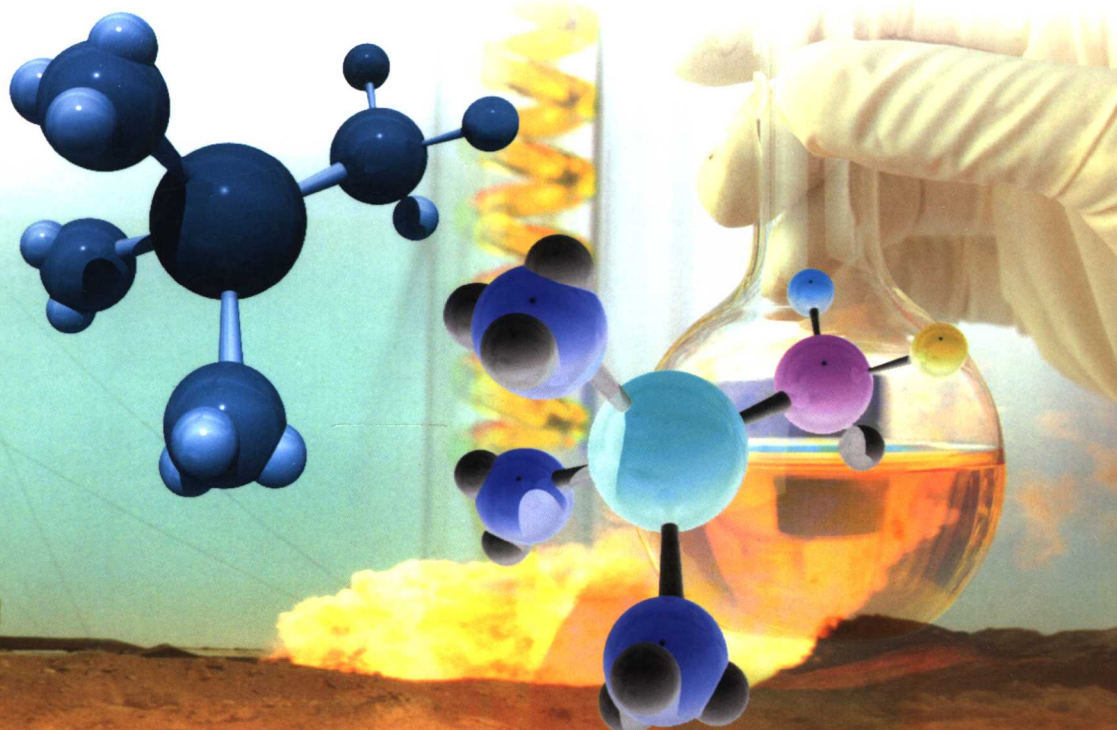




高等院校石油天然气类规划教材

# 油气田应用化学

陈大钧 等编



石油工业出版社  
Petroleum Industry Press

高等院校石油天然气类规划教材

# 油气田应用化学

陈大钧 等编

石油工业出版社

## 内 容 提 要

本书主要讲述油气井钻井和完井、压裂酸化、修井、堵水调剖、强化采油(三次采油)、油气集输、腐蚀及预防等诸多石油工程技术中钻井和完井、油气井增产增注措施、防砂和清防蜡、堵水调剖、强化采油(三次采油)、油气集输等工艺措施中所用的工作液配方、作用机理、施工工艺技术及技术评价等油气田应用化学内容。本书为石油大专院校有关专业的专业课教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

油气田应用化学/陈大钧等编.

北京:石油工业出版社,2006.7

ISBN 7-5021-5233-4

I. 电…

II. 陈…

III. 油气田—应用化学

IV. TE39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 043077 号

### 油气田应用化学

陈大钧 等编

---

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

发行部:(010)64210392

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

---

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:25.5

字数:640 千字 印数:1—3000 册

---

定价:35.00 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

# 前 言

随着国内外对石油需求的剧增和石油工业的发展,油气田化学剂、油气田化学材料和油气田化学工作液得到了石油工程技术人员极大的重视,因而,近十年来,新产品、新技术不断涌现。在对油气资源、环境保护和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石油工程技术是难以想像的。

油气田应用化学是化学、化工及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。该学科主要研究石油工程中所用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。涉及到的领域有油气井钻井和完井、压裂酸化、修井作业、堵水调剖、强化采油(三次采油)、油气集输、腐蚀及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,而由于编者水平所限,谬误之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者  
2005年8月

# 目 录

<b>第 1 章 钻井液完井液化学</b> .....	1
1.1 粘土胶体化学基础 .....	2
1.2 钻井液的性能.....	11
1.3 钻井液处理剂及其作用原理.....	22
1.4 常用的钻井液体系.....	38
1.5 完井洗井液及腐蚀.....	53
1.6 高温对钻井液性能的影响.....	57
<b>第 2 章 油井水泥及其外加剂</b> .....	69
2.1 概述.....	69
2.2 波特兰水泥.....	70
2.3 API 油井水泥分级方法及性能.....	80
2.4 油井水泥外加剂及作用原理.....	86
2.5 介绍几种特殊水泥体系 .....	105
2.6 前置液 .....	110
<b>第 3 章 压裂液</b> .....	114
3.1 油层压裂造缝机理 .....	114
3.2 压裂液性能及分类 .....	117
3.3 水基压裂液 .....	119
3.4 水基压裂液添加剂 .....	130
3.5 油基压裂液 .....	140
3.6 泡沫压裂液 .....	142
3.7 清洁压裂液 .....	147
3.8 压裂液性能评价 .....	151
3.9 压裂工艺技术 .....	157
<b>第 4 章 酸化及酸液添加剂</b> .....	161
4.1 酸化增产原理 .....	161
4.2 酸液及油井酸化 .....	165
4.3 酸化试验 .....	176
4.4 酸液添加剂 .....	177
4.5 缓速酸酸化技术 .....	193
4.6 暂堵(分层)酸化技术 .....	205
<b>第 5 章 油水井化学堵水与调剖技术</b> .....	208
5.1 油井出水原因及堵水方法 .....	208
5.2 油井非选择性化学堵水剂 .....	210

5.3	油井选择性堵水剂 .....	218
5.4	油井堵水工艺和堵水效果评定 .....	228
5.5	注水井化学调剖技术 .....	232
5.6	用于注蒸汽采油的高温堵剂 .....	243
<b>第6章</b>	<b>化学防砂技术</b> .....	<b>248</b>
6.1	油气井出砂的原因及危害 .....	248
6.2	油田化学防砂技术 .....	251
6.3	化学防砂的工艺设计 .....	258
6.4	防砂井地层伤害的预防及化学处理 .....	264
<b>第7章</b>	<b>原油乳状液及化学破乳剂</b> .....	<b>268</b>
7.1	乳状液的基本知识 .....	268
7.2	原油乳状液及其性质 .....	275
7.3	乳状液在油井施工中的应用 .....	281
7.4	原油脱水方法和原理 .....	284
7.5	原油破乳剂及其评价方法 .....	287
7.6	原油破乳剂的协同效应 .....	297
7.7	原油破乳剂作用机理 .....	300
<b>第8章</b>	<b>清、防蜡技术</b> .....	<b>308</b>
8.1	蜡的化学结构特征组成 .....	308
8.2	油井结蜡现象和影响结蜡的因素 .....	310
8.3	油井清、防蜡技术 .....	312
8.4	化学药剂清、防蜡技术 .....	317
<b>第9章</b>	<b>化学驱油</b> .....	<b>325</b>
9.1	提高采收率方法概述 .....	325
9.2	采收率与影响采收率的因素 .....	326
9.3	聚合物驱 .....	327
9.4	表面活性剂驱 .....	333
9.5	碱驱 .....	340
9.6	复合驱 .....	343
9.7	化学驱用驱油剂新进展 .....	345
9.8	国内外化学驱油技术发展趋势 .....	347
<b>第10章</b>	<b>油田水的防垢和除垢技术</b> .....	<b>352</b>
10.1	结垢机理及影响因素 .....	352
10.2	油田防垢技术的应用 .....	358
10.3	油田常用的防垢剂及作用机理 .....	360
10.4	油田化学除垢 .....	365
<b>第11章</b>	<b>金属的腐蚀与防护</b> .....	<b>368</b>
11.1	金属腐蚀与防护的重要性 .....	368

11.2	金属在各介质中的腐蚀·····	368
11.3	腐蚀的防护·····	372
11.4	缓蚀剂防腐·····	378
11.5	缓蚀剂的评定与试验方法·····	384
<b>第 12 章</b>	<b>原油降凝和减阻输送技术</b> ·····	<b>386</b>
12.1	原油的降凝输送·····	386
12.2	原油的减阻输送·····	395

# 第 1 章 钻井液完井液化学

钻井液完井液化学是研究钻井液及完井液的配制、组成、性能、维护以及相关化学反应的学科,涉及到粘土矿物学、表面化学、高分子材料、石油工程等相关学科,它是一门涉及多个领域的边缘科学、实验科学、工程科学。

钻井液是指油气钻井过程中,以其多种功能满足钻井工作需要的各种循环流体的总称。钻井液俗称为钻井泥浆,或简称泥浆。钻井液的循环是通过钻井泵来完成的。从钻井泵排出的高压钻井液通过地面高压管汇、立管、水龙带、水龙头、方钻杆、钻杆、钻铤到钻头,从钻头喷嘴喷出,以清洗井底并携带岩屑,然后再沿着钻杆与井壁(或套管)形成的环形空间向上流动,在达到地面后经排出管线流入钻井液池,经各种固控设备进行处理后返回上水池,最后进入钻井泵循环使用。

钻井液的种类很多,分类也很复杂,通常把钻井液分为水基钻井液和油基钻井液两大类。水基钻井液是由膨润土、水(或盐水)、各种处理剂、加重材料以及钻屑所组成的多分散体系;油基钻井液是以水为分散相,油为连续相,并添加适量乳化剂、润湿剂、亲油的固体颗粒(有机土、氧化沥青等)、石灰和加重材料等形成的乳状液体系。

钻井液工艺技术是油气钻井工程的重要组成部分。随着钻井难度的逐渐增大,该项技术在确保安全、优质、快速钻井中起着越来越重要的作用。钻井液最基本的功能有以下几点:

(1)携带和悬浮岩屑。钻井液首要和最基本的功能,就是通过其本身的循环,将井底被钻头破碎的岩屑携带至地面,以保持井眼清洁,使起下钻畅通无阻,并保证钻头在井底始终接触和破碎新地层,不造成重复切削,保持安全快速钻井。在接单根、起下钻或因故停止循环时,钻井液中的固相颗粒不会很快下沉,以防止沉砂卡钻等情况的发生。

(2)稳定井壁和平衡地层压力。井壁稳定、井眼规则是实现安全、优质、快速钻井的基本条件。性能良好的钻井液应能借助于液相的滤失作用,在井壁上形成一层薄而韧的泥饼,以稳固已钻开的地层并阻止液相侵入地层,减弱泥页岩水化膨胀和分散的程度。与此同时,在钻井过程中需要不断调节钻井液密度,使液柱压力能够平衡地层压力,从而防止井塌和井喷等井下复杂情况的发生。

(3)冷却和润滑钻头、钻具。在钻井过程中钻头一直在高温下旋转并破碎岩层,产生很多热量,同时钻具也不断地与井壁摩擦而产生热量。正是通过钻井液不断的循环作用,将这些热量及时吸收,然后带到地面释放到大气中,从而起到冷却钻头、钻具的作用,延长其使用寿命。由于钻井液的存在,使钻头和钻具均在液体中旋转,在很大程度上降低了摩擦阻力,起到了很好的润滑作用。

(4)传递水动力。钻井液在钻头喷嘴处以极高的流速冲击井底,从而提高了钻井速度和破岩效率。高压喷射钻井正是利用这一原理,使钻井液所形成的高压射流对井底产生强大的冲击力,从而显著提高了钻速。使用涡轮钻具钻进时,钻井液由钻杆内以较高流速流经涡轮叶片,使涡轮旋转并带动钻头破碎岩石。

为了防止和尽可能减少对油气层的损害,现代钻井技术还要求钻井液必须与所钻遇的油气层相配伍,满足保护油气层的要求;为了满足地质上的要求,所使用的钻井液必须有利于地



层测试,不影响对地层的评价;此外,钻井液还应该对钻井人员及环境不发生伤害和污染,对井下工具及地面装备不腐蚀或尽可能减轻腐蚀。

## 1.1 粘土胶体化学基础

粘土作为最基本的配浆材料,其晶体结构和性质对钻井液的性能有十分重要的影响。地层中含有大量粘土,井壁稳定、油气层保护均与地层中的粘土矿物类型和特性密切相关。

粘土主要由细粒状的具有晶体结构的粘土矿物组成的颗粒聚集体。化学分析表明,粘土中主要含氧化硅、氧化铝、水以及少量铁、钾、钠、钙、镁、铝。粘土矿物的化学成分是含水铝硅酸盐。

矿物组成上看,粘土中含有三类矿物:(1)粘土矿物:具有晶体结构,颗粒细,决定粘土的性质。如蒙脱石、高岭石;(2)胶体矿物:具有非晶体结构,如蛋白质、氢氧化铝(铁),含量少;(3)非粘土矿物:如长石、云母、石英,具有晶体结构、颗粒粗。

### 1.1.1 粘土矿物的基本构造单元

#### 1.1.1.1 硅氧四面体及四面体片

硅氧四面体由一个硅原子和四个氧原子组成,硅位于正四面体中心(见图 1-1)。由多个硅氧四面体在 a、b 两个方向上有序排列组成四面体片。四面体片有如下特点:

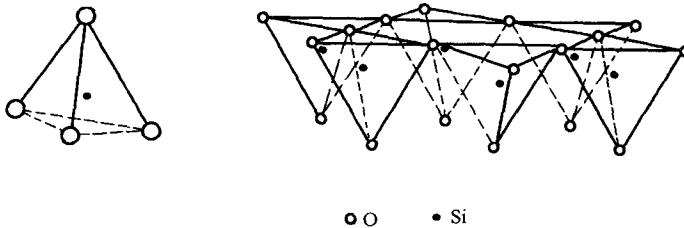


图 1-1 硅氧四面体

(1)在 a、b 两方向上无限延伸;

(2)共有三个层面:两层氧原子和一层硅原子,上下两层氧原子均形成六角环(空心)。

#### 1.1.1.2 铝氧八面体和八面体片

铝氧八面体由一个铝原子和六个氧原子或氢氧原子团组成,铝位于正八面体中心,氧或氢氧原子团位于六个顶角(见图 1-2)。由多个铝氧八面体在 a、b 两方向上有序排列组成八面体片。八面体片有以下特点:

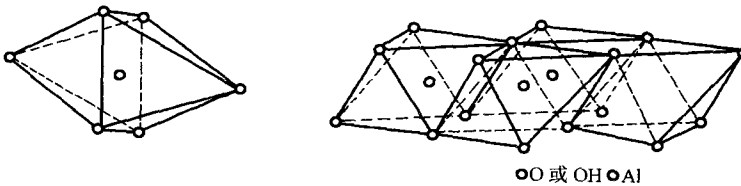


图 1-2 铝氧八面体

(1)在 a、b 两个方向上无限延伸;

(2)共有三个层面,铝原子层位于中间;上下两个层面组成六角形(实心)。

### 1.1.1.3 层状粘土矿物及分类

四面体片和八面体片对称性相似(都是六角对称的),六角环大小相等,他们可以共用顶角氧原子而连接起来,组成层状粘土矿物的晶层,晶层在c轴方向上的有序排列就构成层状粘土矿物。根据四面体片和八面体片的数量可把层状粘土矿物分为以下三种类型:

- (1)1:1型:一片四面体片和一片八面体片通过共用顶角氧形成晶层,如高岭石。
- (2)2:1型:两片四面体片和一片八面体片形成晶层,如叶蜡石、蒙脱石。
- (3)2:1:1型:2:1型晶层再结合一片水镁石片(三八面体)形成晶层,如绿泥石。

### 1.1.2 高岭石

高岭石是1:1型的层状粘土矿物,其晶体构造见图1-3。晶层面一层是氧,另一层是氢氧原子团。所谓晶层是指在c轴方向上能重复再现的最小单位,而把晶层内重复再现的最小单位成为单位晶胞,图1-3就是高岭石的单位晶胞示意图,其面积为 $0.515\text{nm} \times 0.89\text{nm}$ 。

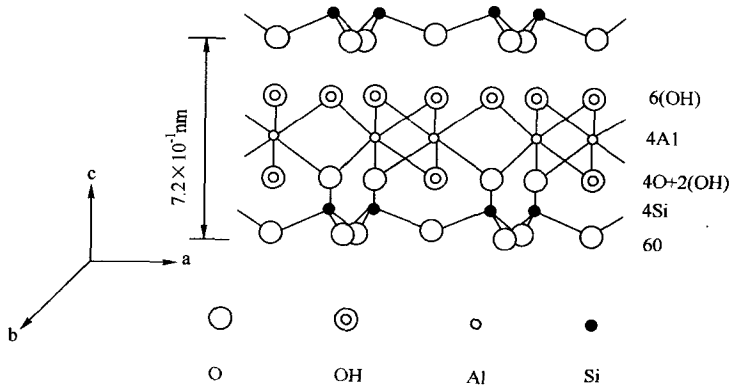


图1-3 高岭石晶体结构示意图

c轴间距:晶层中某一晶面与相邻晶层的对应晶面间的距离,单位为 $10^{-1}\text{nm}(\text{Å})$ 。

高岭石的片状结构中,一面为OH,另一面为O,晶层之间能形成氢键,故晶层间连接有力有氢键力和范德华力,晶层间连接力强,水分子不能进入晶层间。从高岭石的单位晶胞来看,高岭石是电中性。

### 1.1.3 叶蜡石、蒙脱石、伊利石

#### 1.1.3.1 叶蜡石

叶蜡石是2:1型层状粘土矿物,单位晶胞见图1-4。叶蜡石是2:1型层状粘土矿物的原状矿物,是电中性的。其中的八面体片为二八面体片,若换成三八面体片,则变为滑石的结构。叶蜡石晶层的上下两个晶面全是氧原子,晶层间连接力仅有范德华引力,晶层间连接力弱,水分子能进入晶层之间。

#### 1.1.3.2 蒙脱石、伊利石

(1)共同点:

- ①蒙脱石、伊利石都是2:1型层状粘土矿物。
- ②晶层中均存在晶格取代。

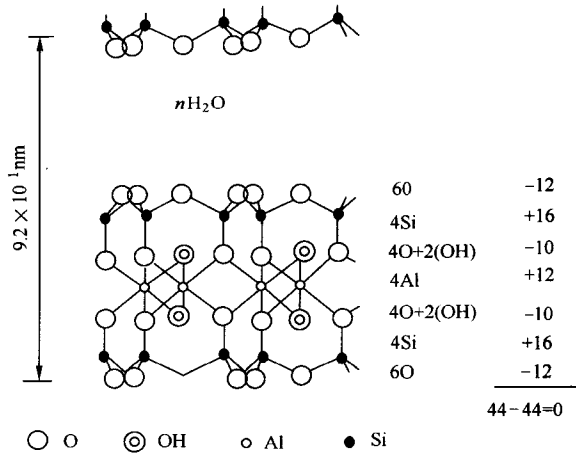


图 1-4 叶蜡石的晶体结构

晶格取代: 占据晶格点阵位置的原子或离子被其他原子或离子取代而晶格点阵保持不变的现象。例: 八面体中部分  $\text{Al}^{3+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$  取代, 四面体中部分  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  取代。

(2) 区别:

① 晶格取代的位置及程度不同。蒙脱石晶格取代主要发生于八面体片中,  $\text{Al}^{3+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$  取代; 伊利石晶格取代主要发生于四面体片中,  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  取代; 伊利石晶格取代程度较蒙脱石强, 多 1~1.5 倍。

② 补偿阳离子不同。由于晶格取代的存在, 使晶层表面带负电, 为维持电中性, 在晶层表面吸附有阳离子, 这些阳离子称为补偿阳离子。蒙脱石的补偿阳离子大多是  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , 有时是  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ; 伊利石的补偿阳离子全是  $\text{K}^+$ 。

③ 晶层间连接力不同。蒙脱石晶层间连接力是范德华引力, 很弱, 水分子易进入晶层之间; 而伊利石晶层间连接力是范德华引力和  $\text{K}^+$  嵌力。  $\text{K}^+$  嵌力是这样形成的: 未水化  $\text{K}^+$  尺寸与六角环直径相近, 嵌入两个相邻晶层的六角形之间, 把两晶层连接起来。  $\text{K}^+$  的嵌入是在其形成过程中完成的。

即使是钾蒙脱石, 晶层间连接力也较伊利石弱得多。 其原因是钾蒙脱石中  $\text{K}^+$  已水化, 其直径远大于六角环尺寸, 无此  $\text{K}^+$  嵌力。 三种常见粘土矿物的主要特点见表 1-1 所示。

表 1-1 三种常见粘土矿物的主要特点

粘土矿物	化学组成	结晶型	c 轴间距/nm	晶层间引力	膨胀量/%
高岭石	$\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5][\text{OH}]_4$	1:1	0.72	强	<5
蒙脱石	$(\text{Al}_2\text{Mg}_3)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2:1	0.96~2.14	弱	90~100
伊利石	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_2)(\text{Al}, \text{Mg})_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2:1	1.00	较强	2.5

## 1.1.4 粘土—水界面双电层

### 1.1.4.1 电泳、电渗

1809 年莱斯观察到水中的粘土颗粒在电场作用下向阳极运动, 水向阴极运动。 通常把在电场作用下, 分散相微粒向某一电极运动的现象称为电泳。 把在电场作用下, 液体向某一电极运动的现象称为电渗。 电泳和电渗现象表明: 粘土(胶粒)和水(分散介质)都带电, 且电性相反。

### 1.1.4.2 扩散双电层理论

既然胶体粒子带电,在它周围必然分布着电荷相等的反离子,于是在固液界面形成双电层。双电层中的反离子,一方面受到固体表面电荷的吸引,不能远离固体表面,另一方面由于反离子的热运动,又有扩散到液相内部去的趋势。这两种相反作用的结果,使得反离子的扩散分布在胶粒周围,形成双电层,见图 1-5。

扩散双电层是从固体表面到过剩正电荷为零的部分,由吸附层和扩散层两部分组成。其中:吸附层是固体表面紧密吸附的反离子和水分子所组成的部分;而扩散层则是反离子和水分子吸附的力较弱的部分。吸附层和扩散层的分界面称为滑动面,固体运动时带着吸附层一起运动。

从固体表面到均匀液相的电势降称为表面电势  $\varphi_0$ ;从滑动面到均匀液相的电势降称为  $\xi$  电势。

从扩散双电层的物理图像出发,根据电荷的分布规律,可以导出电动方程:

$$\xi = \frac{\mu u}{\epsilon E} \quad (1-1)$$

式中  $\xi$ ——从滑动面到均匀液相的电势降;

$\mu$ ——介质粘度;

$u$ ——电泳速度;

$\epsilon$ ——介电常数;

$E$ ——电场强度。

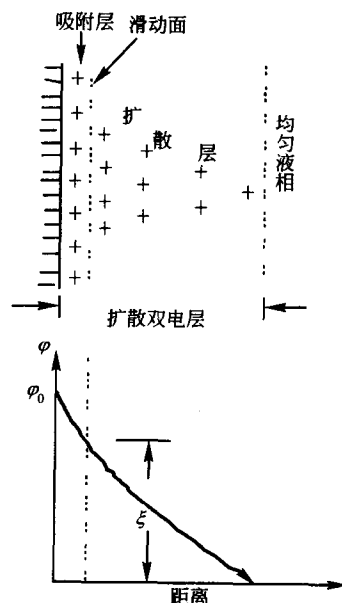


图 1-5 扩散双电层示意图

### 1.1.4.3 粘土颗粒表面的双电层

片状的粘土颗粒表面可分为晶层平表面(用  $F$  表示)和端表面(用  $E$  表示)。

粘土颗粒晶层平表面的双电层与粘土种类有关。对蒙脱石和伊利石而言,平表面电荷主要来源于晶格取代,负电荷集中于晶层平面,电荷的多少由晶格取代的程度决定,因此晶层平表面是负电型的恒表面电荷型双电层。对于高岭石来讲,由于没有晶格取代,平表面的电荷来源于表面的  $\text{OH}^-$  的电离和吸附定势离子,其平表面带负的恒表面电势型双电层。

粘土颗粒端平面的双电层与平表面明显不同。端表面是四面体片和八面体片断裂而形成的,因此端表面裸露有  $\text{Al}-\text{O}$  和  $\text{Si}-\text{O}$  结构。故可以由氧化硅和氧化铝的性质推断端表面的双电层。由胶体化学可知,氧化硅溶胶和氧化铝溶胶有如下特点:

- (1) 氧化硅和氧化铝胶粒表面的双电层由带吸附定势离子产生,是恒表面电势型双电层;
- (2) 氧化铝胶粒:在酸性条件下带正电,在碱性条件下带负电;
- (3) 氧化硅胶粒:一般带负电,但可吸附少量  $\text{Al}^{3+}$  而带正电;

粘土悬浮体中有少量溶解  $\text{Al}^{3+}$ ,且裸露  $\text{Al}-\text{O}$  结构的机会较多,故粘土颗粒端表面是恒表面电势型双电层,其电性取决于介质的  $\text{pH}$  值:酸性或中性带正电,碱性下带负电。

许多实验支持端表面带正电的观点。B. Rand 实验测得高岭石等电点  $\text{pH}=7.3$ ;粘土在酸性条件下有一定的阴离子交换容量;Thiessen 发现负电性的金溶胶选择性地吸附在粘土颗粒的端表面。

需要指出的是,钻井液一般是碱性环境,端表面带负电,平表面的双电层占绝对优势。

#### 1.1.4.4 电解质对双电层的压缩作用

电泳实验表明,胶体中的电解质浓度越高,电泳速度越慢,即 $\xi$ 电位越小,这就是电解质对双电层的压缩作用。压缩程度与反离子浓度和价数有关:反离子价数越高,压缩增强;反离子浓度越大,则压缩增强越大。当电解质的浓度增大到一定值时, $\xi$ 电势为0(电泳速度为0),该状态称为等电点。

对于因电离或吸附定势离子形成的双电层,随着电解质浓度增加, $\xi$ 电位变小,双电层变薄,但其表面电势保持不变,这种双电层称为恒表面电势型双电层,见图1-6(a)所示。

对于因晶格取代所形成的双电层,表面电荷多少取决于晶格取代的程度,与溶液中的电解质无关。随着电解质浓度增加, $\xi$ 电位变小,双电层变薄,但其表面电势下降(导致 $\xi$ 电位更快地降低),故称其为恒表面电荷型双电层,见图1-6(b),该种双电层更易被压缩。

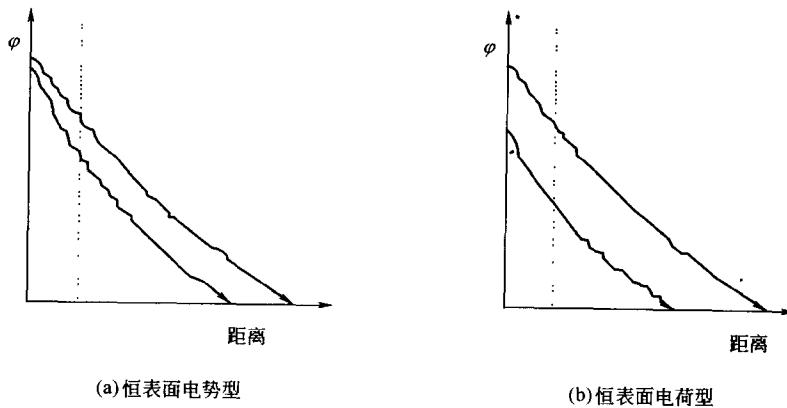


图1-6 电解质对扩散双电层的压缩作用

#### 1.1.4.5 离子交换吸附

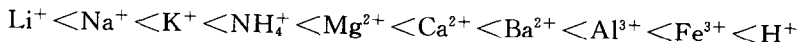
离子交换吸附是指一种离子被吸附的同时,从吸附剂表面顶替出等当量的带相同电荷的离子的过程。它有如下特点:同电性离子等当量交换,离子交换吸附是动态过程(可逆过程),离子交换吸附速度较慢。

除离子交换树脂具有离子交换吸附的特性外,粘土颗粒表面也具有离子交换吸附的特性。粘土晶层平表面吸附的补偿阳离子可部分或全部被水中的其他阳离子所交换。例如,钠蒙脱石表面的 $\text{Na}^+$ 可全部被水中的 $\text{Ca}^{2+}$ 所交换;高岭石表面的 $\text{H}^+$ 可被水中的 $\text{Na}^+$ 交换下来。

离子交换吸附遵守如下规则:

- (1)带正电的吸附剂交换吸附阴离子,带负电的吸附剂交换吸附阳离子。
- (2)阳离子价数越高,吸附能力越强。
- (3)对同价阳离子:离子的水化能力越低或水化半径越小,吸附能力越强。

常见阳离子在粘土上吸附能力有如下顺序:



注意: $\text{NH}_4^+$ 水化能力弱,且是多原子离子,吸附能力较强; $\text{H}^+$ 水化很差,体积特别小,吸附能力比 $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ 均强,故钻井液的pH值对钻井液性能影响很大。

## 1.1.5 粘土的水化作用

粘土颗粒表面或晶层表面吸附水分子,使c轴间距增大,产生体积膨胀以致分散的现象称为水化作用。粘土的水化作用包含水化膨胀和水化分散两个方面。

### 1.1.5.1 粘土表面吸水原因

(1)粘土颗粒表面直接吸附水分子。粘土颗粒与分散介质水之间存在着界面,根据能量最低原则,粘土颗粒表面必然要吸附水分子,以最大限度地降低体系的表面能。从力的角度看,粘土表面与水分子之间有氢键力和范德华力,故水分子可自动浓集于粘土表面。

(2)粘土颗粒表面间接吸附水分子。粘土表面吸附有补偿阳离子,补偿阳离子的水化作用给粘土带来水化膜。

### 1.1.5.2 粘土的水化膨胀机理

粘土的水化膨胀可分为两个阶段:第一个阶段是表面水化(干的粘土颗粒表面吸附两层水分子);第二个阶段是渗透水化,粘土表面吸附两层水分子后存在自由水,补偿阳离子进入自由水中形成双电层,发生渗透膨胀。

(1)表面水化能引起的膨胀——颗粒间的短程相互作用。此阶段粘土晶层表面吸附两层水分子,晶层之间共有4层水分子。粘土的吸水等温线和c轴间距的对比研究表明:当相对压力即水蒸气压力 $p$ 与饱和压力 $p_0$ 之比 $p/p_0=0.9$ 时,表面吸附满两层水分子;当 $p/p_0>0.9$ 时,粘土中已有自由水存在。

表面水化所吸附的水与一般的水不同。由于其与粘土表面吸附力很强,具有固态水的性质,故又把它称为强结合水、结晶水、固态水,它具有一定粘弹性和高抗剪切强度,密度约为 $1.3\text{ g/cm}^3$ 。

表面水化的动力主要是表面水化能,即表面吸附水分子所放出的能量,包括直接吸附水分子和补偿阳离子吸附水分子所放出的能量。

粘土颗粒外表面总是已经表面水化的。当 $E_{\text{水化}}>E_{\text{层间连接}}$ (表面水化能大于层间连接能)时,水分子进入晶层间,能在晶层间进行表面水化;当 $E_{\text{水化}}<E_{\text{层间连接}}$ 时,水分子不进入晶层之间,不能在晶层间进行表面水化,仅在颗粒外表面进行。

前人的研究表明,表面水化引起的膨胀体积约为75%~100%,膨胀压力在0.07~28MPa。膨胀压力是指保持粘土遇水不膨胀所需的外压。OlpHen指出:挤出粘土表面最后两层水分子所需压力在14~28MPa之间;前苏联学者测得:第一层水分子产生的膨胀压力约为34MPa。

(2)渗透水化引起的膨胀——颗粒间的长程相互作用。当粘土晶层表面吸满两层水分子后,体系中存在自由水,粘土表面吸附的补偿阳离子离开粘土表面进入水中形成扩散双电层。由于双电层的排斥作用使粘土体积进一步膨胀。由于它的作用距离较远,故又称为颗粒间的长程相互作用。渗透水化吸附的水与粘土表面的结合力较弱,故把这部分水称为弱结合水、渗透水。

渗透水化引起的体积膨胀很大,可使粘土体积增大8~20倍,但渗透水化引起的膨胀压力较小,一般在 $0.07\times 10^{-3}\sim 0.7\times 10^{-3}$  MPa范围。因此地层中的粘土一般是未渗透水化的,当钻开地层形成井眼时,泥页岩与钻井液中的水接触有发生渗透水化的趋势。

(3)影响粘土水化膨胀的因素。矿物本性对粘土的水化膨胀强弱起决定性的影响。蒙脱石晶层间连接力仅有范德华力(弱),不足以抗衡粘土的水化能,因此能在蒙脱石晶层及颗粒外

表面进行水化作用,蒙脱石吸水膨胀性强。对伊利石而言,水化作用不能在晶层间进行,只能在颗粒外表面进行,吸水膨胀性弱,其原因是伊利石晶层之间连接很紧,晶层之间存在  $K^+$  嵌力。此外伊利石的晶格取代强,晶层表面电荷密度大,且负电荷中心更靠近  $K^+$ ,晶层之间静电引力很强。高岭石晶层之间的连接力是氢键和范德华引力,其连结力足以抗衡表面水化能,水化仅在高岭石颗粒外表面进行,其吸水膨胀性差。

补偿阳离子的类型对粘土的水化作用也有重要的影响。补偿阳离子的水化能越大,粘土水化膨胀性越强。例如,  $Na^+$  水化能为  $4.1 \times 10^5 J/mol$ ,  $K^+$  水化能为  $3.2 \times 10^5 J/mol$ ,因此钠蒙脱石的水化膨胀性强于钾蒙脱石。

粘土表面扩散双电层厚度不同,粘土的水化膨胀性相差很大。扩散双电层越厚,水化膨胀性越强。例如,  $Na^+$  水化能为  $4.1 \times 10^5 J/mol$ ,  $Ca^{2+}$  水化能为  $2.3 \times 10^6 J/mol$ ,钠蒙脱石 c 轴间距可达 4nm,而钙蒙脱石 c 轴间距最大为 1.7nm,钠蒙脱石的水化膨胀性强于钙蒙脱石。

介质的 pH 值及含盐量对粘土的水化膨胀有明显影响。介质的 pH 值越高,粘土表面的  $\xi$  电位越大,粘土的水化膨胀性增强;介质含盐量越大,或盐的阳离子价数越大,由于盐对粘土表面双电层的压缩作用使  $\xi$  电位降低,从而导致粘土的水化作用减弱。

### 1.1.5.3 粘土的水化分散

粘土的水化分散是指粘土颗粒因水化作用分散成更小颗粒的现象。粘土的水化分散能力与粘土矿物种类(水化膨胀能力)和胶结强度有关。粘土吸水膨胀越强,它的水化分散能力越强,在水中颗粒越细。粘土颗粒间胶结越强,水化分散能力越弱。

实验表明,蒙脱石可分散到单个晶层的厚度,其水化分散很好。因此把蒙脱石含量高的粘土称为膨润土。膨润土被广泛用来配制钻井液。

### 1.1.5.4 粘土的阳离子交换容量

粘土晶层平表面吸附有补偿阳离子,部分补偿阳离子可被水中其他的阳离子交换下来(交换性阳离子),可交换阳离子总量即为阳离子交换容量。一般把每 100g 干粘土所含可交换阳离子的 mmol 定义为阳离子交换容量,用 CEC 表示,单位为 mmol/100g 土。

粘土的阳离子交换容量主要与粘土矿物种类有关。蒙脱石是膨胀性粘土,水能进入所有晶层之间,几乎所有补偿阳离子均可交换,CEC 高达 90~100mmol/100g 土;尽管伊利石补偿阳离子总量较蒙脱石多,但水不能进入晶层之间,仅颗粒外表面的阳离子是可交换的,CEC 较蒙脱石低得多,一般在 10~40mmol/100g 土;高岭石无晶格取代,补偿阳离子很少,CEC 很低,仅 3~5mmol/100g 土。此外,粘土颗粒大小和介质的 pH 值对粘土的阳离子交换容量也有一定影响。

测定粘土阳离子交换容量的方法很多,其中之一是用亚甲基蓝(染料)交换粘土的补偿阳离子,即称为亚甲基蓝法。

亚甲基蓝化学式为  $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ ,亚甲基蓝有机阳离子在水中呈蓝色,它与粘土晶片亲和力很强,能将粘土颗粒外表面所有补偿阳离子交换下来。在吸附达饱和之前,补偿阳离子未被完全交换出来,此时溶液中不存在游离的染色离子,在滤纸上的渗透液无色;只有当粘土吸附亚甲基蓝达饱和后,溶液中才有游离的亚甲基蓝,此时滴在滤纸上渗透液呈蓝色。根据吸附达饱和时所耗亚甲基蓝量即可计算出粘土的阳离子交换容量:

$$CEC = \frac{\text{亚甲基蓝 mmol}}{\text{粘土量(g)}} \times 100 \quad (1-2)$$

测定时,由于吸附速度慢,在搅拌情况下需经 1~2min 才能保证吸附完全进行。

一般,钙膨润土的 CEC 为 70mmol/100g 土。根据这一经验(统计)值,亚甲基兰法通常用来测定钻井液中的膨润土含量。

### 1.1.6 粘土—水悬浮体的稳定性

#### 1.1.6.1 沉降稳定性和聚结稳定性

在重力作用下分散相颗粒(粘土颗粒)是否容易下沉的性质称为沉降稳定性。用沉降速度来衡量。沉降速度慢,沉降稳定性好;沉降速度快,沉降稳定性差。钻井液的沉降稳定性用沉降稳定计来测定。

钻井液在稳定计中静置 24h 后,测定上下部分钻井液的密度  $\rho_L$  和  $\rho_F$ ,  $\rho_F - \rho_L$  越小,沉降稳定性越好。一般地说,  $\rho_F - \rho_L < 0.06$  时,钻井液沉降稳定性好。

分散相颗粒(粘土颗粒)是否容易聚结变大(降低分散度)的性质称为聚结稳定性。聚结速度越低,聚结稳定性越好。

#### 1.1.6.2 影响沉降稳定性的因素

设分散相为球形,半径为  $R$ ,密度为  $\rho$ ,下沉速度为  $u$ ,分散介质密度为  $\rho_0$ ,粘度为  $\mu$ ,则分散相在介质中的重力  $P = \frac{4}{3}\pi R^3(\rho - \rho_0)g$ ,分散相下沉所受阻力  $f = 6\pi R\mu u$ 。下沉速度越大,阻力  $f$  越大,故分散相在介质中下沉时会很快变成等速下沉。

当  $P = f$  时,分散相匀速下沉,则:

$$\frac{4}{3}\pi R^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi R\mu u \quad (1-3)$$

$$u = \frac{2}{9} \frac{R^2}{\mu} (\rho - \rho_0)g \quad (1-4)$$

式(1-4)称为 Stocks 定律。由此式可见,影响沉降稳定性的因素有三个:

- (1)分散相颗粒的尺寸。分散相越粗,沉降稳定性急剧下降。
- (2)分散相与分散介质的密度差。密度差越大,沉降稳定性越差。
- (3)分散介质的粘度。分散介质的粘度越高,沉降稳定性越好。

需要指出,在钻井液、水泥浆中 Stocks 定律不能定量使用,但能定性分析,原因是体系中粒子之间能形成结构,而推导公式时曾假设粒子之间无相互作用。Stocks 定律仅适用于球形粒子,对非球形粒子,可采用等效半径。一般地,悬浮体系的沉降稳定性差,胶体体系的沉降稳定性好。

#### 1.1.6.3 影响聚结稳定性的因素

在粘土—水分散体系中,粘土颗粒的分散与聚结相互转化。聚结稳定性主要取决于粘土颗粒相互接近时吸力和斥力的相对大小。如果吸力大于斥力,则发生聚集;如果斥力大于吸力,则保持稳定。这就是 DLVO 理论的基本观点。

(1)阻碍胶粒聚结的因素——双电层排斥力。如前所述,粘土颗粒周围存在扩散双电层,当粘土颗粒相互接近时,随着颗粒一起运动的仅是吸附层中的反离子,这样,粘土粒子呈负电(具有  $\xi$  电位)。 $\xi$  电位越大,颗粒之间的斥力越大,越难以聚结合并。双电层排斥能大小可表示为:

$$V_R \propto \exp(-\kappa d) \quad (1-5)$$



式中  $\kappa$ ——双电层厚度；

$d$ ——颗粒间距离。

双电层排斥力与介质中的电解质浓度有关，电解质浓度增加， $V_R$  变小。

此外，在粘土颗粒表面吸附有水化膜，这种水化膜具有很高的粘度和弹性，能构成阻碍胶粒聚结的机械阻力。

(2)引起胶粒聚结的因素——范德华引力。无论是粘土—水溶胶或是其他胶体，它们的颗粒总会聚结合并。这一事实说明，颗粒之间存在着在足以与双电层排斥力相抗衡的吸力，这就是范德华力。分子间的范德华力很小，其吸引力与距离的六次方成反比，随分子间的距离增大而急剧降低，作用范围很小（一般是零点几纳米）。但范德华力具有加和性，胶粒间的范德华力是许多分子间引力的总和，其大小与颗粒间距离的三次方成反比，作用的范围较大，吸引能与距离的二次方成反比：

$$V_A = \frac{A}{48\pi} d^{-2} \quad (1-6)$$

式中  $A$  为常数（与电解质无关）。胶粒间的范德华引力有如下特点： $V_A$  与  $d$  的平方成反比，且与介质中的电解质浓度无关。

(3)净势能曲线。以颗粒间的排斥能（为  $V_R$ ）正，吸引能（ $V_A$ ）为负，净势能（ $V$ ）定义为：

$$V = V_R - V_A \quad (1-7)$$

典型的净势能曲线见图 1-7。

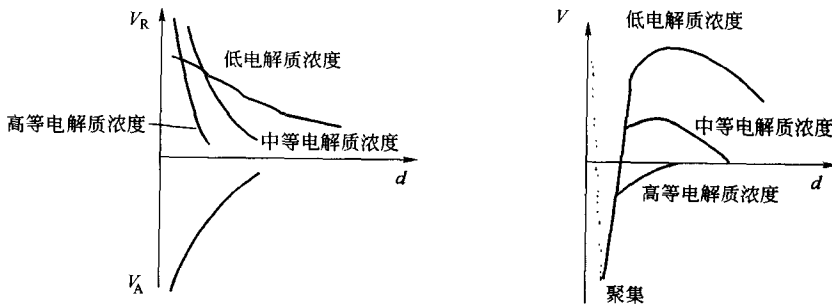


图 1-7 净势能曲线

图 1-7 中虚线表示溶剂化层的阻碍和 Bonn 斥力（粘土晶格突出点的阻碍）；在低电解质浓度下，能峰高，聚结状态不容易达到，胶体稳定性好；在中等电解质浓度，能峰较低，聚结稳定性较差；而在高电解质浓度，无能峰，吸引力占绝对优势，聚结稳定性很差。

(4)电解质对粘土悬浮体的聚结作用。随着介质中电解质浓度增大，粘土表面的  $\xi$  电位和双电层厚度均降低， $V_R$  下降，斥能峰降低，稳定性变差，甚至产生沉淀。我们把溶胶开始明显聚沉所需电解质的最低浓度称为聚结值（聚沉值），用  $r_c$  表示，而把溶胶开始明显聚沉时的  $\xi$  电位称为临界  $\xi$  电位。 $r_c$  越小，电解质的聚结能力越强，溶胶的聚结稳定性越差。

根据大量的实验研究总结出如下聚结规律：

叔采—哈迪规则：对溶胶起聚结作用的是反离子；反离子价数越高，聚结能力越强； $r_c$  与反离子价数的六次方成反比： $r_{c+} : r_{c2+} : r_{c3+} = 1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 100 : 1.6 : 0.13$ （理论值）。