



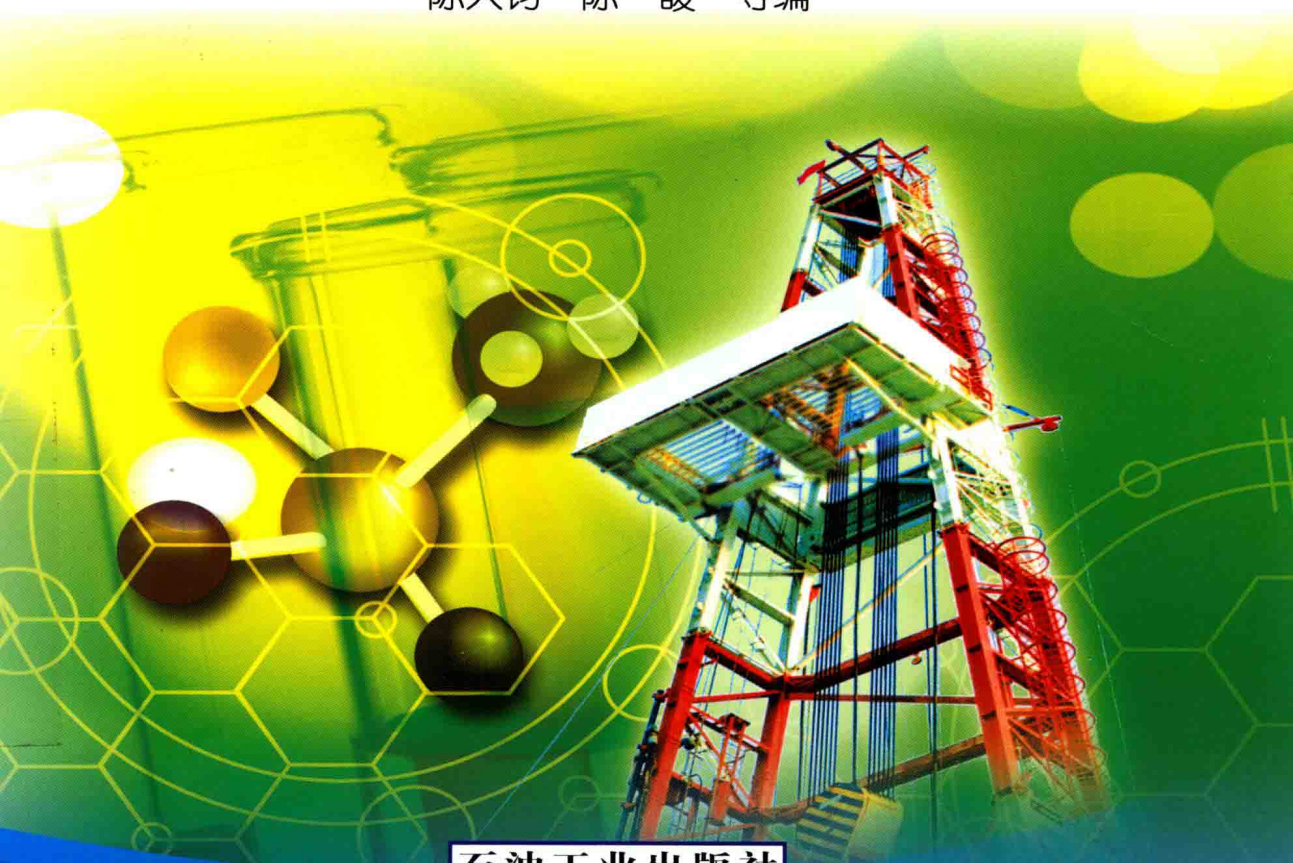
四川省“十二五”普通高等教育本科规划教材

高等院校石油天然气类规划教材

油气田应用化学

(第二版)

陈大钧 陈 馥 等编



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

四川省“十二五”普通高等教育本科规划教材
高等院校石油天然气类规划教材

油气田应用化学

(第二版)

陈大钧 陈 馥 等编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书主要讲述油气井钻井、完井、压裂、酸化、修井、堵水、调剖、三次采油、油气集输、腐蚀与防护等过程中所用的工作液配方、作用机理、施工技术、技术评价等内容。

本书是石油类高等学校应用化学、石油工程、储运和石油地质专业的专业教材,也可供油气田应用化学相关的科研和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

油气田应用化学/陈大钧,陈馥等编. —2版.

北京:石油工业出版社,2015.7

高等院校石油天然气类规划教材

ISBN 978-7-5183-0682-4

I. 油…

II. ①陈…②陈…

III. 油气田-应用化学-高等学校-教材

IV. TE39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 045040 号

出版发行:石油工业出版社

(北京朝阳区安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.com

编辑部:(010)64523580 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

排 版:北京苏冀博达科技有限公司

印 刷:北京中石油彩色印刷有限责任公司

2015 年 7 月第 2 版 2015 年 7 月第 6 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:33.25

字数:845 千字

定价:60.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

第二版前言

随着石油工业的发展以及世界范围内对石油及其产品的需求量不断增加,油气田化学剂、油气田化学工作液日益受到石油工程科技人员的重视。因而,近些年来,在国内外的油田化学领域中,涌现出大量的新产品、新技术,并得到了应用和推广。

油气田应用化学是化学、材料、化工、石油工程等多门类学科的结合,并在石油工业上游前沿技术中不断发展的新兴学科。该学科主要研究化学剂和材料的结构、合成原理、合成方法,包括石油钻井液和完井液、油气井增产增注措施、防砂堵水等的油气井施工工作液配方、作用机理。它涉及的领域包括油气井钻井和完井、压裂酸化、修井作业、堵水调剖、三次采油、油气集输、腐蚀与防护。最近几年,油气井用化学剂、油田化学材料及相关工作液配方的发展趋势迅猛,因此深入地探讨油田化学材料及工作液配方,并且将取得的成果及时地反映在教材中是一件非常重要的事情。本书在注重理论知识的基础上,尽量反映该学科的新思维、新工艺和新技术,使读者有所裨益。

这次修订工作主要有:

(1)第1章钻井液在讲授钻井液基本组分及功能的基础上,进一步将现场钻井作业中的实例引入教材,较为详实地反映了钻井液及其外加剂在现场作业的使用效果。

(2)对于完井、压裂、酸化、修井、堵水、调剖、三次采油、油气集输、腐蚀与预防等章节,均将各自工程领域中最新的油气田化学药剂、材料以及相应施工工艺等编入教材。

(3)非常规油气井资源开发是实现油气产量稳产增产的主要措施之一,因此本书将大量非常规油气井的勘探开发以及增产作业内容编入教材。

本书第1章由邓小刚重新编写,第2、4、7章由陈大钧编写,第3、5、6章由陈馥编写,第8、9、12章由韩丽娟编写,第10、11章由李建波编写。陈大钧对全书进行了整理和修改,焦利宾等作了资料收集和整理工作。全书由西南石油大学罗平亚院士和黄志宇教授主审,在此一并表示感谢。

油气田应用化学涉及的领域甚广,由于编者水平有限,谬误之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者

2014年9月

第一版前言

随着国际国内对原油需求的剧增和石油工业的发展,油气田化学剂、油气田化学工作液得到了石油工程科技人员极大的重视。因而,近十年来,新产品、新技术不断涌现。在对油气资源、环境保护、安全生产极为重视的今天,脱离了油气田应用化学学科和油气田工作液去讨论现代石油工程技术是难以想象的。

油气田应用化学是化学、化工、石油工程等多门类学科的结合,并在石油工业上游前沿技术中不断发展的新兴学科。该学科主要研究化学剂和材料的结构、合成原理、合成方法等,包括石油钻井和完井工作液、油气井增产增注措施、防砂堵水等油气井施工工作液配方、作用机理、施工工艺技术及技术评价等内容。涉及到的领域包括油气井钻井和完井、压裂酸化、修井作业、堵水调剖、强化采油(三次采油)、油气集输、腐蚀与预防等诸多工程技术。本书作者长期从事油气田应用化学教学、科研和生产工作,结合工作中的经验和成果,在结合现场实际、注重理论知识的基础上,尽量反映该学科的新思维、新工艺和新技术,使读者有所裨益。

本书第1章由黄进军编写,第2,4,7章由陈大钧编写,第3,5,6章由陈馥编写,第8,12章由荆国林编写,第9,10,11章由李建波编写。陈大钧对全书进行了整理和修改,熊颖、李圣陶、宋燕高、严海兵等为本书进行了资料收集工作。全书由中国工程院罗平亚院士和黄志宇教授主审,诸林教授等给本书的出版予以指导和帮助,在此一并表示感谢。

本书可作为石油院校应用化学、石油工程、储运和石油地质等学科的专业课教材,也可供从事油气田应用化学研究的院所和生产厂家的科研和技术人员参考。

油气田应用化学涉及的领域甚广,而由于编者水平有限,谬误之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者
2005年8月

目 录

第 1 章 钻井液	1
1.1 黏土与黏土矿物	1
1.2 钻井液功能与组成	14
1.3 钻井液性能及对钻井工程的影响	16
1.4 无机盐及高温对钻井液性能的影响	34
1.5 常用钻井液体系	51
1.6 井下复杂事故的钻井液技术	68
参考文献	102
第 2 章 油井水泥及其外加剂	103
2.1 概述	103
2.2 波特兰水泥	104
2.3 API 油井水泥分级方法及性能	114
2.4 油井水泥外加剂及作用原理	121
2.5 几种特殊水泥体系	140
2.6 前置液	147
参考文献	149
第 3 章 压裂液	151
3.1 油层造缝机理	151
3.2 压裂液性能及分类	154
3.3 水基压裂液	156
3.4 水基压裂液添加剂	163
3.5 油基压裂液	173
3.6 泡沫压裂液	175
3.7 清洁压裂液	180
3.8 压裂液新技术	184
3.9 压裂液性能评价	187
参考文献	191
第 4 章 酸化及酸液添加剂	193
4.1 酸化增产原理	193
4.2 酸液及油气井酸化	198
4.3 酸化试验	212
4.4 酸液添加剂	213
4.5 缓速酸化技术	229
4.6 暂堵(分层)酸化技术	242

4.7 水平井酸化技术简介	245
参考文献	245
第5章 油水井化学堵水与调剖技术	247
5.1 油井出水原因及堵水方法	247
5.2 油井非选择性化学堵水剂	249
5.3 油井选择性堵水剂	258
5.4 油井堵水工艺和堵水效果评定	271
5.5 注水井化学调剖技术	275
5.6 用于蒸汽采油的高温调堵剂	288
5.7 气驱防窜技术	294
参考文献	296
第6章 化学防砂技术	300
6.1 油气井出砂的原因及危害	300
6.2 油田化学防砂技术	303
6.3 化学防砂的工艺设计	309
6.4 防砂井地层伤害的预防及化学处理	315
参考文献	318
第7章 原油乳状液及化学破乳剂	319
7.1 乳状液的基本知识	319
7.2 原油乳状液及其性质	330
7.3 乳状液在油井施工中的应用	336
7.4 原油脱水方法和原理	339
7.5 原油破乳剂及其评价方法	343
7.6 原油破乳剂的协同效应	354
7.7 原油破乳剂作用机理	357
参考文献	363
第8章 清、防蜡技术	364
8.1 蜡的化学结构和特征	364
8.2 油井结蜡现象和影响结蜡的因素	366
8.3 油井物理清、防蜡技术	368
8.4 油基化学清、防蜡技术	373
8.5 主要表面活性剂型防蜡剂的生产方法	383
参考文献	396
第9章 化学驱油	398
9.1 提高采收率方法概述	398
9.2 采收率与影响采收率的因素	399
9.3 聚合物驱	401
9.4 表面活性剂驱	407
9.5 碱驱	415
9.6 复合驱	419

9.7	化学驱用驱油剂新进展	421
9.8	国内外化学驱油技术发展趋势	424
	参考文献	426
第 10 章	油田水的防垢和除垢技术	428
10.1	结垢机理及影响因素	428
10.2	油田防垢技术的应用	441
10.3	油田常用的防垢剂种类、制备及作用机理	442
10.4	油田化学除垢	461
	参考文献	464
第 11 章	金属的腐蚀与防护	467
11.1	金属腐蚀与防护的重要性	467
11.2	金属材料腐蚀的分类	468
11.3	影响金属腐蚀的因素	468
11.4	金属在各介质中的腐蚀	469
11.5	腐蚀的防护	473
11.6	缓蚀剂防腐	482
11.7	缓蚀剂的评价方法	491
11.8	缓蚀剂的发展方向	492
11.9	油气管道内腐蚀检测技术	493
	参考文献	499
第 12 章	原油降凝和减阻输送技术	502
12.1	原油的降凝输送	502
12.2	原油的减阻输送	511
12.3	乙烯—乙酸乙烯酯共聚物原油降凝剂的生产方法	518
	参考文献	520

第1章 钻井液

钻井液(Drilling Fluids)是油气钻井工程中使用的一类工作流体的总称,具有满足钻井工程所需的多种功能,是一种分散相粒子(配浆土、加重剂、油)多级分散在分散介质(水、油)中形成的溶胶—悬浮体。根据分散介质的不同,钻井液可分为水基钻井液、油基钻井液和气基钻井液等三大类型。其中水基钻井液应用最为广泛,成本相对较低,占钻井液使用量的95%以上。水基钻井液是黏土高度分散在水中,并与处理剂吸附而形成的溶胶—悬浮体。在现场工作中,钻井液通常简称为泥浆。

钻井液是油气钻井系统工程中极为重要的组成部分,承担着清洁井眼、稳定井壁、保护油气层、传递水马力等诸多功能,是预防和解决钻井工程中各类井下复杂事故的技术措施、手段和方法的载体。钻井液技术的合理应用对钻井工程有着直接或间接的影响,是安全、优质、快速、高效钻井的重要保障。“泥浆是钻井的血液”是对钻井液在钻井工程中重要作用的最好诠释。

进入21世纪以来,全球经济发展对油气资源的需求迫使油气勘探开发向深层迈进,油气钻探遇到更多的复杂地层和复杂地质条件,如巨厚盐膏层、破碎性白云岩、溶洞和裂缝发育的石灰岩、火成岩及超深、超高温、超高压地层等。这使钻井难度大大增加,带来更多的漏、喷、塌、卡等复杂事故隐患,对钻井液技术提出了更高的要求。目前,钻井液技术面临的几大难题分别是:应对复杂地质条件的“三高”(高温、高密度、高盐)钻井液技术、超高温钻井液技术、破碎性地层井壁稳定技术以及大位移水平井防卡解卡技术,这几项技术也是当前钻井液研究的重点方向。未来钻井液技术发展包括三个方向:一是以降低钻井工程事故复杂为目标、应对复杂地质条件的钻井液技术;二是以减少钻井液对油气层污染为目标的油气层保护技术;三是以降低钻井液对环境污染为目标的环保型钻井液技术。

水基钻井液的基本组成包括配浆水、配浆土和调节控制钻井液各项性能的处理剂。黏土(钻井液用的黏土也称膨润土)是钻井液最基础、最重要的组分,构成黏土的主要成分为黏土矿物。黏土在水中的分散程度和水化能力直接影响钻井液的各项性能。而在钻井过程中,最常见的泥岩、砂岩地层含有大量的黏土矿物,侵入钻井液必然引起钻井液性能的变化。此外,井壁稳定程度与油气层受污染程度均与地层中黏土矿物的类型和特性密切相关。因此对黏土矿物的基本结构和特性的了解,是学习钻井液技术的重要基础。

1.1 黏土与黏土矿物

黏土(Clay)是自然界中分布最为广泛的一类物质,是颗粒非常小的可塑的铝硅酸盐。黏土的矿物构成包括三部分:一是黏土矿物,具有晶体结构、粒度细小($<2\mu\text{m}$)、多数呈片状结构的颗粒聚集体,如蒙脱石、高岭石、伊利石等;二是非晶质的胶体矿物,如蛋白石、氢氧化铝、氢氧化铁等;三是具有晶体结构的非黏土矿物,如石英、长石、云母等。通常在黏土中,黏土矿物所占的比例极高,非晶质胶体矿物和非黏土矿物所占比例很低。

化学分析表明,黏土的化学成分主要为氧化硅、氧化铝、水以及少量的铁、钠、钾、钙和镁。

而黏土矿物的化学成分主要为含水铝硅酸盐。

黏土矿物(Clay Minerals)的种类较多,主要包括高岭石、伊利石、蒙脱石、蛭石以及海泡石等矿物。以蒙脱石为主的膨润土因其水化分散性好、吸附性强、造浆率高而成为钻井液最佳的配浆用土。在地层中,高岭石、蒙脱石、伊利石、伊蒙混层等黏土矿物广泛分布于各类砂岩、泥岩等沉积岩中,在火成岩中也有一定分布。本节重点介绍上述几种黏土矿物的晶体结构和特点。

1.1.1 黏土矿物的基本构造

1.1.1.1 硅氧四面体及硅氧四面体晶片

硅氧四面体由一个硅原子与四个氧原子以相等的距离相连而成,硅原子在四面体中心,四个氧原子在四面体顶点,见图 1.1(a)。在大多数黏土矿物中,硅氧四面体在平面上沿 a、b 两个方向有序排列组成六角形的硅氧四面体晶片,见图 1.1(b)、(c)。

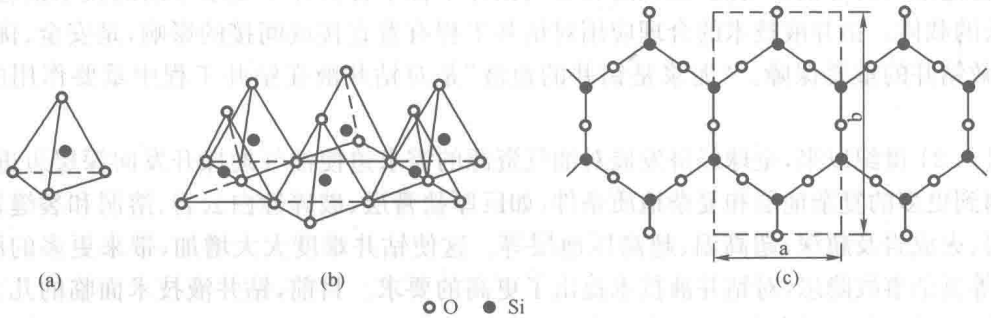


图 1.1 硅氧四面体

1.1.1.2 铝氧八面体及铝氧八面体晶片

铝氧八面体由一个铝原子(铁或镁原子)与六个氧原子或氢氧原子团组成,铝、铁或镁原子居于八面体中心,六个氧原子或氢氧原子团在八面体顶点,见图 1.2(a)。多个铝氧八面体在 a、b 两个方向上有序排列组成铝氧八面体晶片,见图 1.2(b)。

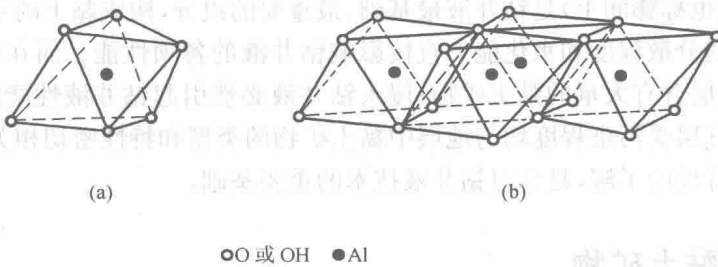


图 1.2 铝氧八面体

1.1.1.3 晶片组合与晶层

四面体晶片与八面体晶片是黏土矿物的基本构造单元,两者通过共用氧原子结合在一起构成单元晶层,单元晶层在 c 轴方向上层层堆叠,在 a、b 轴方向无限延伸,即构成了层状黏土矿物。

根据硅氧四面体和铝氧八面体晶片的比例不同,可将黏土矿物分为以下两类。

(1)1:1型:这种基本结构层是由一个硅氧四面体晶片与一个铝氧八面体晶片通过共用氧

原子结合形成晶层。高岭石的晶体结构即是由这种晶层构成的。
 (2)2:1型:这种基本结构层是由一个铝氧八面体晶片夹在两个硅氧四面体中间通过共价键连接在一起构成单元晶层。蒙脱石、伊利石即属此类晶层结构。

1.1.2 黏土矿物基本特点

1.1.2.1 蒙脱石(Montmorillonite)

蒙脱石是由颗粒极细的含水铝硅酸盐构成的层状矿物,分子式为 $(Al, Mg)_2 [Si_4 O_{10}] (OH)_2 \cdot nH_2O$ 。中间为铝氧八面体,上下为硅氧四面体所组成的2:1型晶层片状结构的黏土矿物(图 1.3),在晶体构造层间含水及一些可交换性阳离子(图 1.4),类似于“三明治”的结构,有较高的离子交换容量,具有很高的吸水膨胀能力。

蒙脱石主要由基性火成岩在碱性环境中风化而成,或是海底沉积的火山灰分解后的产物。在自然界蒙脱石主要以膨润土矿(Bentonite)的形式存在,是膨润土的主要成分,其含量在85%以上。而膨润土是水基钻井液的最佳配浆原料。

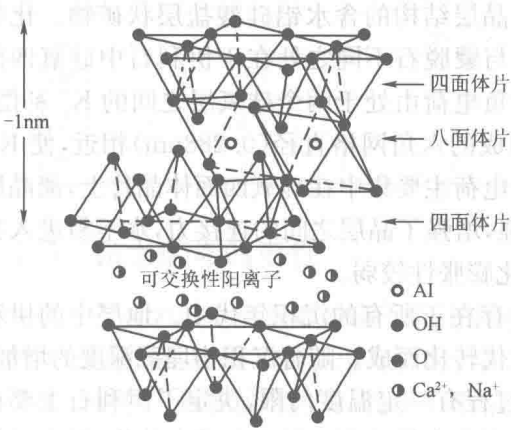


图 1.3 蒙脱石的晶体结构

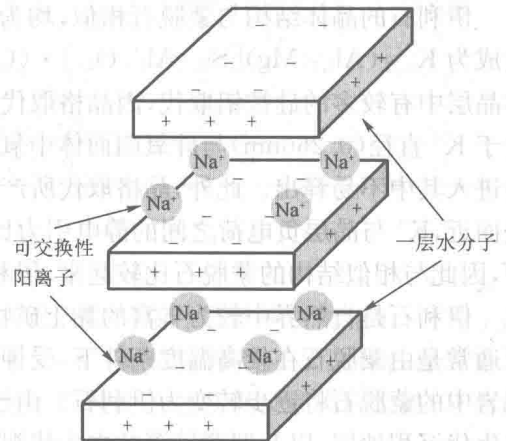


图 1.4 蒙脱石的“三明治”结构

在蒙脱石的晶体结构中,硅氧四面体层中的部分 Si^{4+} 可被 Al^{3+} 取代,铝氧八面体层中的 Al^{3+} 可被 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等阳离子取代(图 1.5)。由于高价阳离子被低价金属离子的晶格取代,晶层带负电,因此能吸附等电量的阳离子,具有较强的离子交换能力。同时晶层间靠微弱的分子间力连接,晶层连接不紧密,水分子容易进入两个晶层之间引起晶体发生膨胀,而水

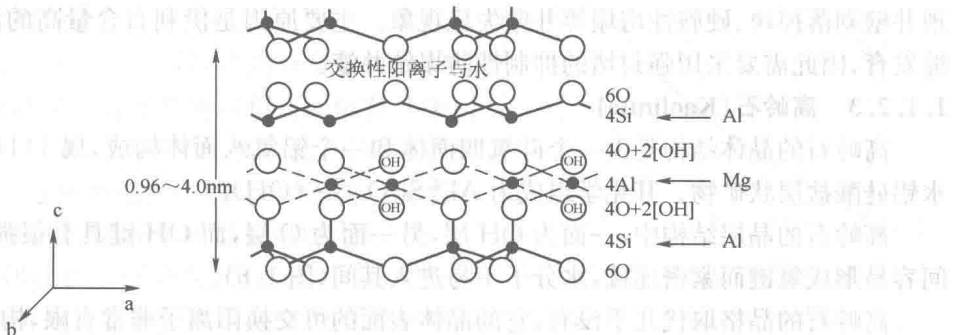


图 1.5 蒙脱石的晶体结构(平面图)

化的阳离子进入晶层之间,同样使 c 轴方向上的晶层间距增大,使蒙脱石具有很强的膨胀性。此外,蒙脱石晶层的内、外表面都具有水化和阳离子交换能力,因此蒙脱石具有很强的分散性和很大的比表面积(可高达 $800\text{m}^2/\text{g}$)。

蒙脱石层间吸附阳离子的种类决定了蒙脱石的类型及其膨胀性,层间阳离子为 Na^+ 时称钠蒙脱石,层间阳离子为 Ca^{2+} 时称钙蒙脱石。二价 Ca^{2+} 比一价 Na^+ 电荷密度大,颗粒之间产生的静电引力较强,使颗粒间连接的能力强,因此钙蒙脱石的分散能力比钠蒙脱石要弱。这就是配制钻井液基浆时,更多使用钠蒙脱石(或钠膨润土)的原因。但自然界中钙质土的分布远多于钠质土,优质钠土的资源较为稀缺,因此通常要对钙质土进行改性,使它成为钠质土。

在多数泥质沉积岩中,蒙脱石占有相当比例,尤其是在新生代以及埋藏较浅的中生代泥岩地层中,蒙脱石含量较高。这类泥岩地层水敏性强,易出现吸水膨胀缩径、大段划眼等井下复杂问题,且水化分散性好、造浆性强,对钻井液流变性能影响大。对于这类泥岩地层,需采用强抑制性的聚合物不分散钻井液。

1.1.2.2 伊利石(Illite)

伊利石的晶体结构与蒙脱石相似,均为 2:1 型晶层结构的含水铝硅酸盐层状矿物。化学组成为 $\text{K}_{0.75}(\text{Al}_{1.75}\text{Mg})[\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2$ 。与蒙脱石不同之处在于伊利石中硅氧四面体晶层中有较多的硅被铝取代,因晶格取代产生的负电荷由处于两个硅氧层之间的 K^+ 补偿。由于 K^+ 直径(0.266nm)与硅氧四面体中氧原子构成的六角网格直径(0.288nm)相近,使 K^+ 易进入其中不易释出。此外,晶格取代所产生的负电荷主要集中在硅氧四面体晶片上,离晶层表面近, K^+ 与晶层负电荷之间的静电引力比氢键强,增强了晶层之间的连接力,水不易进入其中,因此与相似结构的蒙脱石比较起来,伊利石水化膨胀性较弱。

伊利石是自然界中较为丰富的黏土矿物,几乎存在于所有的沉积年代中。地层中的伊利石通常是由蒙脱石在较高温度条件下,受钾离子取代转化而成。随着沉积物埋藏深度的增加,泥岩中的蒙脱石将逐步转变为伊利石。由于转化过程有一定温度门限,决定了伊利石主要在古生代沉积地层,以及埋藏较深的中生代泥质沉积岩中含量较高。但也有观点认为,黏土矿物类型及含量并不完全受层位所控制,而主要与受温度和压力的作用有关。据墨西哥湾岸地区资料,蒙脱石开始向伊利石转化的深度大约在 1800m ,在大约 $2740\sim 3660\text{m}$ 处已无蒙脱石存在。由蒙脱石向伊利石转化过程中,在蒙脱石晶格间的几层单分子水层会释放出来变成粒间自由水。由于最后几层层间水的相对密度为 1.4 ,故当它变成相对密度为 1.0 的自由水时就会引起体积增大,导致地层压力异常。在火成岩中,因热液蚀变作用,也有一定的伊利石存在。虽然伊利石的水敏性较弱,但在钻井过程中,遇到伊利石含量较高的泥页岩地层,常常出现井壁剥落掉块、硬脆性垮塌等井壁失稳现象。主要原因是伊利石含量高的泥页岩存在微裂缝发育,因此需要采用强封堵的抑制性防塌钻井液。

1.1.2.3 高岭石(Kaolinite)

高岭石的晶体结构是由一个硅氧四面体和一个铝氧八面体构成,属 1:1 型晶层结构的含水铝硅酸盐层状矿物。其化学组成为 $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot (\text{OH})_2$ 。

高岭石的晶层结构中,一面为 OH 层,另一面为 O 层,而 OH 键具有很强的极性,晶层之间容易形成氢键而紧密连接,水分子不易进入其间(图 1.6)。

高岭石的晶格取代几乎没有,它的晶体表面的可交换阳离子非常有限,构造单位中原子电荷是平衡的。因此阳离子交换容量很小,加上晶层间的氢键作用,决定了高岭石水化性差,膨胀性弱,造浆性能不好,不能用于钻井液基浆的配制。高岭石是瓷器和陶器的主要原料。

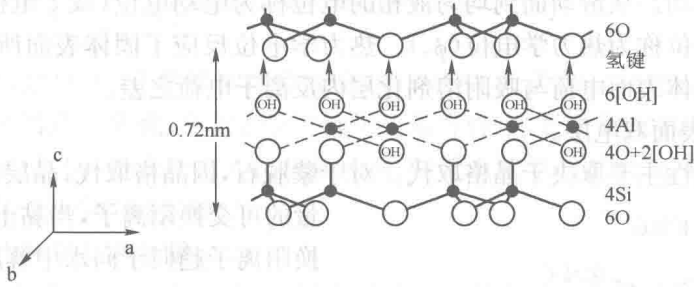


图 1.6 高岭石晶体结构(平面图)

高岭石是长石和其他硅酸盐矿物天然蚀变的产物,自然界中分布较为广泛,常见于岩浆岩和变质岩的风化壳中,在泥页岩地层和火成岩地层中均有一定含量。这类岩石虽水敏性不强,但往往微裂缝发育,易出现剥落掉块的现象。三种黏土矿物的主要性质和特点见表 1.1。

表 1.1 三种常见黏土矿物的性质与特点

黏土矿物	晶型	晶层间距/nm	层间引力	阳离子交换容量/(mmol/100g)	膨胀量/%
蒙脱石	2:1	0.96~4.0	分子间力,弱	80~150	90~100
伊利石	2:1	1.0	静电引力,强	20~40	2.5
高岭石	1:1	0.72	氢键力,强	3~15	<5

1.1.3 黏土矿物的电性

黏土颗粒表面电荷是影响黏土电化学性质的内在原因,与钻井液性能密切相关,对黏土的分散、水化、膨胀、吸附等特性均有影响。在钻井液中,无机、有机处理剂以及盐和石膏污染均是通过影响黏土颗粒表面电荷,进而影响钻井液中黏土颗粒的分散度以及胶体稳定性,从而改变钻井液性能。

1.1.3.1 黏土—水界面双电层

1809 年莱斯观察到水中黏土颗粒在直流电场中向阳极移动的现象,研究发现,许多胶体系统都有类似现象,这种胶体颗粒在电场中向某一极移动的现象,称为电泳。若电场中固相静止而液相向某一极移动称为电渗。电泳现象表明黏土颗粒在水中带有负电荷。

(1) 扩散双电层理论。

既然胶体颗粒带电,在它周围必然分布着电荷相等的反离子,这些反离子一方面受到固相表面电荷的吸引不能远离,另一方面由于反离子的热运动,又有扩散到液相内部的动力。这两种相反作用的结果,使得反离子扩散分布在固液界面周围,构成扩散双电层(图 1.7)。

从固体表面到过剩正电荷为零处的这一层称为扩散双电层,由吸附溶剂化层和扩散层两部分组成。其中固体表面紧密连接的部分反离子和水分子构成吸附溶剂化层,其余的反离子带着溶剂化水扩散分布在液相中形成扩散层。两层之间的界面称为滑动面。胶粒运动时带着滑动面以内的吸

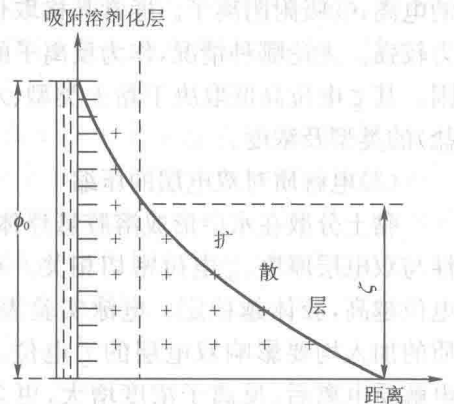


图 1.7 扩散双电层示意图

ϕ_0 —热力学电位; ζ —电动电位

附溶剂化层一同运动。从滑动面到均匀液相的电位称为电动电位(或 ζ 电位);从固体表面到均匀液相内部的电位称为热力学电位(ϕ_0)。热力学电位反应了固体表面所带的总电荷,而电动电位则反应了固体表面电荷与吸附溶剂化层内反离子电荷之差。

(2) 黏土颗粒表面双电层。

黏土矿物的电性主要取决于晶格取代。对于蒙脱石,因晶格取代,晶层表面吸附有一定数量

的可交换阳离子,当黏土矿物遇水后,可交换阳离子趋向于向水中解离、扩散,导致黏土矿物表面带上了负电,于是又对扩散在水中的阳离子以静电吸引,这种解离与吸引的矛盾使阳离子以扩散的形式分布在水中。黏土表面上紧密连接的部分阳离子(带有溶剂化水)和水分子,构成吸附溶剂化层,解离的阳离子带着它们的溶剂化水扩散地分布在水相中组成扩散层,如图 1.8 所示。

伊利石也有晶格取代,同样因吸附阳离子的解离、扩散而使晶层带负电。但因晶格取代所吸附的为 K^+ ,恰有合适的直径进入

晶层间相对应的两个六角环中,解离程度较低,负电性比蒙脱石弱。

高岭石几乎没有晶格取代,但其晶层表面有裸露的 $Al-OH$,在碱性条件下 H^+ 部分电离使黏土表面带负电,而电离产生的 H^+ ,一部分被黏土表面吸附,连同水分子构成吸附溶剂化层,剩余的 H^+ 带着它们的溶剂化水扩散地分布在液相中形成扩散层。总体来看,高岭石的负电性比较弱。

此外,黏土矿物表面也会因吸附 OH^- 、吸附含阴离子基团的有机处理剂而增加负电量。这是许多处理剂调控钻井液性能、增强钻井液热稳定性、提高钻井液抗盐钙污染能力的重要途径。

综上所述,黏土颗粒表面负电荷的来源包括:①晶格取代;②碱性条件下,裸露的 OH^- 层的电离;③吸附阴离子。通常晶格取代的负电荷较多,电动电位(ζ 电位)较高,黏土的水化能力较强。无论哪种情况,作为反离子的阳离子均呈扩散双电层的形态分布于黏土颗粒表面周围。其 ζ 电位高低取决于黏土类型、水相 pH 值、钻井液处理剂类型和加量、电解质(可溶性盐)的类型及浓度。

(3) 电解质对双电层的压缩。

黏土分散在水中形成溶胶悬浮体,胶体的稳定性与双电层厚度、 ζ 电位密切相关。双电层越厚, ζ 电位越高,胶体越稳定。电泳实验表明,任何电解质的加入均要影响双电层的 ζ 电位。主要原因是电解质电离后,反离子浓度增大,更多的反离子进入吸附溶剂化层,扩散层反离子数减少,导致双电层变薄, ζ 电位下降(图 1.9),这个过程就是电解质压缩双电层的作用。当所加入电解质把双电层压缩到吸附溶剂化层的厚度时,扩散层消失,胶粒不

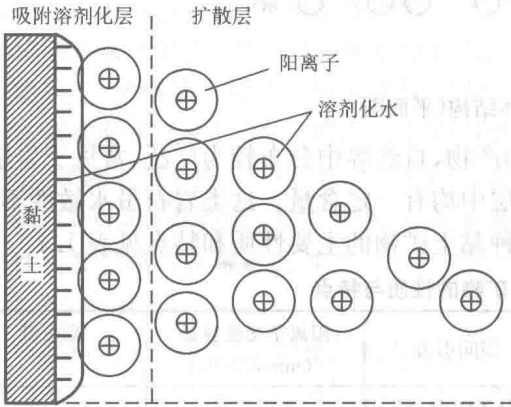


图 1.8 黏土表面的双电层示意图

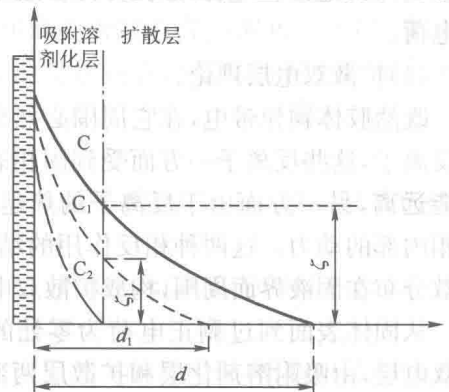


图 1.9 电解质对 ζ 电位的影响

带电, ζ 电位降低为零。这种状态称为等电态, 此时胶体之间没有电性斥力, 稳定性极差, 胶体容易聚结。

在钻穿盐层时, 地层 NaCl 溶解在钻井液中, 电离产生大量 Na^+ 压缩双电层, 引起 ζ 电位显著下降, 导致钻井液性能恶化, 严重者钻井液失去胶体性质, 黏土聚沉, 结构解体。为避免这种情况的发生, 盐水钻井液中必须加入抗盐处理剂, 降低电解质的影响, 提高 ζ 电位, 保护钻井液的胶体性质, 维持合理钻井液性能。

1.1.3.2 黏土的阳离子交换容量

因黏土带有负电性, 为保持电荷平衡, 黏土必然从分散介质中吸附等电量的阳离子, 这些被黏土吸附的阳离子, 可以被分散介质中的其他阳离子所交换, 因此称为黏土的可交换阳离子。在分散介质 pH 值为 7 的条件下, 单位质量黏土所能交换下来的阳离子总量称为黏土的阳离子交换容量。一般以 100g 黏土所能交换的阳离子毫摩尔数来表示, 命名为 CEC 值。

(1) 影响因素。

影响黏土阳离子交换容量的因素包括: ①黏土矿物的种类, 黏土矿物的负电性主要来自于晶格取代, 晶格取代越多的黏土矿物, 其阳离子交换容量越大。因此蒙脱石的阳离子交换容量最高, 伊利石次之, 高岭石最低(表 1.1)。②黏土颗粒的分散度, 同一种黏土矿物, 阳离子交换容量随分散度的增加而增大。尤其是高岭石, 负电性主要是由于裸露的氢氧根中氢的解离, 颗粒越小, 露在外面的氢氧根越多, 交换容量越高。③溶液的 pH 值, 在黏土矿物种类和分散度相同时, 碱性条件下, 阳离子交换容量增大。其原因是铝氧八面体中的 Al—O—H 键是两性的, 在酸性环境中 OH^- 易电离, 增加黏土表面正电荷; 在碱性环境中 H^+ 易电离, 增加黏土表面负电荷。此外碱性条件下, 溶液中 OH^- 增多, 通过氢键吸附在黏土表面, 使黏土表面负电荷增多, 从而增加黏土的阳离子交换容量。

黏土的阳离子交换容量及吸附的阳离子种类对黏土矿物的水化性和膨胀性影响很大。蒙脱石阳离子交换容量大, 水化能力和膨胀性也大, 常用于钻井液基浆的配制, 钻遇蒙脱石含量高的地层, 也容易出现吸水膨胀而缩径的复杂情况。相反, 高岭石阳离子交换容量低, 黏土的水化能力和膨胀性就很弱, 惰性较强。

(2) 测量方法。

黏土阳离子交换容量的测量方法较多, 测量原理均是利用某些化学试剂中的阳离子交换黏土吸附的补偿阳离子, 通过计算试剂阳离子的减少量或观察颜色的改变显示交换当量点, 推算出黏土的阳离子交换量。亚甲基蓝法是较为常用的方法之一。

亚甲基蓝分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 其有机阳离子在水中呈蓝色, 在黏土晶层上的吸附力很强, 能将黏土颗粒外表面所有的补偿阳离子交换下来。在吸附未饱和前, 补偿阳离子未被完全交换出来, 此时溶液中不存在游离的亚甲基蓝, 滴在滤纸上溶液扩散层无色。而当黏土吸附亚甲基蓝达饱和后, 溶液中出现游离的亚甲基蓝, 滴在滤纸上的溶液扩散层呈蓝色, 根据吸附达饱和时所耗亚甲基蓝量即可计算出黏土的阳离子交换容量。计算公式为:

$$\text{CEC} = [\text{亚甲基蓝}(\text{mmol}) / \text{黏土量}(\text{g})] \times 100$$

1.1.4 黏土矿物的水化性

黏土矿物的水化性是指黏土颗粒表面或晶层表面能吸附水分子, 使黏土晶层间距增大, 产生膨胀以致分散的特性。这个过程称为黏土的水化作用, 膨胀和分散是水化作用的结果。黏土矿物的水化性是影响水基钻井液性能和泥页岩井壁稳定的重要因素。

1.1.4.1 黏土水化机理

黏土颗粒与分散介质之间存在界面,根据能量最低原则,黏土颗粒必然要吸附水分子,以最大限度降低体系的表面能。其次,黏土颗粒表面负电荷对极性水分子的静电引力促使水分子定向排列、浓集在黏土表面。黏土晶格中的氧或氢氧层还会通过氢键吸引水分子。

此外,黏土表面的吸附溶剂化层里,紧密地吸附着补偿阳离子。这些阳离子的水化间接给黏土颗粒带来水化膜。

1.1.4.2 黏土水化影响因素

(1) 补偿阳离子。

黏土吸附的补偿阳离子对其水化膜的厚度有很大影响。例如,钠蒙脱石的水化膜比钙蒙脱石水化膜要厚,钠蒙脱石水化后的晶层间距更大,因此钠蒙脱石水化能力更强(图 1.10)。

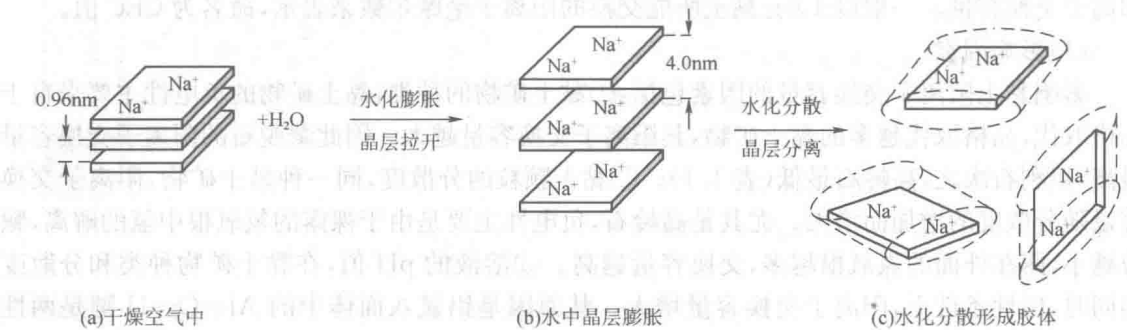


图 1.10 钠蒙脱石水化作用

补偿阳离子对黏土水化能力影响的机理是:钠蒙脱石晶层间静电引力较小,在极性水分子的作用下,晶层之间可以产生较大的晶层间距(4nm)。而钙蒙脱石晶层间的静电引力较大,极性水分子不易进入晶层之间。因此,钙蒙脱石晶层间产生的距离(1.7nm)明显比钠蒙脱石小。此外补偿阳离子形成的扩散双电层厚度与反离子价数的两次方成反比,即阳离子价高,水化膜薄,膨胀倍数低,而阳离子价低,水化膜厚,膨胀倍数高。这是造成钠蒙脱石与钙蒙脱石在水中的膨胀性和分散性差异的原因。

(2) 黏土矿物种类。

不同黏土矿物,因其晶格构造不同,水化作用也有很大差异。

蒙脱石晶格取代程度较高,阳离子交换容量大,晶层间由较弱的分子间力连接,水分子容易进入晶层之间。因此水化能力最强,分散性也高。1:1型晶层构造的高岭石,一面为—OH层,另一面为—O层,晶层间以较强的氢键力连接,水分子不易进入。此外高岭石几乎没有晶格取代,阳离子交换容量小,水化能力和分散性差。

与蒙脱石具有相似晶层结构的伊利石,因硅氧四面体中铝取代硅所缺的正电荷由处于两个硅氧层之间的 K⁺ 补偿, K⁺ 尺寸正好嵌入两个硅氧层之间的六角环内,形成最紧密的结构,水分子不易进入晶层间,水化能力和分散性均较差。

(3) 可溶性盐类。

溶解在水中的盐类电离产生正负离子,其中的阳离子会压缩黏土颗粒表面的双电层,降低 ζ 电位,水化膜减薄,黏土水化能力下降。可溶性盐类的浓度越高,提供的阳离子浓度越大, ζ 电位越低,黏土的水化能力越差。阳离子的价位越高,压缩双电层的作用越强,对黏土水化能力的影响越大。

(4)有机处理剂。

钻井液有机处理剂分子链上均有两种重要的基团;其一是吸附基团,吸附在黏土颗粒表面,这是处理剂发挥作用的基础;其二是水化基团(如 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ 等),这些基团均带负电,可以提高黏土颗粒的 ζ 电位,提供较厚的水化膜,增强黏土颗粒的水化能力。

(5)pH值。

介质的pH值越高,溶液中 OH^- 越多,通过氢键吸附在黏土表面,使黏土表面负电荷增加,从而提高黏土颗粒 ζ 电位,增强黏土的水化能力。

1.1.4.3 黏土水化膨胀

黏土的水化膨胀是指黏土吸水后微观上晶层间距增大、宏观上体积增大的现象。这一过程可分为表面水化和渗透水化两个阶段。

(1)表面水化。

由黏土晶体表面和交换性阳离子吸附水分子引起的水化称为表面水化。这是短距离范围内的黏土与水的相互作用,在膨胀黏土的晶格层面达到四个水分子层的厚度(约为 10\AA ^①)。在黏土颗粒表面上,此时作用的力有三种:层间分子的范德华引力、层面带负电和层间阳离子之间的静电引力、水分子与层面的吸附能量(水化能),其中以水化能最大。此三种力的净能量在第一层水分子进入时的膨胀力达到几百兆帕(H. Van. 奥尔芬指出,欲将最后几个分子层的吸附水从黏土表面挤走,需要 $200\sim 400\text{MPa}$ 的压力)。由此可见黏土表面水化压力是很大的,但表面水化吸水量较少,引起的体积膨胀较低(约为1倍)。

(2)渗透水化。

由黏土层面上的离子与溶液中的离子浓度差引起的水化称为渗透水化。当黏土晶层间距超过 10\AA 时,表面水化完成,转入渗透水化阶段。黏土的继续膨胀由渗透压力和双电层斥力所引起,这是长范围内黏土与水的相互作用。其机理是由于晶层之间的阳离子浓度大大高于水溶液内部的浓度,因此发生浓差扩散,水进入晶层间,增大晶层间距,黏土表面吸附的阳离子进入水中形成扩散双电层,促使黏土晶层间距进一步加大;其次黏土层可看成是一个渗透膜,由于阳离子浓度差的存在,在渗透压力作用下水分子便继续进入黏土层间,引起黏土的进一步膨胀,黏土体积大大增加。由渗透水化而引起的晶层膨胀达到平衡时,可使黏土层间距达到 120\AA 。此时在剪切作用下,晶胞极易分离,黏土颗粒以胶粒形态分散在水中,形成溶胶—悬浮体。

与表面水化相比,渗透水化吸附的水与黏土颗粒表面的结合力较弱,渗透水化的膨胀压力也较小,但吸水量很大,引起的体积膨胀可达 $20\sim 25$ 倍,远远高于表面水化作用。

地层中的黏土矿物在成岩过程中必然经受沉积压实作用,在此过程中,受上覆沉积压力和地层温度的影响,黏土矿物胶体脱水、压缩胶结,最终固结为岩石。黏土矿物晶体构造中往往只剩下结晶水和少量吸附水。在钻井过程中,打开地层遇到钻井液后,必然发生渗透水化,引起体积的显著膨胀。因此在解决水敏性泥岩地层的井塌、缩径等复杂问题时,重点应放在控制黏土矿物的渗透水化上。在水基钻井液中加入盐,电离产生大量阳离子,由于阳离子浓度差减小,压缩扩散双电层,降低 ζ 电位,渗透水化作用减弱,黏土膨胀的晶层间距缩小。这就是盐水钻井液抑制泥岩井壁水化膨胀的原理。

① $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$ 。