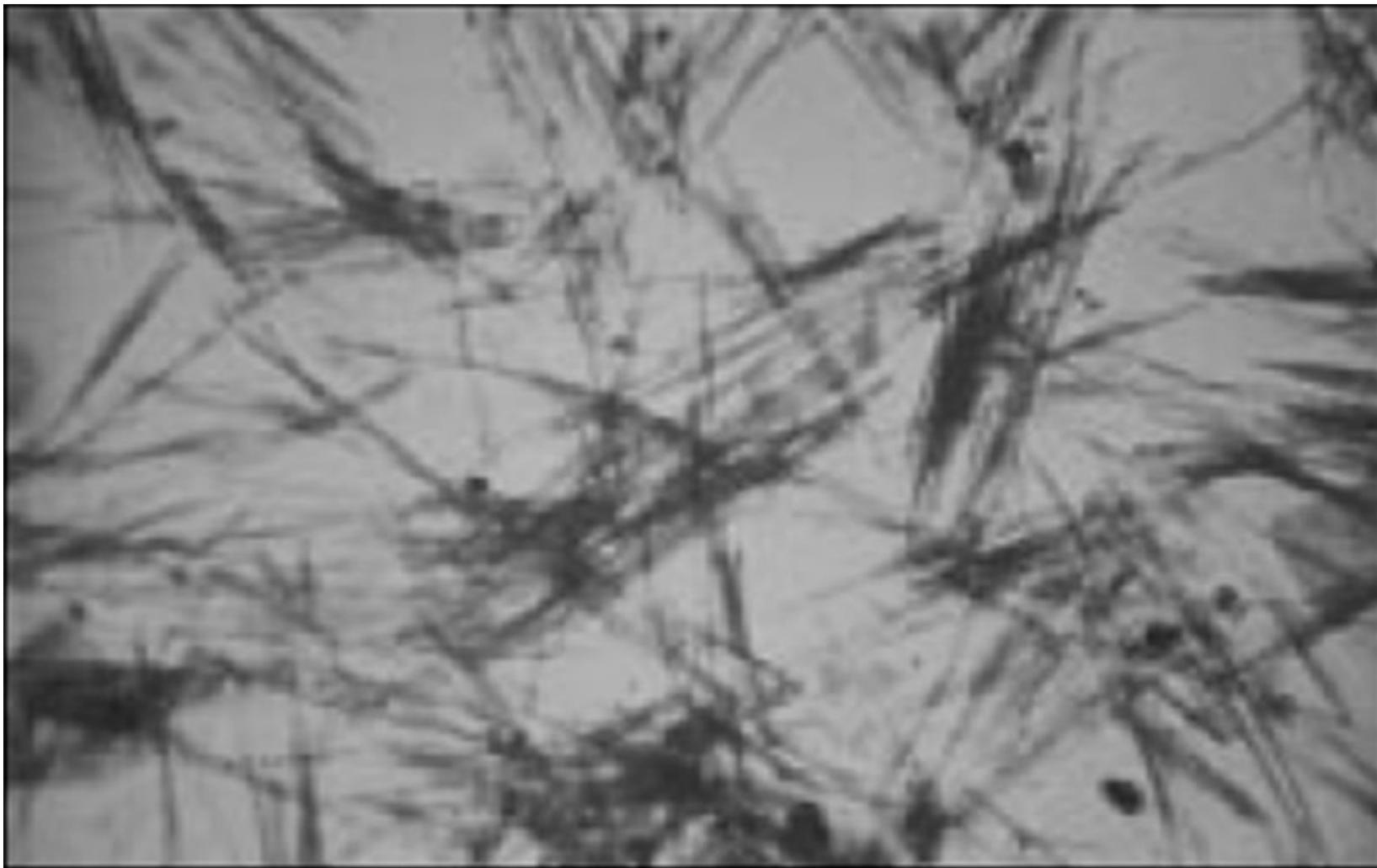
Смектитовая глина



Хлоритовая глина



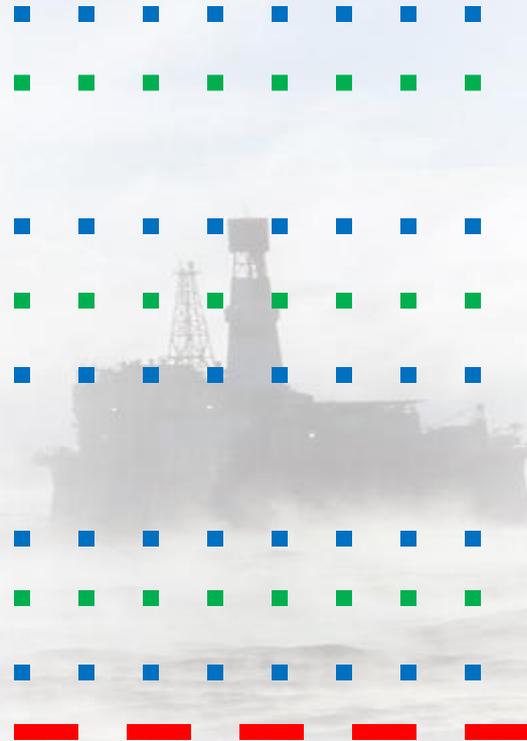
Аттатульгит



Слоистые силикатные глины

Глины:

- Двухслойные (каолинит)
 - слой кремнезема
 - слой глинозема
- Трехслойный (натриевый бентонит)
 - слой кремнезема
 - слой глинозема
 - слой кремнезема
- Четырехслойные (хлорит)
 - слой кремнезема
 - слой глинозема
 - слой кремнезема
 - слой брусита

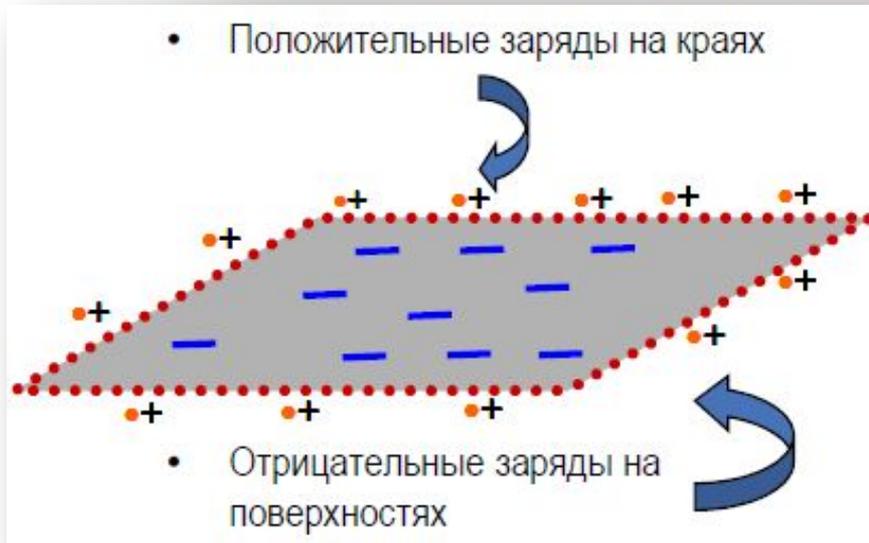


Кристаллы слоистых силикатных глин

Параметры:

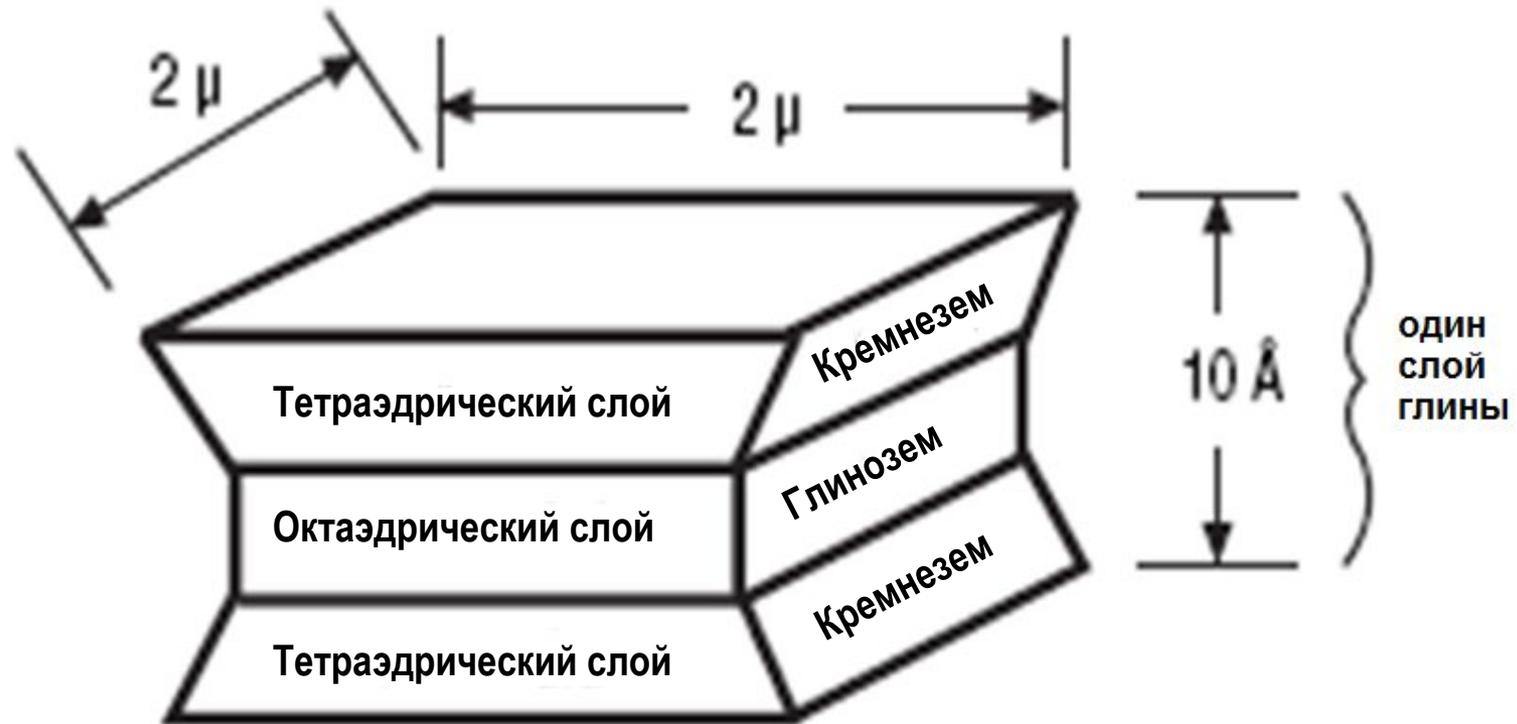
- Диаметр: ~1-2 микрон (1-2 миллионная метра)
- Толщина: ~10 Å (10 миллиардных метра)
- Соотношение **Диаметр : Толщина = 1000 : 1**
- Площадь поверхности / Вес: ~ 800 м² / г
- Кристаллические пластинки расположены поверхность к поверхности в виде пачки
- Расстояние между слоями в кристаллической решетке 0,92 нм
- Заряды на основной поверхности в большинстве отрицательные
- Заряды на краях кристаллов в основном положительные

Глинистые пластинки

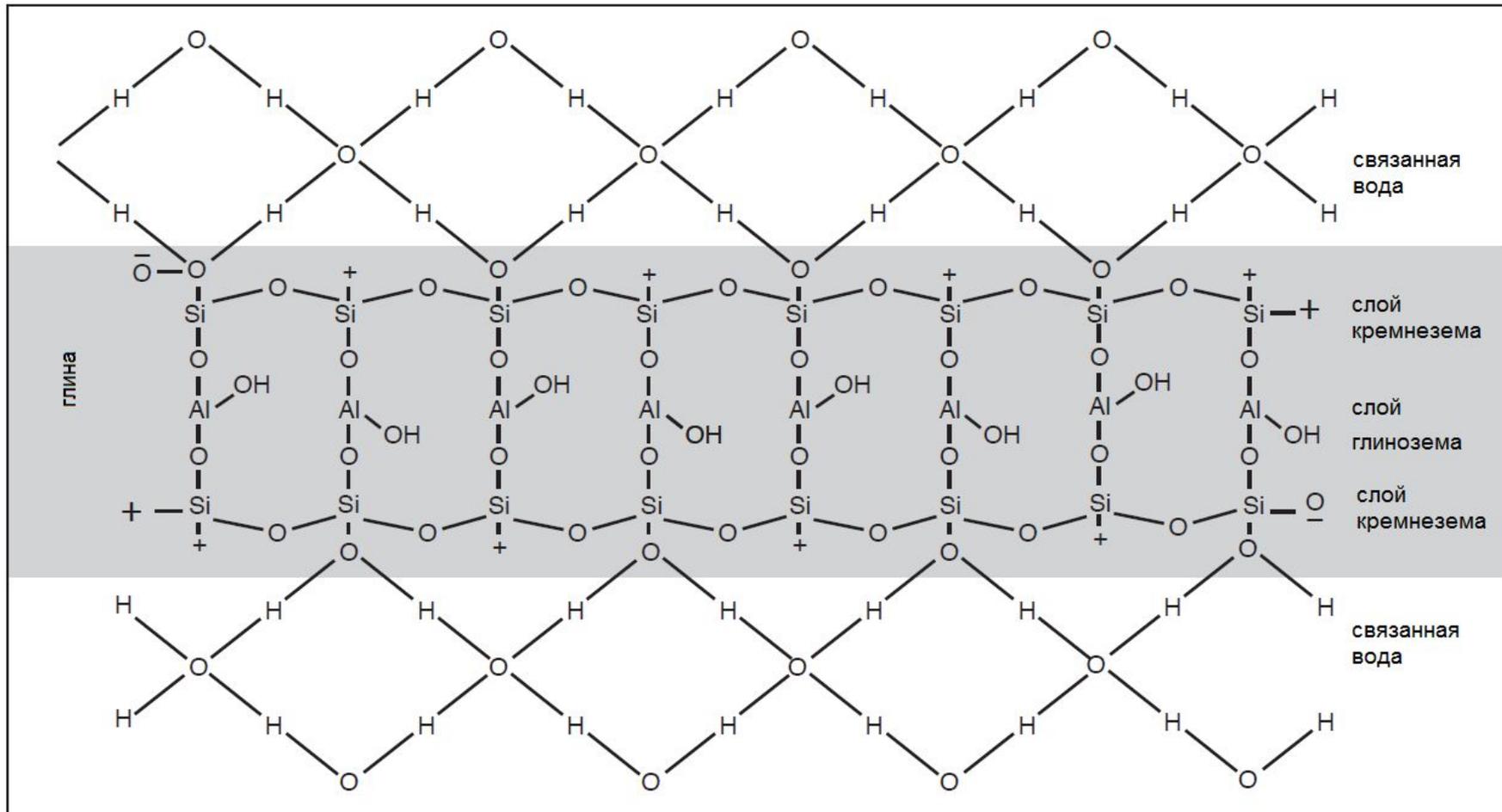


- Диаметр: < 2 микрон
- Толщина: ~10 ангстрем

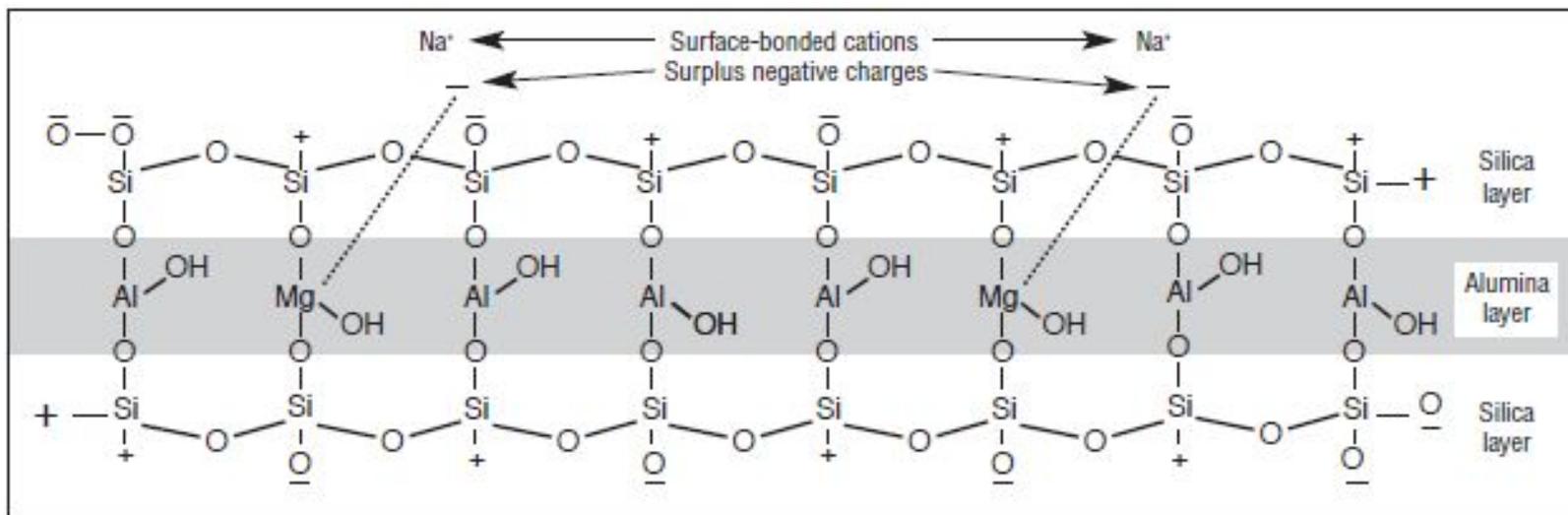
Смектиты: трехслойная структура



Электрически нейтральная глина – пиррофиллит



Замещение ионов Al^{3+} на ионы Mg^{2+}



- Если один атом Al^{3+} замещается на Mg^{2+} возникает дефицит заряда, который компенсируется адсорбцией катиона.
- В присутствии воды адсорбированные катионы могут вступать в реакцию с катионами других видов, присутствующими в воде, поэтому их называют обменными.

Катионнообменная емкость – КОЕ

Количество катионов на единицу веса глины – катионообменная емкость

Тип глины	КОЕ, мг-экв/100г
Монтмориллонит	70-130
Иллит	10-40
Каолинит	3-15
Аттапульгит	10-35

- Иногда обозначается как CEC (от англ. Cation Exchange Capacity)

Смектиты

Монтмориллонит – самый важный из группы



- Имеет слабые связи между слоями и его кристаллическая решетка может сильно набухать при проникновении молекул воды между слоями
- Давление набухания так велико, что частицы глины разделяются на мелкие агрегаты и даже отдельные единичные слои
- Увеличение в объеме после гидратации в 8-14 раз

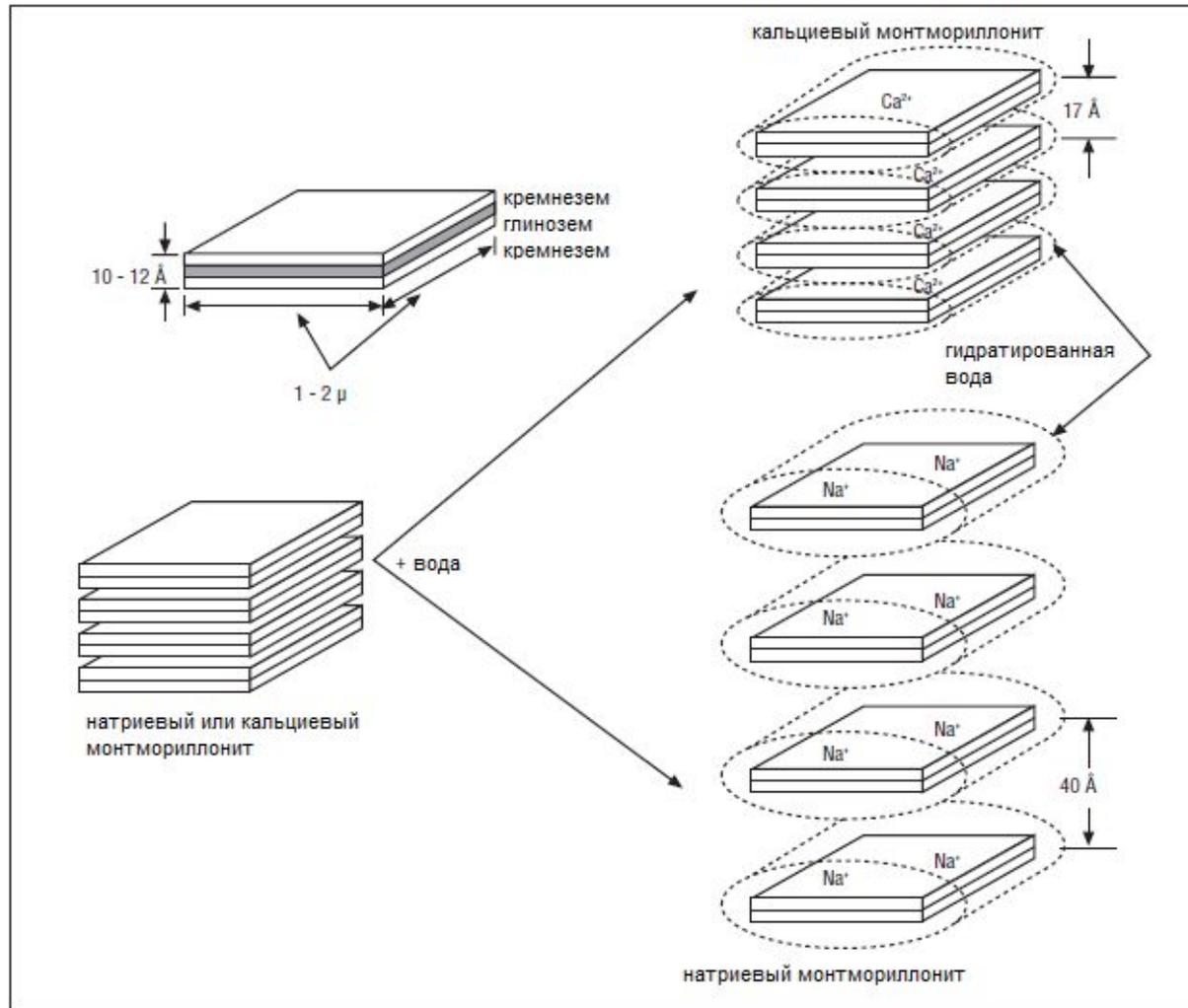
Монтмориллониты

К монтмориллонитам относятся:

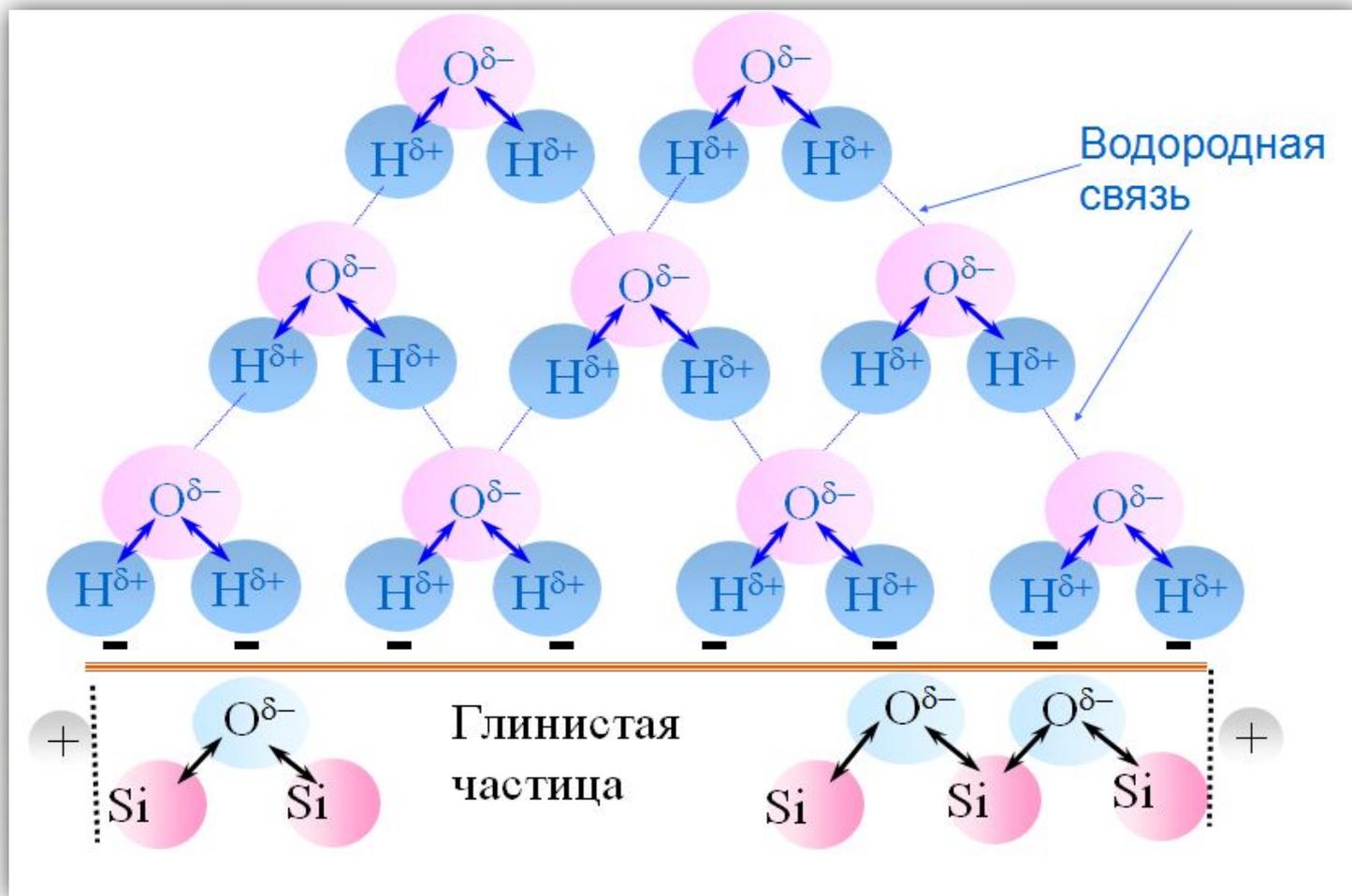
- Монтмориллонит натрия (Вайомингский бентонит)
- Кальциевый/магниевый монтмориллонит
 - Для придания раствору необходимой вязкости требуется в 4 (четыре) раза больше, чем натриевого
- Монтмориллониты смешанного состава
 - Форма частиц – правильные плитки
 - Размером до 2 мкм



Монтмориллониты

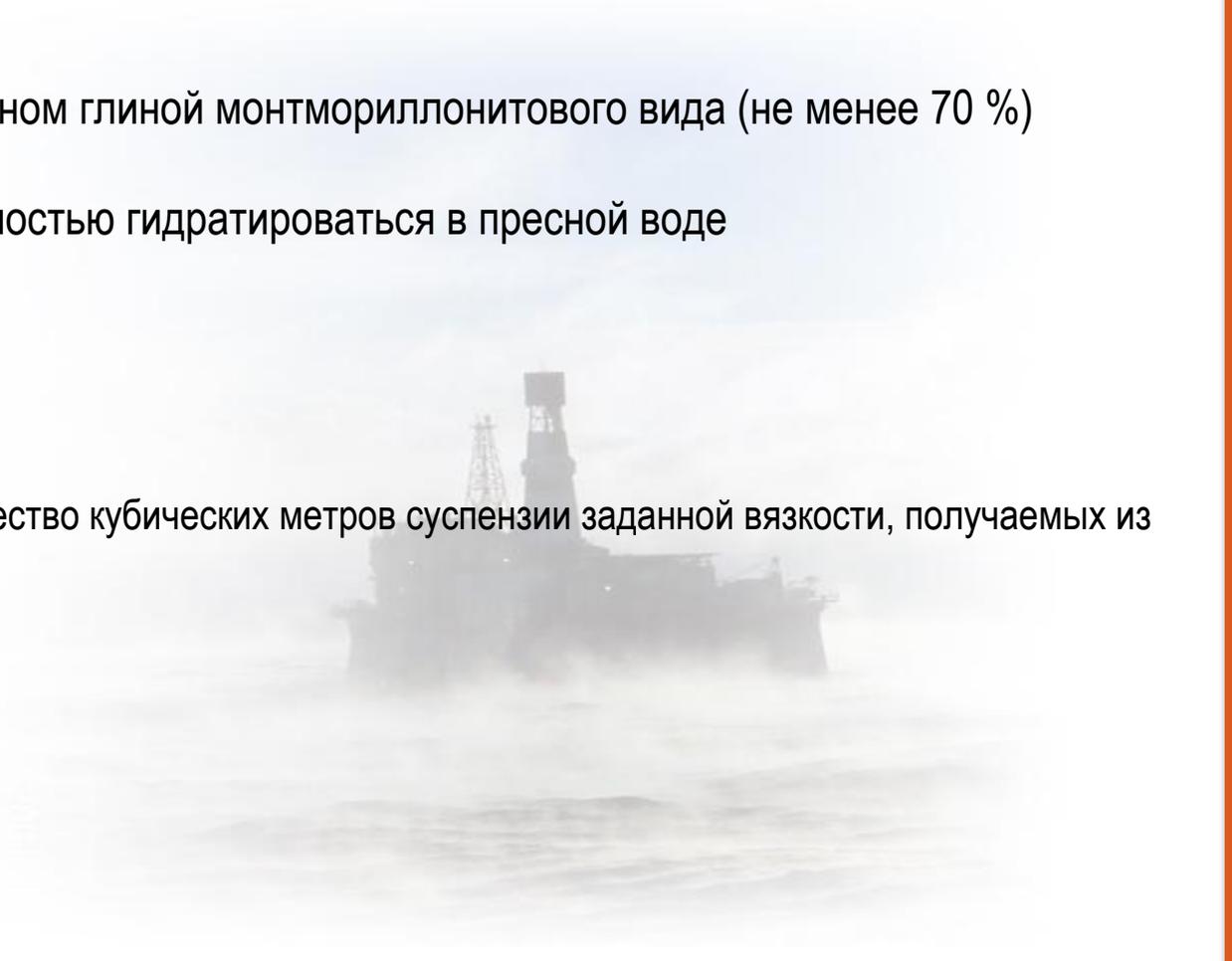


Формирование гидратной оболочки на поверхности глинистой частицы



Бентонит

- Бентонит является в основном глиной монтмориллонитового вида (не менее 70 %)
- Обладает высокой способностью гидратироваться в пресной воде
- **Выход бентонита** – количество кубических метров суспензии заданной вязкости, получаемых из одной тонны сухого сырья



Предварительная гидратация бентонита

- По возможности необходимо предварительно прогидратировать бентонит в пресной воде, в емкости для приготовления раствора
 - Емкость необходимо предварительно очистить, удалить все остатки химреагентов и «старого» раствора
 - Довести общую минерализацию воды затворения (снизить содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} до 200 мг/л и менее
 - Добавить бентонит и тщательно перемешать

Гидратация бентонита: практические советы

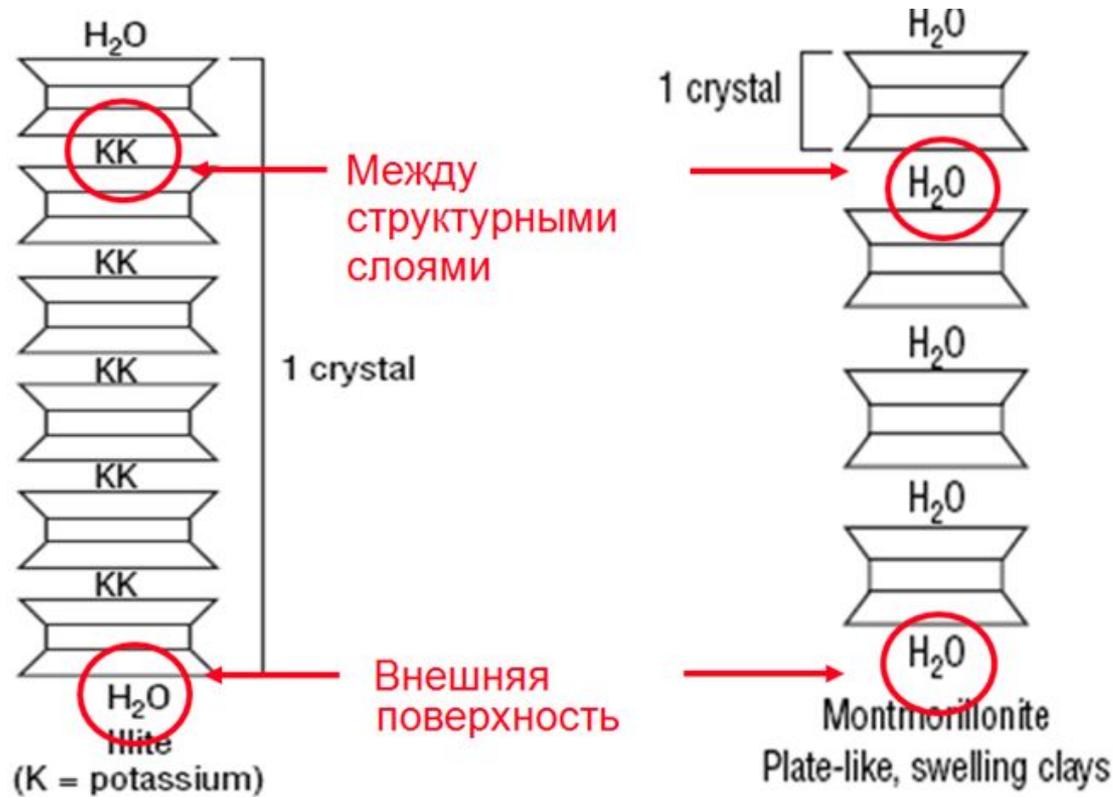
- Выход бентонита снижается в любой ингибированной системе раствора:
 - Полимерной
 - Кальциевой (на основе гипса и извести)
 - Системы на основе морской воды
 - Гликолиевой
 - **Предварительная гидратация в пресной воде улучшает свойства бентонита**

Гидросланцы: Иллит

Трехслойная структура

- Относится к слюдястым минералам
- В тетраэдрическом слое атомы Al^{3+} частично замещены на атомы Si^{4+} (суммарный заряд при этом также становится отрицательным)
- Замещение алюминия на кремний меньше, чем у настоящих слюд
- В обменном комплексе присутствуют в основном ионы K^+ , но могут находиться ионы водорода, магния, натрия

Иллит и монтмориллонит



Иллит

- Не набухающая или слабо набухающая глина
- Природный кристалл состоит из нескольких пластинок
- Ионы калия прочно связывают пластинки между собой
- Механическое перемешивание увеличивает содержание мелких частиц в растворе

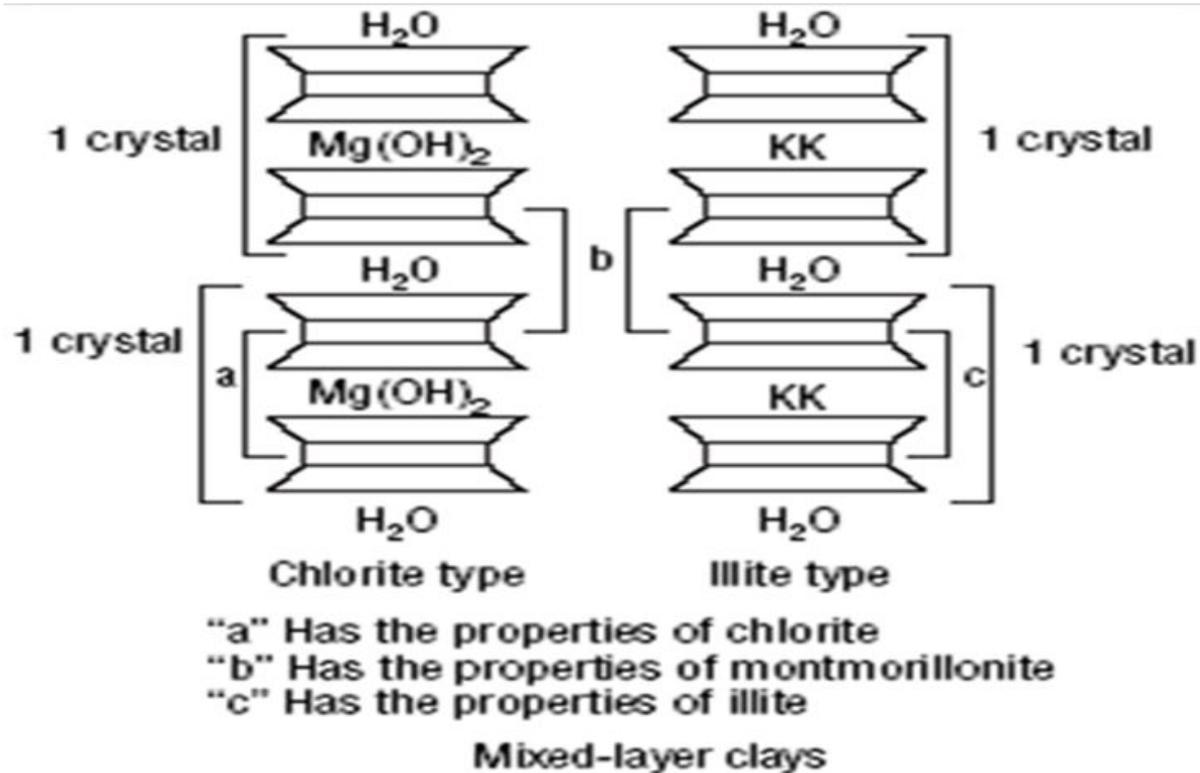
Хлорит

- Три первых слоя как у смектитов
- Обменные катионы замещаются на слой октаэдрального гидроксида магния, или брусита.
- Ионы магния в бруситовом слое могут быть частично замещены на ионы алюминия

Хлорит

- Присутствие слоя брусита, состоящего из гидроксида магния, между слоями монтмориллонитового типа вызывает сильное сродство между пластинками
- Хлорит обычно находят в старых глубокозалегающих морских осадочных отложениях. При бурении хлорит не вызывает значительных осложнений.
- **Наличие хлорита ухудшает коллекторские свойства пластов в случае их кислотной обработки.**
- Хлорит может входить в состав смешанной глины

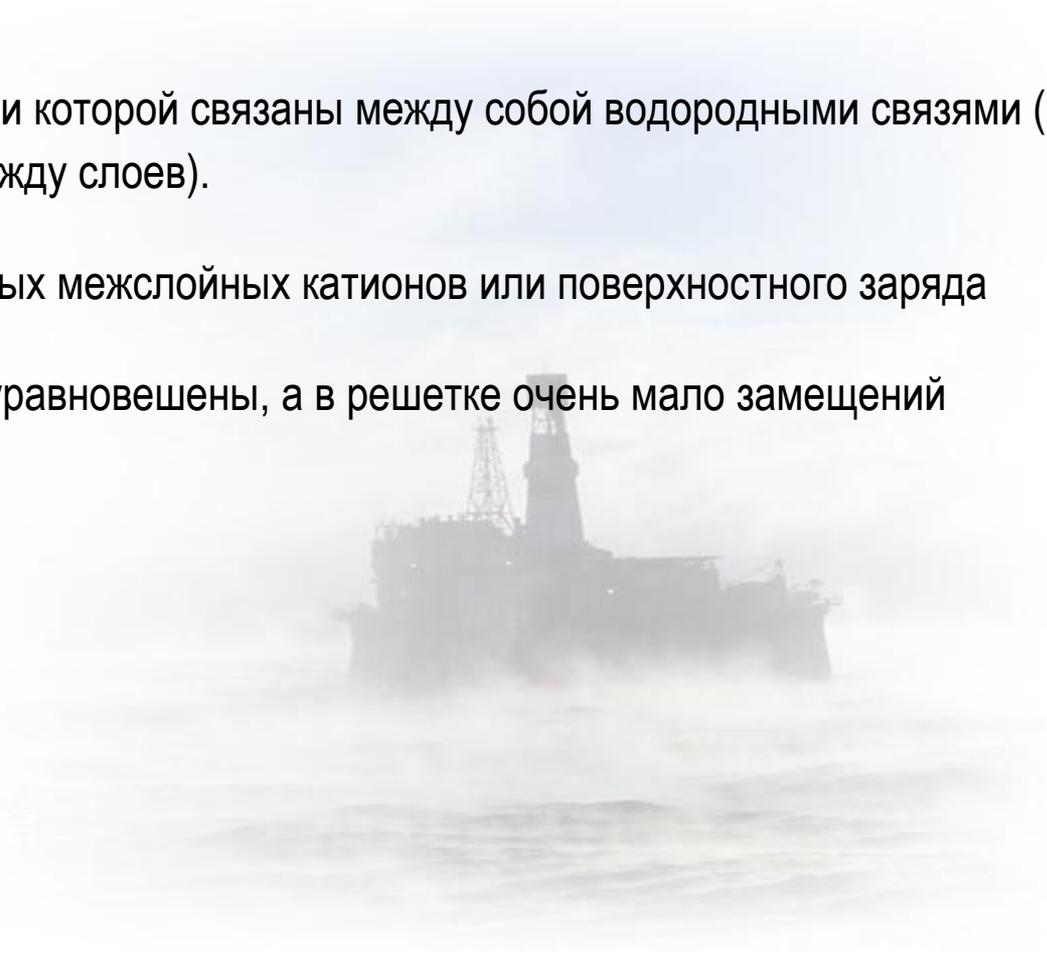
Смешанные глины



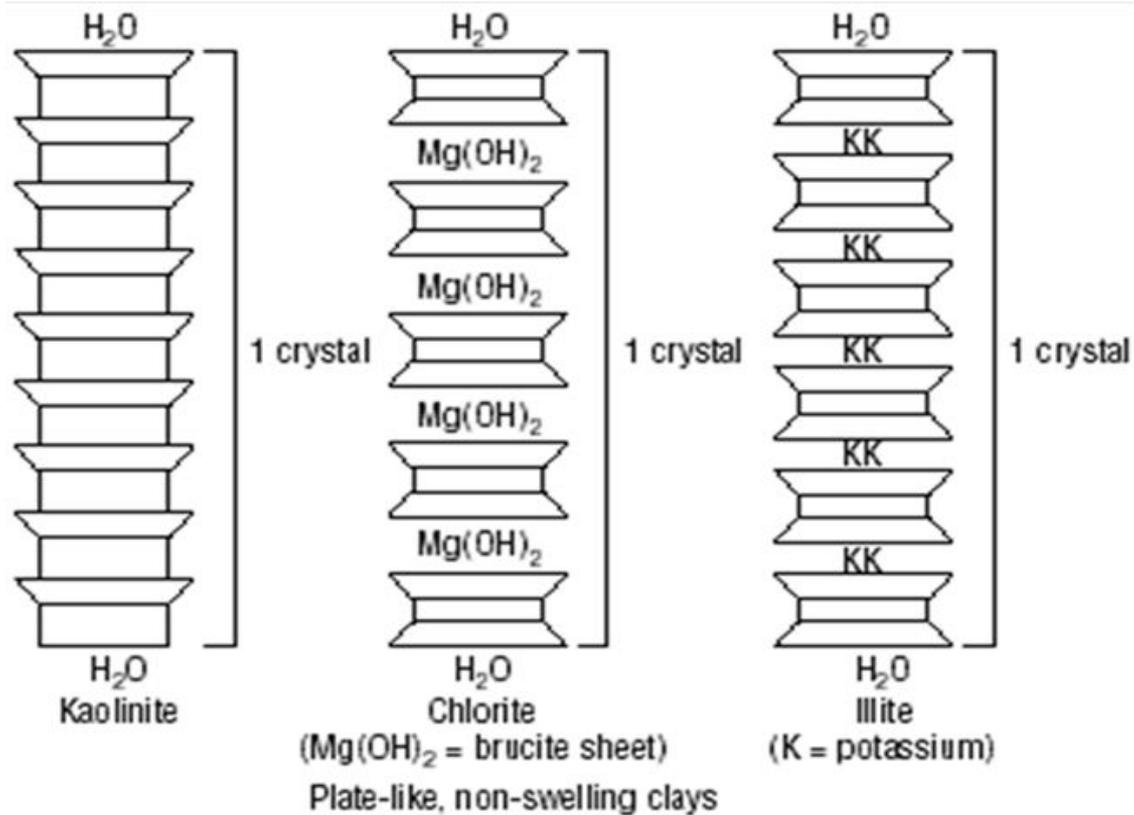
Каолинит

Двухслойная структура

- Неразбухающая глина, слои которой связаны между собой водородными связями (вода в нем не может попасть между слоев).
- Каолинит не имеет обменных межслойных катионов или поверхностного заряда
- Заряды внутри структуры уравновешены, а в решетке очень мало замещений



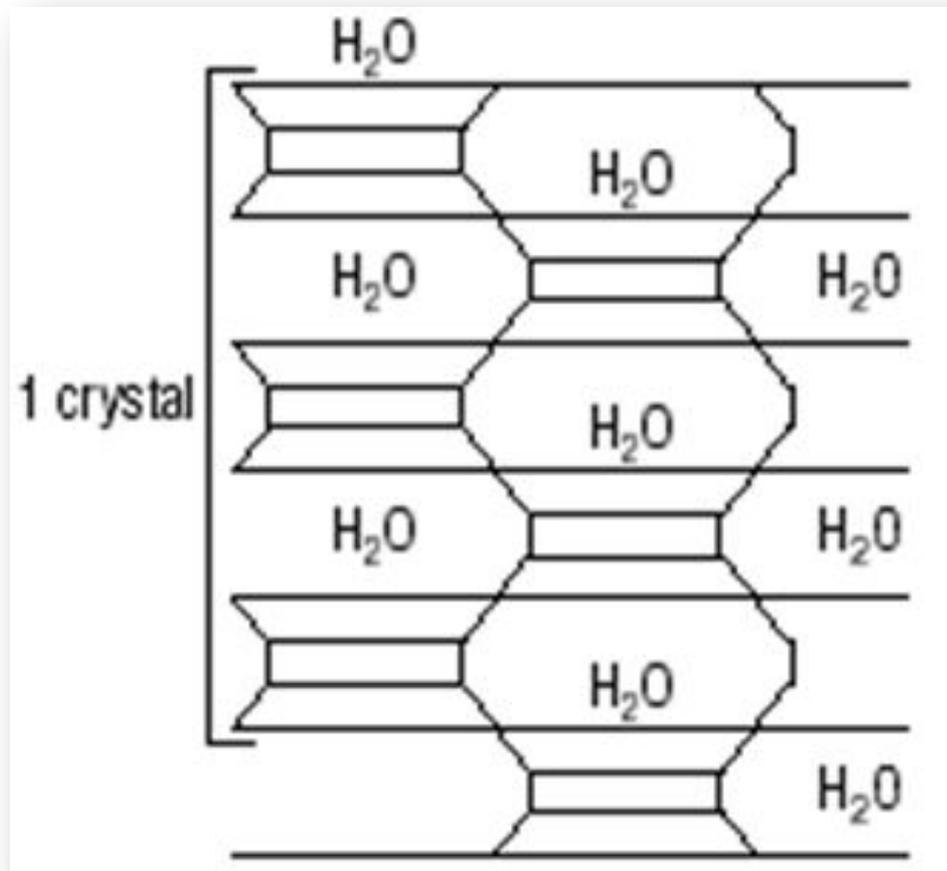
Глинистые минералы



Палыгорскит

- Отличается от других глин строением минералов:
 - Пучки игольчатых пластинок
 - При перемешивании в воде распадается на отдельные узкие пластинки
- Мало замещенных катионов:
 - Реологические свойства определяются не электростатическим, а механическим взаимодействием
- Палыгорскит обладает способностью одинаково хорошо диспергироваться как в пресной, так и минерализованной воде
 - **Осторожно:** следует избегать вдыхания аттапульгита, так как он адсорбируется на бронхах (наподобие асбестовой пыли)

Аттапульгит, сепиолит



Ионный обмен

- Обмен катионов в растворе происходит на поверхности глинистых частиц



Факторы, влияющие на ионный обмен

- Тип глин
- Порядок замещения катионов
 - Размер/Тип катионов
 - Разность зарядов
- Концентрация катионов



Ионный обмен: порядок замещения

- Литий
- Натрий
- Калий
- Магний
- Кальций
- Алюминий
- Водород

Легкий ионный обмен

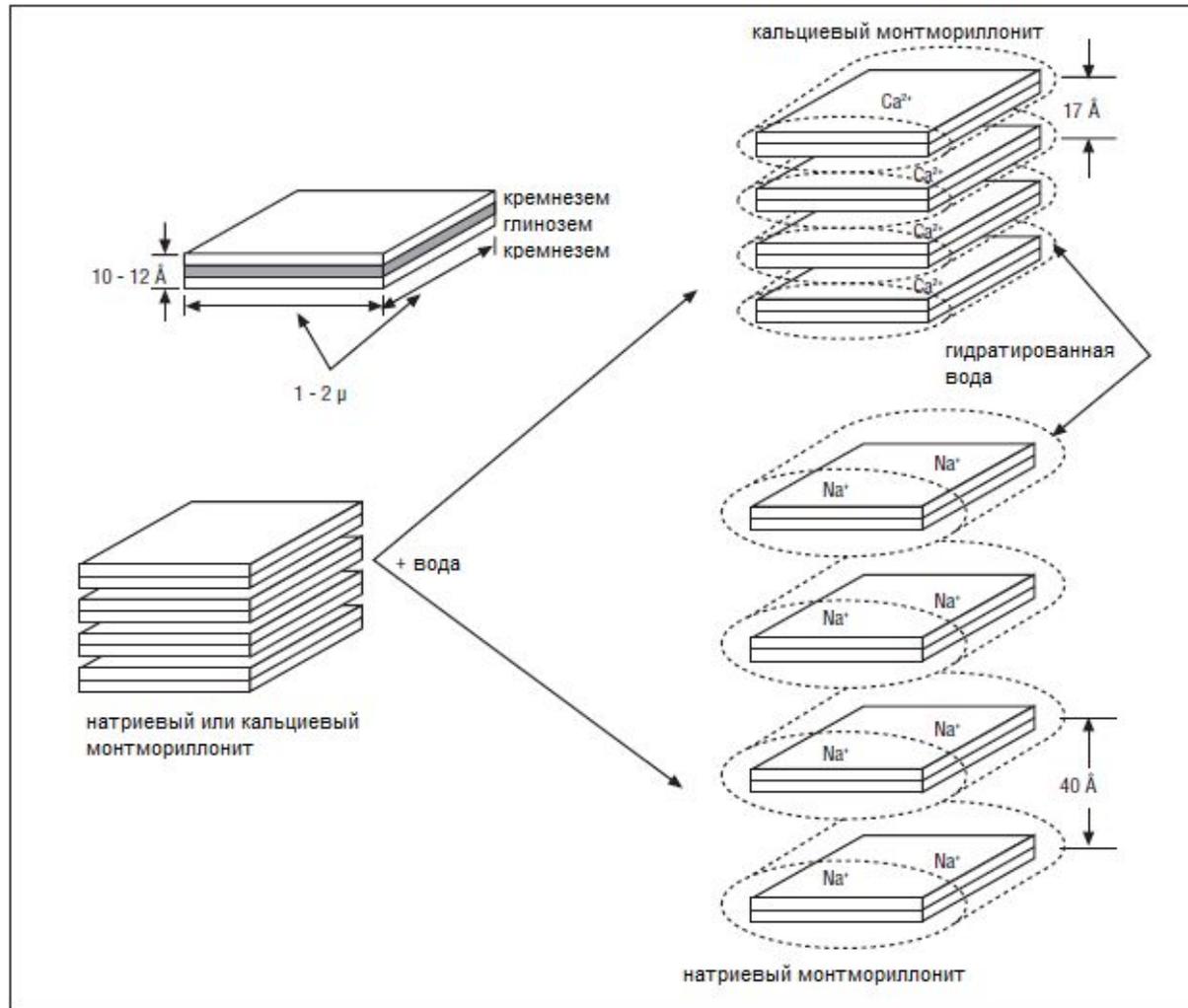


Более тяжелый

Размер ионов

Катион	Диаметр иона до гидратации, Å	Диаметр иона после гидратации, Å
Li ⁺	1.56	14.6
Na ⁺	1.90	11.2
K ⁺	2.66	7.6
NH ⁴⁺	2.86	5.0
Mg ²⁺	1.30	21.6
Ca ²⁺	1.98	19.2
Al ³⁺	1.00	18.0

Гидратирование глин



Факторы, влияющие на гидратацию глин

- Двухвалентные катионы:
 - Кальций
 - Магний
- Соли
- Уровень pH
- Температура
- Полимеры



Ингибирование глин

Гидратация глин снижается в любой ингибированной системе бурового раствора

- Полимерной
- Калиевой
- Кальциевой
- Силикатной
- Аминной
- Углеводородной



Замедление гидратирования глин (ингибирование)

Проводится путем:

1. Ионный обмен (хлоркалийевые, кальциевые или хлорнатриевые, Сперсеновые, формиатные или калиевые растворы, Кла Хиб, Кла Стоп)
2. Капсуляция частиц буримых глин и стенок скважины за счет полимеров Poly Plus , Optima
3. Капсуляция частиц буримых глин и стенок скважины за счет создания водонепроницаемых пленок (силикатной)
4. Капсуляция частиц буримых пород и стенок скважины за счет применения многополимерных рецептур
5. Растворы на углеводородной основе, как не имеющие в рецептуре свободную воду и следовательно нейтральные к разбуриваемым глинам.

Ионный обмен

- Расстояние между слоями кристаллического монтмориллонита – $2,8 \text{ \AA}$. Наибольшей способностью к обмену обладают небольшие ионы, например калий, которые свободно проходят между слоями. В дальнейшем увеличение размеров катионов в результате гидратации приводит к увеличению межслойного расстояния, усиливая начавшуюся гидратацию.



Ионный обмен

- Моновалентные катионы с увеличенным после гидратации диаметром – основная причина разбухания и диспергирования глин.
- Многовалентные катионы, диаметр которых после гидратации увеличился незначительно, действуют как ингибиторы разбухания глин.
- Уникальный пример – **ион калия**.

Калиевые системы

- При замещении обменных ионов на ионы калий, обладающих более низкой энергией гидратации, наблюдается обезвоживание промежуточного пространства глинистых пластин.
- При этом набухающие глины в присутствии калия ведут себя особым образом.
- Смектитовые глины при обогащении ионами калия становятся иллитовыми, и в результате становятся более прочными, почти не набухающими.

Водные системы с POLYPLUS (капсулирующее действие)

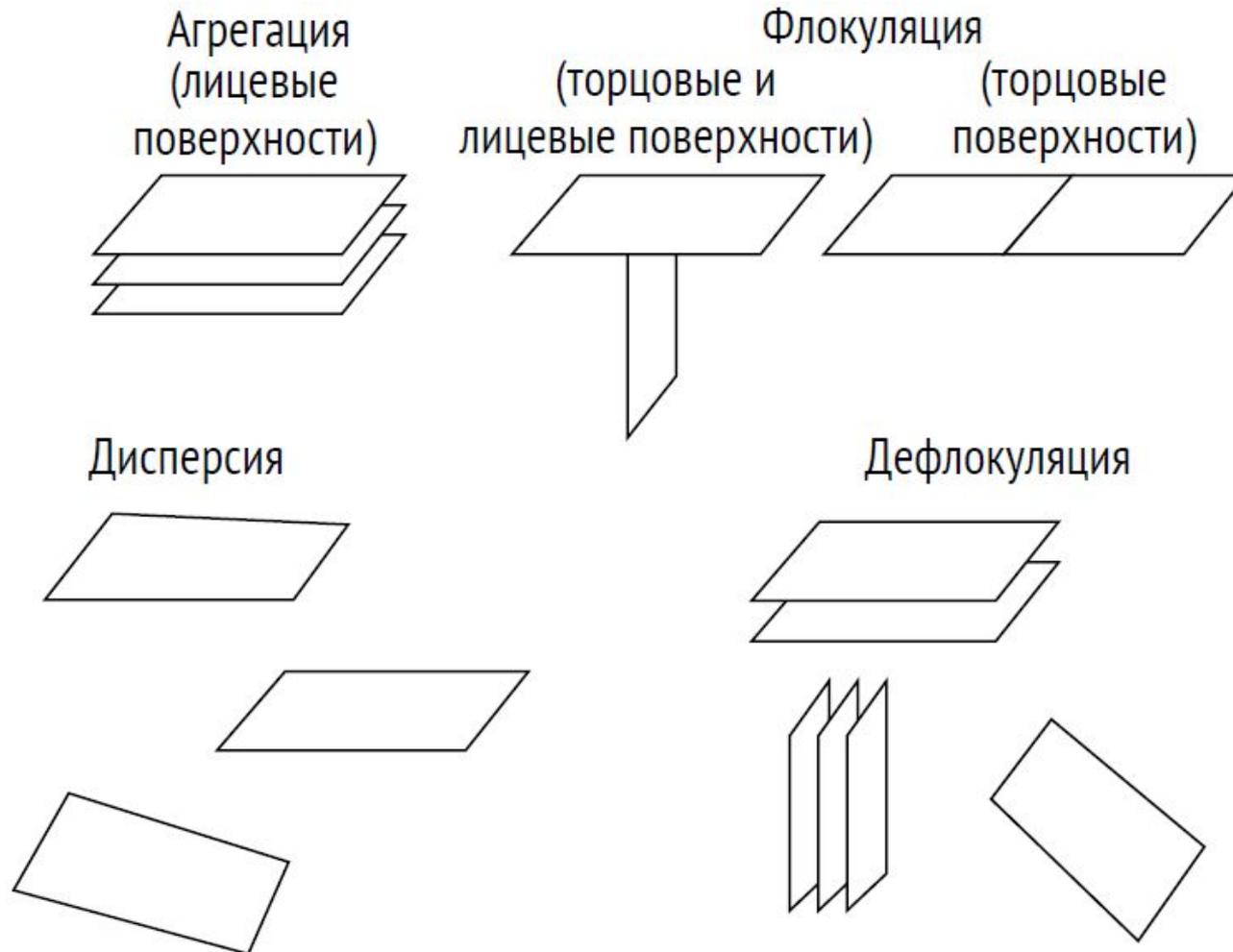
- Водные системы с POLYPLUS одни из самых первых полимерных растворов примененных в бурении для получения максимальной механической скорости проходки.
- POLYPLUS (PHPA – частично-гидролизированный полиакриламид) – это высокомолекулярный анионный полимер широкого спектра действия.
- Механизм ингибирования заключается в инкапсуляции – обволакивании процесс «обволакивания» полиакриламидом глинистых частиц, предотвращающий попадание воды во внутреннюю структуру глини

Ингибиторы компании M-I типа KLA: Кла Стоп и Кла Хиб

- Представленная группа органических ингибиторов основана на их высокой подавляющей способности активности глин и их диспергирования за счет присоединения молекул ингибитора к активным зонам глины и подавления процесса гидратации и набухания частиц породы глин.



Связывание частиц глины



Типы связей глинистых частиц

- **АГГРЕГИРОВАННЫЕ**
 - Поверхность к поверхности
- **ДИСПЕРГИРОВАННЫЕ**
- **ФЛОКУЛИРОВАННЫЕ**
 - Поверхность к торцу
- **ДЕФЛОКУЛИРОВАННЫЕ**

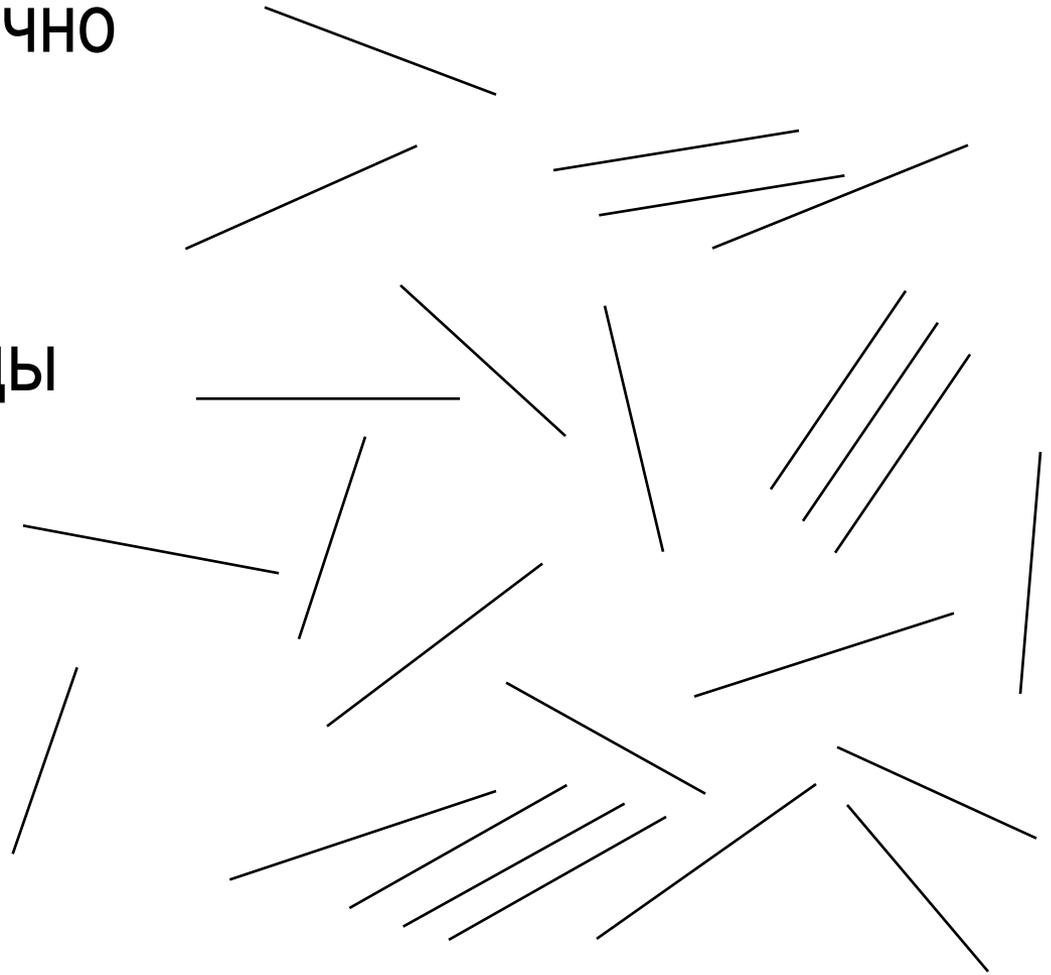
Агрегация

- Поверхность к поверхностям
- Естественное состояние глин пластинчатого типа
- Число пластин в пачке варьируется



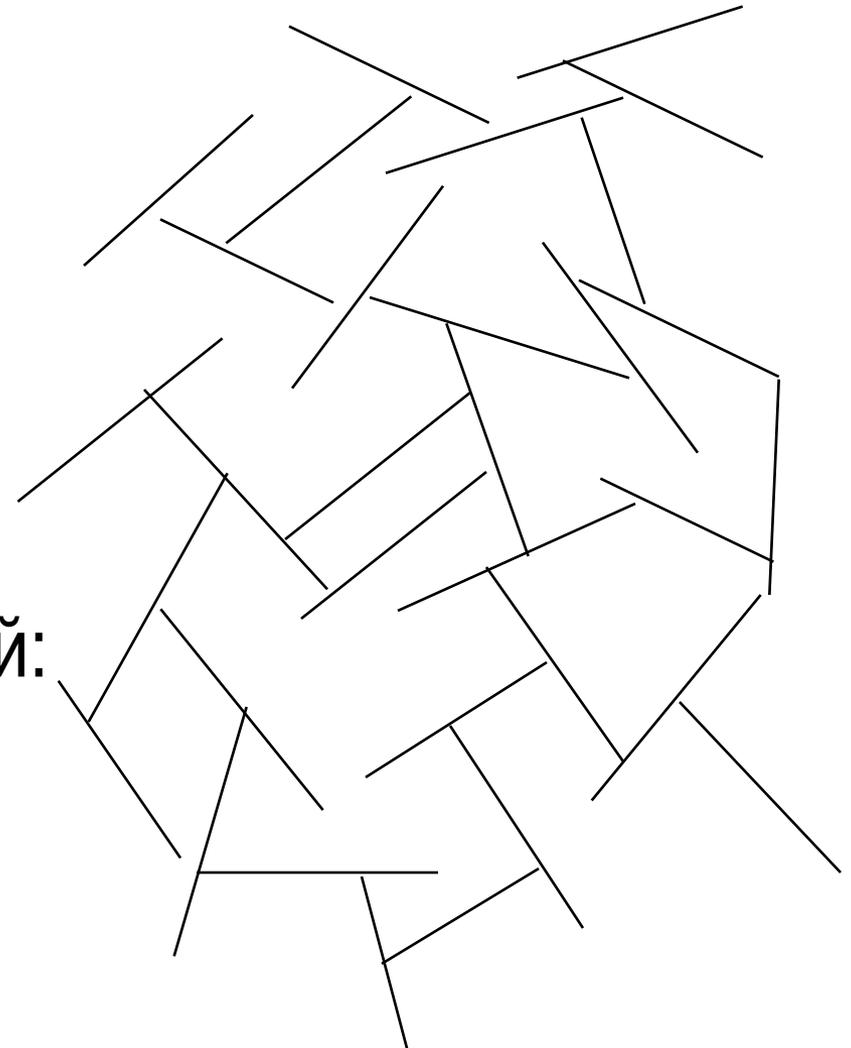
Дисперсия

- Частички глины хаотично расположены
- Поверхностные заряды влияют на их расположение



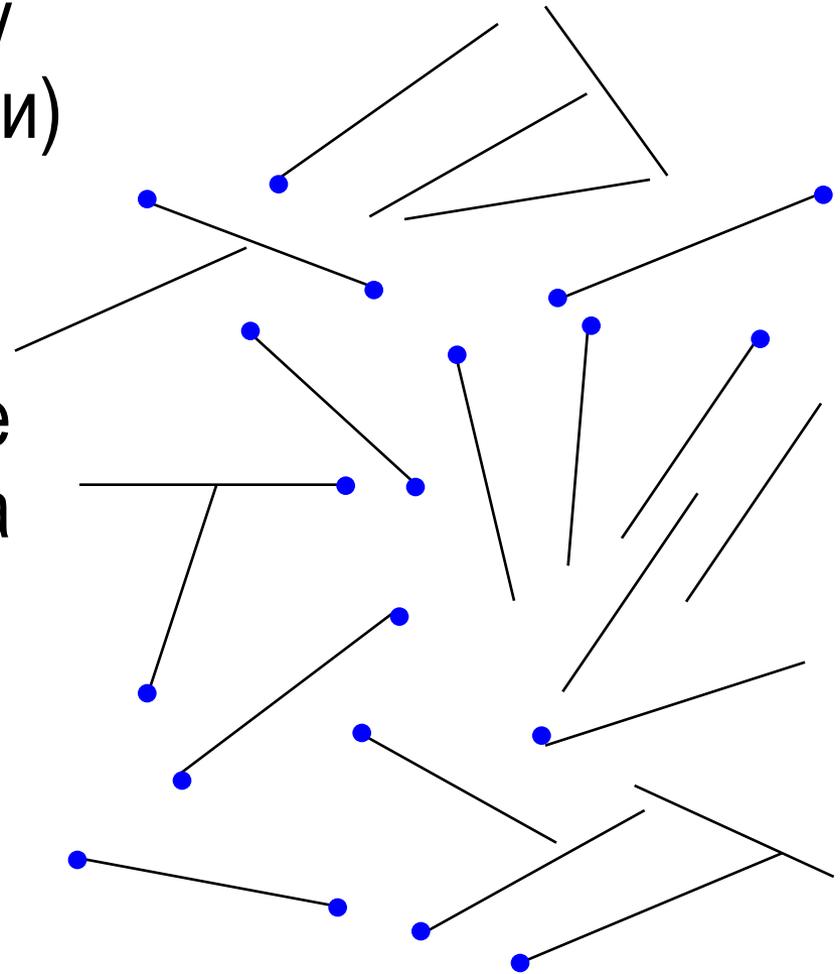
Флокуляции

- Поверхность к торцу или торец к торцу
- Обычное состояние глинистых пластин в растворе
- Степень флокуляции возрастает за счет примесей: соли, кальция, магния, цемента, и т.п.



Дефлокуляция

- Возврат к беспорядочному распределению (дисперсии)
- Анионные разжижители нейтрализуют избыточные положительные заряды на краях пластин, которые вызывают флокуляцию



Типы связей глин

- Агрегация: *Снижение* вязкости
- Дисперсия: *Возрастание* вязкости
- Флокуляция: *Возрастание* вязкости
- Дефлокуляция: *Снижение* вязкости

Бентонит АНИ: Обработанный
(Обогащенный или Модифицированный)
для того, чтобы он отвечал требованиям
АНИ

Природный или необработанный бентонит

- Удовлетворяет требованиям АНИ без обогащения
- Используется для бурения высокотемпературных скважин

M-I GEL (Бентонит АНИ) (обогащенный или модифицированный бентонит)

Бентонит АНИ обогащается или модифицируется с целью придания свойств, удовлетворяющих требованиям АНИ

- Модифицирующие агенты:
 - Полимеры
 - Кальцинированная сода

Факторы ограничения:

- Модифицирующие агенты могут разлагаться при высоких температурах ($> 150^{\circ}\text{C}$)

GEL SUPREME

(Природный или необработанный бентонит)

Отвечает требованиям АНИ без обработок
(исключая измельчение)

Используется для бурения высокотемпературных
скважин

