



МИРРИКО
ГРУППА КОМПАНИЙ

Сфокусируйтесь на результате,
химией займемся мы

Химия глин

Докладчик: Михель Артур

30 сентября 2020 г.

Химически активные твердые вещества

- Бентонит (составляющая раствора)
- Глинистые частицы породы

Глинистые твердые частицы

- Обеспечивают вязкость и регулируют фильтрацию
- Термоустойчивы
- Пластовые глины являются загрязителями
- При наличии избытка глинистой твердой фазы возрастает необходимость и стоимость химической обработки
- Возрастает необходимость разбавления раствора

Классификация глин

- Физические свойства
- Размер частиц
- Тип породы / Минералогия
 - Кристаллическая структура
 - Химический состав

Классификация глин по кристаллической структуре

- Слоистые силикаты

- Сметит (Вайомингский бентонит и выбуренная порода)
- Иллит Выбуренная порода
- Хлорит Выбуренная порода
- Каолинит Выбуренная порода

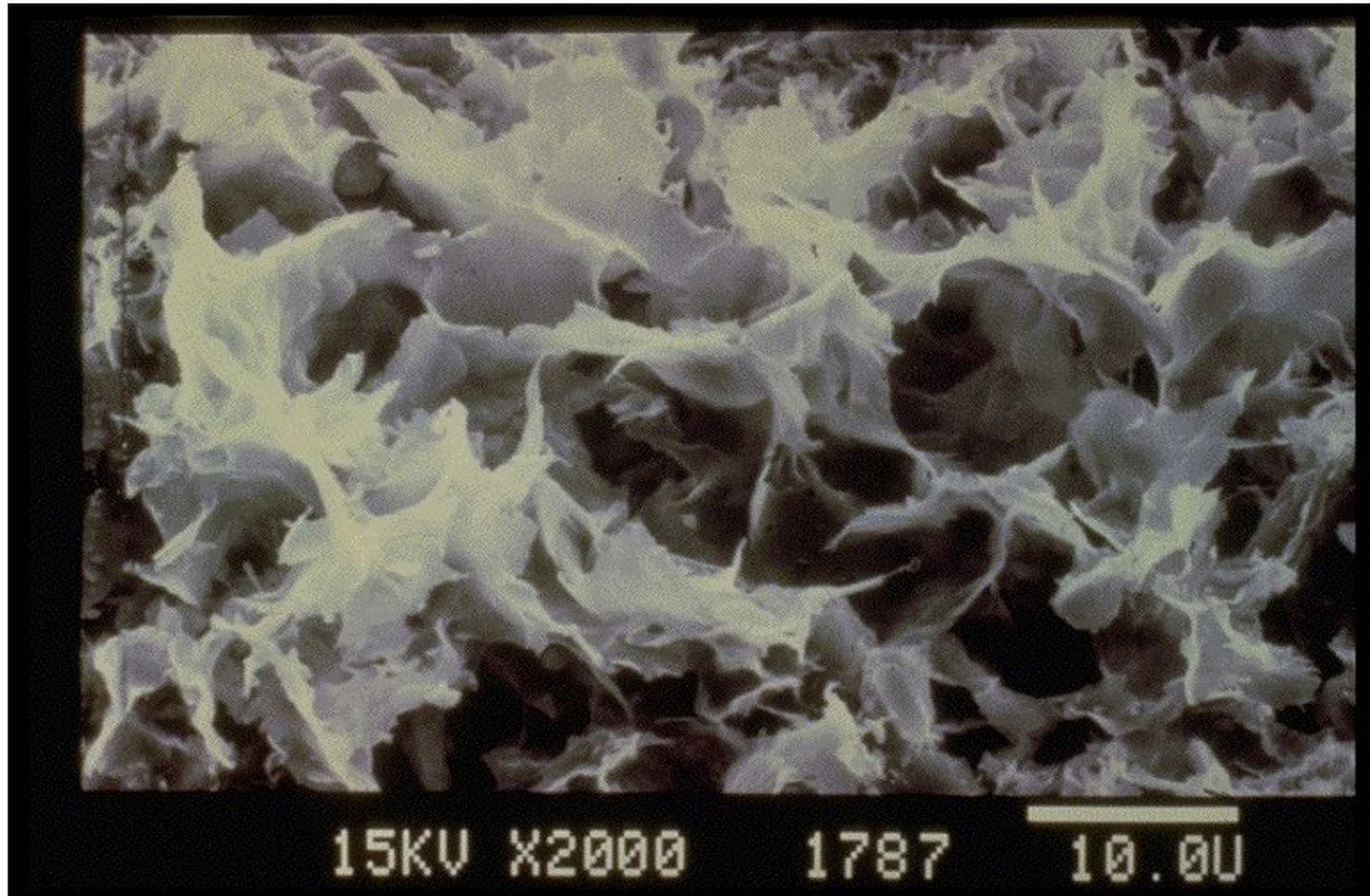
- Игольчатые

- Аттапульгит Солестойкие растворы
- Сепиолит Солестойкие и термостойкие растворы

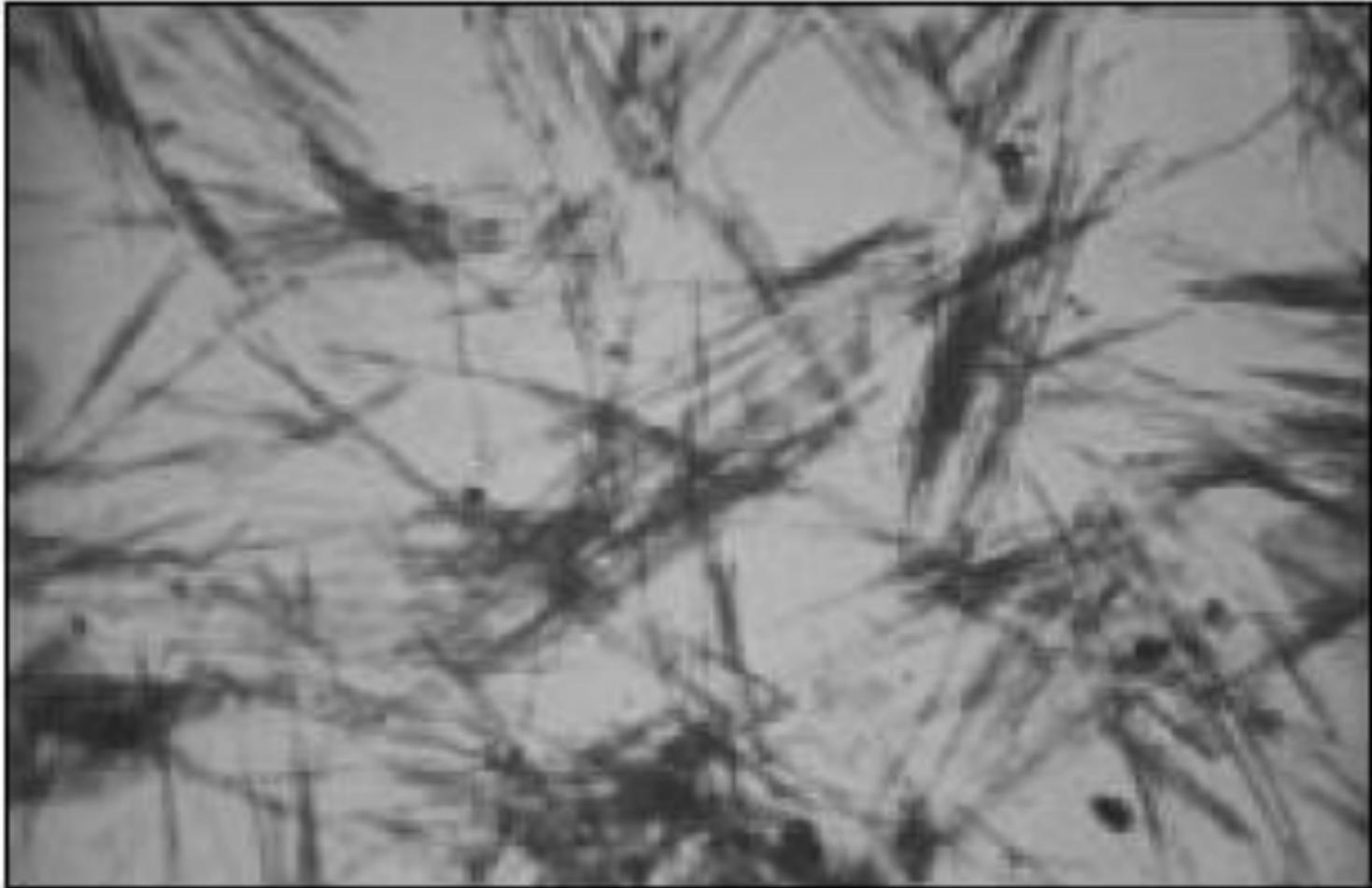
Смектитовая Глина



Хлоритовые Глины



Аттапульгит

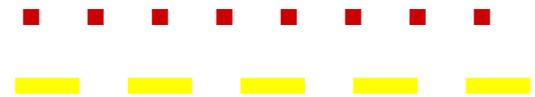


Слоистые силикатные глины

- Глины:

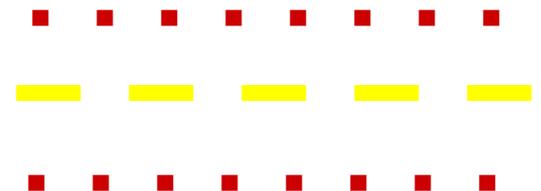
- Двухслойные

- Слой кремнезема
- Слой глинозема



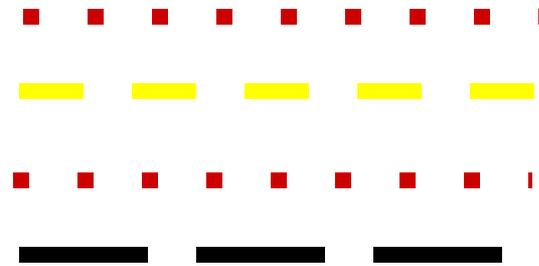
- Трехслойный (например: натриевый бентонит)

- Слой кремнезема
- Слой глинозема
- Слой кремнезема



Слоистые силикатные глины

- Глины:
 - Четырехслойные (хлорит)
 - Слой кремнезема
 - Слой глинозема
 - Слой кремнезема
 - Слой брусита



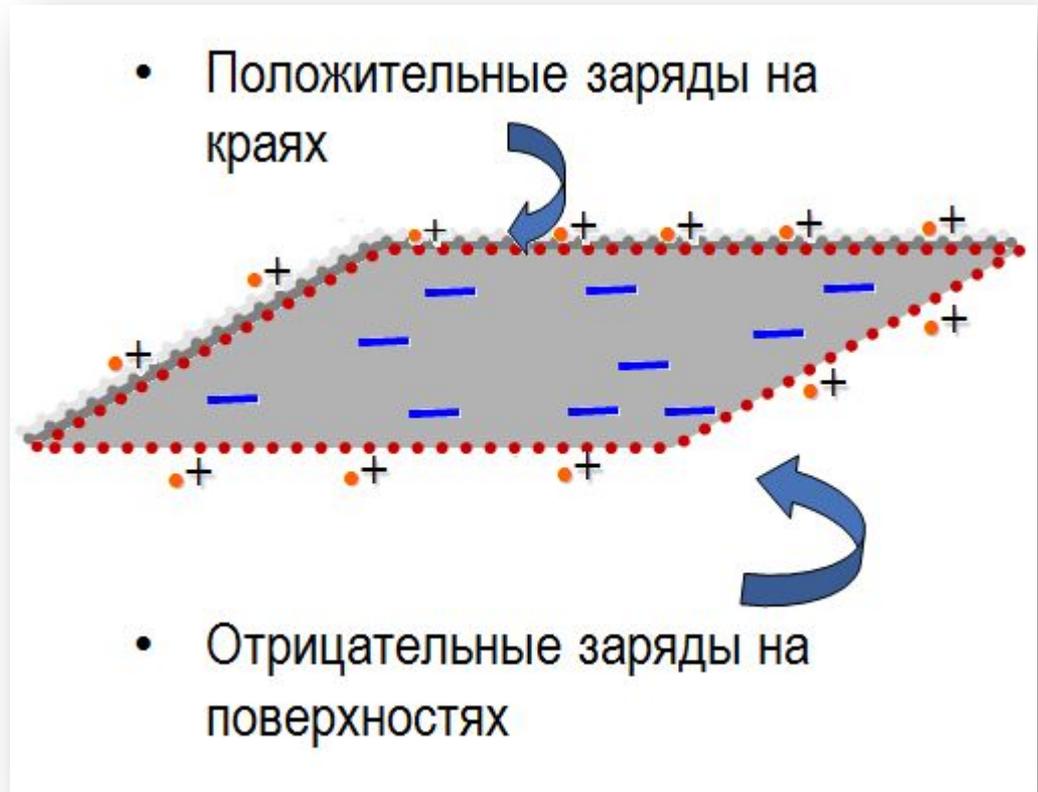
Кристаллы слоистых силикатных глин

- Диаметр: ~1-2 микрон (1-2 миллионная метра)
- Толщина: ~10 Å (10 миллиардных метра)
- Диаметр : Толщина: 1,000 : 1
- Площадь поверхности / Вес: ~ 800 м² / г
- Кристаллические пластинки расположены поверхность к поверхности в виде пачки
- Расстояние между кристаллами от 2,8 до 17 Å
- Заряды на основной поверхности в большинстве отрицательные
- Заряды на краях кристаллов в основном положительные

Глинистые пластинки

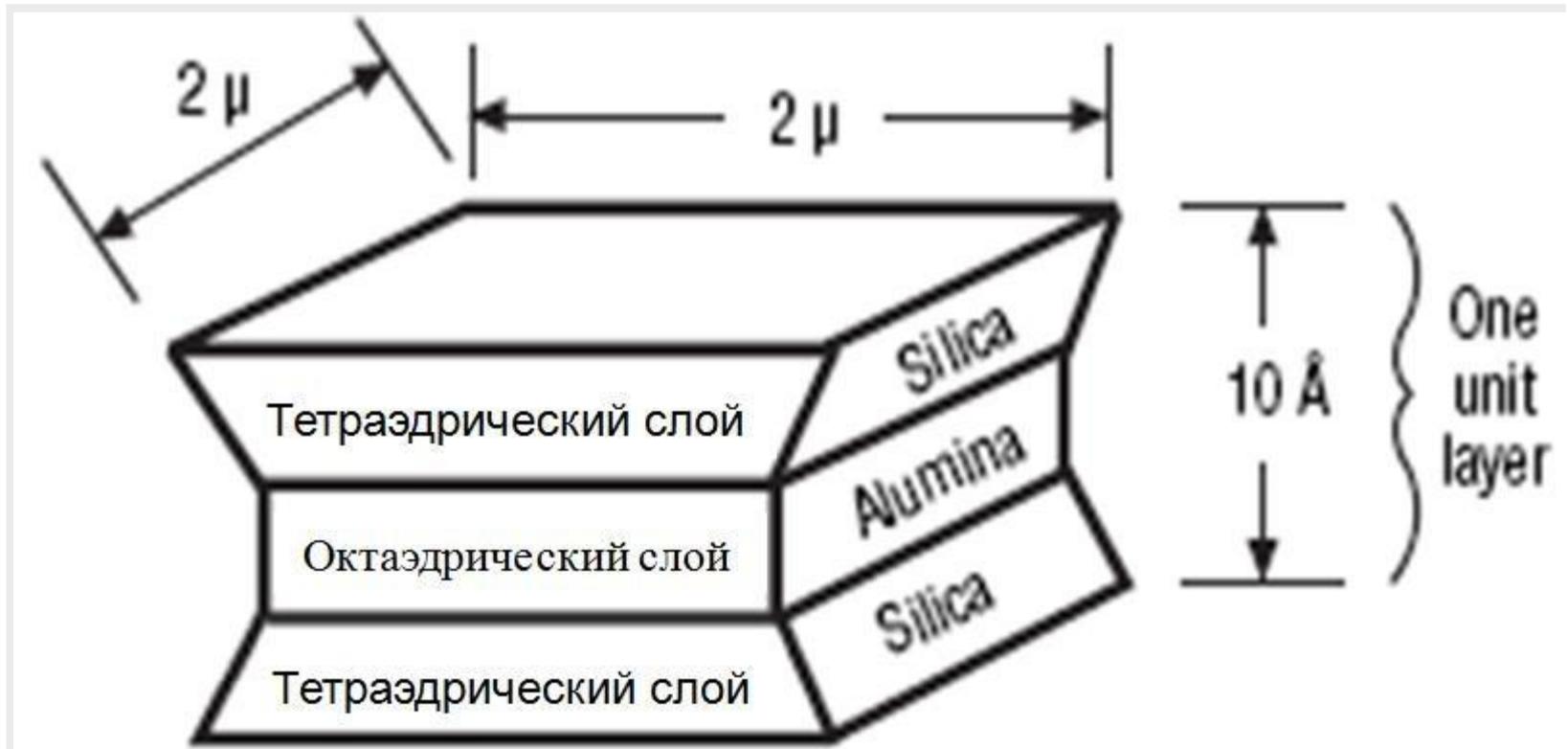
Диаметр: < 2 микронов
2/1,000,000 м

Толщина: ~ 10 ангстрем
10/10,000,000,000 м



Смектиты

ТРЕХСЛОЙНАЯ СТРУКТУРА



Смектиты

В данное семейство входят:

- Монтмориллониты
- Гекториты
- Сапониты
- Нонтрониты
- Фемонтмориллониты

Монтмориллониты

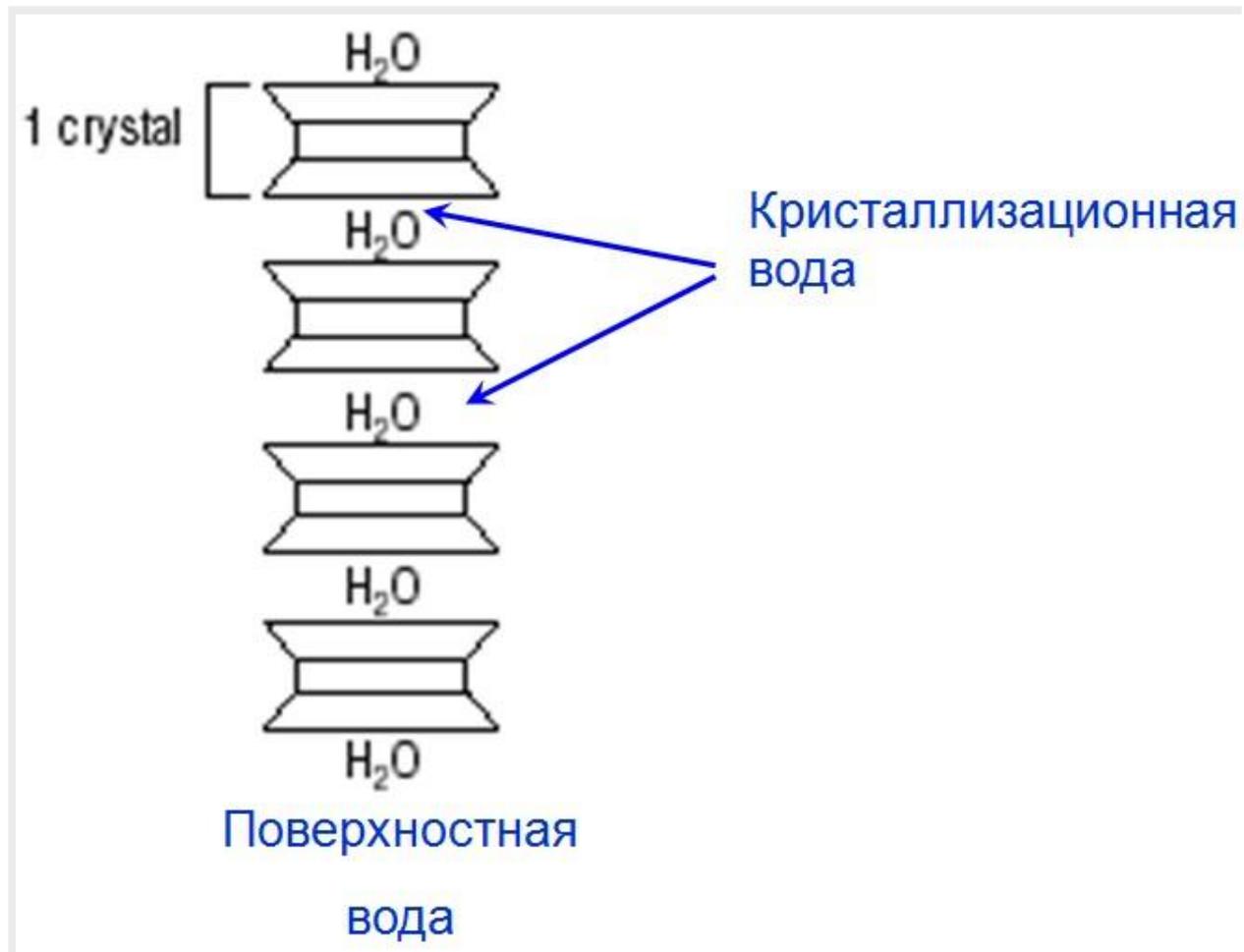
Включает:

- 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



Бентонит

- Бентонит является в основном глиной монтмориллонитового вида (не менее 70 %)
- Обладает высокой способностью гидратироваться в пресной воде
- Увеличивается в объеме от 4 до 10 раз после гидратации

Иллит

- ТРЕХСЛОЙНАЯ СТРУКТУРА
- Относится к слюдистым минералам
- В тетраэдрическом слое атомы кремния частично замещены на атомы алюминия
- Замещение кремния на алюминий меньше, чем у настоящих слюд
- В обменном комплексе присутствуют в основном ионы K^+ , но могут находиться ионы водорода, магния, натрия

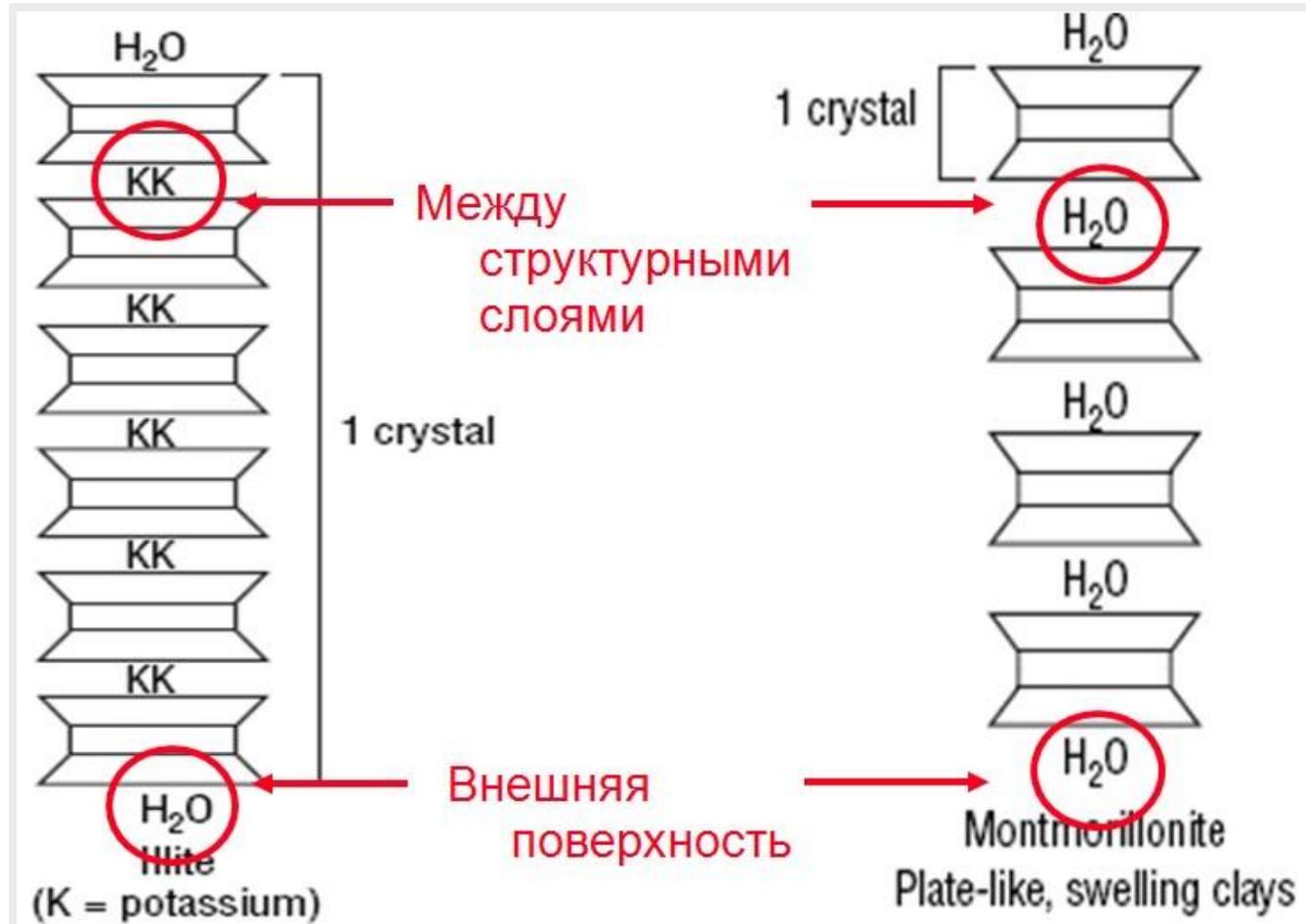
Иллит

- Поверхность имеет отрицательный заряд 1,3 – 2,0 единиц
- Форма частиц – вытянутые плитки
- Размером 2-5 мкм
- В основном встречается в старых отложениях

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

Иллит и МОНТМОРИЛЛОНИТ

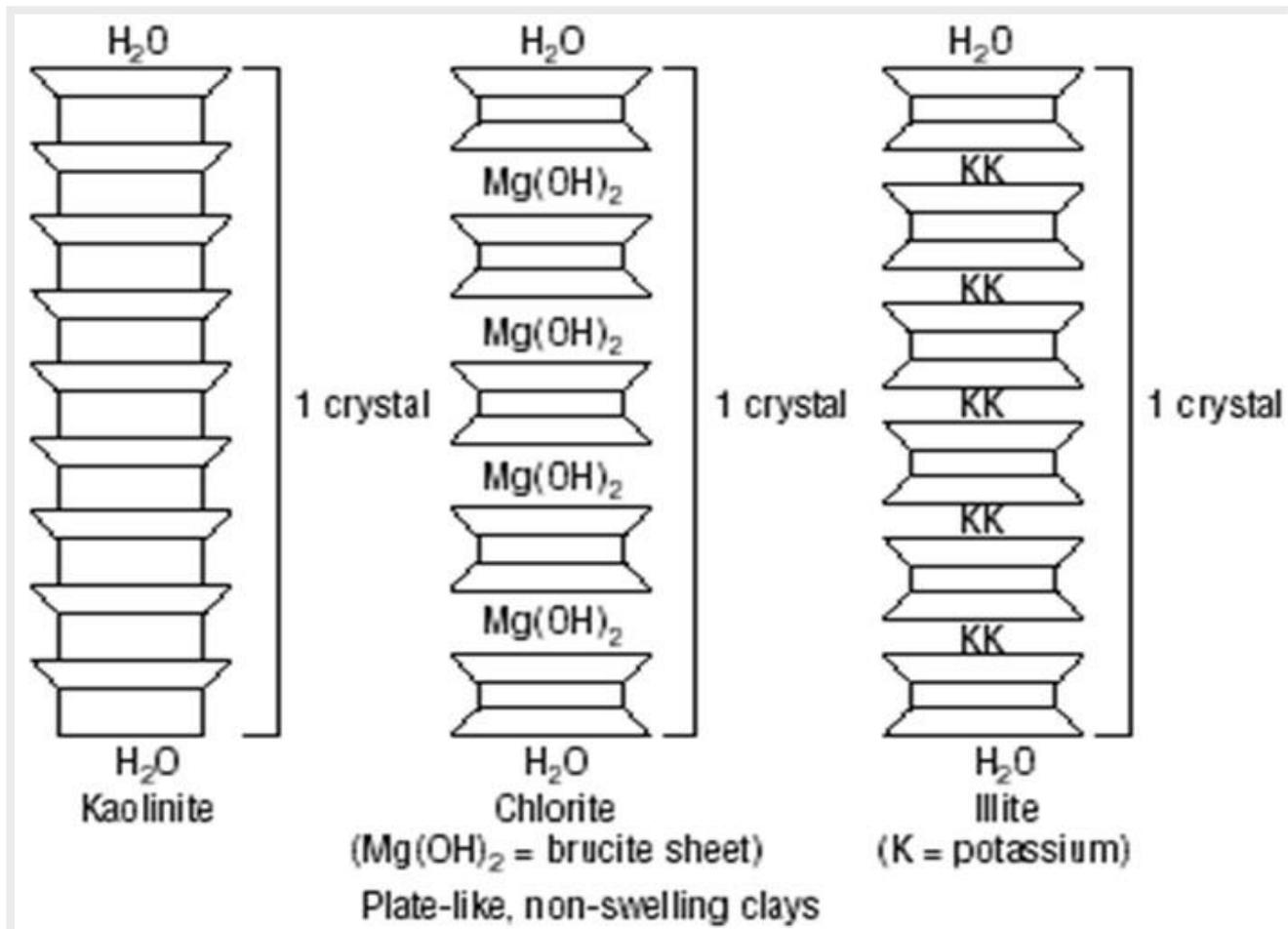


Каолинит

ДВУХСЛОЙНАЯ СТРУКТУРА

- Форма частиц – шестиугольная плитка размером до 5 мкм.
- Заряды внутри структуры уравновешены, а в решетке очень мало замещений
- Между слоями сильная водородная связь

Глинистые минералы



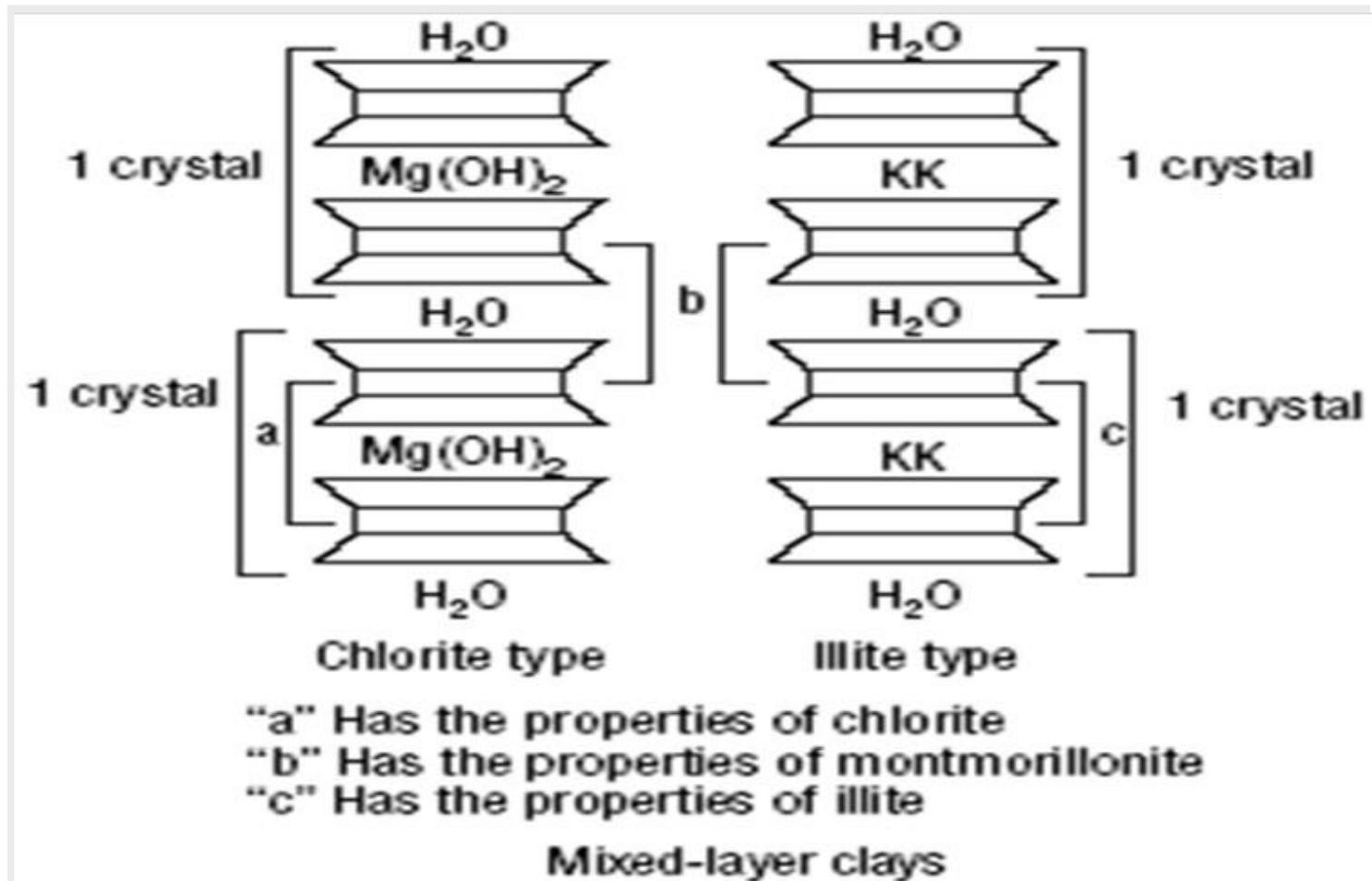
Хлорит

- Три первых слоя как у смектитов
- Следующий октаэдрический слой состоит из $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и MgO
- Ионы магния в бруситовом слое могут быть частично замещены на ионы алюминия

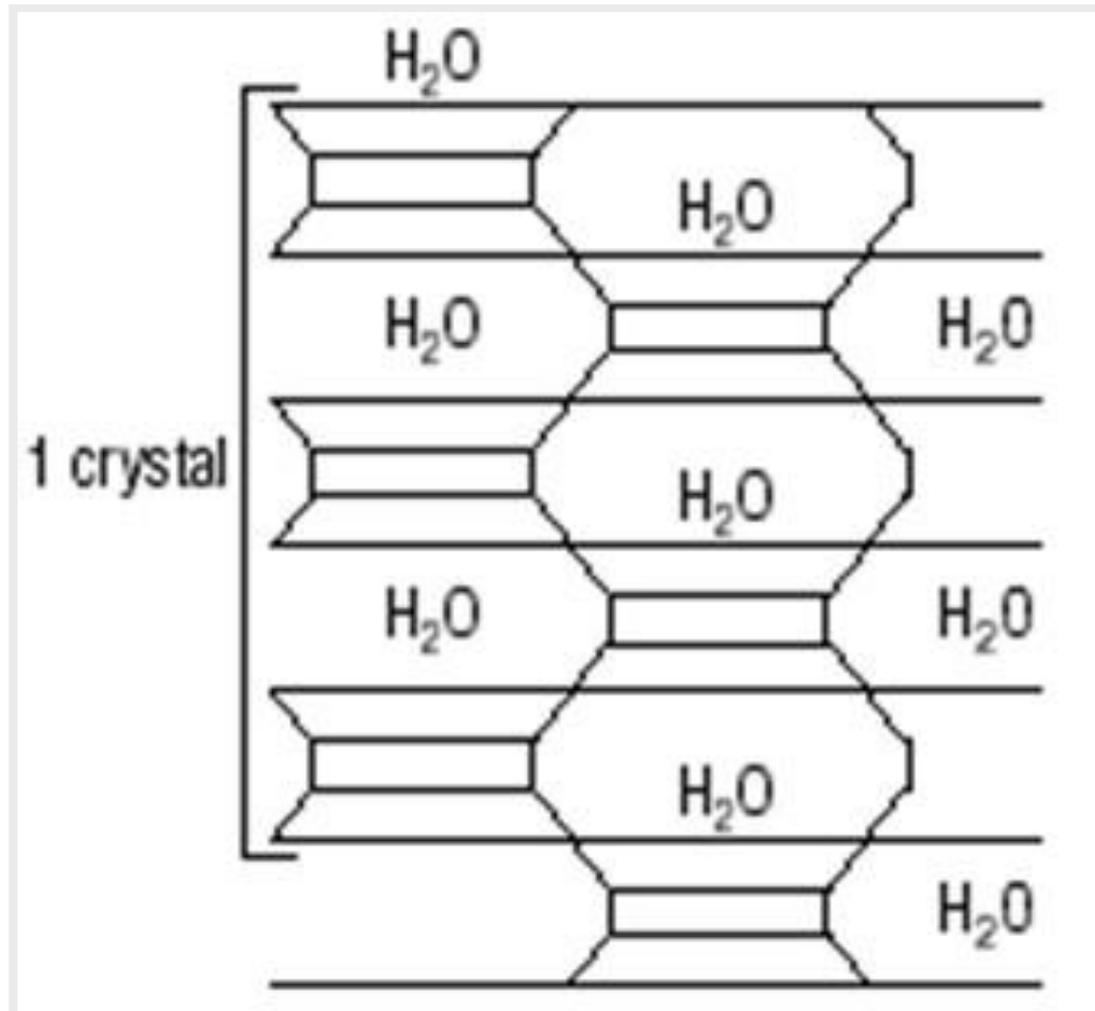
Хлорит

- Присутствие слоя брусита, состоящего из гидроксида магния, между слоями монтмориллонитового типа вызывает сильное сродство между пластинками
- Природные частицы состоят из несколько десятков пластинок
- Диаметр частиц до 5 мкм
- Форма в виде плитки
- Наличие хлорита ухудшает коллекторские свойства пластов в случае их кислотной обработки.

Смешанные глины



Аттапульгит, Сепиолит



Обмен катионов в растворе
происходит на поверхности
глинистых частиц

Катионообменная емкость

Глины	Катионообменная емкость (мг-экв / 100 г)
Монтмориллонит	70 – 130
Иллит	10 – 40
Каолинит	3 – 15
Аттапульгит	10 – 35

Размер ионов

Cation	Ionic Diameter (Å)	Hydrated Diameter (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

Факторы, влияющие на ионообмен

- 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



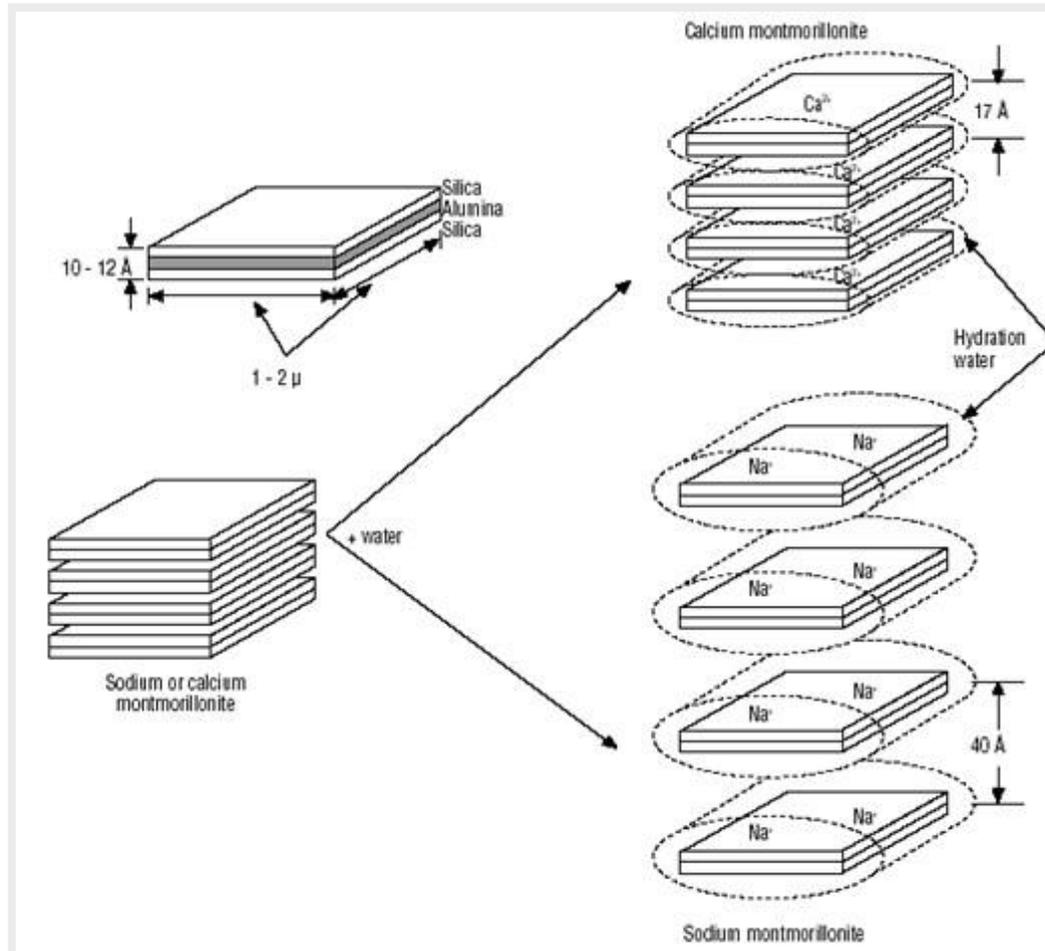
Более тяжелый

Слоистые глины подразделяются

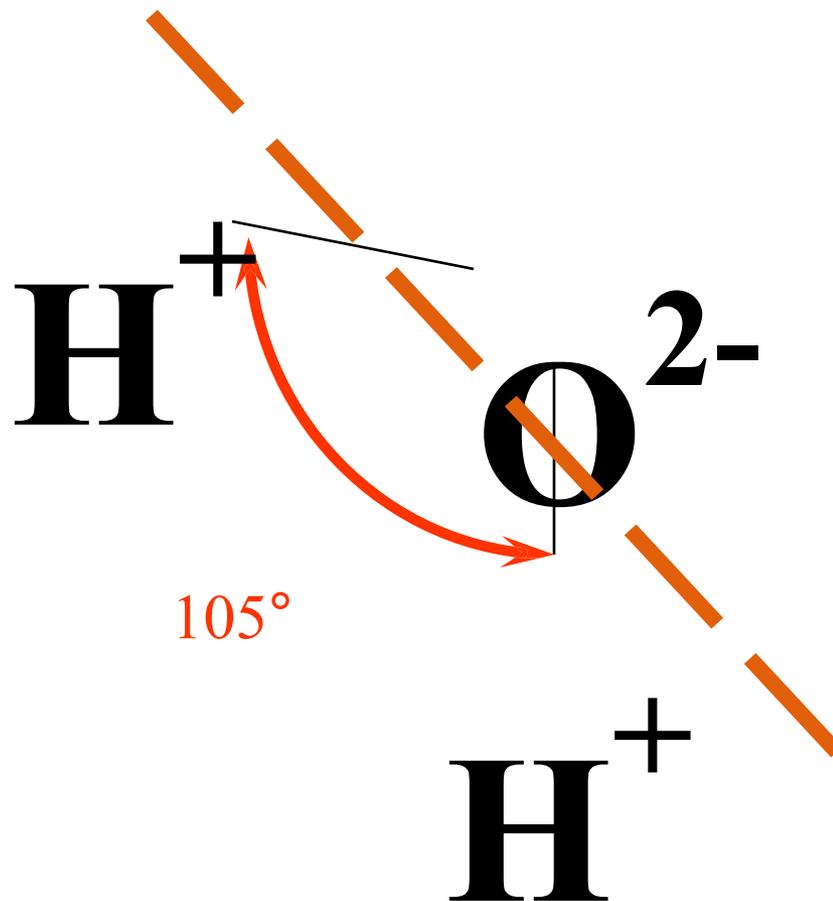
- Набухающие глины
 - Сметит (монтмориллонит, бентонит)
- Не набухающий глины
 - Иллит *
 - Каолинит
 - Хлорит

* Разная степень набухания

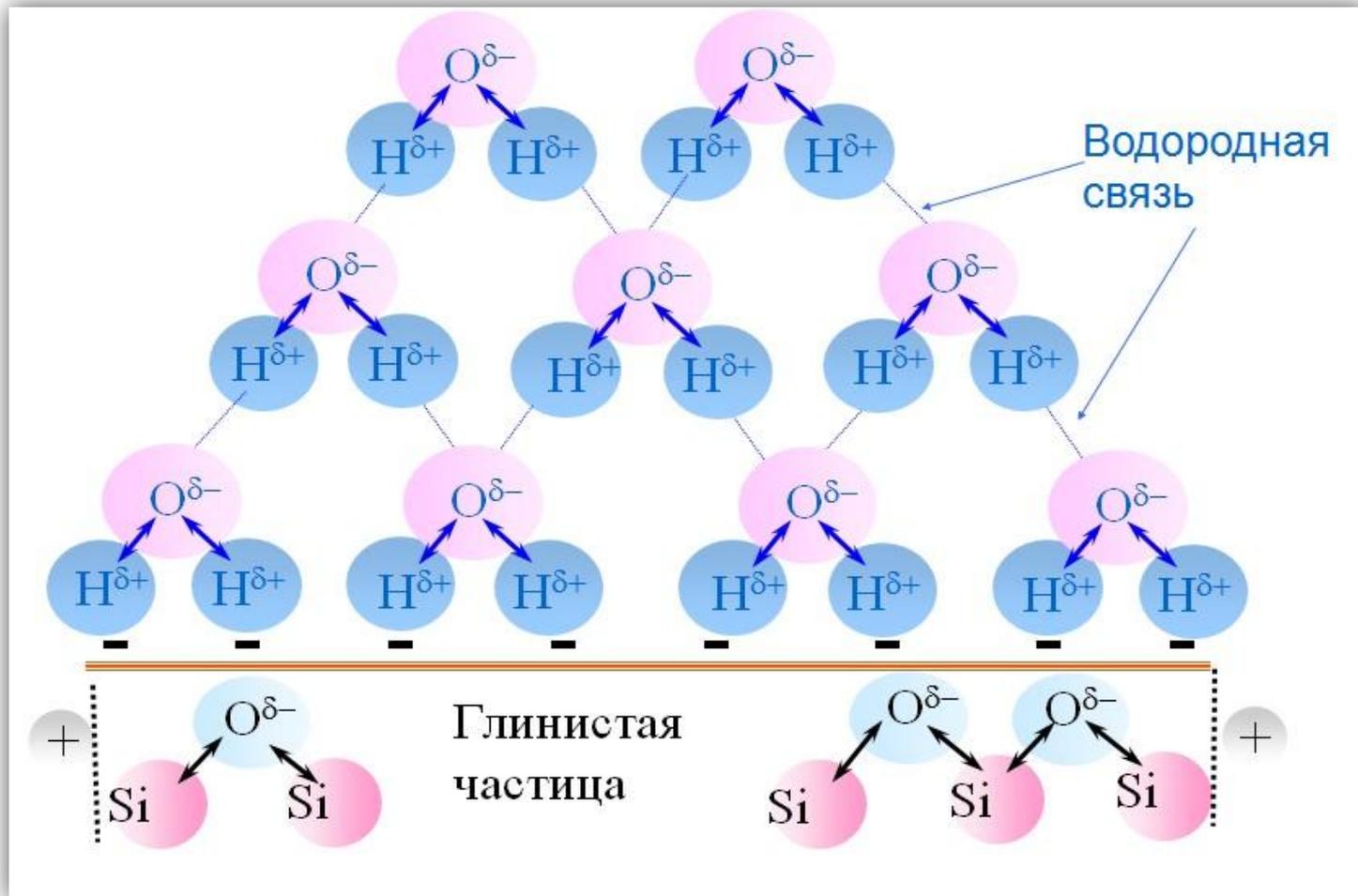
Гидратация бентонита



ВОДА, ПОЛЯРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ



Формирование гидратной оболочки на поверхности глинистой частицы



Дисперсия глин

Частицы не осаждаются

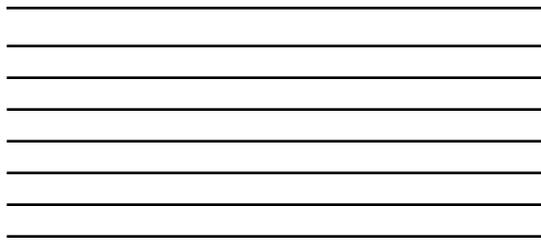
- Причины:
 - Броуновское движение
 - Размер частиц
 - Отрицательные заряды
 - Осаждаются при флокуляции (коагуляции), когда увеличивается размер флокул

Типы связей глинистых частиц

- АГРЕГИРОВАННЫЕ
 - Поверхность к поверхности
- ДИСПЕРГИРОВАННЫЕ
- ФЛОКУЛИРОВАННЫЕ
 - Поверхность к торцу
- ДЕФЛОКУЛИРОВАННЫЕ

Активная твердая фаза

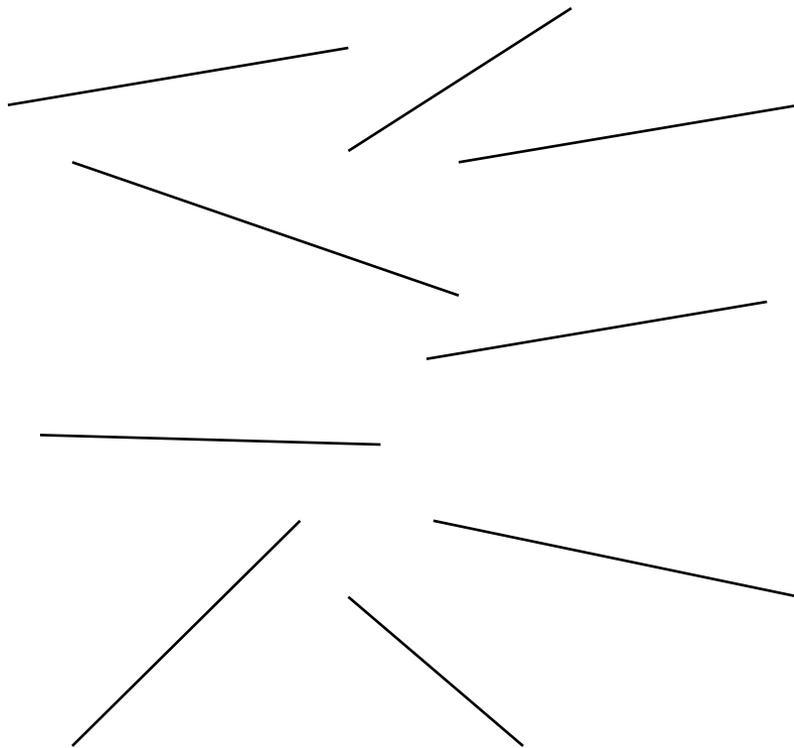
■ Агрегированное состояние



- В естественном состоянии глинистая частица представляет собой пакет, состоящий из нескольких кристаллических пластинок, поверхности которых параллельны
- Количество пластинок может варьироваться.

Активная твердая фаза

Диспергирование — разделение глинистых пачек на отдельные пластинки

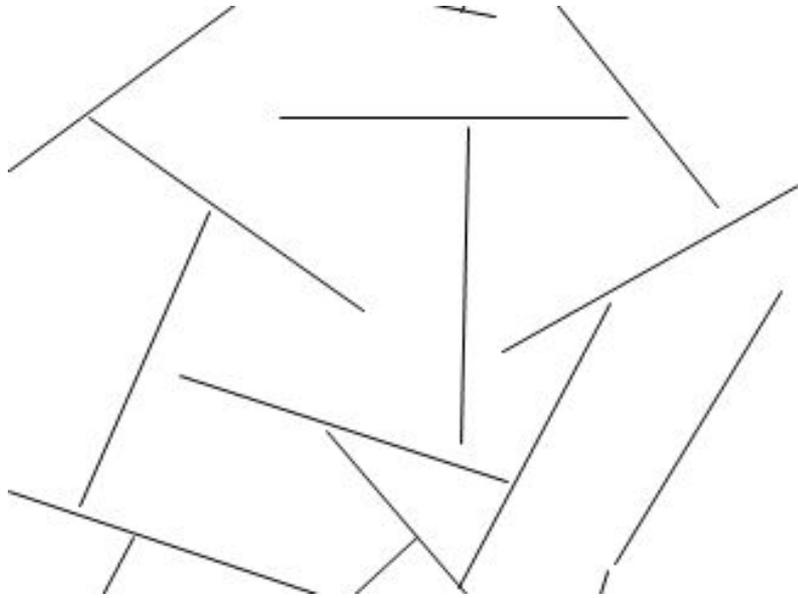


В пресной воде глинистые пластинки располагаются хаотично.

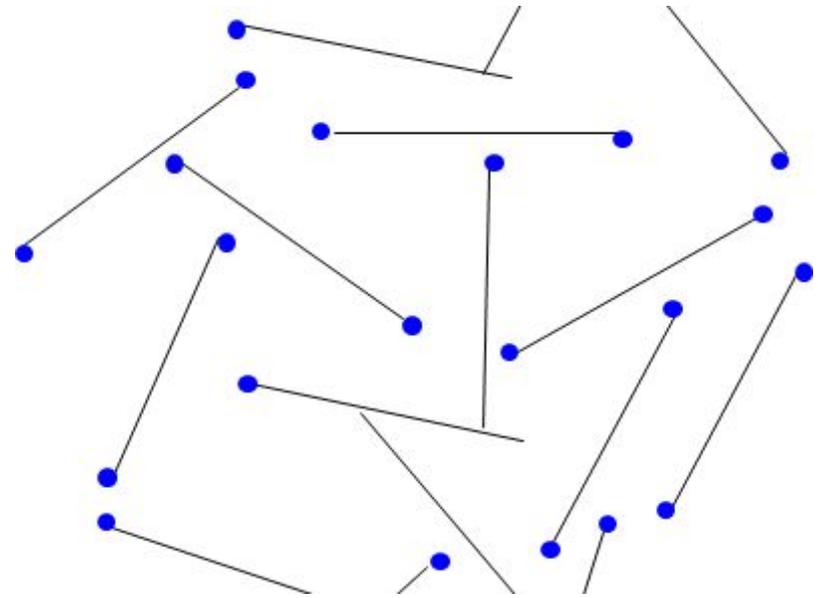
Поверхностные заряды обуславливают их пространственное расположение: наличие положительных и отрицательных зарядов на пластинках приводит к их взаимному притягиванию или отталкиванию

Активная твердая фаза

Ассоциация частиц глины



Флокуляция – глинистые частицы слипаются по типу грань к грани или грань к поверхности, образуя своеобразную структуру, напоминающую «карточный домик»



Дефлокуляция – диссоциация флокулированных глинистых частиц

Типы связей глин

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

Бентонит АНИ

Монтмориллонит натрия

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

Классификация глин по АНИ

Технические условия:

Наименование	Необработанный бентонит	Обработанный бентонит	Аттапульгит
Концентрация	71 кг/м ³	64 кг/м ³	57 кг/м ³
600 об/мин		30 и более	30 и более
PV	10 сПз мин.		
YP / PV	1,5 макс.	3,0 макс	
Фильтрат, смЗ	12,5 макс	15,0 макс	

Выход раствора

Выход – объем (м^3) раствора (с вязкостью 15,0 сПз), получаемый из одной тонны сухой глины.

Выход бентонита АНИ - более 16 м^3 раствора одной тонны глинопорошка.

Один кубометр подобного раствора будет:

- ✓ Содержать $2\frac{1}{2}\%$ объема твердой фазы
- ✓ Содержать $5\frac{1}{2}\%$ массы твердой фазы
- ✓ Плотностью $1,03 \text{ г/см}^3$

Факторы, воздействующие на гидратацию глин

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

Ингибирование глин

Гидратация глин снижается в любой ингибированной системе бурового раствора

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

Ингибирование глин

Проводится путем:

- 1. Ионный обмен (хлоркалиевые, кальциевые или хлорнатриевые, Сперсеновые, формиатные или калиевые растворы)
- 2. Капсуляция частиц буримых глин и стенок скважины за счет полимеров
- 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.

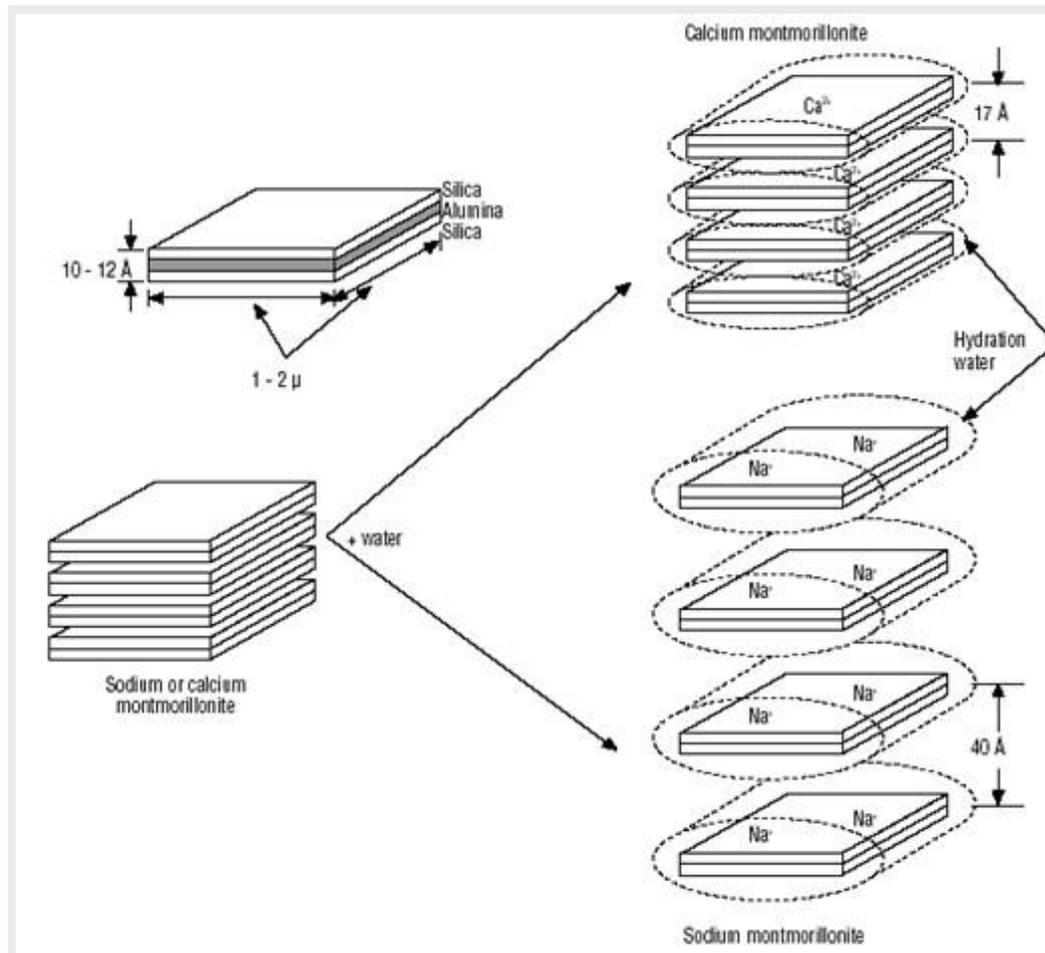
Ионный обмен

- Расстояние между слоями кристаллического монтмориллонита – 2,8 Å. 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.
- **Еще раз повторим, что исключение составляет ион калия.**

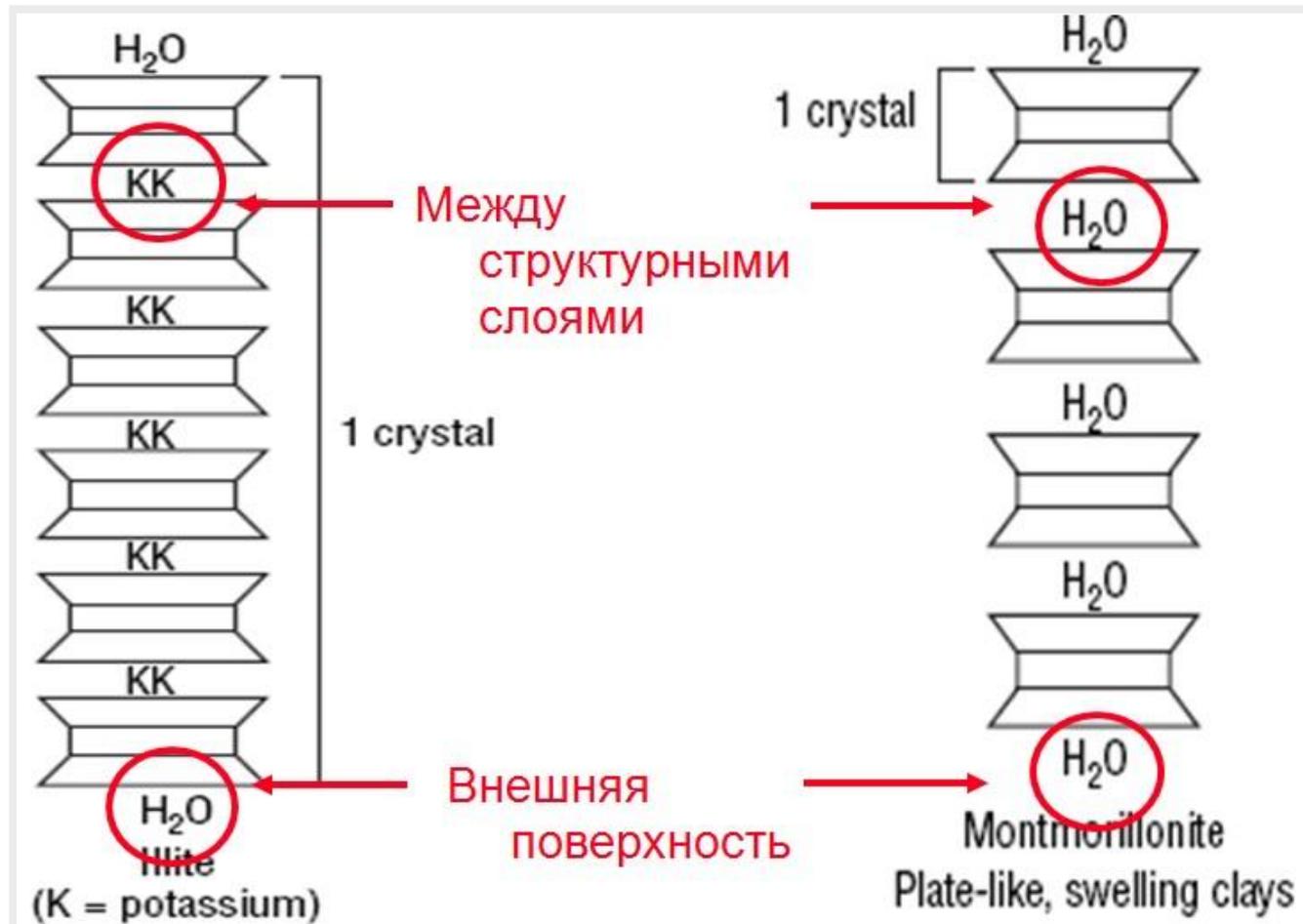
Гидратация бентонита



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.
- Сметитовые глины при обогащении ионами калия становятся иллитовыми, и в результате становятся более прочными, почти не набухающими.

Иллит в сравнении с монтмориллонитом



**СПАСИБО
ЗА ВНИМАНИЕ**