

УДК 622.24.063

DOI: 10.18799/24131830/2024/2/3783

Шифр специальности ВАК: 2.8.2

Пептизация и ингибирование набухания глин в присутствии угольной кислоты, бикарбонатных, карбонатных ионов и ионов кальция

Д.А. Баранов¹, С.Ф. Вязниковцев², О.Г. Мамаева^{1✉}

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, г. Уфа

² Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Россия, г. Москва

✉ oxana.mamaeva2013@yandex.ru

Аннотация. *Актуальность* работы обусловлена необходимостью обеспечения целостности ствола скважины, сложенного глинистыми породами, и стабильности бурового раствора при бурении в условиях угольной и бикарбонатной агрессии. *Цель:* экспериментально определить влияние на глину угольной кислоты, бикарбонатных и карбонатных ионов в зависимости от присутствия в дисперсионной среде ионов кальция. *Объекты:* загрязненные угольной кислотой, бикарбонатными и карбонатными ионами воды с разной эквивалентной концентрацией ионов кальция. *Методы.* Ингибирующие и пептизирующие свойства объектов исследования по отношению к глинистой породе изучали методом набухания глины при нахождении ее в исследуемом образце воды (на приборе Жигача-Ярова); для контроля состава и свойств вод были привлечены методы химического анализа (комплексометрическое и кислотно-основное титрование) и потенциометрии. *Результаты.* Показано, что пептизирующие и ингибирующие свойства буровой промывочной жидкости значительно зависят от присутствия в дисперсионной среде формы угольной кислоты и эквивалентного содержания ионов Ca^{2+} . Выявлено, что угольная кислота H_2CO_3 способствует ингибированию (коагуляции) глины, бикарбонат-ионы HCO_3^- и карбонат-ионы CO_3^{2-} – пептизации глины. Установлено, что ион Ca^{2+} не обладает ингибирующим действием в присутствии угольной кислоты H_2CO_3 – ионы H^+ вытесняют обменные катионы из межслового пространства глин и за счет малого диаметра самостоятельно ингибируют набухание глины; в присутствии бикарбонат-ионов HCO_3^- ион Ca^{2+} также не обладает ингибирующим действием – бикарбонатные ионы HCO_3^- , находясь в дисперсионной среде, оттягивают ионы Ca^{2+} от поверхности глины, увеличивая толщину двойного электрического слоя; при наличии карбонат-ионов CO_3^{2-} ион Ca^{2+} выпадает в осадок и эффективно предотвращает пептизацию глин только в присутствии гидроксид-ионов OH^- . Экспериментально доказано, что ион Ca^{2+} в присутствии гидроксид-ионов OH^- обладает лучшей ингибирующей способностью, чем ион H^+ диссоциированной угольной кислоты H_2CO_3 . Предложен механизм ингибирования набухания глин ионами Ca^{2+} в присутствии гидроксид-ионов OH^- , основанный на адсорбции гидратированного иона Ca^{2+} на кремнекислородной решетке за счет предварительного протонирования ее атомов кислорода молекулами воды. Сформулированы условия, необходимые для эффективной пептизации глины: $[\text{CO}_3^{2-}] \geq 0$; $[\text{OH}^-] > 0$, $[\text{Ca}^{2+}] = 0$, $\text{pH} > 11,5$; для ингибирования набухания глины: $[\text{CO}_3^{2-}] = 0$; $[\text{OH}^-] > 0$, $[\text{Ca}^{2+}] > 0$ и $\text{pH} > 11,5$.

Ключевые слова: пептизация глины, ингибирование набухания глины, углекислый газ, угольная кислота, бикарбонатные ионы, карбонатные ионы, углекислотное загрязнение, бикарбонатное загрязнение, углекислая агрессия

Для цитирования: Баранов Д.А., Вязниковцев С.Ф., Мамаева О.Г. Пептизация и ингибирование набухания глин в присутствии угольной кислоты, бикарбонатных, карбонатных ионов и ионов кальция // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 2. – С. 234–245. DOI: 10.18799/24131830/2024/2/3783

UDC 622.24.063

DOI: 10.18799/24131830/2024/2/3783

Clay peptization and clay swelling inhibition in the presence of carbonic acid, bicarbonate and carbonate ions and calcium ions

D.A. Baranov¹, S.F. Vyaznikovtsev², O.G. Mamaeva¹✉

¹ Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russian Federation

² National University of Oil and Gas «Gubkin University», Moscow, Russian Federation

✉ oxana.mamaeva2013@yandex.ru

Abstract. Relevance. The need to ensure the integrity of the wellbore, composed of clay rocks, and the stability of drilling fluid when drilling in conditions of carbon dioxide and bicarbonate aggression. **Aim.** To determine experimentally the effect of carbonic acid, bicarbonate and carbonate ions on clay depending on the presence of calcium ions in the dispersion medium. **Objects.** Water contaminated with carbonic acid, bicarbonate and carbonate ions with different equivalent concentrations of calcium ions. **Methods.** Inhibitory and peptizing properties of the objects of study in relation to the clay rock were studied by the method of clay swelling when it was in the water under study (on the Zhigacha-Yarov device); methods of chemical analysis (complexometric and acid-base titration) and potentiometry were used to control water composition and properties. **Results.** The peptizing and inhibiting properties of drilling fluid depend significantly on the form of carbonic acid present in the dispersion medium and the equivalent content of calcium ions (Ca^{2+}). It was found that carbonic acid (H_2CO_3) contributes to clay inhibition (coagulation), bicarbonate ions (HCO_3^-) and carbonate ions (CO_3^{2-}) – clay peptization. Calcium ions (Ca^{2+}) do not have an inhibitory effect in the presence of carbonic acid (H_2CO_3) – hydrogen ions (H^+) displace exchangeable cations from the interlayer space of clays and, due to their small diameter, independently inhibit clay swelling. In the presence of bicarbonate ions (HCO_3^-), calcium ions (Ca^{2+}) also do not have an inhibitory effect – bicarbonate ions (HCO_3^-), being in a dispersion medium, draw calcium ions (Ca^{2+}) from the clay surface, increasing the thickness of the electrical double layer. In the presence of carbonate ions (CO_3^{2-}) the calcium ions (Ca^{2+}) precipitate and effectively prevent clay peptization only in the presence of hydroxide ions (OH^-). The authors proved experimentally that calcium ions (Ca^{2+}) in the presence of hydroxide ions (OH^-) have a better inhibitory ability than hydrogen ions (H^+) of dissociated carbonic acid (H_2CO_3). A mechanism was proposed for inhibiting the swelling of clays by calcium ions (Ca^{2+}) in the presence of hydroxide ions (OH^-), based on the adsorption of the hydrated calcium ion (Ca^{2+}) on a silica tetrahedral sheet due to the preliminary protonation of its oxygen atoms by water molecules. The conditions required for clay effective peptization are formulated: $[\text{CO}_3^{2-}] \geq 0$; $[\text{OH}^-] > 0$, $[\text{Ca}^{2+}] = 0$, $\text{pH} > 11.5$; for clay swelling inhibition: $[\text{CO}_3^{2-}] = 0$; $[\text{OH}^-] > 0$, $[\text{Ca}^{2+}] > 0$ and $\text{pH} > 11.5$.

Keywords: clay peptization, clay swelling inhibition, carbon dioxide, carbonic acid, bicarbonate ions, carbonate ions, carbon dioxide contamination, bicarbonate contamination, carbon dioxide aggression

For citation: Baranov D.A., Vyaznikovtsev S.F., Mamaeva O.G. Clay peptization and clay swelling inhibition in the presence of carbonic acid, bicarbonate and carbonate ions and calcium ions. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 2, pp. 234–245. DOI: 10.18799/24131830/2024/2/3783

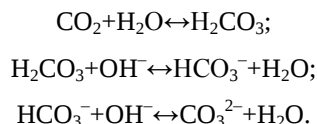
Введение

Возникающие во время приготовления, бурения, промывки или обработки бурового раствора углекислая или бикарбонатная агрессии отрицательно сказываются на свойствах промывочной жидкости, что может потребовать остановки технологических процессов строительства скважины для выравнивания ее параметров, а также стать причиной потери контроля над системой «скважина–пласт».

Загрязнение промывочной жидкости угольной кислотой и бикарбонатами является результатом попадания их из разбуриваемых пород [1] либо следствием ферментативной или термоокислительной деструкции органических соединений, входящих в состав бурового раствора [2]. Зачастую

пресная техническая вода для приготовления промывочной жидкости содержит растворенный углекислый газ и бикарбонат-ионы [3]. Также в последнее время становится популярным использование в качестве основы или компонента буровых промывочных жидкостей морской [4, 5] или пластовых вод [6–10], для которых характерен данный вид загрязнения [11–13].

При попадании углекислого газа CO_2 в дисперсионную среду буровой промывочной жидкости, растворяясь в воде, он образует угольную кислоту H_2CO_3 , которая при повышенных pH переходит в бикарбонат-ионы HCO_3^- , а они, в свою очередь, – в карбонат-ионы CO_3^{2-} ; при снижении pH процесс идет в обратном направлении:



Для данного вида загрязнения характерна не только взаимность перехода одной формы угольной кислоты в другую и обратимость процесса, но и возможность одновременного существования в воде сразу двух форм: $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ и $[\text{HCO}_3^-]$ или $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$.

Помимо этого, при снижении pH, из-за поступления в раствор углекислого газа, возможно постепенное растворение водонерастворимого карбоната CaCO_3 (как специально вводимого в буровой раствор, так и горной породы) до водорастворимых бикарбонатов: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ [14, 15]. Это означает, что в некоторых случаях углекислая агрессия способна протекать с увеличением концентрации ионов кальция Ca^{2+} .

Практика показывает, что инженерно-технические работники, как правило, не связывают плохое распускание глины во время приготовления бурового раствора или, наоборот, значительную наработку твердой фазы, а также наличие осыпей и обвалов при бурении глиносодержащих интервалов с присутствием углекислого или бикарбонатного загрязнения. Однако хорошо известно, что состояние глины (скоагулирована или пептизирована) значительно зависит от растворенных в воде веществ.

При попадании в воду глинистые частицы диссоциируют на макроанионы и большое количество катионов. Последние, располагаясь вокруг отрицательно заряженных глинистых частиц, образуют двойные электрические слои (ДЭС). Взаимодействие между частицами определяется соотношением сил электростатического отталкивания и межмолекулярного притяжения. С уменьшением толщины ДЭС электростатические силы отталкивания снижаются, и частицы дисперсной фазы под действием межмолекулярных сил притяжения слипаются – происходит коагуляция глины; по мере увеличения толщины ДЭС электростатические силы отталкивания возрастают, и частицы дисперсной фазы разъединяются – происходит пептизация глины. В свою очередь, толщина ДЭС зависит от таких факторов, как валентность и размер ионов, образующих ДЭС, pH и концентрация растворенных веществ в дисперсионной среде, температура и т. д.

Отсюда понятно, что появление угольной кислоты, бикарбонатных или карбонатных ионов в дисперсионной среде буровой промывочной жидкости будет изменять ее состав и свойства и по-разному влиять на толщину ДЭС. Однако до сих пор нет четкого понимания влияния угольной кислоты и ее солей на глину. Поэтому для эффективного управления механизмами ингибирования и пептизации глин необходимо проведение специальных исследований

по определению влияния каждой формы угольной кислоты на взаимодействие глинистых частиц друг с другом. Также требуют экспериментального подтверждения сделанные ранее теоретические предположения о неэффективной ингибирующей способности Ca^{2+} в присутствии угольной кислоты, бикарбонатных и карбонатных ионов [16].

Результаты проведенных исследований могут быть полезны работникам буровой отрасли при применении, в частности, известковых и известково-гипсовых буровых растворов, а также всех типов буровых растворов на водной основе при загрязнении их углекислым газом или бикарбонатными ионами, попадающими в раствор с пластовым флюидом.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны три типа вод с разным эквивалентным соотношением Ca^{2+} и $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ или $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$:

- 1) воды, в которых ионы кальция *отсутствуют* ($\text{Ca}^{2+}=0$; $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^->0$ или $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}>0$);
- 2) воды с *низкой* эквивалентной концентрацией ионов кальция ($\text{Ca}^{2+}\leq[\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-]$ или $[\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}]$);
- 3) воды с *высокой* эквивалентной концентрацией ионов кальция ($\text{Ca}^{2+}>[\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-]$ или $[\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}]$).

Для получения вод первого типа дистиллированная вода изначально насыщалась углекислым газом при помощи бытового сифона; для получения вод второго типа в насыщенную углекислым газом воду добавлялся карбонат кальция CaCO_3 , и система герметично закрывалась на сутки, по истечении которых водная фаза отделялась и использовалась в дальнейших испытаниях; в качестве вод третьего типа применялась пластовая высокоминерализованная, насыщенная углекислым газом, вода со скважины. Получение определенной формы угольной кислоты в каждом типе вод достигалось за счет поэтапного увеличения pH добавлением каустической соды и последующего отстаивания системы в течение суток для достижения равновесного состояния (в случае выпадения осадка при добавлении щелочи в испытаниях использовали осветленную часть жидкости, которую аккуратно сливали из емкости после суточного отстоя). Химические процессы, протекающие в воде в присутствии каждой формы угольной кислоты, представлены в табл. 1.

Водородный показатель воды контролировали с помощью pH-метра; состав водной среды контролировали с помощью химического анализа: концентрацию угольной кислоты H_2CO_3 определяли титрованием образца воды раствором NaOH в присутствии фенолфталеина [17], бикарбонатных HCO_3^- и карбонатных CO_3^{2-} ионов раствором H_2SO_4 в присутствии фенолфталеина и метилового оранжевого индикатора, ионов Ca^{2+} раствором ЭДТА в присутствии мурексиды [18].

Таблица 1. Химические процессы, протекающие в интервалах существования одной из форм угольной кислоты, в зависимости от концентрации ионов Ca^{2+} относительно эквивалентного содержания H_2CO_3 или HCO_3^- , или CO_3^{2-}

Table 1. Chemical processes in each carbonic acid form interval depending on concentration of Ca^{2+} ions relative to the equivalent content of H_2CO_3 or HCO_3^- or CO_3^{2-}

Форма угольной кислоты/Carbonic acid form		
CO_2 или (or) H_2CO_3	HCO_3^-	CO_3^{2-}
$\text{Ca}^{2+}=0$		
$\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{H}_2\text{CO}_3\rightleftharpoons\text{H}^++\text{HCO}_3^-$	$\text{Na}^++\text{HCO}_3^-\rightleftharpoons\text{NaHCO}_3$	$2\text{Na}^++\text{CO}_3^{2-}\rightleftharpoons\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{Na}^++\text{OH}^-\rightleftharpoons\text{NaOH}$
$\text{Ca}^{2+}\leq[\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ или (or) } \text{HCO}_3^-, \text{ или (or) } \text{CO}_3^{2-}]$		
$\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{H}_2\text{CO}_3\rightleftharpoons\text{H}^++\text{HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}+2\text{HCO}_3^-\rightleftharpoons\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ $\text{Na}^++\text{HCO}_3^-\rightleftharpoons\text{NaHCO}_3$	$\text{Ca}^{2+}+\text{CO}_3^{2-}\rightarrow\text{CaCO}_3\downarrow$ $2\text{Na}^++\text{CO}_3^{2-}\rightleftharpoons\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{Na}^++\text{OH}^-\rightleftharpoons\text{NaOH}$
$\text{Ca}^{2+}>[\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ или (or) } \text{HCO}_3^-, \text{ или (or) } \text{CO}_3^{2-}]$		
$\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{H}_2\text{CO}_3\rightleftharpoons\text{H}^++\text{HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}+2\text{HCO}_3^-\rightleftharpoons\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{Ca}^{2+}+2\text{OH}^-\rightarrow\text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow$ $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{CO}_3^{2-}\rightarrow\text{CaCO}_3\downarrow+2\text{OH}^-$

Для определения эквивалентного соотношения рассчитывали:

- 1) концентрацию ионов кальция n по уравнению, моль-экв/л:

$$n = \left[\frac{\text{Ca}^{2+}}{40 \times 1000} \right],$$

где Ca^{2+} – содержание ионов кальция, мг/л;

- 2) суммарное содержание угольной кислоты, бикарбонат-ионов и карбонат-ионов m по уравнению, моль-экв/л:

$$m = \left[\frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{62 \times 1000} + \frac{\text{HCO}_3^-}{122 \times 1000} + \frac{\text{CO}_3^{2-}}{60 \times 1000} \right],$$

где H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} – содержание угольной кислоты, бикарбонат-ионов и карбонат-ионов, мг/л.

Для исследования процессов взаимодействия глинистых частиц друг с другом в присутствии угольной кислоты, бикарбонатных и карбонатных ионов был выбран метод определения ингибирующей способности среды, основанный на увеличении объема образца глины при нахождении его в исследуемой жидкости (прибор Жигача–Ярова). Все исследования проводились с использованием наиболее предрасположенной к пептизации и коагуляции глины монтмориллонитового типа – необработанного бентонитового глинопорошка.

Влияние на глину вод, содержащих угольную кислоту, бикарбонатные или карбонатные ионы, в отсутствии ионов кальция: $\text{Ca}^{2+}=0$, $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^->0$ или $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}>0$

Графические зависимости, иллюстрирующие динамику набухания глинистого образца при наличии в воде угольной кислоты, бикарбонат- и карбонат-ионов в отсутствии ионов Ca^{2+} представлены на рис. 1.

Детальное изучение влияния концентрации каждой формы угольной кислоты на глину показывает следующее:

- присутствие в воде угольной кислоты H_2CO_3 , которая диссоциирует на HCO_3^- и H^+ , приводит к коагуляции глины; характер кривой набухания (с выходом на плато) аналогичен кривым набухания глин при нахождении их в калийсодержащих системах – благодаря малому размеру [19] ионы водорода H^+ , вытесняя обменные катионы, размещаются в гексагональных пустотах тетраэдрических слоев глины подобно иону K^+ и, компенсируя отрицательный заряд, предотвращают ее пептизацию;
- в отсутствии угольной кислоты бикарбонат-ионы HCO_3^- способствуют пептизации глины – находясь в дисперсионной среде, они оттягивают положительно заряженные противоионы ДЭС, тем самым увеличивая его толщину;
- карбонат-ионы CO_3^{2-} приводят к максимальному распусканию глины вследствие полного связывания из обменного комплекса глины двухвалентных ионов Ca^{2+} и замещения их ионами Na^+ .

Также следует отметить, что поскольку при диссоциации H_2CO_3 одновременно с коагулирующими ионами H^+ , располагающимися в межпакетном пространстве глин, в дисперсионной среде находятся пептизирующие бикарбонат-ионы HCO_3^- , процессы ингибирования и пептизации глины идут одновременно. Вид преобладающего процесса зависит, соответственно, от концентрации угольной кислоты и растворенных бикарбонат-ионов, находящихся в воде в равновесии с другими катионами, отличными от H^+ . Следовательно, при повышении pH системы количество растворенных бикарбонат-ионов будет увеличиваться и это будет приводить к пептизации глины.

Таким образом, взаимодействие между глинистыми частицами в присутствии H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} при полном отсутствии ионов Ca^{2+} в дисперсионной среде бурового раствора будет идти в соответствии со схемой, представленной на рис. 2.

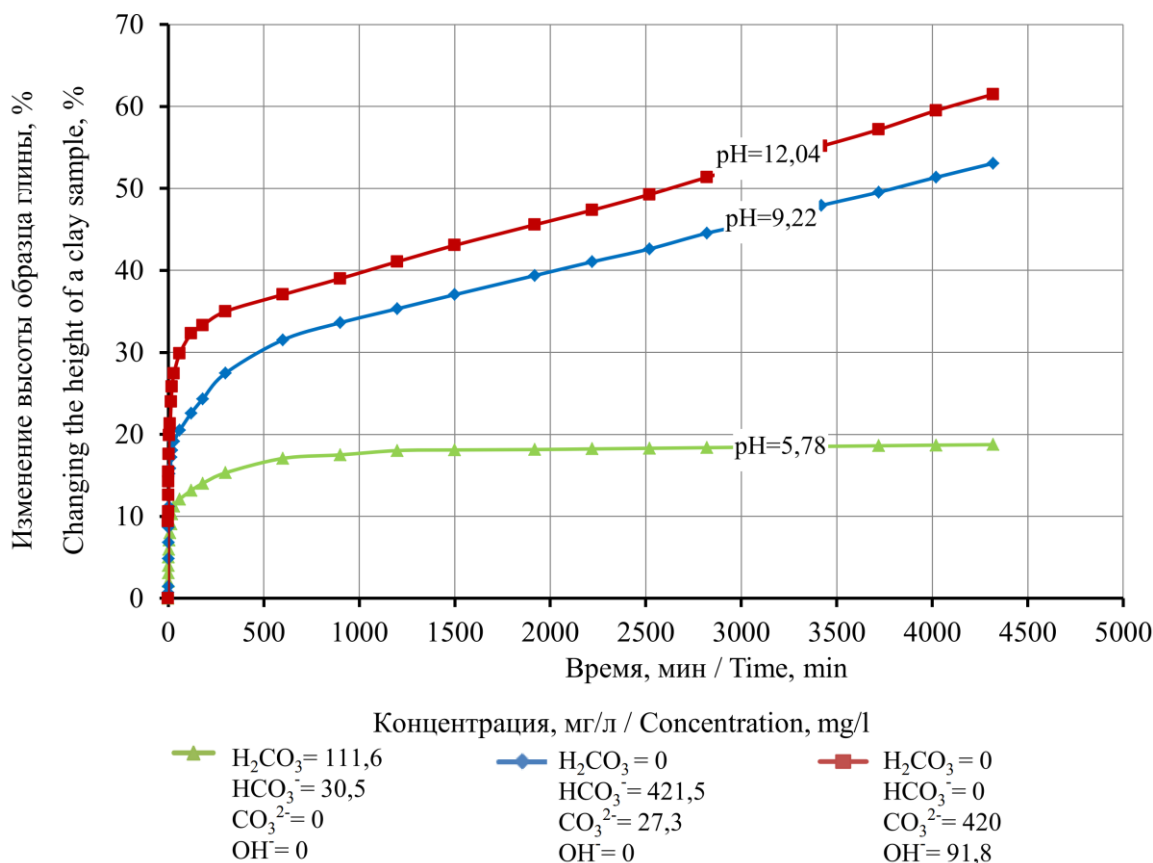
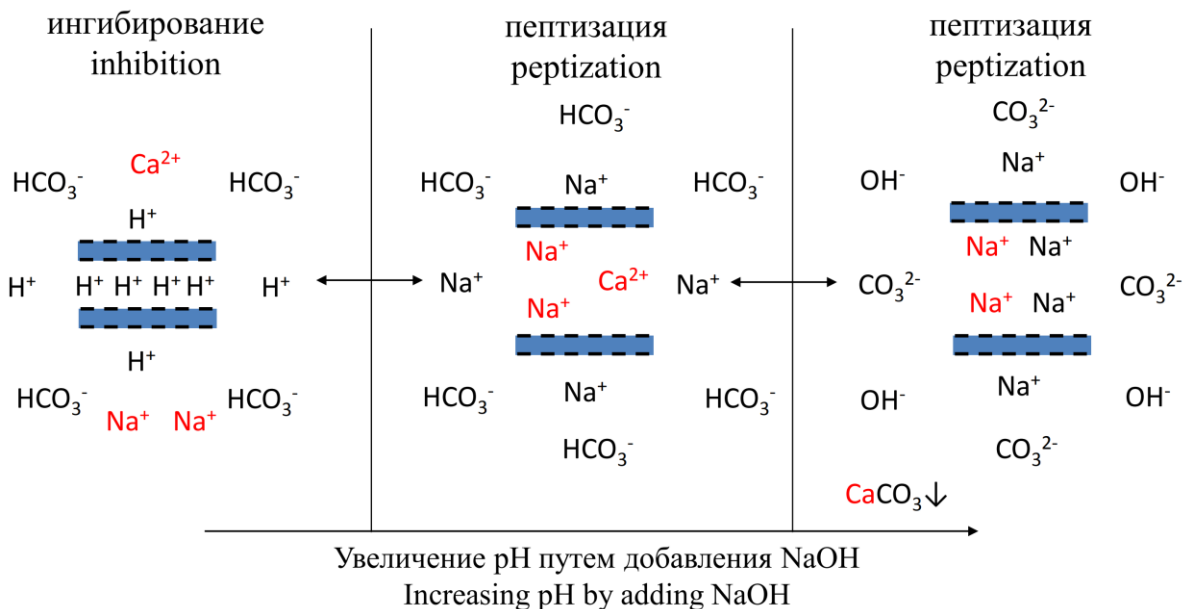


Рис. 1. Динамика изменения высоты образца глины при нахождении ее в водах, содержащих разные формы угольной кислоты, в отсутствии ионов Ca^{2+}

Fig. 1. Curves of changes in a clay sample height when it is in waters, containing various forms of carbonic acid, without Ca^{2+} ions



ионы обменного комплекса глины (красного цвета) / ions of clay exchange complex (red)

ионы дисперсионной среды (черного цвета) / ions of dispersion medium (black)

Рис. 2. Схема взаимодействия глинистых частиц в присутствии H_2CO_3 (слева), HCO_3^- (в центре) и CO_3^{2-} (справа) при отсутствии ионов Ca^{2+} в дисперсионной среде

Fig. 2. Representation of interaction of clay particles in the presence of H_2CO_3 (left), HCO_3^- (in the center) and CO_3^{2-} (right) without Ca^{2+} ions in the dispersion medium

Влияние на глину вод, содержащих угольную кислоту, бикарбонатные или карбонатные ионы, с низкой эквивалентной концентрацией ионов кальция:

$\text{Ca}^{2+} \leq [\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^- \text{ или } \text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}]$

Из графических зависимостей, иллюстрирующих динамику набухания глинистого образца в водах, содержащих ионы Ca^{2+} , эквивалентная концентрация которых меньше концентрации угольной кислоты, бикарбонатов и карбонатов, видно, что в присутствии двухвалентных катионов возможно прогрессирующее набухание глины.

Сравнение кривых набухания глины при нахождении ее в образцах вод с одинаковым содержанием ионов Ca^{2+} (160 мг/л) показывает, что процесс набухания глины в лучшей степени подавляется в воде, содержащей больше угольной кислоты (77,5 против 43,4 мг/л) и меньше бикарбонат-ионов (732 против 854 мг/л). При нахождении глины в водах с разным содержанием ионов Ca^{2+} (120 и 160 мг/л) менее интенсивно идет ее пептизация в

воде с большим содержанием угольной кислоты (55,8 против 43,4 мг/л) и с меньшим содержанием бикарбонат-ионов (732 против 854 мг/л), несмотря на то, что содержание двухвалентных ионов Ca^{2+} в этой воде меньше. Следовательно, ингибирующая способность водной фазы в присутствии ионов Ca^{2+} в большей степени определяется не концентрацией двухвалентного катиона, а формой угольной кислоты и ее концентрацией: угольная кислота подавляет набухание глины; бикарбонат-ионы, наоборот, способствуют пептизации глины. С появлением в воде карбонат-ионов CO_3^{2-} прекращается процесс возможного перехода бикарбонат-ионов HCO_3^- в угольную кислоту H_2CO_3 , а также связываются ионы Ca^{2+} , что в целом улучшает набухание глины.

Схема взаимодействий между глинистыми частицами при низкой концентрации в дисперсионной среде ионов Ca^{2+} относительно эквивалентного содержания H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} представлена на рис. 4.

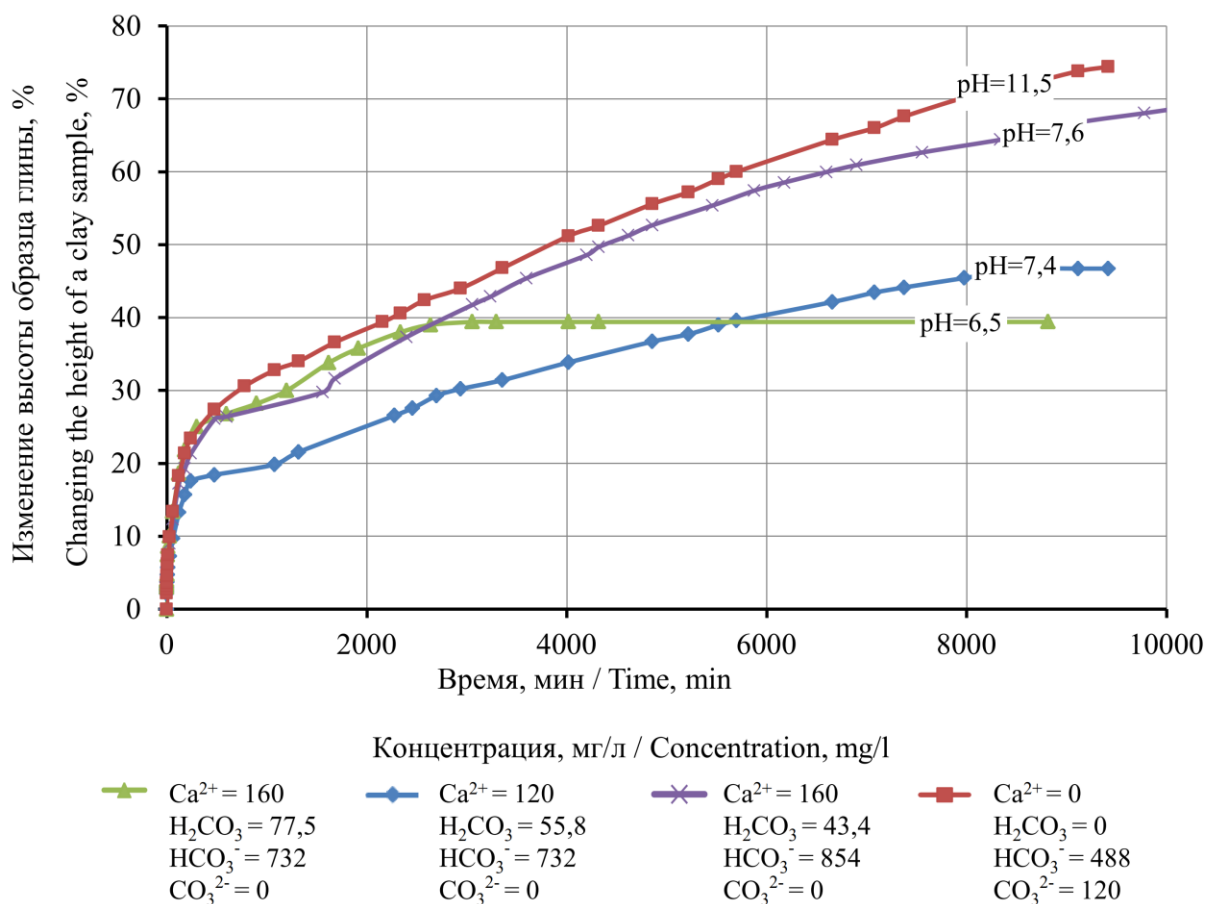
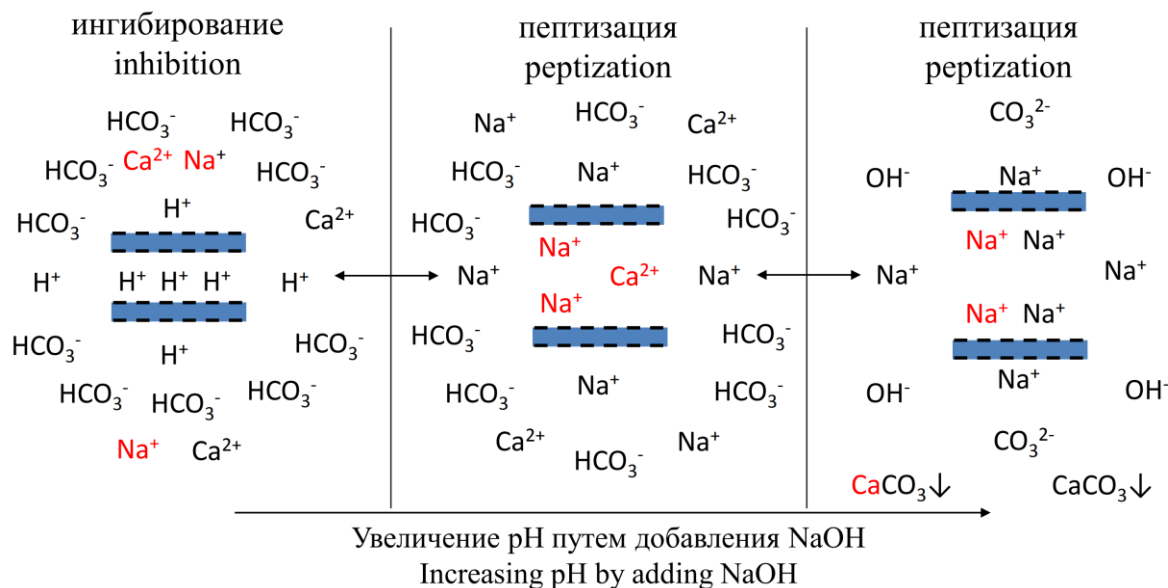


Рис. 3. Динамика изменения высоты образца глины при нахождении ее в водах, в которых эквивалентная концентрация ионов Ca^{2+} меньше концентрации угольной кислоты, бикарбонатов и карбонатов

Fig. 3. Curves of changes in a clay sample height in waters, where the equivalent concentration of Ca^{2+} ions is less than the concentration of carbonic acid, bicarbonates and carbonates



ионы обменного комплекса глины (красного цвета) / ions of clay exchange complex (red)

ионы дисперсионной среды (черного цвета) / ions of dispersion medium (black)

Рис. 4. Схема взаимодействия глинистых частиц при низкой концентрации в дисперсионной среде ионов Ca^{2+} относительно эквивалентного содержания H_2CO_3 (слева), HCO_3^- (в центре) и CO_3^{2-} (справа)

Fig. 4. Representation of interaction of clay particles at low concentration of Ca^{2+} ions in a dispersion medium relative to the equivalent content of H_2CO_3 (left), HCO_3^- (in the center) and CO_3^{2-} (right)

Влияние на глину вод, содержащих угольную кислоту, бикарбонатные или карбонатные ионы, с высокой эквивалентной концентрацией ионов кальция:
 $\text{Ca}^{2+} > [\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^- \text{ или } \text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}]$

Исследования по ингибирующей способности высокоминерализованной пластовой воды, в которой эквивалентная концентрация ионов Ca^{2+} выше концентрации угольной кислоты, бикарбонат- и карбонат-ионов, показали, что процент набухания глинистых образцов намного меньше, чем в предыдущих двух случаях, и на кривых набухания имеются плато (рис. 5). Прежде всего, это связано с высоким содержанием электролитов в воде, которые препятствуют увеличению ДЭС и предотвращают пептизацию глины. Но при этом из рис. 5 видно, что в зависимости от pH и преобладающей формы угольной кислоты существует разница в степени набухания глины.

В исходной пластовой воде с pH=5,95, в которой содержатся угольная кислота (170,5 мг/л) и бикарбонат-ионы (122 мг/л), степень набухания глины достигает 16 %; после повышения pH до 8,53 ингибирующие свойства воды ухудшаются – степень набухания глины составляет около 19 %. Это объясняется тем, что в исходной пластовой воде параллельно с пептизирующими бикарбонат-ионами HCO_3^- содержатся ионы водорода H^+ угольной кислоты, которые ингибируют глину; при повышении pH содержание бикарбонат-ионов

HCO_3^- увеличивается и исчезают ингибирующие ионы H^+ , вследствие чего глина набухает лучше. Таким образом, ионы Ca^{2+} в присутствии бикарбонат-ионов HCO_3^- не способны предотвратить набухание глины. Этот вывод хорошо согласуется с результатами исследований, проведенных канадскими учеными [20], которые фиксировали увеличение ξ -потенциала в кальцийсодержащей суспензии каолинита при добавлении к ней бикарбоната натрия NaHCO_3 .

Снижение концентрации ионов Ca^{2+} по мере повышения pH обусловлено образованием гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с последующим взаимодействием его с карбонат-ионами CO_3^{2-} , в которые переходят бикарбонаты HCO_3^- при добавлении щелочи (табл. 1). По этой же причине уже при pH=12,6 карбонат-ионы CO_3^{2-} отсутствуют и появляются свободные гидроксильные ионы OH^- .

Сравнивая содержание ионов Ca^{2+} в воде с pH=8,53 и pH=12,6, видно, что концентрация двухвалентных ионов во втором случае меньше, при этом ингибирующие свойства системы намного лучше. Отсюда следует, что ионы Ca^{2+} обладают ингибирующим действием только в присутствии гидроксид-ионов или при отсутствии всех трех форм угольной кислоты. Также мы можем утверждать, что в присутствии гидроксид-ионов и в отсутствии всех трех форм угольной кислоты ионы Ca^{2+} обладают лучшей ингибирующей способностью, чем ионы H^+ угольной кислоты.

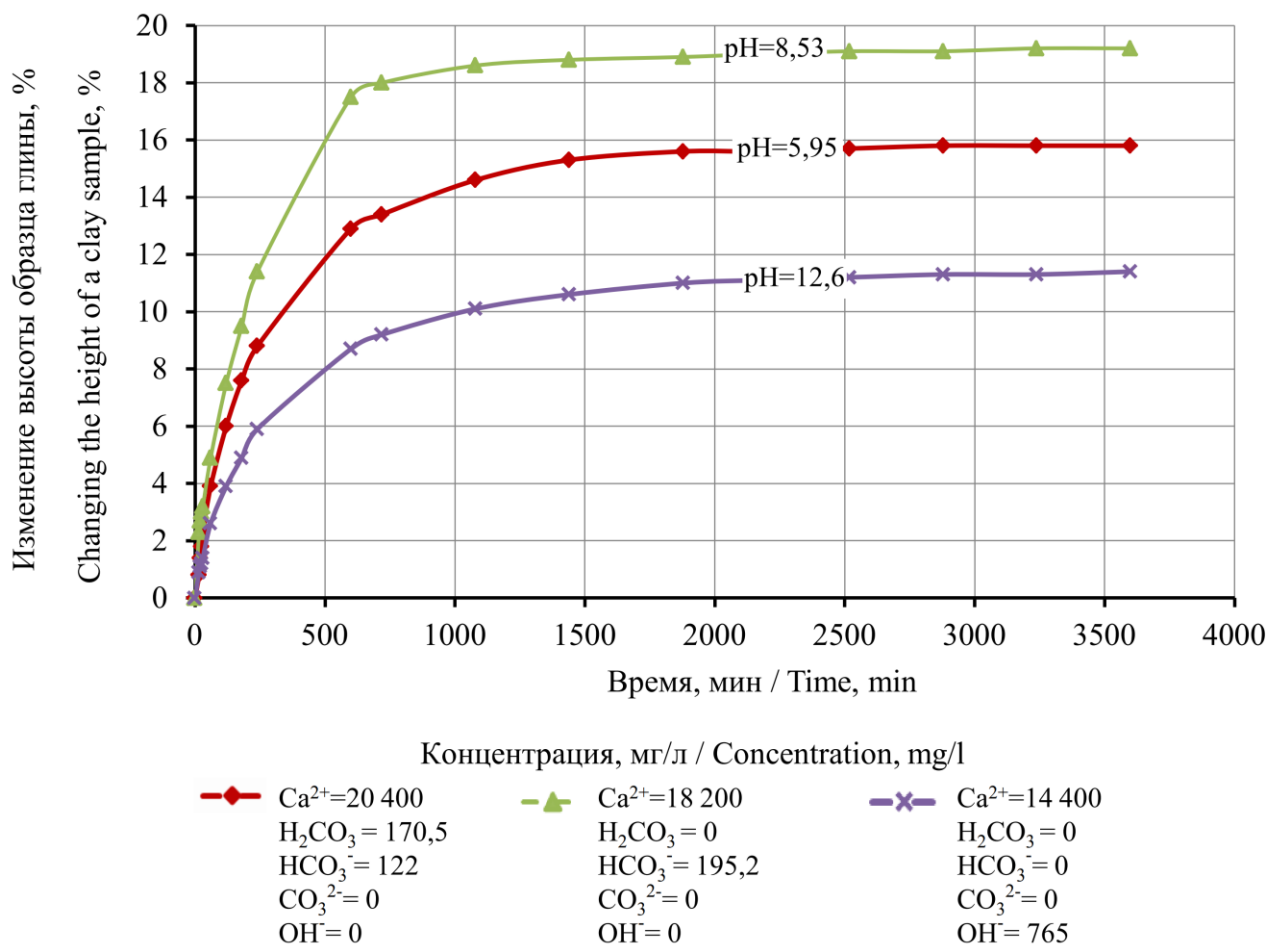


Рис. 5. Динамика изменения высоты образца глины при нахождении ее в высокоминерализованных пластовых водах, в которых эквивалентная концентрация ионов Ca²⁺ выше концентрации угольной кислоты, бикарбонатов и карбонатов

Fig. 5. Curves of changes in a clay sample height in waters, where the equivalent concentration of Ca²⁺ ions is higher than the concentration of carbonic acid, bicarbonates and carbonates

При добавлении щелочи NaOH к воде с высоким содержанием ионов Ca²⁺ образуется малорастворимый гидроксид кальция Ca(OH)₂. На сегодняшний день нет общепринятой теории, объясняющей взаимодействие Ca(OH)₂ с поверхностью глинистых минералов, в том числе монтмориillonита. Но при этом многие исследователи отмечают, что вместе с ионами Ca²⁺ идет адсорбция гидроксильных ионов OH⁻ и расход Ca(OH)₂ превышает обменную емкость глин [21, 22]. Некоторые зарубежные исследователи предполагают, что в межслоевое пространство глинистых частиц встраивается не ион Ca²⁺, а идет специфическая адсорбция гидролизированных ионов (CaOH)⁺ [23–25]. Такой вывод ими был сделан по количеству адсорбированных ионов Ca²⁺ и OH⁻ на поверхности глины, а также на основании результатов измерения ζ-потенциала глинистых суспензий, содержащих Ca²⁺ – при изменении водородного показателя с увеличением pH наблюдалось падение электроки-

нетического потенциала и при pH>10 происходило изменение его знака. Ученые это объясняют тем, что из-за сильных электростатических взаимодействий положительно заряженные ионы (CaOH)⁺ втягиваются в адсорбционный слой в таком количестве, что не только нейтрализуют отрицательный заряд поверхности дисперсной фазы, но и перезаряжают ее частицы. Однако специфическая адсорбция гидролизированных ионов (CaOH)⁺ была обнаружена исследователями на каолининовой глине, имеющей структуру 1:1 (октаэдр:тетраэдр); адсорбция Ca(OH)₂ на монтмориillonитовой глине со структурой 2:1 (тетраэдр:октаэдр:тетраэдр) изучалась в присутствии KNO₃, поэтому выводы, сделанные авторами о возможной специфической адсорбции гидролизированных ионов (CaOH)⁺ на данном типе глины, могут быть не совсем корректны.

Другие исследователи при изучении взаимодействия Ca(OH)₂ с гидрослюдистой глиной, имеющей структуру 2:1, пришли к выводу, что гидратиро-

ванный шестью молекулами воды ион Ca^{2+} адсорбируется на кремнекислородной решетке через две молекулы воды, которые протонируют атомы кислорода; протоны H^+ впоследствии вытесняются с атомов кислорода ионом Ca^{2+} , нейтрализуя два иона OH^- [26]. Данные исследования проводились в отсутствии каких-либо посторонних веществ, поэтому сделанные выводы авторами о механизме взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с глиной, имеющей структуру 2:1, нами приняты как механизм ингибирования набухания монтмориллонитовой глины гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

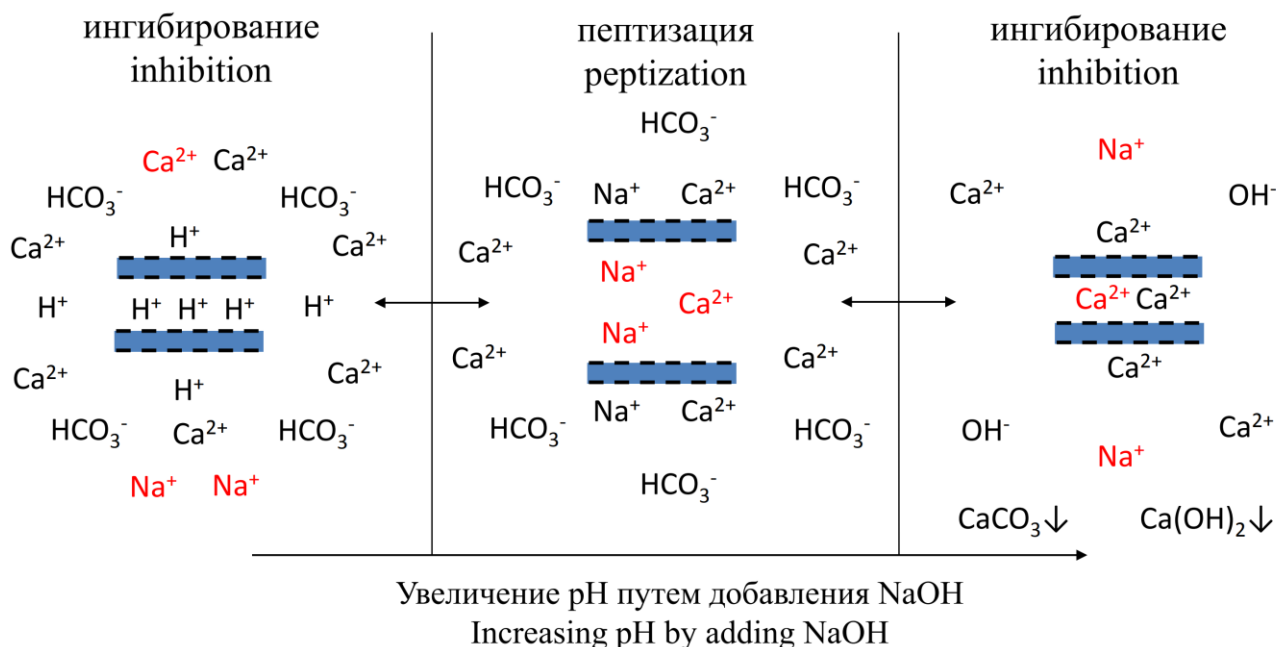
Таким образом, при высокой концентрации ионов Ca^{2+} относительно эквивалентного содержания H_2CO_3 или HCO_3^- , или CO_3^{2-} взаимодействие между глинистыми частицами при каждой форме угольной кислоты следующее:

- ионы H^+ угольной кислоты H_2CO_3 ингибируют глину, вытесняя при этом из межслоевого пространства обменные катионы;
- бикарбонат-ионы HCO_3^- способствуют пептизации глины – оттягивая с ее поверхности обменные катионы, в том числе ионы Ca^{2+} , они увеличивают толщину ДЭС;
- при повышении pH бикарбонат-ионы переходят в карбонат-ионы, а поскольку эквивалентная концентрация ионов Ca^{2+} больше концентрации

карбонат-ионов CO_3^{2-} , часть образующегося гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ взаимодействует с карбонат-ионами CO_3^{2-} , полностью нейтрализуя их, с образованием водонерастворимого осадка CaCO_3 ; оставшаяся часть гидроксида кальция ингибирует глину за счет встраивания в межслоевое пространство ионов Ca^{2+} через предварительное протонирование атомов кислорода кремнекислородной решетки двумя молекулами воды из шести, изначально гидратирующих ион Ca^{2+} .

Схема взаимодействий между глинистыми частицами при *высокой* концентрации в дисперсионной среде ионов Ca^{2+} относительно эквивалентного содержания H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} представлена на рис. 6.

Проведенный анализ исследований взаимодействия глинистых частиц друг с другом в условиях углекислой, бикарбонатной и карбонатной агрессии позволяет нам сформулировать следующие условия для пептизации глины: $[\text{CO}_3^{2-}] \geq 0$; $[\text{OH}^-] > 0$, $\text{Ca}^{2+} = 0$, $\text{pH} > 11,5$; для ингибирования глины: $[\text{CO}_3^{2-}] = 0$; $[\text{OH}^-] > 0$, $[\text{Ca}^{2+}] > 0$ и $\text{pH} > 11,5$. Поэтому в зависимости от преследуемой цели выбор средств обработки (NaOH , Na_2CO_3 или $\text{Ca}(\text{OH})_2$) должен сводиться к тому, чтобы эти условия были получены.



ионы обменного комплекса глины (красного цвета) / ions of clay exchange complex (red)

ионы дисперсионной среды (черного цвета) / ions of dispersion medium (black)

Рис. 6. Схема взаимодействия глинистых частиц при высокой концентрации в дисперсионной среде ионов Ca^{2+} относительно эквивалентного содержания H_2CO_3 (слева), HCO_3^- (в центре) и CO_3^{2-} (справа)

Fig. 6. Representation of interaction of clay particles at a high concentration of Ca^{2+} ions in a dispersion medium relative to the equivalent content of H_2CO_3 (left), HCO_3^- (in the center) and CO_3^{2-} (right)

Выводы

1. Пептизирующие и ингибирующие свойства буровой промывочной жидкости значительно зависят от присутствующей в дисперсионной среде формы угольной кислоты: угольная кислота H_2CO_3 способствует ингибированию набухания (коагуляции) глины, бикарбонат-ионы HCO_3^- и карбонат-ионы CO_3^{2-} – пептизации глины.
2. Установлено, что ион Ca^{2+} не обладает ингибирующим действием в присутствии угольной кислоты H_2CO_3 – ионы H^+ вытесняют обменные катионы из межслоевого пространства глин и за счет малого диаметра самостоятельно ингибируют набухание глины; ион Ca^{2+} не обладает ингибирующим действием в присутствии бикарбонат-ионов HCO_3^- – бикарбонатные ионы, находясь в дисперсионной среде, усиливают его от поверхности глины, увеличивая толщину ДЭС; ион Ca^{2+} выпадает в осадок при наличии карбонат-ионов CO_3^{2-} и эффективно предотвращает пептизацию глин только в присутствии гидроксид-ионов OH^- или при отсутствии всех трех форм угольной кислоты.
3. Выявлено, что ион Ca^{2+} в присутствии гидроксид-ионов OH^- обладает лучшей ингибирующей способностью, чем ион H^+ диссоциированной угольной кислоты.
4. Сформулированы условия, необходимые для эффективной пептизации глины: $[\text{CO}_3^{2-}] \geq 0$; $[\text{OH}^-] > 0$, $[\text{Ca}^{2+}] = 0$, $\text{pH} > 11,5$; для ингибирования глины: $[\text{CO}_3^{2-}] = 0$; $[\text{OH}^-] > 0$, $[\text{Ca}^{2+}] > 0$ и $\text{pH} > 11,5$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Selection of drilling fluid system for wells with high CO₂ content in Song Hong basin / H.H. Ngo, T.T. Nguyen, T.V. Nguyen, V.T. Truong // Petrovietnam Journal. – 2022. – Vol. 5. – P. 10–18. DOI: 10.47800/PVJ.2022.05-02.
2. Вязниковцев С.Ф., Мамаева О.Г., Чуктуров Г.К. Изучение поведения в пристволенной зоне скважины продуктов ферментативной деструкции полисахаридных реагентов // Вестник Ассоциации буровых подрядчиков. – 2021. – № 3. – С. 44–47.
3. Рассказов Н.М. Основные особенности химического состава болотных вод (на примере Юго-Восточной части Западной Сибири) // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 55–58.
4. Буровые растворы на основе морской воды для бурения скважин на шельфе Вьетнама / Б.М. Стешин, Н.В. Ты, Г.И. Аникеев, А.В. Овчаренко // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2006. – № 11. – С. 25–28.
5. Термостойкий биополимерный буровой раствор: пат. Рос. Федерация, № 2711222, заявл. 15.11.2018; опубл. 15.01.2020. Бюл. № 2. – 5 с.
6. Исследование биополимерных буровых растворов на основе высокоминерализованных пластовых вод Восточной Сибири / Н.А. Буглов, Е.В. Аверкина, А.О. Устюжанин, А.С. Красинская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 3. – С. 210–218. DOI: 10.18799/24131830/2021/03/3116.
7. Ланина Т.Д. Использование пластовых вод в качестве технологической жидкости для приготовления буровых растворов и консервации скважин // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2007. – № 12. – С. 29–32.
8. Rezaei A., Shadizadeh S.R. State-of-the-art drilling fluid made of produced formation water for prevention of clay swelling: experimental investigation // Chemical Engineering Research and Design. – 2021. – Vol. 170. – № 6. – P. 350–365. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.04.012.
9. Ахметзянов Р.Р., Таланов И.А. Моделирование влияния пластовой воды на вязкостные свойства полимерных реагентов для буровых растворов // Нефтяное хозяйство. – 2022. – № 1. – С. 54–57. DOI: 10.24887/0028-2448-2022-1-54-57.
10. Аверкина Е.В., Шакирова Э.В. Особенности приготовления буровых растворов на основе пластовой воды Знаменского месторождения // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2019. – Т. 120. – № 4. – С. 38–46. DOI: 10.17122/ntj-oil-2019-4-38-46.
11. Скоков В.В. Генезис и химический состав рассолов Астраханского газоконденсатного месторождения, факторы возникновения и методы борьбы с рапопроявлением // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2017. – № 2. – С. 44–49.
12. Dickson A.G. The carbon dioxide system in seawater: Equilibrium chemistry and measurements // Article. January 2010. URL: <https://www.researchgate.net/publication/284774361> (дата обращения 15.07.2022).
13. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. – М.: Химия, 1985. – 168 с.
14. Chemistry of carbonic acid in water // Technical Documents in Hydrology. 2000. URL: http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/global_cycle/vol%20I/cht_i_09.pdf (дата обращения 01.05.2023)
15. Effects in the solubility of CaCO₃: Experimental study and model description / B. Cotoa, C. Martos, J.L. Pena, R. Rodriguez, G. Pastor // Fluid Phase Equilibria. – 2012. – Vol. 324. – P. 1–7.
16. Баранов Д.А., Набиев Т.М., Мамаева О.Г. Влияние углекислой/бикарбонатной/ карбонатной агрессии на пептизацию и ингибирование глин // Материалы 47-й Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. – Октябрьский, 24 апреля 2020. – Октябрьский: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2020. – С. 35–38.
17. ЦВ 1.01.17-2004. Качество воды. Методика выполнения измерений содержания свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод. Титриметрический метод. – СПб, 2005. – 10 с.
18. ГОСТ 33213–2014 (ISO 10414–1:2008). Контроль параметров буровых растворов в промысловых условиях. Растворы на водной основе. – М.: Стандартинформ, 2015. – 75 с.

19. Israelachvili J.N. Interactions involving polar molecules // *Intermolecular and Surface Forces*. – Elsevier Inc., 2011. – P. 71–90. DOI: 10.1016/B978-0-12-375182-9.10004-1.
20. Role of bicarbonate ions in oil sands extraction systems with a poor processing ore / H. Zhao, T. Dang-Vu, J. Long, Zh. Xu, J.H. Masliyah // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2009. – Vol. 30. – № 6. – P. 809–822. DOI: 10.1080/01932690802643980.
21. Diamond S., Kinter E.B. Mechanisms of soil-lime stabilization // *Highway Research Record*. – 1965. – Iss. 92. – P. 83–102.
22. Diamond S., Kinter E.B. Adsorption of calcium hydroxide by montmorillonite and kaolinite // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1966. – Vol. 22. – Iss. 3. – P. 240–249.
23. Mpofo P., Addai-Mensah J., Ralston J. The influence of hydrolysable metal ions on the interfacial chemistry, particle interactions and dewatering behaviour of kaolinite dispersions // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – Vol. 261. – № 2. – P. 349–359. DOI: 10.1016/s0021-9797(03)00113-9.
24. Influence of hydrated lime on the surface properties and interaction of kaolinite particles / Y.C. Chemed, D. Deneele, G.E. Christidis, G. Ouvrard // *Applied Clay Science*. – 2015. – Vol. 107. – P. 1–13. DOI: 10.1016/j.clay.2015.01.019.
25. Mpofo P., Addai-Mensah J., Ralston J. Interfacial chemistry, particle interactions and improved dewatering behaviour of smectite clay dispersions // *International Journal of Mineral Processing*. – 2005. – Vol. 75. – № (3–4). – P. 155–171. DOI: 10.1016/j.minpro.2004.01.008.
26. Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium / K.L. Konan, C. Peyratout, J.P. Bonnet, A. Smith, A. Jacquet, P. Magnoux, P. Ayrault // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – Vol. 307. – Iss. 1. – P. 101–108.

Информация об авторах

Дмитрий Александрович Баранов, магистрант кафедры бурения нефтяных и газовых скважин Уфимского государственного нефтяного технического университета. Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1. www-diman777@mail.ru

Сергей Федорович Вязниковцев, научный сотрудник кафедры бурения нефтяных и газовых скважин Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 65. kontakt-sintez@yandex.ru

Оксана Георгиевна Мамаева, кандидат технических наук, доцент кафедры бурения нефтяных и газовых скважин Уфимского государственного нефтяного технического университета. Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1. oxana.mamaeva2013@yandex.ru

Поступила в редакцию: 19.07.2023

Прошла рецензирование: 22.05.2023

Принята к публикации: 25.01.2024

REFERENCES

1. Ngo H.H., Nguyen T.T., Nguyen T.V., Truong V.T. Selection of drilling fluid system for wells with high CO₂ content in Song Hong basin. *Petrovietnam Journal*, 2022, vol. 5, pp. 10–18. DOI: 10.47800/PVJ.2022.05-02
2. Vyaznikovtsev S.F., Mamaeva O.G., Chukturev G.K. Study of the behavior of products of enzymative destruction of polysaccharide reagents in the near-wellbore zone. *Bulletin of The Association Of Drilling Contractors*, 2021, no. 3, pp. 44–47. (In Russ.)
3. Rasskazov N.M. Basic features of chemical composition of swamp waters (on the example of the South-Eastern part of Western Siberia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2005, vol. 308, no. 4, pp. 55–58. (In Russ.)
4. Steshin B.M., Ty N.V., Anikeenko G.I., Ovcharenko A. V. Seawater based drilling fluids for offshore drilling in Vietnam. *Construction of oil and gas wells on land and sea*, 2006, no. 11, pp. 25–28. (In Russ.)
5. Ishbaev G.G., Milejko A.A., Ishbaev R.R., Petrov D.V., Mamaeva O.G., Mirsayapova R.M. *Heat-resistant biopolymer drilling fluid*. Patent RF, no. 2711222, 2022. (In Russ.)
6. Buglov N.A., Averkina E.V., Ustyuzhanin A.O., Krasinskaya A.S. Research of biopolymer drilling fluids based on highly mineralized reservoir waters of Eastern Siberia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 3, pp. 210–218. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2021/03/3116.
7. Lanina T.D. The use of reservoir water as a process fluid for the preparation of drilling fluids and conservation of wells. *Construction of oil and gas wells on land and sea*, 2007, no. 12, pp. 29–32. (In Russ.)
8. Rezaei A., Shadizadeh S.R. State-of-the-art drilling fluid made of produced formation water for prevention of clay swelling: experimental investigation. *Chemical Engineering Research and Design*, 2021, vol. 170, no. 6, pp. 350–365. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.04.012.
9. Akhmetzyanov R.R., Talanov I.A. Modeling the effect of formation water on the viscosity properties of polymer reagents for drilling fluids. *Oil Industry Journal*, 2022, vol. 2022, Iss. 01, pp. 54–57. (In Russ.) DOI: 10.24887/0028-2448-2022-1-54-57.
10. Averkina E.V., Shakirova E.V. Peculiarities of borehole mud preparation on the basis of formation water of Znamenskoye oil field. *Problems of collection, preparation and transportation of oil and oil products*, 2019, vol. 120, no. 4, pp. 38–46. (In Russ.) DOI: 10.17122/ntj-oil-2019-4-38-46.
11. Skokov V.V. Genesis and chemical composition of brines at Astrakhan GCF, origin factors and methods of controlling brine manifestation. *News of higher educational institutions. Mining magazine*, 2017, no. 2, pp. 44–49. (In Russ.)
12. Dickson A.G. *The carbon dioxide system in seawater: Equilibrium chemistry and measurements*. Article. January 2010. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/284774361> (accessed 15 July 2022).

13. Levchenko D.N., Bergshtein N.V., Nikolaeva N.M. *Technology of oil desalination at oil refineries*. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 168 p. (In Russ.)
14. Chemistry of carbonic acid in water. *Technical Documents in Hydrology*. 2000. Available at: http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/global_cycle/vol%20I/cht_i_09.pdf (accessed 1 May 2023).
15. Cotoa B., Martos C., Pena J.L., Rodríguez R., Pastor G. Effects in the solubility of CaCO₃: experimental study and model description. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, vol. 324, pp.1–7.
16. Baranov D.A., Nabiev T.M., Mamaeva O.G. Influence of carbon dioxide/bicarbonate/carbonate aggression on peptization and inhibition of clay. *Materials of the 47th All-Russian Scientific and Technical Conference of Young Scientists, Postgraduates and Students with International Participation*. Oktyabrsky, April 24, 2020. Oktyabrsky, Ufa State Oil Technical University Publ., 2020. pp. 35–38. (In Russ.)
17. CV 1.01.17-2004. *Water quality. Methodology for measuring the content of free carbon dioxide in samples of drinking and natural waters. Titrimetric method*. St. Petersburg, 2005. 10 p. (In Russ.)
18. *State Standard 33213-2014 (ISO 10414-1: 2008). Control of drilling fluid parameters in field conditions. Water based solutions*. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 75 p. (In Russ.)
19. Israelachvili J.N. Interactions involving polar molecules. *Intermolecular and Surface Forces*. Elsevier Inc. Publ., 2011. pp. 71–90. DOI: 10.1016/B978-0-12-375182-9.10004-1.
20. Zhao H., Dang-Vu T., Long J., Xu Zh., Masliyah J.H. Role of bicarbonate ions in oil sands extraction systems with a poor processing ore. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2009, vol. 30, no. 6, pp. 809–822. DOI: 10.1080/01932690802643980.
21. Diamond S., Kinter E.B. Mechanisms of soil-lime stabilization. *Highway Research Record*, 1965, Iss. 92, pp. 83–102.
22. Diamond S., Kinter E.B. Adsorption of calcium hydroxide by montmorillonite and kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1966, vol. 22, Iss. 3, pp. 240–249.
23. Mpofu P., Addai-Mensah J., Ralston J. The influence of hydrolysable metal ions on the interfacial chemistry, particle interactions and dewatering behaviour of kaolinite dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, vol. 261, no. 2, pp. 349–359. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00113-9.
24. Chemedi Y.C., Denelee D., Christidis G.E., Ouvrard G. Influence of hydrated lime on the surface properties and interaction of kaolinite particles. *Applied Clay Science*, 2015, vol. 107, pp. 1–13. DOI: 10.1016/j.clay.2015.01.019.
25. Mpofu P., Addai-Mensah J., Ralston J. Interfacial chemistry, particle interactions and improved dewatering behaviour of smectite clay dispersions. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, vol. 75, no. (3–4), pp. 155–171. DOI: 10.1016/j.minpro.2004.01.008.
26. Konan K.L., Peyratout C., Bonnet J.P., Smith A., Jacquet A., Magnoux P., Ayrault P. Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, vol. 307, Iss. 1, pp. 101–108.

Information about the authors

Dmitriy A. Baranov, Master's Student, Ufa State Petroleum Technical University, 1, Kosmonavtov street, Ufa, 450062, Russian Federation. www-diman777@mail.ru

Sergey F. Vyaznikovtsev, Researcher, National University of Oil and Gas «Gubkin University», 65, Leninsky avenue, Moscow, 119991, Russian Federation. kontakt-sintez@yandex.ru

Oksana G. Mamaeva, Cand. Sc., Associate Professor, Ufa State Petroleum Technical University, 1, Kosmonavtov street, Ufa, 450062, Russian Federation. oxana.mamaeva2013@yandex.ru

Received: 19.07.2023

Revised: 22.05.2023

Accepted: 25.01.2024