

3. Материалы для приготовления и регулирования свойств буровых растворов

Наиболее широко используемым типом буровых растворов являются суспензии, дисперсионная среда которых чаще всего представлена водой, а **активная дисперсная фаза** - глиной, существенно реже мелом, торфом, сапропелем, асбестом и др.

Кроме активной твердой фазы в состав суспензий может входить и инертная, включающая в себя **утяжелители** и закупоривающие материалы (**наполнители**).

В суспензиях всегда присутствуют частицы выбуренных пород (**шлам**), которые в зависимости от степени их дисперсности и минералогического состава могут быть как активными, так и инертными.



Для кондиционирования, т.е. придания буровым растворам требуемых свойств на этапе их приготовления, регулирования (регенерации) свойств буровых растворов в процессе бурения, а также для защиты их от возмущающих воздействий (высоких и низких температур, полиминеральной агрессии, воздействия выбуренных глинистых частиц, бактерий и др.) применяют различные **химические реагенты**.

Основной объем буровых работ как в нашей стране, так и за рубежом, выполняется с промывкой скважин суспензиями, в которых активной твердой фазой являются высокодисперсные разности **глин**.



3.1. Глины

Главными признаками глин являются высокодисперсное состояние, характеризующееся коллоидными и близкими к ним размерами частиц, гидрофильность (активное взаимодействие с водой), способность к адсорбции, ионному обмену, набуханию и проявлению упруго-вязко-пластичных и тиксотропных свойств в концентрированных и разбавленных суспензиях.

Перечисленные признаки глин определяются химическим составом, типом кристаллической решетки, её несовершенством и дефектами, а также размерами и формой частиц **глинистых минералов**.



Глинистые минералы по химическому составу представляют собой **водные** (содержащие кристаллизационную воду) **алюмосиликаты**.

Суммарное содержание оксида алюминия (глинозема - Al_2O_3), оксида кремния (кремнезема - SiO_2) и воды достигает в глинах 75 – 90 %.

Остальное приходится на долю других элементов периодической системы, среди которых явно преобладают Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} .



На основании различий в химическом составе, строении кристаллической решетки и свойствах глинистые минералы объединяют в четыре основные группы, получившие название по ведущему минералу:

- ✓ группа **монтмориллонита** (монтмориллонит, бейделлит, сапонит, гекторит, соконит, нонтронит и др.);
- ✓ группа **гидрослюды** (гидромусковит, гидробиотит);
- ✓ группа **каолинита** (каолинит, диккит, накрит, галлуазит);
- ✓ группа **палыгорскита**.



Глины принято называть по названию основного минерала: монтмориллонитовые, гидрослюдистые, каолинитовые и палыгорскитовые.

Монтмориллонитовые глины среди специалистов по бурению скважин принято называть бентонитовыми или просто **бентонитом**.

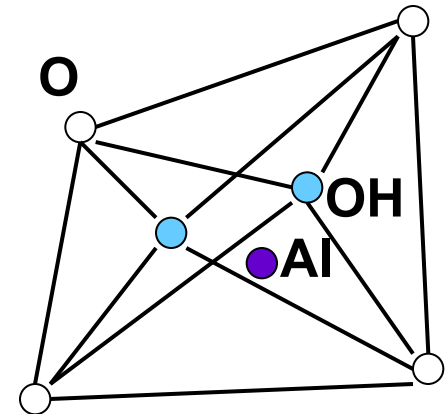
История появления термина «бентонит» такова: в 1897 году в США появилось сообщение о том, что Уильям Тейлор из штата Вайоминг, со следующего года начнет продавать особую глину, обнаруженную в сланцевых отложениях форт - **бентон** мелового возраста.

Глины, состоящие из нескольких глинистых минералов без явного преобладания какого-либо из них, называются **полиминеральными** (каолинит - гидрослюдистые, монтмориллонит - каолинит - гидрослюдистые и др.).

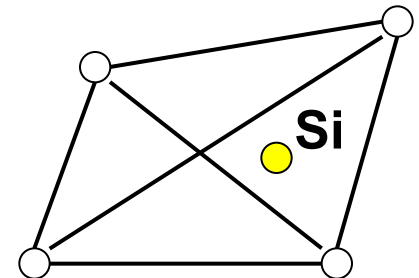


Кристаллическая решетка большинства глинистых минералов состоит из двух структурных элементов:

✓ слоев алюмоокислородных октаэдров (АКО)



✓ слоев кремнекислородных тетраэдров (ККТ)



Эти слои, чередуясь, образуют пакеты.



По числу тетраэдрических слоев в пакете различают следующие два типа кристаллических решеток глинистых минералов:

- ✓ **двухслойные**, состоящие из соединения слоев кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородных октаэдров в соотношении 1 : 1 (каолинит);
- ✓ **трехслойные**, представленные теми же элементами в соотношении 2 : 1 (монтмориллонит, гидрослюда).

Палыгорскит относится к глинистым минералам ленточно-слоистой структуры, но его кристаллическую решетку также можно отнести ко второму типу, т.е. к трехслойной.



Приведенные кристаллические структуры глинистых минералов являются идеальными.

Реальные же структуры значительно отличаются от идеальных и, прежде всего, наличием дефектов или так называемых **изоморфных замещений**, которые и отличают глинистые минералы как внутри минералогической группы, так и внутри определенного типа кристаллической решетки.



3.1.1. Монтмориллонит

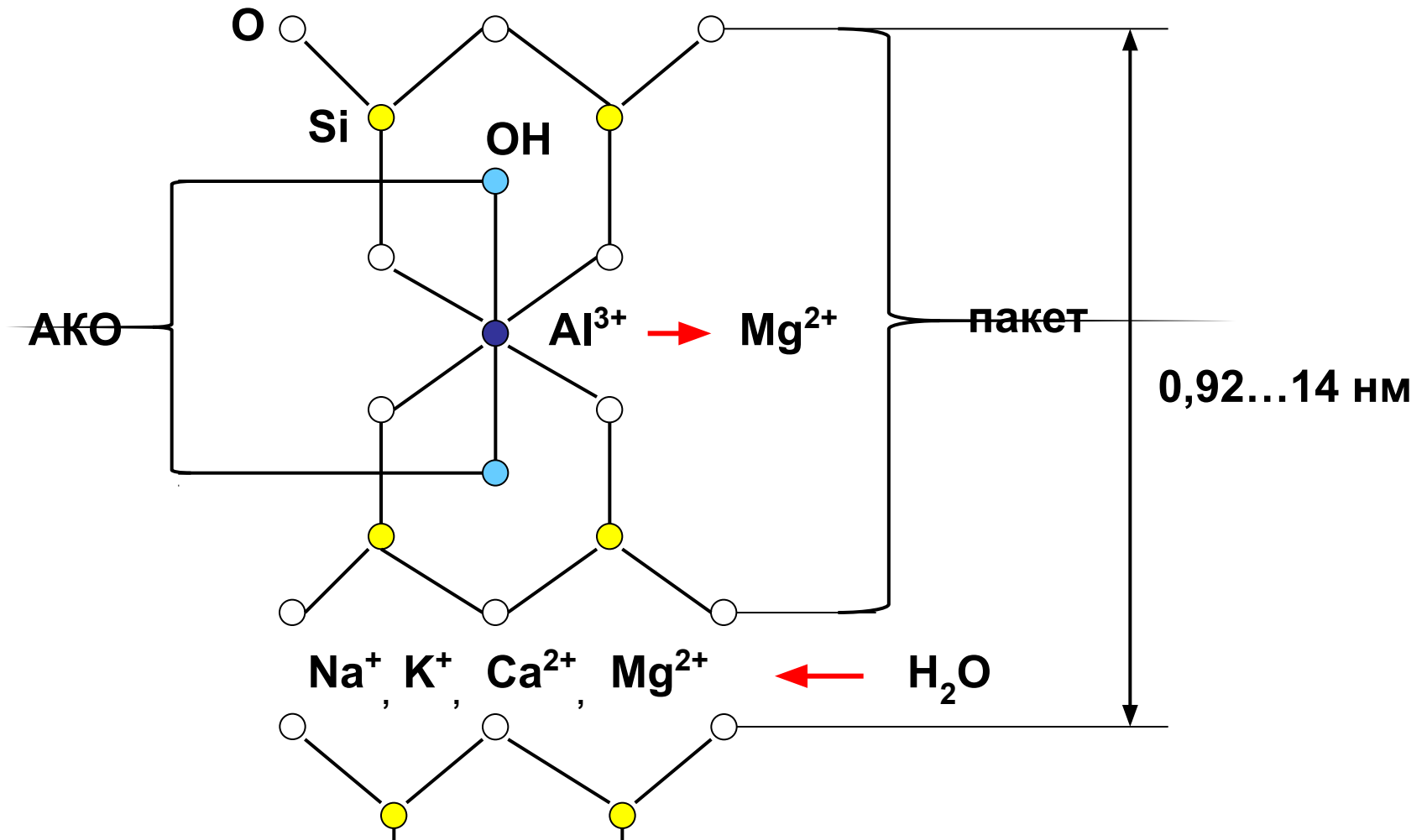
Состоит из октаэдрического алюмоокислородного слоя, заключенного между тетраэдрическими кремнекислородными слоями, вершины которых повернуты к внутреннему слою.

Верхние и нижние плоскости элементарных пакетов монтмориллонита покрыты атомами кислорода, поэтому связь между пакетами слабая (действуют лишь ван-дер-ваальсовы или силы межмолекулярного взаимодействия).

В этой связи молекулы воды или других полярных жидкостей могут свободно проникать между пакетами монтмориллонита и раздвигать их.



Схема кристаллической решетки монтмориллонита



Базальное расстояние в кристаллической решетке монтмориллонита (расстояние между некоторой плоскостью в одном пакете и аналогичной плоскостью в другом пакете) может изменяться от **0,92** нм, когда между пакетами вода отсутствует, до **14** нм, а в некоторых случаях и до полного разделения пакетов.

Важнейшей особенностью кристаллической решетки монтмориллонита является замещение **1/6** части атомов алюминия в среднем слое атомами магния, которое происходило в процессе образования глины.

В связи с замещением Al^{3+} на Mg^{2+} возникла ненасыщенная валентность, т.е. создан избыточный отрицательный заряд в решетке.



Когда миллионы лет назад такие частицы в конечном итоге попадали в водоемы (монтмориллонит образуется при разложении или выветривании вулканических пеплов), то для компенсации отрицательного заряда они адсорбировали из окружающей среды катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , которые располагались в межпакетном пространстве монтмориллонита.

Однако присутствие этих катионов в межпакетном пространстве полностью отрицательный заряд кристаллической решетки монтмориллонита не компенсировало, поскольку отрицательный потенциал октаэдрических слоев в значительной степени экранируется наружным тетраэдрическими слоями. Таким образом, плоские грани или так называемые базальные поверхности монтмориллонита заряжены отрицательно (дефицит заряда составляет **0,41**).



Если накопление глины происходило в морских бассейнах, характеризующихся высокой концентрацией NaCl, то на глинистых частицах осаждались преимущественно катионы Na^+ и K^+ (**натриевый монтмориллонит или бентонит**).

В пресноводных бассейнах на глинистых частицах осаждались преимущественно катионы щелочно-земельных металлов – Ca^{2+} , Mg^{2+} (**кальциевый монтмориллонит или бентонит**).

Двухвалентные катионы обеспечивают более сильное притяжение между пакетами по сравнению с одновалентными, в связи с чем **Са-бентонит** хуже диспергируется и набухает, чем **Na-бентонит**.



Располагающиеся в межпакетном пространстве катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , в водном растворе способны к эквивалентному обратимому обмену с другими находящимися в растворе **катионами**, поэтому их называют **обменными**.

Способность глинистых минералов поглощать ионы из окружающей среды и выделять эквивалентное количество других ионов, находящихся в данном минерале в обменном состоянии, называется **обменной способностью глин**.

Показателем обменной способности глин является **емкость поглощения**, которая характеризуется количеством обменных катионов в молях, содержащихся в 100 г сухой глины.



Моль – это количество вещества, содержащее столько же структурных единиц данного вещества (молекул, атомов, ионов), сколько атомов в 12 г углерода ($6,022 \cdot 10^{23}$ атомов).

Общая величина обменного комплекса монтмориллонита составляет $80 \cdot 10^{-3} \dots 150 \cdot 10^{-3}$ моль / 100 г, т.е. в 100 г сухой глины содержится $4,8 \cdot 10^{22} \dots 9 \cdot 10^{22}$ обменных катионов.

80 % обменных катионов располагаются в межпакетном пространстве, а ≈ 20 % - на механически обломанных краях (ребрах) кристаллов монтмориллонита, которые имеют **форму тонких плоских пластинок**, напоминающих чешуйки слюды.

Удельная поверхность монтмориллонита составляет $450 \dots 900$ м²/г.



3.1.2. Гидрослюда

Кристаллическая решетка гидрослюда подобна монтмориллониту, но имеет большее число изоморфных замещений.

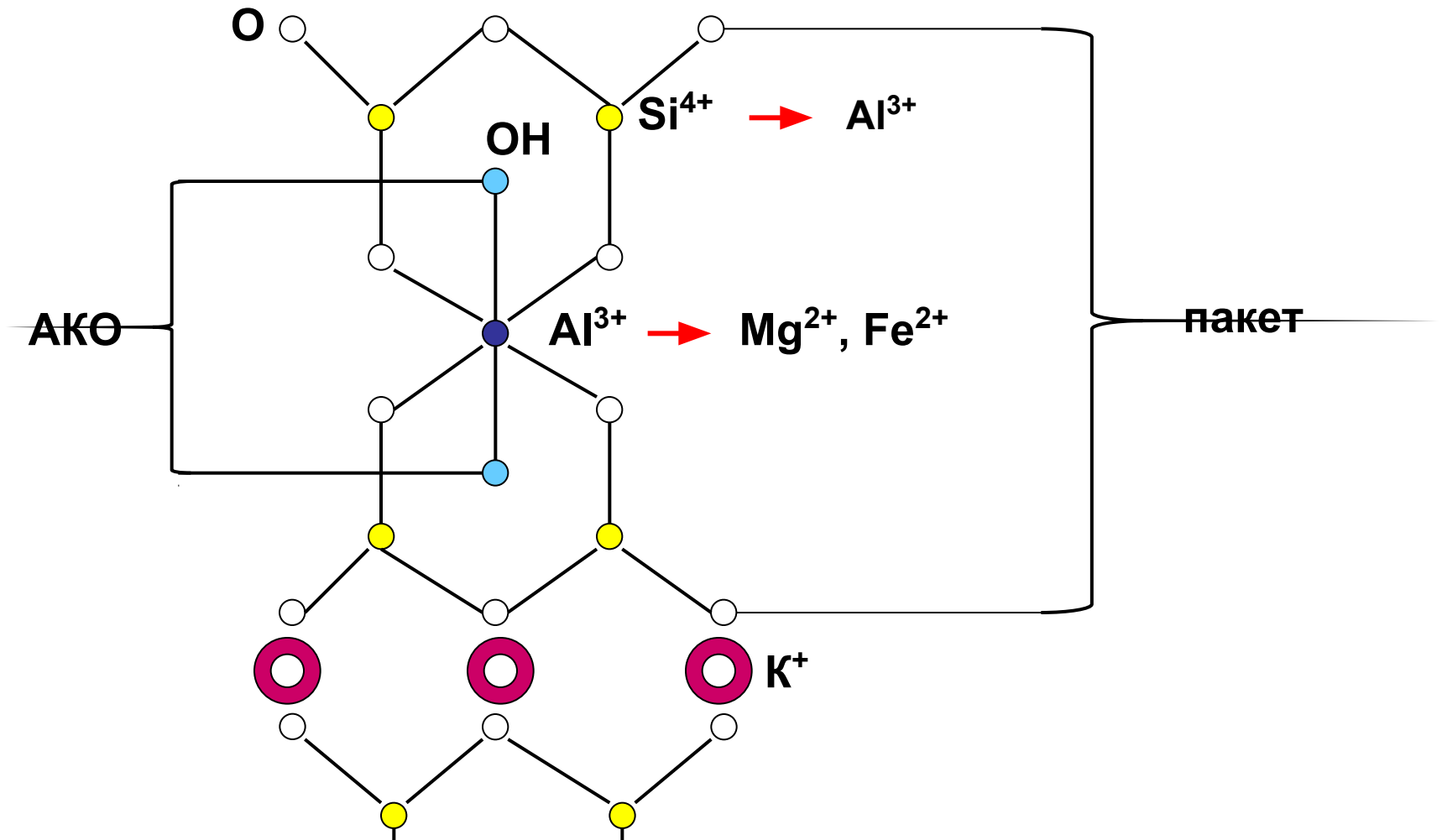
Так, у **гидромусковита** октаэдрические позиции в основном заполнены Al^{3+} , а у **гидробиотита** могут быть замещены Fe^{2+} или Mg^{2+} .

Кроме того, у того и другого минералов в тетраэдрическом слое до 1/6 всех атомов Si^{4+} изоморфно замещены Al^{3+} .

Возникающий при этом отрицательный заряд компенсируется катионами K^+ , входящими в межпакетное пространство гидрослюд.



Схема кристаллической решетки гидрослюд



Близкое расположение заряда, который локализован в тетраэдрическом слое, к поверхности пакета приводит к прочному ионному взаимодействию смежных пакетов с катионами K^+ и молекулы воды уже не могут проникать в межпакетное пространство.

Для гидрослюд обменными являются лишь катионы, расположенные на механически разорванных ребрах (гранях) кристаллической решетки, в связи с чем обменная емкость (емкость поглощения) гидрослюд составляет всего $10 \cdot 10^{-3} \dots 40 \cdot 10^{-3}$ моль / 100 г.

Гидратация слюд и некоторое увеличение их объема, которое значительно меньше, чем у монтмориллонита, происходит в результате ионообменных реакций на внешних механически разорванных гранях.

Удельная поверхность гидрослюд составляет $400 \dots 500$ м²/г.



3.1.3. Каолинит

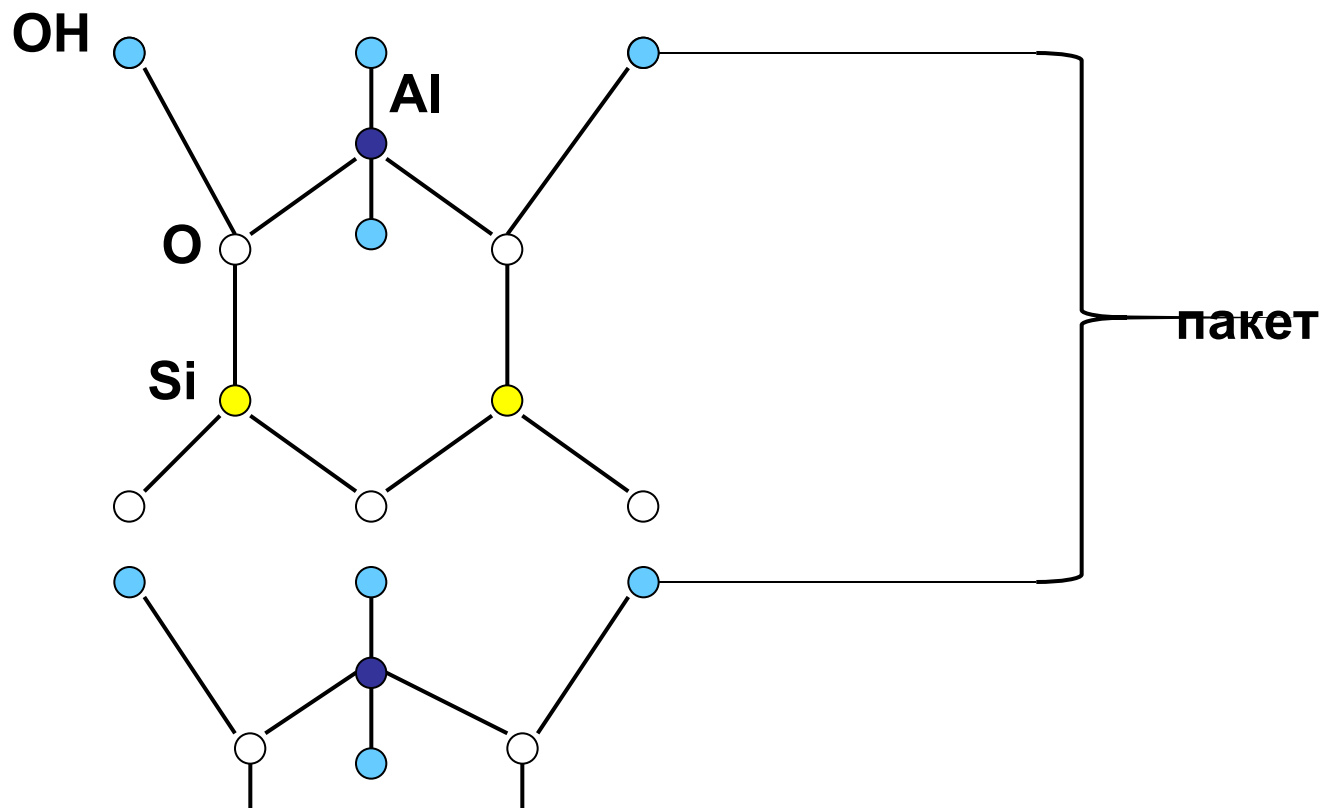
Каолинит имеет двухслойную кристаллическую решетку без зарядов на базальных поверхностях, что объясняется отсутствием изоморфных замещений.

В алюмокислородном слое значительная часть атомов кислорода замещена группами OH^- .

Атомы кислорода и гидроксил ионы смежных соприкасающихся пакетов находятся друг против друга и по всей площади довольно прочно связаны **водородной связью типа O – H**, которая препятствует внутрикристаллическому разбуханию решетки.



Схема кристаллической решетки каолинита



В связи с тем, что молекулы воды и катионы не могут проникать в межпакетное пространство, каолинит трудно диспергируется, имеет малую емкость обмена $3 \cdot 10^{-3} \dots 15 \cdot 10^{-3}$ моль / 100 г, приходящуюся на внешние механически разорванные грани (разрыв связей Si–O–Si, OH–Al–OH), и очень слабо набухает.

По форме частицы каолинита представляют собой несколько вытянутые шестиугольные пластинки.

Удельная поверхность каолинита оставляет всего $10 \dots 20 \text{ м}^2/\text{г}$.



3.1.4. Пальгорскит

За рубежом – **аттапульгит** (населенный пункт Аттапульгус, штат Джорджия, где в 1935 г. впервые были отобраны для исследований пробы этой глины).

Как отмечалось ранее, кристаллическую решетку пальгорскита тоже можно считать трехслойной. Однако кремнекислородные тетраэдры в наружных слоях расположены необычно: в слое чередуются тетраэдры, обращенные вершинами внутрь к среднему октаэдрическому слою, и наружу.

Благодаря такому расположению структурных элементов **кристаллы пальгорскита имеют не пластинчатую, а игольчатую форму.**



Когда палыгорскит помещают в воду, он не набухает, как бентонит, и его приходится диспергировать энергичным перемешиванием.

Обменная емкость палыгорскита невысока $20 \cdot 10^{-3} \dots 30 \cdot 10^{-3}$ моль / **100 г**, что обусловлено достаточно прочной связью ионов с элементами структуры.

Главной особенностью палыгорскита («солт-джел» – солоноватая глина) является способность диспергироваться и образовывать структурированные суспензии в соленасыщенной воде. При этом получение устойчивых структурированных суспензий достигается благодаря неупорядоченности структуры, которая образуется путем механического зацепления друг с другом игольчатых частиц.

Удельная поверхность палыгорскита составляет **800...1000 м²/г**.



Глина - это связная несцементированная осадочная порода, состоящая из глинистых минералов. Природная глина удерживается в куске (комке) за счет сил сцепления (притяжения), действующих между элементарными пакетами глины.

Между элементарными пакетами монтмориллонита связь слабая, поскольку базальные поверхности покрыты атомами кислорода и между ними действуют лишь ван-дер-ваальсовы силы; пакеты гидрослюды фиксируются между собой катионами K^+ , входящими в межпакетное пространство, а пакеты каолинита связаны между собой довольно прочной водородной связью типа O – H.

Способность глин к гидратации (присоединению воды), набуханию и диспергированию (дезинтеграции) определяется их минералогическим составом.



Чем легче диспергируется и сильнее гидратируется глина, тем больший объем глинистого раствора с определенной вязкостью можно получить из одной и той же массы глины.

В соответствии с ОСТ 39-203-01-86 основным показателем качества (сортности) глин, используемых для целей бурения, является **выход (объем) глинистого раствора** в м^3 с эффективной вязкостью равной **20 мПа·с**, получаемый из 1 т глины.

С целью ускорения приготовления глинистых растворов преимущественно используют глины в виде порошков.

Глинопорошок представляет собой высушенную и измельченную глину с добавками или без добавок химических реагентов.



Глинопорошки готовят из бентонитовых (ПБ), палыгорскитовых (ПП) и каолинит - гидрослюдистых (ПКГ) глин.

Для повышения качества глинопорошков и, тем самым, для повышения выхода глинистого раствора, на ряде заводов во время помола глины в нее добавляют различные химические реагенты (Na_2CO_3 , М-14ВВ, метас и др.).

Такие глинопорошки называют **модифицированными (ПБМ, ППМ)**. Выход глинистого раствора из них в 1,5-2 раза выше, чем из природной глины.

Например, добавка Na_2CO_3 способствует переводу Са-бентонита в натриевую форму, которая лучше набухает, сильнее гидратируется и легче диспергируется.



Лекция № 5

Марка глино-порошка	Выход глинистого раствора, м³/т	Месторождение	Страна	Завод (комбинат)
ПББ	16	Саригюхское	Армения	«Иджеванский бентонит», Ильский
ПБВ, ПБМВ	12			
ПБГ	8			
ПБД	5			
ПБН	< 5	Биклянское	Россия	Альметьевский
ПБМА	20	Черкасское	Украина	Константиновский
ПБМБ	16			
ППД	5			
ППМГ	8			
ПКГД	4	Таллалаевское	Россия	Куганакский
ПКГН	< 4			

