

## СРАВНЕНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ИНГИБИТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

© 2021 г. Xiaodong Bai<sup>1,\*</sup>, Yuqian Xu<sup>1</sup>, Xuepeng Zhang<sup>1</sup>, Xuemei Yong<sup>1</sup>, Zhenyu Li<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu, 610500 China

<sup>2</sup> Chengdu Evermaterials Co., Ltd, Chengdu, Sichuan, 610500 China

\*E-mail: bxd888@vip.126.com

Поступила в редакцию 21 июля 2020 г.

После доработки 11 сентября 2020 г.

Принята к публикации 14 января 2021 г.

Ингибиторы гидратации при добыче сланцевого газа могут быть неорганическими и органическими веществами. К неорганическим обычно относят хлорид натрия и хлорид калия, к органическим – сорбат калия, полиэтиленгликоль, полиэфирамин и диэтилентриамин. Было проведено всестороннее детальное сопоставление ингибирующих свойств этих двух классов ингибиторов в процессе добычи сланцевого газа. Результаты показывают, что ингибирующий эффект хлорида калия намного выше, чем у хлорида натрия, а полиэфирамин проявляет наилучшие ингибирующие свойства по сравнению с другими органическими ингибиторами. Из анализа механизма ингибирования можно видеть, что как ингибиторы на основе неорганических солей, так и сорбат калия и полиэтиленгликоль способны эффективно вытеснять молекулы воды, поглощенные слоями глины, посредством ионного обмена. Что касается полиэфирамина и диэтилентриамин, протонированные ионы аммония могут адсорбироваться на поверхности глины посредством электростатического взаимодействия для замены гидратированных ионов натрия, тем самым уменьшая отталкивание глины при гидратации.

**Ключевые слова:** гидратация сланцевой глины, ингибирующие свойства, устойчивость ствола скважины, неорганические ингибиторы, органические ингибиторы

**DOI:** 10.31857/S0028242121020155

Благодаря быстрому развитию разработок сланцевого газа в США сланцевый газ в последние годы стал одним из наиболее важных источников энергии. Китай, как крупнейший потребитель энергии в мире, страдает из-за относительно небольших запасов обычного природного газа, но имеет огромные запасы сланцевого газа. Сложные геологические условия китайских залежей сланцевого газа создают огромные трудности при разведке и разработке месторождений сланцевого газа в Китае. Однако, если Китай продолжит активизировать разработку сланцевого газа, то может значительно укрепить свои позиции на международных переговорах по энергетике. Согласно плану развития добычи сланцевого газа, принятому Национальной энергетической администрацией, при наличии политической поддержки и плавном развитии рынка Китай будет

стремиться к достижению добычи сланцевого газа в 2020 г. в размере 30 млрд м<sup>3</sup>.

С самого начала разработки сланцевого газа специалисты всего мира столкнулись в процессе бурения с двумя важными проблемами, а именно: неустойчивость сланцевой глины [1, 2] и обрушение ствола скважины. Общеизвестно, что устойчивость сланцевой глины играет очень важную роль, поскольку это сильно влияет на стоимость [3] и эффективность бурения.

Традиционные буровые растворы на водной основе [4, 5] экологически безопасны и дешевы, но обладают слабой водостойкостью [6]. Как только вода растворов вступает в контакт с глинистой породой, происходит вызванное гидратацией набухание глины [7, 8], приводящее к неустойчивости ствола скважины и возникновению ряда проблем

в процессе бурения, таких как обрушение ствола скважины, налипание породы на долото, забивание труб и т. д. Для уменьшения набухания были исследованы и применяются различные ингибиторы. Ранее в качестве ингибиторов набухания глины [10] широко использовали неорганические соли [9], такие как хлорид натрия (NaCl) [11] и хлорид калия (KCl) [12, 13], благодаря их низкой стоимости и высокому ингибирующему эффекту. Однако при высокой концентрации они могут легко приводить к флокуляции глинистых минералов и терять свои ингибирующие свойства. Недавно были разработаны полимерные ингибиторы на основе аминовых соединений [14, 15], являющиеся превосходными ингибиторами набухания глинистых пород. Однако эти полимеры способны легко адсорбироваться на поверхности породы и блокировать путь проникновения, снижая проницаемость коллектора. Кроме того, высокая токсичность [16, 17] синтетических катионных полимеров [18–20] также ограничивает их использование.

Представляют интерес некоторые ингибиторы гидратации сланцевой глины на основе низкомолекулярных солей аммония, поскольку они не имеют вышеупомянутых недостатков и демонстрируют идеальное ингибирование без использования каких-либо ядовитых или опасных материалов. Несмотря на эти успехи, работы по всестороннему сравнению ингибирующих эффектов и выяснению механизмов действия различных типов ингибиторов все еще немногочисленны. В данном исследовании мы подробно сравниваем ингибирующий эффект и механизмы действия этих ингибиторов, включая тестирование пород на устойчивость к разрушению при извлечении сланцевой глины, измерение линейной скорости набухания, определение реологической характеристики, измерение фильтрации по API, определение расстояния между слоями глины [21–24], измерение электрохимического потенциала (дзета-потенциала) и определение распределения частиц.

Ингибиторы, исследованные в нашей работе – неорганические NaCl и KCl и органические – сорбат калия, полиэтиленгликоль [25], полиэфирамин [26, 27] и диэтилентриамин [28]. Для лучшего понимания механизма действия ингибиторов, изучалась также корреляция их действия, что впоследствии позволит создать теоретическое руководство

по применению ингибиторов сланцевых глинистых пород.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

**Материалы.** В качестве аналитических реагентов использовали KCl, NaCl, сорбат калия, полиэтиленгликоль, полиэфирамин и диэтилентриамин, предоставленные компанией Chengdu Kelong Chemical Reagent Co. (Китай). Bentonит натрия был получен от компании Xinjiang Zhongfei Xiazijie Bentonite Co. (Karamay, Китай).

**Расчет коэффициента извлечения сланцевой глины.** Были приготовлены водные растворы (350 мл) с различными ингибиторами. В растворы добавляли по 50 г сланцевой стружки (6–10 меш). Растворы помещали в герметичные стаканы и подвергали перемешиванию во вращающейся печи с преобразованием частоты GW300 (Tongchun, Qingdao, Китай) при 110°C в течение 16 ч. После этого частицы сланцевой глины промывали дистиллированной водой, пропущенной через сито 40 меш, и сушили при 105°C в течение 4 ч. После взвешивания рассчитывали коэффициент извлечения сланцевой глины (%) по формуле:

$$K_{\text{извлечения}} = \frac{M_r}{50},$$

где  $M_r$  – вес сланцевой глины после вращающейся печи.

**Тест на линейное набухание.** Bentonит сушили при 105°C в течение 4 ч, затем взвешивали 10 г бентонита и помещали в испытательный цилиндр пресса. После выдержки образца на прессе при давлении 10 МПа в течение 5 мин был получен керн, необходимый для измерения степени линейного набухания, и записана его высота  $\Delta L$ . В испытательные цилиндры наливали растворы, содержащие различные ингибиторы, один из растворов представлял собой дистиллированную воду без ингибиторов. На двухканальном линейном измерителе набухания типа CPZ-II (Tongchun, Qingdao, Китай) закрепляли испытательный цилиндр, затем проводили измерения и вычисляли изменение высоты ( $\Delta R$ ) по разности начального и конечного показания через 16 ч. По этой разности оценивали степень линейного набухания бентонита в растворе ингибитора [24]. Формула для расчета степени

линейного набухания (%) выглядит следующим образом:

где  $Sr$  – степень линейного набухания бентонита;

$$Sr = \frac{\Delta R}{\Delta L} \times 100,$$

$\Delta R$  – величина набухания бентонита, мм;  $\Delta L$  – высота зерна, мм.

**Измерение фильтрации по API.** Бентонит диспергировали в дистиллированной воде. Было приготовлено семь чашек суспензии бентонита (4 мас. %), каждая чашка имела объем 400 мл. После этого в суспензию бентонита добавляли 1 мас. % сорбата калия, 3 мас. % KCl, 2 мас. % NaCl, 2 мас. % полиэтиленгликоля, 1 мас. % полиэфирдиамина, 2 мас. % диэтилентриамин. После перемешивания раствора в течение 20 мин образцы оставляли на 24 ч. Оценку ингибирования бентонита различными ингибиторами в таком испытании проводили по программам испытаний Американского института нефти (API) с использованием шестискоростного ротационного вискозиметра (ZNN-D6B, Tongchun, Qingdao, Китай).

Потеря жидкости в бентонитовой суспензии была проверена в соответствии со стандартом API.

Кажущуюся вязкость (AV), пластическую вязкость (PV) и предел текучести (YP) оценивали посредством численных значений при частоте вращения 600 и 300 об./мин ( $\Phi_{600}$  и  $\Phi_{300}$ ), соответственно. Для расчета были использованы следующие формулы:

**Измерение межслойного расстояния мето-**

$$PV = \Phi_{600} - \Phi_{300},$$

$$AV = 1 / 2\Phi_{600},$$

$$YP = 1 / 2(\Phi_{300} - PV).$$

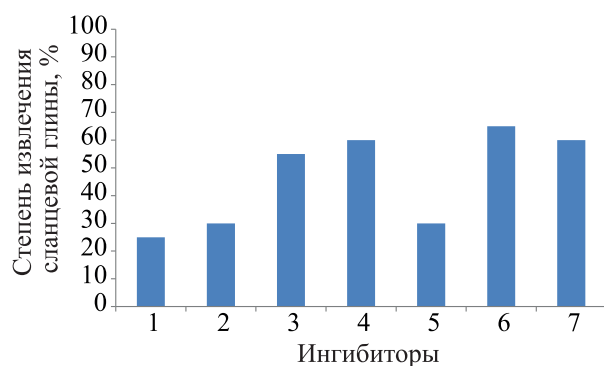
**дом рентгеновской дифракции (XRD).** Для измерения межслойного расстояния бентонита с дистиллированной водой и бентонита с раствором ингибитора был использован рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO MPD. Было приготовлено 300 мл водной суспензии бентонита в концентрации 4 мас. %. Всего 7 образцов. В каждый из 6 образцов были добавлены 2 мас. % NaCl, 3 мас. % KCl, 1 мас. % сорбата калия, 2 мас. % полиэтиленгликоля, 1 мас. % полиэфирамина, 2 мас. % диэтилентриамин, соответственно, после чего полученные суспензии интенсивно перемешивали в течение

30 мин, а затем оставляли на время более 24 ч. На следующем этапе производили центрифугирование и сушку 7 образцов, а высушенный бентонит измельчали в порошок. Образцы на предметных стеклах тестировали на рентгеновском дифрактометре DX-2700, а затем рассчитывали межслойное расстояние по уравнению Брэгга  $2d\sin\theta = n\lambda$ , где  $d$  – расстояние между слоями,  $\lambda$  – длина падающей волны ( $\lambda = 0.15406$ ),  $\theta$  – угол между падающим светом и плоскостью кристалла,  $n = 1$ .

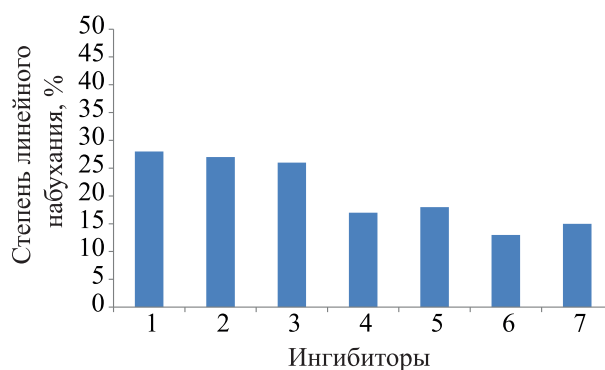
**Измерение дзета-потенциала.** Дзета-потенциал измеряли с помощью анализатора дзета-потенциала (Zetaprobe, Colloidal Dynamics Co., Ponte Vedra Beach, США), который использовали для характеристики влияния различных ингибиторов на дисперсию и заряд бентонита в основной суспензии. В 4 мас. % бентонитовые дисперсии добавляли ингибиторы различных типов и в разных концентрациях. После перемешивания в течение 24 ч разбавляли надосадочный слой дисперсии перед измерением, чтобы частицы были видны под микроскопом. Тестируемый образец добавляли в мерную чашку с одновременным перемешиванием, а затем устанавливали скорость вращения 120, 180 и 240 об./мин, соответственно. После стабилизации скорости вращения измеряли дзета-потенциал образца при различных скоростях вращения. Для представления данных относительно дзета-потенциала использовали среднее значение трех измерений.

**Тест на распределение частиц** часто используется для анализа взаимодействия частиц и размера частиц во взвешенной системе (суспензии). При равномерном диспергировании частиц бентонита в воде размер частиц бентонита определяет их распределение при определенном равновесии. Если сила притяжения между частицами больше, чем сила отталкивания, частицы бентонита имеют тенденцию приближаться друг к другу, в результате чего размер частиц бентонита начинает увеличиваться, в противном случае размер частиц бентонита становится меньше.

Чтобы изучить механизм взаимодействия между различными ингибиторами сланцевой глины и частицами бентонита в базовой суспензии, было протестировано влияние различных ингибиторов на гранулометрический состав частиц бентонита в базовой суспензии.



**Рис. 1.** Степень извлечения сланцевой глины с использованием различных ингибиторов: (1) дистиллированная вода; (2) 2 мас. % NaCl; (3) 3 мас. % KCl; (4) 1 мас. % сорбата калия; (5) 2 мас. % полиэтиленгликоля; (6) 1 мас. % полиэфирамина; (7) 2 мас. % диэтилентриамина.



**Рис. 2.** Степень набухания образцов глины в присутствии различных ингибиторов: (1) дистиллированная вода; (2) 2 мас. % NaCl; (3) 3 мас. % KCl; (4) 1 мас. % сорбата калия; (5) 2 мас. % полиэтиленгликоля; (6) 1 мас. % полиэфирамина; (7) 2 мас. % диэтилентриамина.

Водные суспензии бентонита с концентрацией 4 мас. % готовили в качестве базовой суспензии, к которой добавляли различные типы ингибиторов и перемешивали в течение 1 ч до полного растворения. После этого водные суспензии бентонита выдерживали 24 ч.

Распределение частиц по размерам было определено путем тестирования гранулометрического состава 4 мас. % суспензии монтмориллонита, обработанной различными ингибиторами, с помощью лазерного гранулометрического анализатора HYDRO 2000.

**Метод определения морфологии поверхности образцов.** К суспензиям бентонита с концентрацией 4 мас. % добавляли, соответственно, различные ингибиторы сланцевой глины. После выдерживания в течение 24 ч эти растворы помещали в вакуумную сушилку до затвердевания. Морфологию поверхности высушенного образца наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа (ZEISS EV0 MA15, Carl Zeiss Micrographics GmbH) при 1000-кратном и 2000-кратном увеличении

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Анализ степени извлечения сланцевой глины.** На рис. 1 показана степень извлечения сланцевой глины с использованием различных ингибиторов. Что касается образца, растворенного в дистиллированной воде, для него эта величина составила всего около 23.9%. После добавления различных ингибиторов извлечение сланцевого шлама значительно

увеличилось. При использовании неорганических ингибиторов KCl, по сравнению с NaCl, показал относительно более высокое извлечение. Столь превосходное ингибирующее действие KCl может быть связано с его низкой энергией гидратации и небольшим количеством гидратированных ионов. Что касается органических ингибиторов, сорбат калия, полиэфирамин и диэтилентриамин демонстрируют относительно более высокую степень извлечения – 61.6, 64.5 и 60.8%, соответственно, что объясняется наличием у них сильного механизма катионного обмена. Напротив, полиэтиленгликоль показал плохое ингибирование гидратации и не очевидную дисперсию. Эти данные продемонстрировали, что полиэфирамин, диэтилентриамин, KCl и сорбат калия обладают большим потенциалом в качестве эффективных ингибиторов сланцевой глины.

**Анализ линейного набухания.** После выдерживания в дистиллированной воде и растворах с различными ингибиторами в течение 16 ч бентонит демонстрировал различную степень набухания. Результаты измерения степени линейного набухания показаны на рис. 2.

На рис. 2 показано, что степень набухания бентонита в дистиллированной воде составляет 28.96%, значит, бентонит испытывает набухание при гидратации. Степень набухания бентонита с добавлением 2 мас. % NaCl, 3 мас. % KCl, 2 мас. % полиэтиленгликоля и 1 мас. % сорбата калия составила 25.64, 21.38, 18.52 и 17.83%, соответственно,



**Таблица 1.** Результаты оценки реологических свойств бурового раствора

Добавки	PV, мПа·с	AV, мПа·с	YP, Па	YP/PV, Па/мПа·с
Дистиллированная вода	10.0	13.0	3.0	0.30
2 мас. % NaCl	5.0	5.0	0.0	0.00
3 мас. % KCl	4.0	4.0	0.0	0.00
1 мас. % сорбата калия	5.0	7.0	2.0	0.40
2 мас. % полиэтиленгликоля	5.0	7.5	2.5	0.50
1 мас. % полиэфирамина	5.0	7.5	2.5	0.50
2 мас. % диэтилентриамина	9.0	13.5	4.5	0.50

что подтверждает снижение характеристик набухания по сравнению с образцом без ингибитора. Более того, степень линейного набухания в растворе полиэфирамина и диэтилентриамин составляла 13.25 и 15.78%, соответственно, что указывает на их сильную способность к подавлению набухания глины по сравнению с неорганическими ингибиторами. Основная причина заключается в том, что протонированные аминогруппы могут проникать в слой глины под действием разности химических потенциалов и вытеснять молекулы воды. Кроме того, на поверхности глины может адсорбироваться полиэфирмин и дополнительно препятствовать проникновению молекул воды, подавляя гидратацию и набухание бентонита.

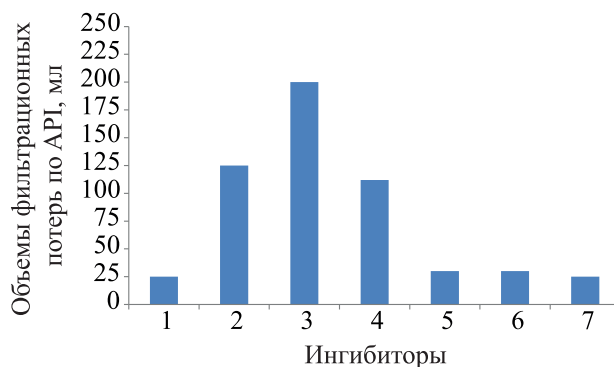
**Анализ реологических и фильтрационных свойств различных ингибиторов.** Измерены реологические свойства и объемы фильтрационных потерь по API ( $FL_{API}$ ) полимерных буровых растворов на водной основе с различными ингибиторами, а также базовые буровые растворы без добавок для сравнения; результаты показаны в табл. 1 и на рис. 3.

Поведение буровых растворов при истончении сдвига можно четко наблюдать по изменениям отношения  $YP/PV$ , когда вязкость уменьшается за счет увеличения скорости сдвига. Буровые растворы с очень низким отношением  $YP/PV$  не могут транспортировать шлам и очищать ствол скважины, в то время как буровые растворы с высоким отношением  $YP/PV$  обладают худшей гидравликой бурения и перегружают систему циркуляции буровых растворов. Значения  $YP/PV$  в диапазоне от 0.36 до 0.48 Па/мПа·с более подходят для буровых растворов, поскольку в этом случае они могут и транспортировать шлам, и эффективно очищать ствол скважины [29, 30].

Значения  $YP/PV$  для буровых растворов, приготовленных с использованием дистиллированной воды, 2 мас. % NaCl и 3 мас. % KCl, составляют 0.3, 0 и 0, соответственно, что указывает на то, что эти жидкости не могут эффективно очищать скважины. Кроме того, объемы фильтрационных потерь  $FL_{API}$  этих буровых растворов также намного больше, чем у бентонитовых растворов и других составных жидкостей, что подтверждает их неудовлетворительные реологические свойства.

Напротив, значения  $YP/PV$  для буровых растворов, содержащих 1 мас. % сорбата калия, 2 мас. % полиэтиленгликоля, 1 мас. % полиэфирамина и 2 мас. % диэтилентриамин, составляют, соответственно, 0.40, 0.50, 0.50 и 0.50, что указывает на то, что ингибиторы могут улучшить реологические свойства буровых растворов при комнатной температуре.

Как видно из табл. 1, добавление диэтилентриамин мало влияет на реологию суспензии на



**Рис. 3.** Объемы  $FL_{API}$  бентонитовых буровых растворов, содержащих различные ингибиторы: (1) дистиллированная вода; (2) 2 мас. % NaCl; (3) 3 мас. % KCl; (4) 1 мас. % сорбата калия; (5) 2 мас. % полиэтиленгликоля; (6) 1 мас. % полиэфирамина; (7) 2 мас. % диэтилентриамин.

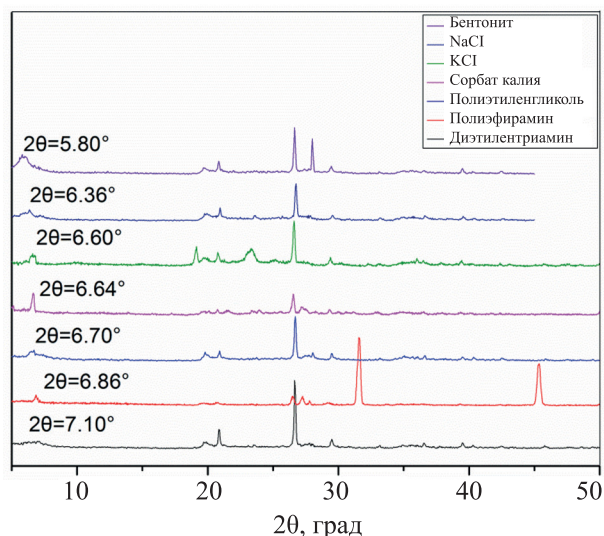


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы бентонита с различными ингибиторами.

основе бурового раствора. Однако при этом может происходить значительное повышение динамической силы сдвига и изменение соотношения УР/PV бурового раствора. Кроме того, значения различных параметров у ингибитора на аминной основе – полиэфирамина, включая PV, AV, УР, мало изменяются.

Как показано на рис. 3, соли калия представлены сорбатом калия и KCl. Фильтрационные потери 1 мас. % сорбата калия составляют 116 мл, что указывает на эффект частичного ингибирования. Фильтрационные потери 3 мас. % KCl составляют 204 мл. Такие высокие фильтрационные потери могут быть связаны с образованием плотной глинистой корки и показывают, что эти буровые растворы не подходят для бурения при добыче сланцевого газа без использования подходящих добавок для уменьшения фильтрационных потерь. Фильтрационные потери 2 мас. % NaCl составляют 126 мл, образовавшаяся глинистая корка имеет определенную функцию предотвращения фильтрационных потерь, однако они по-прежнему велики.

Фильтрационные потери 2 мас. % полиэтиленгликоля, 1 мас. % полиэфирамина и 2 мас. % диэтилтриэтиламина составляют 30, 29 и 26 мл, соответственно, что указывает на то, что эти ингибиторы не оказывают очевидного влияния на фильтрационные потери в буровых растворах.

**Рентгеноструктурный анализ.** Результаты тестов для определения расстояния между слоями

глины с различными ингибиторами показаны на рис. 4. Угол дифракции в спектре рентгеноструктурного анализа можно определить по уравнению Брегга  $2d\sin\theta = n\lambda$  ( $n = 1$ ).

После наступления полной гидратации бентонита межслойное расстояние увеличивается до 1.52 нм из-за того, что между кристаллическими слоями образуются гидратированные ионы  $\text{Na}^+$  большого размера. Ионы неорганических солей могут вытеснять межслойные гидратированные катионы и уменьшать расстояние между слоями глины. Низкомолекулярные катионные соединения адсорбируются на поверхности частиц глины, заменяя межслойные гидратированные катионы и их адсорбированные гидратные корки и образуя относительно однородное и упорядоченное расположение, что приводит к уменьшению расстояния между слоями.

После добавления NaCl ионное взаимодействие усилилось и интервал между слоями бентонита уменьшился до 1.39 нм, но изменение оказалось незначительным. Это связано с тем, что  $\text{Na}^+$  в соли и  $\text{Na}^+$  между слоями бентонита – один и тот же ион. При добавлении KCl, ионы  $\text{K}^+$  заменяют гидраты натрия между слоями, что сокращает межслойное расстояние до 1.34 нм. Влияние сорбата калия и KCl на межслойное расстояние монтмориллонита аналогично, что приводит к его уменьшению до 1.33 нм. Это же расстояние после обработки полиэтиленгликолем составляет 1.32 нм, что указывает на то, что полиэтиленгликоль ингибирует гидратное набухание бентонита и удерживает бентонит в крупных частицах за счет адсорбирования гидратной корки. После протонирования в водном растворе диэтилтриэтиламин приобретает положительный заряд. Множественные аминогруппы в молекулярной цепи связывают несколько соседних слоев глины друг с другом посредством многоточечной адсорбции, максимально сокращая расстояние между слоями гидратации глины и формируя компактную структуру. Межслойное расстояние уменьшается до 1.29 нм, свидетельствуя о сильном ингибирующем свойстве диэтилтриэтиламина. Аминсодержащий полимерный полиэфирамин уменьшает межслойное расстояние до 1.24 нм. Протонированные ионы аммония адсорбируются на поверхности глины посредством электростатического взаимодействия и заменяют гидратирован-



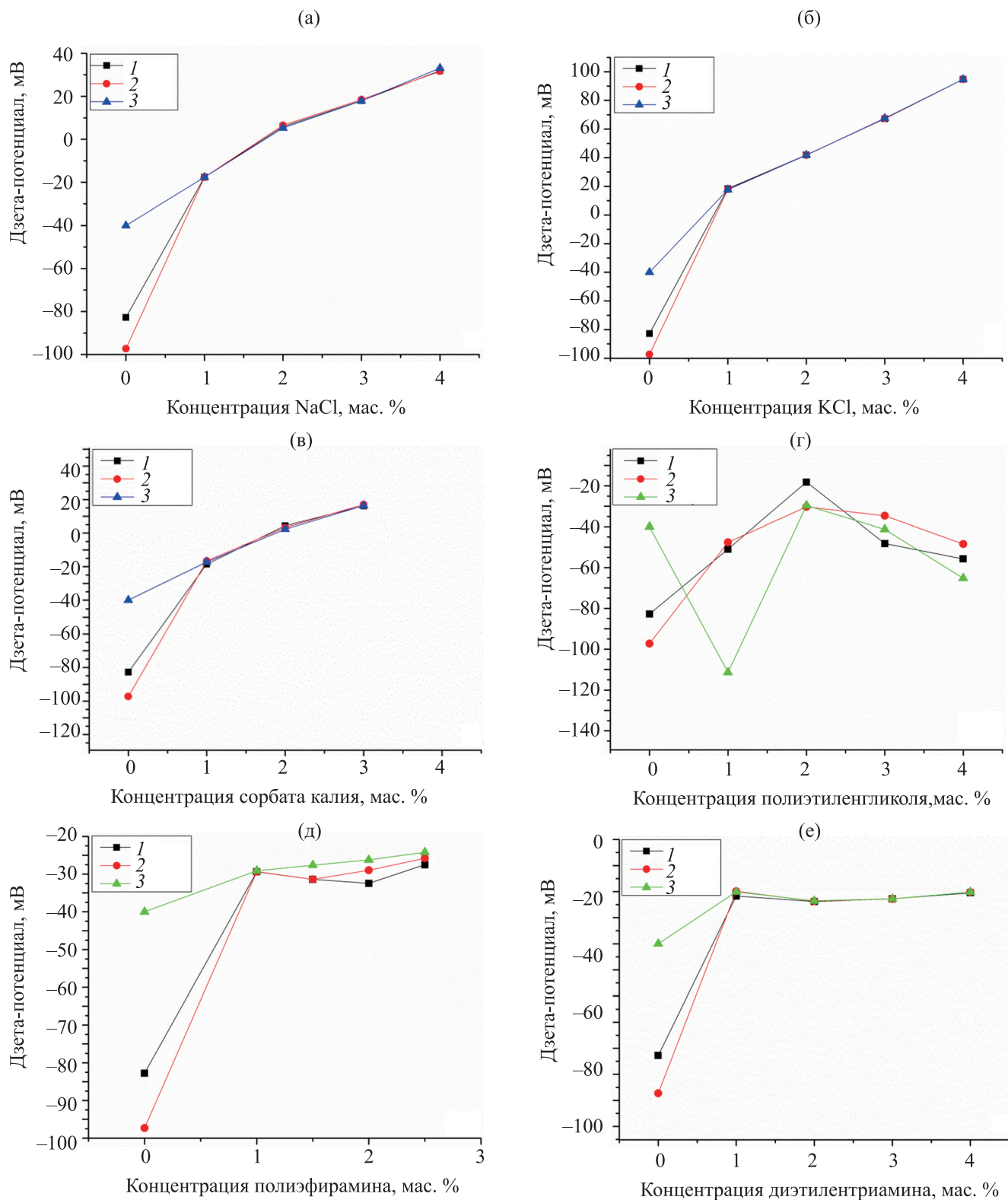


Рис. 5. Изменение зета-потенциала различных ингибиторов с концентрацией (а – NaCl; б – KCl; в – сорбат калия; г – полиэтиленгликоль; д – полиэфирамин; е – диэтилентриамин) при различных скоростях вращения: (1) 180 об./мин, (2) 210 об./мин, (3) 240 об./мин.

ные ионы натрия, тем самым уменьшая гидратное отталкивание глины. Из рис. 4 видно, что NaCl, KCl, сорбат калия, полиэтиленгликоль, полиэфирамин и диэтилентриамин могут выдавливать молекулы воды, адсорбированные между слоями глины, посредством адсорбции или ионного обмена, что приводит к дегидратации глины. При этом полиэфирамин и диэтилентриамин демонстрируют лучшие ингибирующие свойства по сравнению с другими ингибиторами, в то время как ингибирующие свойства NaCl низкие.

**Анализ дзета-потенциала.** Дзета-потенциал частиц глины в водной дисперсии измеряли для исследования влияния ингибиторов на электрокинетические свойства частиц глины. Механизм ингибирования набухания и диспергирования натриевого бентонита в сланцевых глинах приведен на рис. 5. Дзета-потенциал раствора бентонита с концентрацией 4 мас. % при различных скоростях составляет  $-82.76$  мВ (180 об./мин),  $-97.30$  мВ (210 об./мин),  $-40$  мВ (240 об./мин), соответственно. Частицы глины с высоким отрицательным дзета-потенциалом имеют тенденцию к набуханию и диспергированию.

Как показано на рис. 5а, с увеличением концентрации NaCl происходит изменение заряда, когда концентрация превышает 2 мас. %. После этого дзета-потенциал частиц глины остается практически стабильным и по-прежнему положительным. Как показано на рис. 5б, с добавлением KCl дзета-потенциал системы увеличивается. Когда концентрация составляет 1 мас. %, среднее значение абсолютной величины дзета-потенциала при различных скоростях намного меньше, чем при концентрации 4 мас. % раствора бентонита. Однако значение его потенциала превышает абсолютную величину потенциала раствора бентонита при концентрации KCl 4 мас. %. Это говорит о том, что KCl обладает определенным эффектом ингибирования диспергирования, но этот эффект в большей степени зависит от используемой концентрации. Тенденция изменения потенциала у сорбата калия (рис. 5в) аналогична таковой у KCl, но абсолютная величина дзета-потенциала сорбата калия относительно стабильна. Абсолютная величина потенциала раствора бентонита, содержащего 2 мас. % сорбата калия, составляет всего 4.46 мВ, что указывает на то, что он обладает более сильным и стабильным эффек-

том ингибирования гидратации и диффузии, а его оптимальная концентрация составляет 2 мас. %.

Как показано на рис. 5г, с увеличением концентрации полиэтиленгликоля абсолютная величина дзета-потенциала сначала увеличивается, а затем уменьшается. Минимальное значение дзета-потенциала при различных скоростях составляет 18.68 мВ (180 об./мин), 30.35 (210 об./мин) и 9.63 мВ (240 об./мин), когда концентрация полиэтиленгликоля составляет 2 мас. %, а абсолютная величина дзета-потенциала намного меньше, чем в растворе бентонита. Также стоит отметить, что разность значений дзета-потенциала при различных скоростях с добавлением полиэтиленгликоля уменьшается. Достаточно показать, что полиэтиленгликоль может улучшить стабильность заряда взвешенной системы и может быть адаптирован к различным скоростям в практических условиях.

Абсолютная величина дзета-потенциала раствора бентонита, содержащего полиэфирамин (рис. 5д), уменьшается с увеличением концентрации и намного меньше, чем у чистого раствора бентонита, что указывает на то, что полиэфирамин обладает хорошим ингибирующим действием. Это связано со слабой щелочностью амина, поэтому в растворе полиэфирамина существует равновесие диссоциации:  $\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{RNH}_3^+ + \text{OH}^-$ . Когда гидролиз [31] достигает равновесного состояния, количество ионов аммония остается стабильным. После адсорбции насыщения полиэфирамина нейтрализация между ионами аммония и отрицательной поверхностью глины достигает динамического равновесия, поэтому инверсии заряда не происходит. Между тем частицы глины по-прежнему имеют отрицательный заряд и совместимы с анионной добавкой.

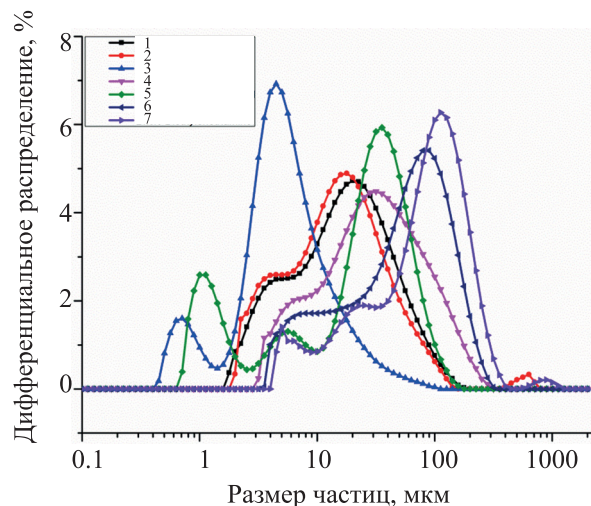
Адсорбция диэтилентриамин на поверхности глины подавляет двойной электрический слой глины, что приводит к уменьшению значения потенциала. Уменьшение отталкивания при гидратации, в свою очередь, приводит к образованию более тонкой гидратированной оболочки и уменьшению дисперсности частиц глины. Частицы глины будут притягиваться друг к другу боковыми сторонами, что приведет к повышению вязкости системы и увеличению потери жидкости. Однако после адсорбции большего количества ионов полиаммония частицы глины коагулируют торцевыми сторонами



друг к другу, что нарушает дисперсионную устойчивость системы, поэтому вязкость снижается, а потеря жидкости постоянно уменьшается. Из рис. 5е видно, что когда концентрация диэтилентриамин превышает 1 мас. %, потенциал при различных скоростях практически не изменяется, а его абсолютная величина составляет около 20 мВ. Разность потенциалов на каждой скорости также очень мала, что показывает, что диэтилентриамин имеет очень хорошую ингибирующую дисперсию и очень стабилен, и это благоприятно сказывается на стабильности заряда системы бурового раствора.

**Анализ распределения частиц.** В табл. 2 показано дифференциальное распределение суспензий глины, обработанных дистиллированной водой и различными ингибиторами, соответственно.

На рис. 6 представлены кривые дифференциального распределения [32] глинистых суспензий, обработанных NaCl, KCl, сорбатом калия, полиэтиленгликолем, полиэфирамином и диэтилентриамином, соответственно. После добавления каждого ингибитора размер частиц бентонита в базовой суспензии увеличивался, за исключением базовой суспензии с KCl и полиэтиленгликолем. Порядок размера частиц: KCl < NaCl < сорбат калия < полиэтиленгликоль < полиэфирамин < диэтилентриамин. Добавление ингибиторов с диэтилентриамином и полиэфирамином приводит к явному увеличению размера частиц глины. Кривая гранулометрического состава бентонита при добавлении сорбата калия, полиэтиленгликоля, диэтилентриамин и ингибиторов полиэфирамина в качестве ингибиторов в целом смещается вправо. Кроме того, гранулометрический состав частиц бентонита с использованием сорбата калия, диэтилентриамин и полиэфирамина более концентрированный, чем у бентонита без ингибиторов. Это указывает на то,



**Рис. 6.** Гранулометрический состав частиц бентонита с различными ингибиторами: (1) Базовая суспензия; (2) 2 мас. % NaCl; (3) 3 мас. % KCl; (4) 1 мас. % сорбата калия; (5) 2 мас. % полиэтиленгликоля; (6) 1 мас. % полиэфирамина; (7) 2 мас. % диэтилентриамин.

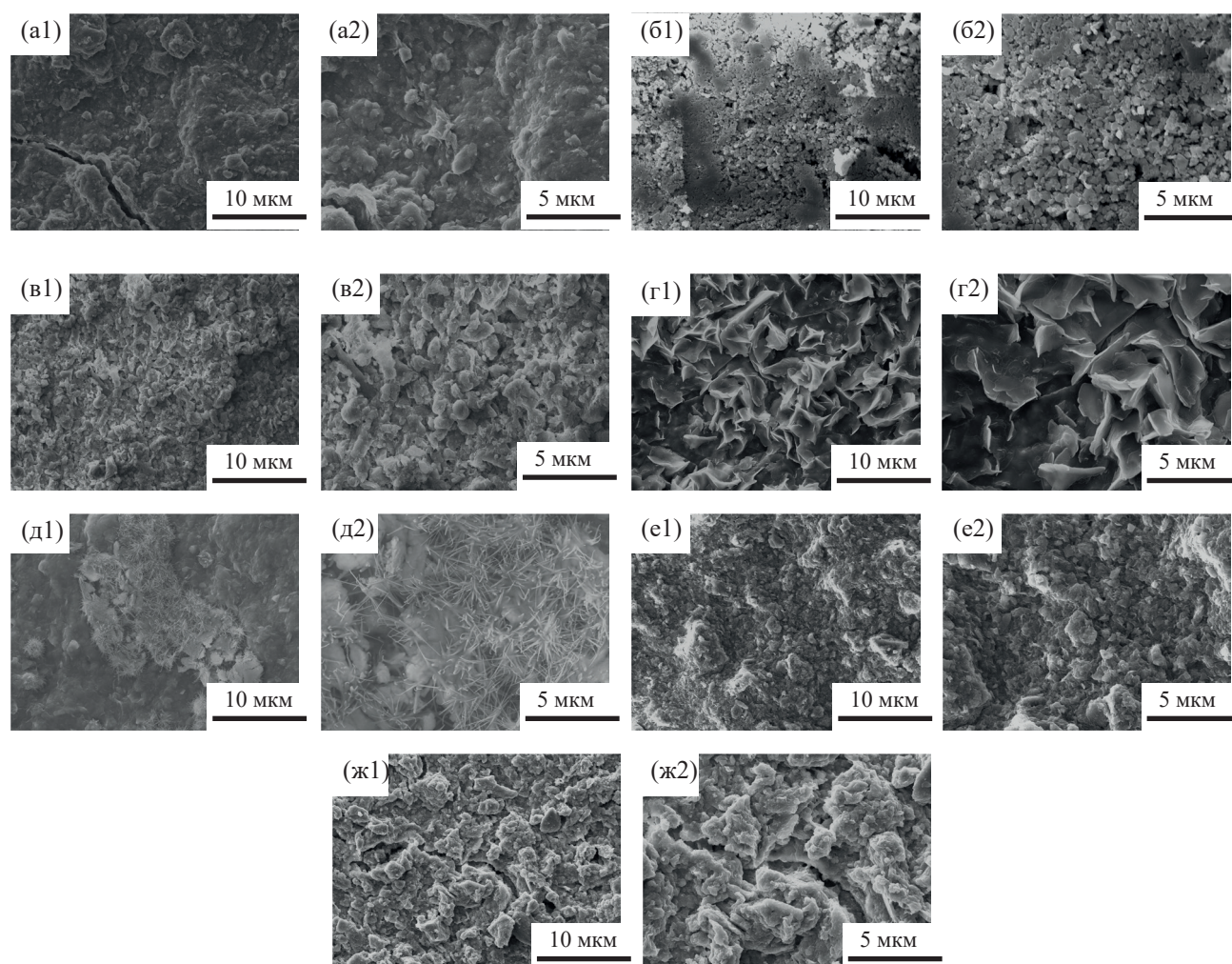
что все три ингибитора могут вызывать определенную степень агрегации бентонита и увеличивать размер частиц бентонита, что косвенно иллюстрирует ингибирующее действие на дисперсию бентонита.

**Морфологический анализ.** Ингибирующие свойства различных ингибиторов гидратации, наблюдаемые на изображениях сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), отражали микроскопическую морфологию бентонита натрия после обработки различными ингибиторами (рис. 7).

На рис. 7 показаны различные образцы бентонита, использованные для наблюдения за микроморфологией и состоянием гидратации [33, 34]. Можно видеть, что поверхность бентонита без ингибитора глинистых сланцев имеет лишь несколько гранули-

**Таблица 2.** Гранулометрический состав частиц бентонита с различными ингибиторами

Добавки	<i>d</i> , мкм		
	0.1	0.5	0.9
Дистиллированная вода	3.598	15.821	50.192
2 мас. % NaCl	3.468	14.163	46.845
3 мас. % KCl	1.191	14.662	14.662
1 мас. % сорбата калия	4.015	17.803	62.059
2 мас. % полиэтиленгликоля	0.730	15.621	37.765
1 мас. % полиэфирамина	4.911	34.395	87.330
2 мас. % диэтилентриамин	3.345	36.755	104.881



**Рис. 7.** Растрово-электронная микрофотография сухого бентонита с различными ингибиторами при разном увеличении: а1 и а2 – чистый бентонит; б1 и б2 – бентонит, обработанный NaCl; в1 и в2 – бентонит, обработанный KCl; г1 и г2 – бентонит, обработанный сорбатом калия; д1 и д2 – бентонит, обработанный полиэтиленгликолем; е1 и е2 – бентонит, обработанный полиэфирамином; ж1 и ж2 – бентонит, обработанный диэтилтриамином.

рованных частиц и покрытие в виде гидратной оболочки. Исходный бентонит комковат, комки плотно и беспорядочно уложены друг на друга, что отражает гидрофильность, высокое содержание воды и легкость агломерации бентонита. Поверхность глины, на которую воздействует NaCl, образует диспергированные блоки с меньшим количеством соединений между блоками и с большими и многочисленными зазорами, что указывает на легкость связывания в блоки, при этом фильтруемость и эффективность ингибирования гидратации и диспергирования низкие (рис. 7б). Как показано на рис. 7в, на поверхности бентонита с добавлением KCl имеются явные частицы. Сорбат калия внедря-

ется в слои бентонита, разрушая компактную блочную структуру исходного бентонита, и образует на поверхности слоистый лист с однородными зазорами и определенным расстоянием между слоями, что указывает на возможность подавления гидратации бентонита (рис. 7г1, 7г2). На изображениях с разным увеличением сухого бентонита, в который был добавлен полиэтиленгликоль, видно, что глина агломерирована волокнисто (рис. 7д1, 7д2). Из рис. 7е и 7ж видно, что поверхность бентонита, обработанная полиэфирамином и диэтилтриамином, имеет не только частицы, но и очевидное слипание глины. После интеркаляции диэтилтриамином и полиэфирамином бентонит отслаи-



вался с образованием рыхлых, скрученных блоков с появлением пор, приобретая определенную степень гидрофобности и становясь рыхлым. Это свидетельствует о том, что диэтилентриамин и полиэфирамин могут адсорбироваться на поверхности бентонита, заставляя его коагулировать, и показывает, что эти соединения улучшают ингибирование диспергирования бентонита. Предполагается, что, за исключением электростатического взаимодействия, водородная связь между аминогруппами и гидроксильными группами и изменение химического сродства поверхности к воде могут дополнительно ограничить набухание и гидратацию глинистых минералов. Таким образом, все это указывает на то, что после добавления различных ингибиторов гидратация и диспергирование бентонита подавляются в различной степени.

Итак, в статье сообщается об использовании ряда методов для сравнения ингибирующих свойств неорганических ингибиторов NaCl и KCl и органических ингибиторов – сорбата калия, полиэтиленгликоля, полиэфирамина и диэтилентриамин. Показано, что органические ингибиторы превосходят неорганические ингибиторы гидратации глинистых сланцев. По сравнению с NaCl, KCl демонстрирует более сильные ингибирующие свойства, препятствующие набуханию глины из-за меньшего размера гидратированного иона. Что касается органических ингибиторов, то полиэфирамин и диэтилентриамин демонстрируют более высокие ингибирующие свойства, поскольку они могут проникать в слой глины через протонированные аминогруппы и вытеснять молекулы воды. В то же время другие активные центры могут образовывать водородные связи с поверхностью глины, препятствуя проникновению молекул воды. Аминогруппы с концевыми полиэфирными группами могут связывать смежные кристаллические решетки друг с другом и минимизировать межслойное пространство для гидратации. Кроме того, адсорбция делает глину более гидрофобной и препятствует проницаемости молекул воды. Согласно представленным экспериментальным результатам, полиэфирамин обладает лучшими характеристиками по сравнению с другими ингибиторами, а ингибиторы, полученные из полиаминов, должны стать предметом дальнейшего изучения. Диэтилентриамин можно модифицировать с помощью некото-

рых экспериментальных методов, чтобы изменить длину его углеродной цепи, молекулярную массу и т. д., придавая ему лучшие ингибирующие свойства. В этом направлении имеются неограниченные возможности для дальнейшего развития. Кроме того, физические и химические свойства глинистых минералов при бурении нефтяных и газовых скважин в полевых условиях зависят от емкости катионного обмена, структуры глинистых минералов, размера частиц и природы раствора. Следовательно, свойства глины при промышленных работах следует комбинировать для определения наиболее подходящих ингибиторов и других совместимых добавок.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (National Natural Science Foundation of China, № 51104122) и Программы прикладных фундаментальных исследований Департамента науки и технологий провинции Сычуань (Applied Basic Research Program of Science and Technology Department of Sichuan Province, № 2018JY0302).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Xiaodong Bai, ORCID – <http://orcid.org/0000-0002-9309-6368>

Yuqian Xu, ORCID – <http://orcid.org/0000-0003-0591-3813>

Xuepeng Zhang, ORCID – <http://orcid.org/0000-0003-1040-2268>

Xuemei Yong, ORCID – <http://orcid.org/0000-0002-7435-099X>

Zhenyu Li, ORCID – <http://orcid.org/0000-0003-0994-0405>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao C., Pu X., Wang G., Huang T. Comparison of shale inhibitors for hydration, dispersion, and swelling suppression // Chem. Technol. Fuels Oils. 2018. V. 53. P. 966–975. <https://doi.org/10.1007/s10553-018-0886-y>



2. Bai X., Zhang X., Ning T., Luo Y., Zhou S. Preparation, characterization and properties of SiO<sub>2</sub> expansible composite microspheres for water-based drilling fluid // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2020. V. 30. P. 1172–1183. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01270-5>
3. Zhang L., Li T., Huang L., Ye Z., Ye Z., Yan X., Li L., Deng Q., Chen G., Zhang J., Zhang Z. Preparation and application of melamine cross-linked poly ammonium as shale inhibitor // *Chem. Cent. J.* 2018. V. 12. P. 44–49. <https://doi.org/10.1186/s13065-018-0410-9>
4. Bai X., Yang Y., Xiao D., Pu X., Wang X. Synthesis, characterization, and performance evaluation of the AM/AMPS/DMDAAC/SSS quadripolymer as a fluid loss additive for water-based drilling fluid // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. P. 41762/1-41762/9. <https://doi.org/10.1002/app.41762>
5. Saboorian-Jooybari H., Dejam M., Chen Z. Heavy oil polymer flooding from laboratory core floods to pilot tests and field applications: Half-century studies // *J. Pet. Sci. Eng.* 2016. V. 142. P. 85–100. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.01.023>
6. Olayiwola S.O., Dejam M. A comprehensive review on interaction of nanoparticles with low salinity water and surfactant for enhanced oil recovery in sandstone and carbonate reservoirs // *Fuel.* 2019. V. 241. P. 1045–1057. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.122>
7. Luo Z., Wang L., Yu P., Chen Z. Experimental study on the application of an ionic liquid as a shale inhibitor and inhibitive mechanism // *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 150. P. 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.038>
8. Jiang G., Zhang X., Dong T., Xuan Y., Wang L., Jiang Q. A new inhibitor of P(AM-DMDAAC)/PVA intermacro-molecular complex for shale in drilling fluids // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. № 1. P. 45581/1 <https://doi.org/10.1002/app.45584>.
9. Suter J.L., Coveney P.V., Anderson R.L., Greenwell H.C., Cliffe S. Rule based design of clay-swelling inhibitors // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 4572–4586. <https://doi.org/10.1039/c1ee01280k>
10. van Oort E. On the physical and chemical stability of shales // *J. Pet. Sci. Eng.* 2003. V. 38. P. 213–235. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(03\)00034-2](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(03)00034-2)
11. Boulet P., Bowden A.A., Coveney P.V., Whiting A. Combined experimental and theoretical investigations of clay-polymer nanocomposites: Intercalation of single bifunctional organic compounds in Na<sup>+</sup>-montmorillonite and Na<sup>+</sup>-hectorite clays for the design of new materials // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. P. 2540–2550. <https://doi.org/10.1039/B307752G>
12. Liu X.-D., Lu X.-C. A thermodynamic understanding of clay-swelling inhibition by potassium ions // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006. V. 118. P. 6300–6303. <https://doi.org/10.1002/anie.200601740>
13. Naeimavi M., Khazali F., Abdideh M., Saadati Z. Potassium sorbate as substitute for KCl to shale inhibition in water-base drilling fluids // *Energy Sources. Part A.* 2019. Ahead of print. 15 pp. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1663303>.
14. Peng B., Luo P., Guo W., Yuan Q. Structure-property relationship of polyetheramines as clay-swelling inhibitors in water-based drilling fluids // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 129. P. 1074–1079. <https://doi.org/10.1002/app.38784>
15. Zhong H., Huang W., Qiu Z., Cao J., Xie B., Wang F., Zheng W. Inhibition comparison between polyether diamine and formate salts as shale inhibitor in water-based drilling fluid // *Energy Sources. Part A.* 2015. V. 37. P. 1971–1978. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.654315>
16. Wang L., Liu S., Wang T., Sun D.-J. Effect of poly(oxypropylene)diamine adsorption on hydration and dispersion of montmorillonite particles in aqueous solution // *Colloids Surf. A.* 2011. V. 381. P. 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.008>
17. Zhang J., Hu W., Zhang L., Li T., Cai D., Chen G. Investigation of ammonium-lauric salt as shale swelling inhibitor and a mechanism study // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2019. V. 37. P. 49–60. <https://doi.org/10.1177/0263617418809832>
18. Tu C., Li N., Zhu L., Zhou L., Su Y., Li P., Zhu X. Cationic long-chain hyperbranched poly(ethylene glycol)s with low charge density for gene delivery // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. P. 393–401. <https://doi.org/10.1039/C2PY20523H>
19. Fan J., Zhu H., Li R., Chen N. Montmorillonite modified by cationic and nonionic surfactants as high-performance fluid-loss-control additive in oil-based drilling fluids // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2015. V. 36. P. 569–576. <https://doi.org/10.1080/01932691.2014.917052>
20. Hortal A.R., Hurtado P., Martínez-Haya B., Arregui A., Bañares L. Solvent-free MALDI investigation of the cationization of linear polyethers with alkali metals // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 8530–8535. <https://doi.org/10.1021/jp802089r>
21. Lin J.-J., Cheng I.-J., Wang R., Lee R.-J. Tailoring basal spacings of montmorillonite by poly(oxyalkylene)-diamine intercalation // *Macromol.* 2001. V. 34. P. 8832–8834. <https://doi.org/10.1021/ma011169f>
22. Greenwell H.C., Harvey M.J., Boulet P., Bowden A.A., Coveney P.V., Whiting A. Interlayer structure and bonding in nonswelling primary amine intercalated clays // *Macromol.* 2005. V. 38. P. 6189–6200. <https://doi.org/10.1021/ma0503817>
23. Greenwell H.C., Bowden A.A., Chen B., Boulet P., Evans J.R.G., Coveney P.V., Whiting A. Intercalation and

- in situ polymerization of poly(alkylene oxide) derivatives within  $M^+$ -montmorillonite ( $M = Li, Na, K$ ) // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. P. 1082–1094. <https://doi.org/10.1039/b505217c>
24. *Xi Y., Ding Z., He H., Frost R.L.* Structure of organoclays – An X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 277. P. 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.053>
  25. *Jiang G., Liu T., Ning F., Tu Y., Zhang L., Yu Y., Kuang L.* Polyethylene glycol drilling fluid for drilling in marine Gas hydrates-bearing sediments: An experimental study // *Energies.* 2011. V. 4. № 1. P. 140–150. <https://doi.org/10.3390/en4010140>
  26. *Zhang S., Sheng J., Qiu Z.* Maintaining shale stability using polyether amine while preventing polyether amine intercalation // *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 132. P. 635–640. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.015>
  27. *Zhong H., Qiu Z., Sun D., Zhang D., Huang W.* Inhibitive properties comparison of different polyetheramines in water-based drilling fluid // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2015. V. 26. P. 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.05.029>
  28. *Zhang J., Hu W., Zhang L., Li T., Cai D., Chen G.* Investigation of ammonium-lauric salt as shale swelling inhibitor and a mechanism study // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2019. V. 37. P. 49–60. <https://doi.org/10.1177/0263617418809832>
  29. *Bai X., Wang H., Luo Y., Zheng X., Zhang X., Zhou S., Pu X.* The structure and application of amine-terminated hyperbranched polymer shale inhibitor for water-based drilling fluid // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. № 46. P. 45466/1. <https://doi.org/10.1002/app.45466>
  30. *Akhtarmanesh S., Shahrabi M.J.A., Atashnezhad A.* Improvement of wellbore stability in shale using nanoparticles // *J. Pet. Sci. Eng.* 2013. V. 112. P. 290–295. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.11.017>
  31. *Luo Z., Pei J., Wang L., Yu P., Chen Z.* Influence of an ionic liquid on rheological and filtration properties of water-based drilling fluids at high temperatures // *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 136. P. 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.015>
  32. *Wang L., Liu S.-Y., Wang T., Sun D.-J.* Effect of poly(oxypropylene)diamine adsorption on hydration and dispersion of montmorillonite particles in aqueous solution // *Colloids Surf. A.* 2011. V. 381. P. 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.008>
  33. *Huang X., Shen H., Sun J., Lv K., Liu J., Dong X., Luo S.* Nanoscale laponite as a potential shale inhibitor in water-based drilling fluid for stabilization of wellbore stability and mechanism study // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 33252–33259. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b11419>
  34. *Wu W.* Baseline studies of the clay minerals society source clays: Colloid and surface phenomena // *Clays Clay Miner.* 2001. V. 49. P. 446–452. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490511>