

油田化学

佟曼丽 主编

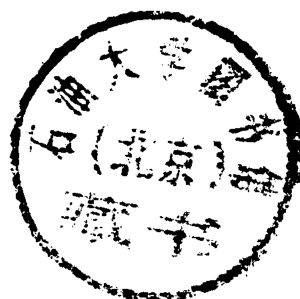
石油大学出版社

北京)

124025
TE31
044

石油化学

佟曼丽 主编



石油0117228

石油大学出版社

01/31/19

油 田 化 学

佟曼丽 主编

*

石油大学出版社出版

(山东省东营市)

新华书店发行

山东电子工业印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 17.875 印张 435 千字

1996 年 11 月第 1 版 1997 年 2 月第 2 次印刷

印数 601-1200 册

ISBN 7-5636-0906-7/TE · 183

定价:20.00 元

前 言

自 50 年代以来,世界各国在油田化学方面做了许多工作,将大量的研究成果应用到油田开发的各个领域并取得显著效果。

近年来,随着油气工业的发展和科学技术进步,油田化学已逐渐发展为一门新学科,在石油工业中占有重要地位。

本书对油田开发所用油田化学剂及其作用原理进行阐述并尽可能反映国内外本学科领域的成果。为了避免和“泥浆工艺原理”教材内容重复,本书未编入泥浆添加剂内容。

本书为石油高校油田化学学科和石油工程学科的专业教材,亦可供从事石油天然气钻井、开采和油田化学等工作的工程技术人员、研究人员参考。

本书由佟曼丽主编,全书共分七章,第一、二、三、六章由佟曼丽执笔,第四章由陈大钧执笔,第五、七章由姚晓执笔。

由于油田化学是一门新兴学科,在理论和应用方面均存在许多问题尚待进一步探讨,加之涉及相关学科较多,而编著者的学识水平有限,谬误之处在所难免,务请广大读者不吝指正。

本书由罗平亚院士主审并对本书的编写及出版给予指导和帮助,在此表示感谢。

编 者

1996 年 3 月

目 录

第一章 概论	1
第一节 钻井液中的化学剂	1
第二节 水泥浆中使用的化学剂	3
第三节 完井液中使用的化学剂	3
第四节 压裂液	3
第五节 酸化化学剂	4
第六节 注水用化学剂	5
第七节 三次采油用化学剂	5
第八节 油水井防砂用化学剂	6
第九节 油井防蜡、清蜡用化学剂	6
第二章 油井水泥及其外加剂	7
第一节 概论	7
第二节 波特兰水泥	8
第三节 API 油井水泥分级方法	24
第四节 油井水泥外加剂及其作用原理	27
第五节 特种水泥体系	59
第三章 压裂液	72
第一节 概述	72
第二节 压裂液性能分析	74
第三节 水基压裂液及其添加剂	79
第四节 油基压裂液	96
第五节 泡沫压裂液	97
第四章 酸化及酸液添加剂	106
第一节 酸化增产原理	106
第二节 酸液及油井酸化	110
第三节 酸液添加剂	116
第四节 缓速酸酸化技术	128
第五章 油、水井化学堵水技术	140
第一节 概述	140
第二节 水泥浆封堵	145
第三节 油井非选择性堵剂	149
第四节 油井选择性堵剂	158
第五节 注水井、气井及注蒸汽井堵剂	173

第六节	国内外堵水技术研究概况	178
第六章	化学驱油及化学剂	185
第一节	概述	185
第二节	油层选择	185
第三节	表面活性剂驱油	188
第四节	聚合物溶液在孔隙中流动规律及流变性	192
第五节	聚合物驱油	203
第六节	碱水驱油	205
第七节	复合驱油	208
第八节	EOR 常用聚合物及其结构和性能	213
第七章	原油乳状液及化学破乳剂	241
第一节	乳状液的生成和性质	241
第二节	原油乳状液的生成及性质	247
第三节	原油脱水方法与原理	254
第四节	原油破乳剂及其评价方法	258
第五节	原油破乳剂的协同效应	269
第六节	原油破乳剂作用机理	272

第一章 概 论

油田化学在当代石油勘探开发中占有重要地位。化学剂、化学理论、化学工程在钻井、采油、原油集输各方面均起着重要作用。可以说,近代石油开发技术的发展对油田化学有越来越强的依赖性。

面对全世界石油储量的减少,新油田的开发也逐年减少,因而现有油田的增产和更有效的开采地下油气的新方法引起人们极大兴趣。在二次采油和三次采油过程中,用化学手段来实现对油(气)层的改造,用各种化学剂和化学方法实现残余油的开采。因此,近年来提高采收率的化学剂的用量日益增加。

在石油管道输送过程中,特别是稠油输送越来越多地使用化学或物理化学的方法,使用的化学剂也日益增多。

此外,出于对环境保护的考虑,油田废液、废渣的处理剂应用日益广泛并占有重要地位。

本章拟对油田化学剂在油(气)田勘探开发中的应用及其重要作用作一简单介绍。

第一节 钻井液中的化学剂

在钻井液(一般称作钻井泥浆)中常加入各种添加剂以改善泥浆的性能。一般地说,井越深、地层温度越高,为使泥浆达到施工要求就要加入更多的添加剂。这些添加剂可以分为以下几类:

1. 加重剂

使用加重剂是用以调节泥浆密度和井筒液柱施加于地层的流体静压力,防止井喷、保持平衡钻井。 BaSO_4 是常用的加重剂。其他还有赤铁矿、菱铁矿、硫化铝等。此外,还有的向水基泥浆中加入 NaCl 或者 CaCl_2 、 NaBr 、 CaBr_2 、 ZnBr_2 或者是它们的混合体系作为加重剂。此类盐溶液有一定的腐蚀性,需加入防腐剂硫氢酸盐。

2. 降失水剂

在泥浆中加入固体微粒或聚合物,可以降低钻井液向地层滤失。固体微粒材料有膨润土、粘土、煤碱剂、树脂、沥青、级配好的硼酸钙、硼酸钠和云母等。可溶性的聚合物降失水剂有:CMC、低相对分子质量 HEC,CMHEC、乙烯基单体的二元或三元共聚物如:二丙烯酰胺,二甲基丙烯磺酸-N,N 二甲基丙烯酰胺-丙烯酸(钠盐)三元共聚物。HEC 是最常用的降失水剂。除此之外亦可用泡沫降失水的方法。常将泡沫钻井液用于浅地层钻井。所用的泡沫添加剂有 $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\alpha$ -烯烃磺酸盐和乙氧基乙醇磺酸盐。

对于盐水泥浆常使用消泡剂如:磷酸三丁脂、低相对分子质量脂肪族醚、乙炔乙二醇、硬脂酸铝、KCl、硅油、烷基芳基磺酸钠等。

3. 堵漏剂

钻遇漏失层时,必须加入堵漏剂。常用的堵漏材料有:速凝水泥浆或硅酸钠凝胶,当情况严重时可用赛璐珞屑、压碎的胡桃壳、松木纤维、级配的 CaCO_3 和 NaCl 等微粒材料。

4. 增粘剂

增粘剂同时亦可作为流变性改进剂。

常用材料为粘土、聚合物材料,如:聚丙烯酰胺、聚丙烯酸脂等。

5. 稀释剂和稳定剂

稀释剂用于防止粘土过度絮凝,维持泥浆在井下条件下的流变性能。常用的有木质素磺酸盐、四磷酸钠和合成聚合物如:苯乙烯磺酸盐与马来酸酐共聚物、阴离子聚丙烯酰胺、聚氧乙烯等。

稳定剂除上述物质外还有二乙基二硫代氧甲酸钠,可以用来稳定聚多糖溶液如 Xanthan 胶等。

6. 解卡剂

解卡剂用以减小摩擦,增加斜井中钻柱接触部位的润滑性,常用的解卡剂有:肥皂、表面活性剂、石油、 Na_2CO_3 、玻璃微珠、阳离子型 PAM 等。

7. 减阻剂

减阻剂用以降低泥浆在井筒中流动的摩阻,降低循环泵的马力、提高钻速、降低钻井成本。常用的减阻剂为 HPAM 等线型水溶性高分子材料。

8. 防腐剂

防腐剂用以抑制钻井液和油井处理剂对设备表面、套管表面、钻杆等的腐蚀。防腐剂有:胺盐如硫酸铵-亚硫酸铵的混合物、铬酸锌、脂肪族胺盐和环胺等。工业上常用这些化学剂的混合物。

9. 杀菌剂

杀菌剂用来抑制那些可能引起腐蚀或堵塞地层的细菌的生长。常用杀菌剂:多聚甲醛、戊二醛、 NaOH 、二硫代氨基甲酸盐类和乙二胺等。

10. pH 调节剂

该剂用以减轻腐蚀、结垢,抑制钻井液和地层矿物反应。常用以下化学剂控制钻井液的 pH 值: NaOH 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 KOH 、 MgO 、 CuO 、富马酸和甲酸等。

11. 防地层伤害化学剂

此类化学剂的作用是防止或减少钻井液进入地层对渗透率造成的伤害,同时也有利于防止地层颗粒侵入井筒,以保持井径而有利于注水泥施工。 KCl 、 NaCl 、 CaSO_4 、 Na_2SiO_3 、HPAM、AM-AA 共聚物、聚胺盐、木质素磺酸盐的衍生物等常用作防地层伤害化学剂。

12. 防垢剂

防垢剂用以抑制泥浆与地层矿物、地层水接触时生成的不溶性钙盐,常用防垢剂有: NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、PAM、聚磷酸盐等。

第二节 水泥浆中使用的化学剂

1. 隔离液

在注水泥施工时,先向井筒中泵入隔离液顶替泥浆并使泥浆和水泥浆隔离。隔离液和泥浆、水泥浆接触时不能生成高粘度相,应保持良好的流变性。大多数隔离液含有增粘的聚合物。隔离液密度通常介于泥浆和水泥浆之间。

2. 水泥浆密度调节剂

水泥浆密度调节剂有减轻剂和加重剂。

常用的减轻剂有:膨润土、粉煤灰、珍珠岩、地沥青、漂珠、硅灰、玻璃微珠、乳化水泥、泡沫水泥等。加重剂有:重晶石、钛铁矿、赤铁矿等。

3. 水泥防腐剂

当使用 CO_2 驱油技术或是地层水具有较强腐蚀性时,水泥浆中要使用防腐剂,如:环氧树脂、飞灰、硅灰等。

4. 水泥浆分散剂、缓凝剂、降失水剂和特种水泥外加剂将在本书第二章详细介绍。

第三节 完井液中使用的化学剂

完井过程中射孔作业将产生不同程度的地层伤害。生产中常用前述泥浆降失水剂减少液体(射孔液)向地层的滤失。另外,可用严格级配的 NaCl 粒子暂堵地层,在必要时,通过泵入稀盐水来解堵。

疏松地层出砂在许多重要产油区都是一个突出的问题。常用环氧树脂、呋喃甲醛等类物质注入疏松地层使之胶结。用有机溶剂和硅烷等使树脂和地层岩石表面产生牢固的胶结。用树脂包裹砂粒,充填在地层中并在井壁上形成一条从地层到井筒的高渗透率通道。此外,用地下交联聚丁二烯可以固结松散地层。另一种方法是用卤化硅,它和砂粒表面反应生成 SiO_2 ,可以将砂粒胶结在一起,起到固砂作用。

第四节 压裂液

压裂液的主要成分有:

1. 增粘剂

常用聚多糖如瓜胶及其衍生物。其中以 HPG(羟丙基瓜胶)和 CMHPG(羧甲基羟丙基瓜胶)为最好,不溶物在压裂液中质量分数小于 2 % 并且高温稳定性好。HEC 用于不需交联且有较长破胶期的压裂液体系。因为 HEC 交联很困难,所以尽管它有不伤害地层的优良性质,但由于上述原因使它的使用受到限制。其他增粘剂有:丙烯酰胺-十二烷基甲基丙烯酰胺共聚物、聚乙烯基醇等聚合物,均具有较好的热稳定性。用于油基压裂液的增粘

剂有：轻度磺化的聚苯乙烯和各种磷酸酯。

2. 降滤失剂

降滤失剂用以降低流体从裂缝向地层和地层间天然大小裂缝漏失的速率。常用硅粉、油溶性树脂、柴油乳状液等。

3. 交联剂

交联剂用以交联高分子产生具有较高胶体强度的冻胶，提高携砂能力以及高温下胶体悬砂能力。常用的交联剂为：有机钛酸盐、硼酸盐和锆盐。有机锆酸盐可作为 HEC 的交联剂。锑酸盐和铝化物用来作为聚多糖的交联剂，此外还有聚胺类如四亚甲基二胺可加速交联反应。

4. 破胶剂

在压裂地层后，为使冻胶便于返排而使用破胶剂使其破胶。常用酶作为破胶剂，用于低于 60℃ 的井下条件，过氧化物或者是氧化—还原破胶体系适用于高温地层。

5. 化学稳定剂

当温度高于 225℃ 时，为减缓聚多糖的氧化降解，使用高温稳定剂，主要有：甲醇、硫代硫酸钠、二硫代氨基甲酸钠、咪唑硫代衍生物、硫杂唑啉和其他杂环化合物等。此外，煅烧白云石和 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 盐能提高 HEC 的热稳定性。

6. 杀菌剂

为防止耗氧菌对压裂液在搅拌和储存过程中的降解，常用戊二醛、氯苯、季铵盐、硫杂唑啉衍生物作为杀菌剂。

7. pH 缓冲剂

pH 缓冲剂一般有 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、醋酸、富马酸、甲酸等。

第五节 酸化化学剂

用于酸化的酸一般为盐酸或土酸。亦有用有机酸如：甲酸、乙酸、氨基磺酸和氯乙酸进行碳酸盐岩的酸化，其优点是比无机酸腐蚀性小，而且随着温度升高有机酸和碳酸盐岩反应速度减慢，使酸可以向地层深部渗透。由于有机酸成本高且与碳酸盐岩反应不完全，所以不如无机酸应用广泛。亦可用无机酸和有机酸的混合溶液。酸化中常用如下化学剂：

1. 增稠剂

增稠剂用于提高酸液的粘度，常用二元或三元共聚物，如：甲基丙烯腈-甲基氯化铵共聚物、二丙烯酰胺-二甲基丙基磺酸共聚物、聚乙烯基磺酸钠-二丙烯酰胺共聚物、丙烯酸-乙烯基甲酰胺-乙烯基吡咯烷酮三元共聚物等。

2. 用于乳化酸泡沫酸体系的乳化剂和发泡剂

乳化剂和发泡剂通常用非离子型表面活性剂。此外有机胺的季铵盐、烷基酚乙氧基化合物、氧化乙烯-氧化丙烯-丙烯乙二醇的三元共聚物和烷基或芳基-聚乙氧基磷酸酯等都是较好的表面活性剂。

3. 防地层伤害化学剂

在酸化过程中，酸液与岩石反应产物堵塞孔隙，或颗粒运移，或者是粘土膨胀作用而

使渗透率下降,对地层形成伤害。常用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 ZrCl_2 或季铵盐类聚合物作为粘土稳定剂、防膨剂。此外,用磺化水杨酸($\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$)、柠檬酸、二羟基马来酸、乙二胺四乙酸、乳酸、葡萄糖酸、氮川三乙酸、柠檬酸和醋酸的混合物以及盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)、柠檬酸和葡萄糖- δ -内酯的混合物等作为 Fe^{2+} 的稳定剂。

4. 防垢剂

防垢剂除用于酸化外亦可用于注水和三次采油。防垢剂有:乙醇乙氧磺酸、低相对分子质量乙烯基磺酸盐、甲基丙烯酸甲酯-乙二胺共聚物和乙二胺四乙酸等。

当饱和地层流体冷却或生产井附近压力下降时,可能产生石膏结垢。除垢用乙酸钾、乙醇钾、柠檬酸钾、碱溶液等清洗井筒。用乙二胺四乙酸螯合剂溶解 CaCO_3 沉淀。

5. 缓蚀剂

缓蚀剂用于油井酸化防腐蚀。主要用醛类如甲醛和硫醇、聚醚、烷基磺酸盐、吡啶类化合物如氯化基吡啶以及炔醇等。

第六节 注水用化学剂

在注入水中加入表面活性剂可提高驱替效果,亦可加入聚合物和硅酸钠来提高水驱效率。

在注入水中加入的防垢剂,与上述相同。

第七节 三次采油用化学剂

1. 增效碱驱用表面活性剂

用助表面活性剂和碱的协同效应提高碱水驱油效率。常用助表面活性剂为:石油磺酸盐、烷基芳基合成磺酸盐、烯基磺酸盐、环烷酸妥尔油酸、聚氧乙烯醇和聚氧乙烯烷基酚醚。

碱驱中常用的碱为 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、硅酸钠、原硅酸钠、磷酸三钠、三聚磷酸钠、氢氧化铵等。

2. 聚合物驱或碱复合驱中流度控制剂

常用水溶性线型高分子材料,如 HPAM、HEC、CMHEC、Xanthan 胶和丙烯酰胺二元或三元共聚物作聚合物驱或碱复合驱中流度控制剂。常用的丙烯酰胺(AM)二元或三元共聚物有:丙烯酸钠和丙烯酰胺-N,十二烷基-N,丁基磺酸盐共聚物、AMPS 和 N,N-二甲基丙烯酰胺共聚物、AMPS 和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物、丙烯酸和甲基丙烯酸共聚物。这些大部分是无规共聚物和 AM 与 AMPS 的嵌段共聚物。在大分子链中含有苯环的 AM 三元共聚物具有优良的增粘和抗剪切能力。共聚物与 HPAM 相比,其成本较高。为降低成本而发展了 AM 和淀粉、AM 和纤维素以及木质素的接枝共聚物。新型共聚物不但成本低而且性能优越。

3. 用于三次采油中的表面活性剂

用于三次采油中的表面活性剂,除前述常用的表面活性剂之外,还开发出非离子型表面活性剂如:羟乙基醇、乙氧或丙氧基烷基苯酚、丙氧基乙醇。阴离子型表面活性剂如丙氧基磺酸盐、丙氧基磺酸烷基苯酚、烷氧基磺酸盐、烷基酚烷氧基磺酸盐、 α -烯烴磺酸盐等。在这些表面活性剂中, α -烯烴磺酸盐具有良好的耐盐性和高温化学稳定性,在较宽的温度范围内均表现出良好的油溶性和低界面张力。

第八节 油水井防砂用化学剂

油水井出砂可能引起对采油层的堵塞或设备管线的堵塞影响正常生产。

油水井防砂常采用化学法,向出砂层注入胶结剂如酚醛树脂、脲醛树脂和呋喃树脂等。此外还可使用硅酸钙等胶结砂层。

第九节 油井防蜡、清蜡用化学剂

对于高含蜡原油在从井底上升到井口过程中,由于压力、温度下降使原来溶于原油中的蜡结晶析出,严重影响油井的正常生产。

化学防蜡采用化学剂抑制蜡晶析出,常用防蜡剂有:稠环芳烴衍生物防蜡剂和活性剂类防蜡剂以及高分子防蜡剂三种类型。

表面活性剂分为油溶性和水溶性两种。油溶性表面活性剂有石油磺酸盐和胺类;水溶性表面活性剂有季铵盐、平平加、OP、聚醚和吐温型等。

高分子防蜡剂常用的有:乙烯和醋酸乙烯酯共聚物、乙烯和羧酸丙烯酸酯共聚物、乙烯和丙烯酸酯共聚物、烷基萘聚合物以及乙烯-乙烯甲基醚-顺丁烯二酸酐三元共聚物等。

上述情况只反映了油田化学剂在石油开发中部分应用情况,但由此不难看出,石油生产及科技发展对油田化学及油田化学剂的依赖关系。

油田化学学科领域当前的任务是,研制和开发优质、高效的化学剂并在其作用机理方面进行深入的研究。

第二章 油井水泥及其外加剂

第一节 概 述

自 50 年代以来,随着石油勘探开发事业的发展,钻井技术的进步给固井提出更高的技术要求。用纯水泥固井已成为过去。一代又一代的油井水泥外加剂问世,用以改善水泥浆性能,使之能适应深井或超深井、特殊井复杂地层等的固井施工,达到封隔地层、支撑套管和地层、保护油气层、延长油井寿命和提高石油采收率的目的。同时,外加剂的应用水平的提高反过来也促进固井技术的发展。如今固井工程已成为石油工程、化学工程、硅酸盐科学、高分子科学、流变学等多学科互相渗透的综合学科。

如上所述,随着完井高新技术的发展,对固井水泥浆性能的要求也越来越苛刻。从施工可靠性出发,要求水泥浆要满足固井施工指标,如水泥浆密度、稠化时间、降滤失性能以及流变性能等。此外,对于特殊井还有其他方面的要求,如对低温井要求能适应冰点以下的温度;对地热井或热采井则要考虑高温下施工性能或高温下水泥石安定性等问题。同时,对于复杂地层如脆弱或多孔隙地层、盐层、碳酸盐岩地层要考虑固井施工和对水泥浆体系的特殊要求。总而言之,在油井水泥及外加剂的研究和应用方面,除应满足固井对水泥浆施工性能要求外,还应着重考虑水泥石的性能,而后者却往往被忽视。应该强调的是要着重考虑钻井、完井和后继的采油、强化采油对固井质量、油井寿命的要求,因此应该努力提高和改善水泥石的抗压强度、界面胶结强度、弹塑性、耐腐蚀性、渗透率等综合性能,以达到真正提高固井质量,延长油井寿命的目的。

面对如此苛刻的条件,必须开发多种外加剂和外掺料来满足生产需要。

国外在近 20 年以来油井水泥外加剂的发展十分迅速,产品更新换代很快,目前大致可分八大类(或十大类)100 余种产品。

国内,在 80 年代是油井水泥外加剂迅速发展的时期。目前已基本上建立了八大类(或十大类)外加剂体系,产品已超过 50 种。这些外加剂在提高固井质量,尤其是在特殊井固井方面起到非常重要的作用。

在基础工作方面开展了油井水泥水化机理、外加剂作用机理、水泥浆流变学等一系列研究工作,对于推动本学科发展起到重大作用。

本章拟对 API 油井水泥组成、生产工艺、水化机理以及外加剂作用机理等有关国内外科技研究成果进行介绍。

常用的油井水泥主要为硅酸盐水泥,书中所提的波特兰水泥即为硅酸盐水泥。因为它是灰色,同英国的波特兰岛上的石头颜色相似,故得名“波特兰水泥”。

第二节 波特兰水泥

一、波特兰水泥的生产

1. 原料

波特兰水泥的原料构成主要有两大类：一类是钙质材料以石灰石为主，其中 CaO 质量分数大于 45%；另一类是粘土质材料，包括有铝矾土、页岩、泥灰岩、火山灰等。要求粘土质材料中 SiO_2 质量分数为 60%~70%； Al_2O_3 质量分数为 10%~20%； Fe_2O_3 质量分数为 4%~9%。除此以外，尚须加入部分校正材料，如：硅石、铁矿石、蛇纹石等。

选择材料时，要注意对镁、氟化物、磷酸盐、氧化铝、氧化锌和碱类杂质的控制。这是因为以上杂质在水泥熟料中以固体形式溶于水中会改变水泥的活性，影响水泥的质量。例如：当原料中镁质量分数 $>5\%$ 时，可能引起水泥安定性降低；氟化物（一般为氟化钙）质量分数 $>0.1\%$ 将明显降低水泥的强度；氧化铅和氧化锌也将使水泥性能变差。除此之外，碱性杂质的存在将影响水泥的总碱度（规定以氧化钠 N 表示的总碱度一般不超过 0.6%），超过规定值将引起水泥浆和水泥石性能变差。

2. 生产工艺

波特兰水泥生产工艺流程大致可分为：原料混配、粉碎、煅烧、冷却、熟料研磨等五个单元。现分述如下。

(1) 原料粉碎与混配

在煅烧前要将原料磨细，各组分按配方要求混配好。工艺流程主要有干混和湿混法两种方法。其工艺流程示意图如图 2-1 及 2-2。

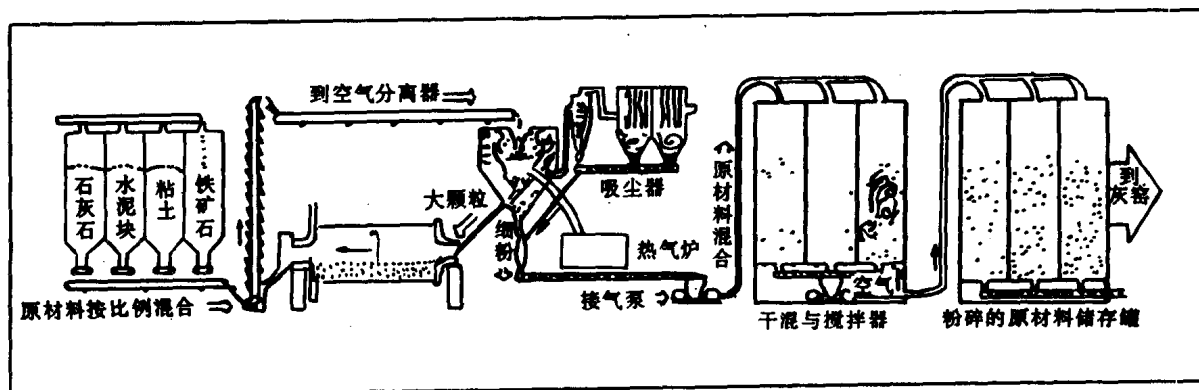


图 2-1 干混法流程

图 2-1 为干混法生产流程。磨碎的原料在旋转干燥器中干燥并按比例混合，然后送入筒式研磨机进行研磨，再经风动分选机筛选后送入干混搅拌罐中再次混合，最后送入贮存罐中供煅烧工序备用。

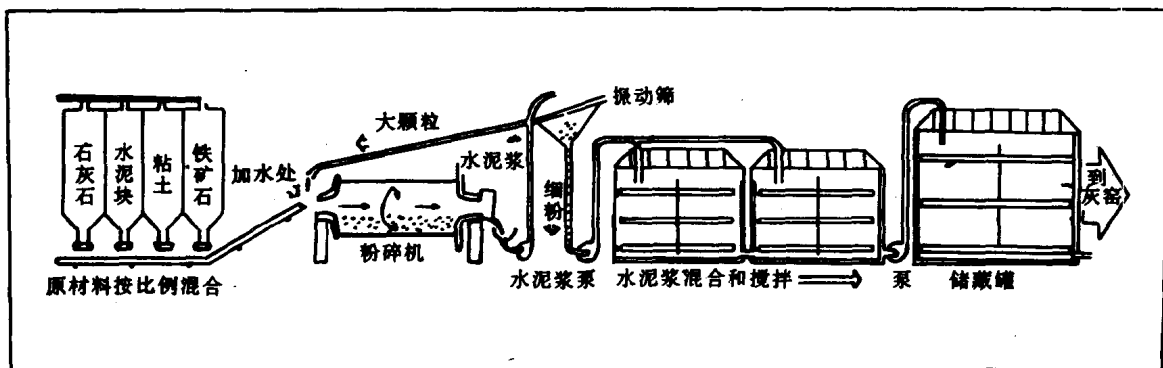


图 2-2 湿混法生产流程

图 2-2 为湿混法工艺流程。如图所示,干原料事先按比例混配好,再加水,然后送入粉碎机研磨形成浆体,再经振动筛进行粒度筛选。以后过程与干混法大致相同。

由于湿混法能够准确地控制原料混配,所以采用湿混法生产者较多。其缺点是大量的水分必须在煅烧过程中蒸发,能量消耗较大,故在改进干混法原料配比情况下,目前又大多采用干法混配工艺。

(2) 煅烧

将原料进行磨细、分选和混配后,即送入煅烧工序处理。图 2-3 为煅烧处理生产流程图。

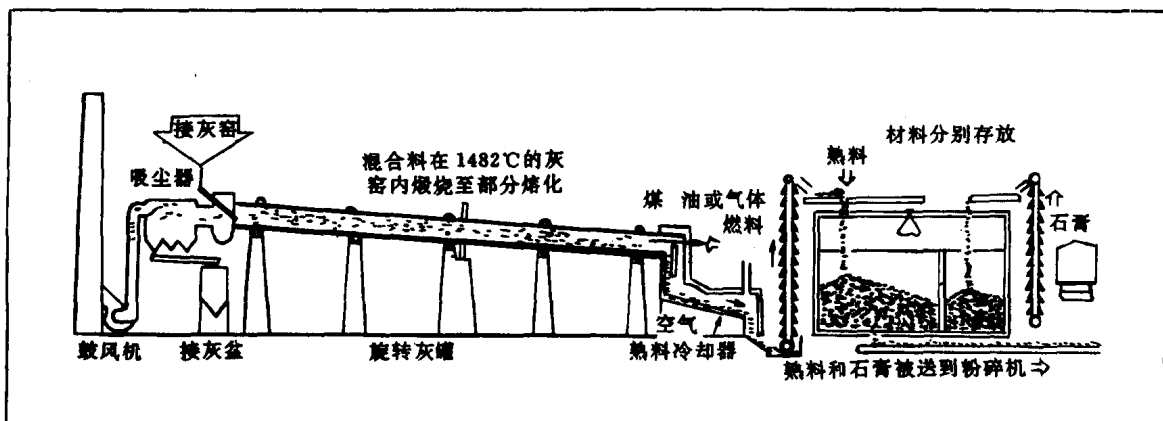


图 2-3 煅烧处理生产流程图

混合原料送至略带倾斜的转窑内,在 1482°C 下煅烧,转窑以每分钟 1~4 转的速度转动。

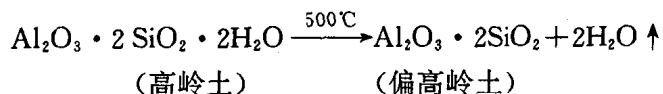
混合原料在转窑中进行一系列的化学反应,大致可分为六个反应阶段。在表 2-1 中列出各阶段反应内容。

表 2-1 转窑内不同反应阶段及反应内容

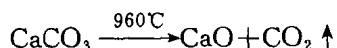
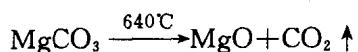
温度段	温度范围	反应形式
1	200℃	蒸发水分
2	200~800℃	预热
3	800~1100℃	碳酸钙分解
4	1 100~1 300℃	放热反应
5	1 300℃→1 500℃→1 300℃	熔 烧
6	1 300℃→1 000℃	冷 却

在煅烧的第 1、2 阶段,主要是蒸发自由水和粘土中的结合水并进行预热。对于干混或湿混法生产,此段的热负荷相差很大。

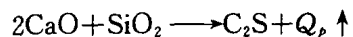
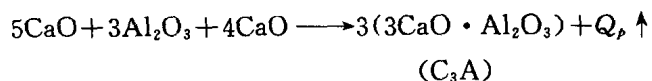
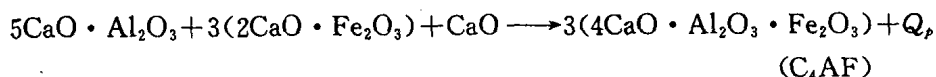
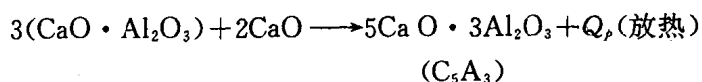
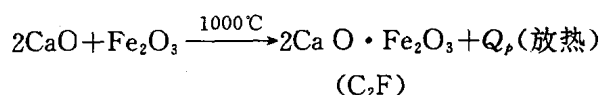
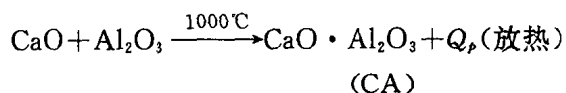
在此段中自由水脱除,温度在 100℃左右;粘土结合水脱除,温度在 500℃左右。此段的化学反应如下:



第 3 段为碳酸钙分解带,释放出大量的 CO_2 ,反应如下:

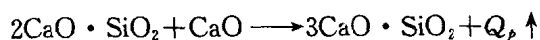


第 4 段为放热带,主要是固相反应。



第 5 段为熔烧带(1 300~1 500℃)主要为液相反应。

C₄AF, C₃A, MgO 等均成熔融状态, C₂S 转化成 C₃S, 见下列反应式:



第 6 段为冷却带,首先使熟料缓慢冷却到 1300℃,然后再以 (18~20)℃/min 的速度急冷,使熟料处于热力学介稳状态而保持其水化活性。

冷却过程对熟料质量具有关键作用。冷却速度过慢[如(7~9)°C/min]会使 C_3A 和 C_4AF 结晶度提高, C_3S 和 C_2S 晶体的有序性提高。当然,冷却速度过快,也会引起水泥性能变差。所以,在生产中对冷却速度需进行严格的控制。

水泥熟料的薄片电镜照片如图 2-4 所示。

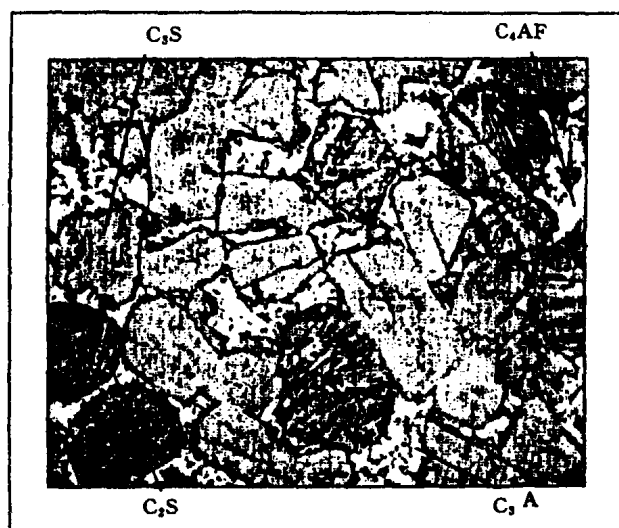


图 2-4 水泥熟料电镜照片

(3) 研磨

水泥熟料加入一定量的石膏后要进行最后的研磨使水泥颗粒的粒度范围在 1~100 μ m,方可成水泥成品。

图 2-5 为粉碎处理流程及贮存示意图。

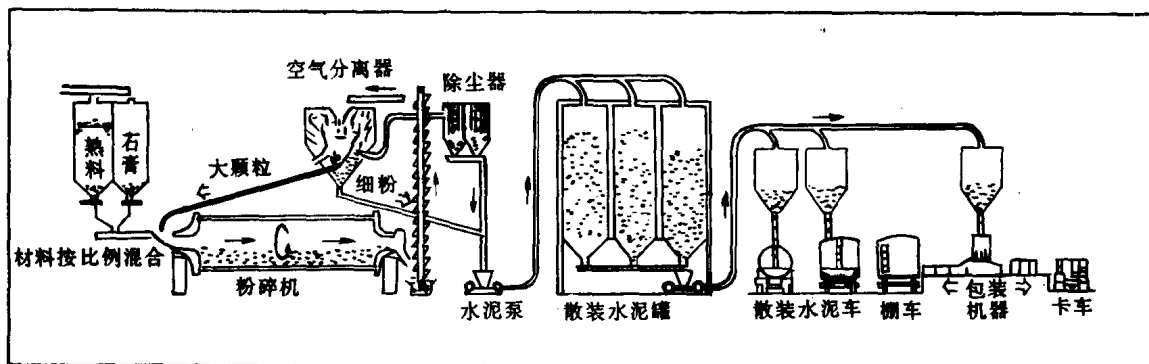


图 2-5 粉碎处理及贮存示意图

二、波特兰水泥的化学组成及矿物组成

1. 化学组成 (质量分数)

CaO	62%~67%
SiO ₂	20%~24%
Al ₂ O ₃	3%~7%