

钻 井 泥 浆

(钻 井 专 业)

四川石油管理局技工学校 徐世芳主编

石 油 工 业 出 版 社

前 言

本书是根据1984年石油部劳资司审定的石油技工学校石油钻井专业《钻井泥浆》教学计划和教学大纲编写而成。除作为石油钻井专业的试用教材外，也可供职工培训、职业高中和现场钻井、泥浆、地质人员学习参考。

本书尽可能按照石油钻井专业的培养目标进行编写，力求贯彻理论联系实际和少而精的原则，做到简明扼要，通俗易懂，并注意反映国内外的新技术新工艺。

本书初稿由四川石油管理局技校徐世芳（第一、三、七章）、蒋绍忠（第五章），华北石油技校陈庆安（第四、六章），新疆石油管理局技校李承孝（第二章）同志执笔。1985年9月在新疆石油管理局技校召开初稿审定会时，胜利石油勘探技校鞠德平同志曾参加讨论并提出宝贵意见。会后由徐世芳同志修改定稿并编写了各章习题（第七章习题可视各油田各地区情况自己酌情编写）。全书插图由四川石油管理局技校江火明同志描绘。

由于我们水平有限，书中缺点错误在所难免，敬请读者批评指正。

编者

目 录

第一章 绪论	1
第一节 泥浆的组成和类型	2
第二节 泥浆在钻井中的功用	3
第二章 粘土的基本知识	4
第一节 粘土矿物的化学成分及其分类	4
第二节 粘土矿物的晶体结构	5
第三节 粘土的性质	8
第四节 粘土的分散和聚结	13
第三章 泥浆性能及其与钻井的关系	16
第一节 泥浆密度	16
第二节 泥浆粘度	18
第三节 泥浆切力	20
第四节 泥浆失水量和泥饼厚度	21
第五节 泥浆含砂量	23
第六节 泥浆pH值	24
第七节 泥浆的固相含量	25
第八节 泥浆性能在钻井过程中的变化规律	26
实验课 泥浆性能测定	27
第四章 泥浆处理剂	31
第一节 无机处理剂	31
第二节 有机处理剂	35
第三节 表面活性剂	41
第五章 常用泥浆类型介绍	46
第一节 钙处理泥浆	46
第二节 盐水泥浆	48
第三节 不分散低固相泥浆	49
第四节 深井和超深井泥浆	51
第六章 复杂情况下的泥浆处理	55
第一节 井漏	55
第二节 井塌	57
第三节 井喷	59
第四节 卡钻	60
第七章 有关计算	64
第一节 泥浆配制的计算	64

第二节 井内泥浆量的计算.....	66
第三节 常用处理剂的配制计算.....	70
第四节 泥浆泵排量及有关泥浆流速的计算.....	71
附录 本书使用单位与法定计量单位换算表.....	77
参考文献.....	77

第一章 绪 论

泥浆是钻井工程的洗井液。在钻井过程中，泥浆是用来把岩屑及时地从井底带出地面并在井内不断循环的液体，又称钻井液。当然它的作用不仅在于洗井。泥浆是钻井工艺技术的重要内容之一，它不但直接影响着快速、优质、安全钻井，而且对解放和保护油气层有重要影响。所以人们形象地说：“泥浆是钻井的血液。”

随着现代科学技术和现代钻井技术的发展，泥浆技术也不断向前发展。钻井泥浆从最初使用清水开始，先后经历了清水、自然泥浆、细分散泥浆、粗分散泥浆、不分散低固相泥浆、无固相泥浆几个阶段。

在十九世纪末二十世纪初，钻井是用清水做洗井液的。在钻井过程中，岩屑里的粘土分散在水中变成混水浆而形成自然泥浆。这种泥浆比清水能更好地携带岩屑，人们才逐渐有意识地使用泥浆。但自然泥浆极不稳定，井内停止循环后，粘土就可能沉淀，使井下出现复杂情况。后来，人们开始在泥浆中使用纯碱、烧碱、丹宁一类的分散处理剂，粘土的水化分散显著改善，粘土颗粒变小，达到胶体的范围，获得了良好的稳定性，从而发展到细分散泥浆阶段。随着钻井深度的增加，遇到各种复杂地层，又发现细分散泥浆高温易稠化，抗钙、抗盐污染的能力差。当在泥浆中加入石灰、石膏、食盐等无机处理剂后，粘土颗粒由细变粗，再加入稀释剂、降失水剂调整性能，则形成适度絮凝而又稳定的粗分散泥浆。这种泥浆具有抗盐侵、抗粘土侵、防塌、耐高温等优点。这一阶段可称为粗分散泥浆阶段。到了六十年代，为满足喷射式钻井新工艺的要求，在处理泥浆上引入了高分子聚合物和表面活性剂，逐步研制了不分散的低固相泥浆。为了进一步消除粘土对钻速的影响，又发展了无固相泥浆。

在水基泥浆不断发展的同时，相应地发展了油基泥浆和油包水乳化泥浆，用以取芯、收集地质资料和钻进剥落、坍塌、缩径等复杂地层。

我国的泥浆工作也经历过上述的几个阶段。近几年来，引进国外先进技术和积极开展科研攻关，大力加强泥浆管理，使我国的泥浆技术水平有了显著的提高。如泥浆类型有很大发展，三磺泥浆、多种聚合物低固相泥浆、防卡润滑泥浆、以钾盐泥浆为主的防塌泥浆的普遍应用，对减少井下复杂事故，提高钻井速度，改变不稳定泥页岩地层的钻井面貌等都起到积极的作用。泥浆处理剂和原材料的品种增加到近百种，尤其是有机处理剂和表面活性剂的品种越来越多。另外，泥浆仪器、装备进行了更新换代，初步形成了测试和研究的配套手段。如API失水仪、旋转粘度计、固相含量测定仪、泥饼粘附系数测定仪以及乳状液稳定仪和高速搅拌器等已仿制成功，有的已成批投产。利用这些仪器测定泥浆固相含量、泥浆流变参数、泥饼摩擦系数、高温高压流变参数和高温高压失水量，为低固相聚合物泥浆的使用提供了依据，满足了喷射钻井进行水力设计的需要。对泥浆固相控制也越来越重视，目前50%以上的井队配备了罐式循环系统。由于积极组织技术培训和技术交流，大大提高了泥浆队伍的技术水平。

第一节 泥浆的组成和类型

一、泥浆的组成

大多数泥浆是粘土分散在水中而形成的粘土水溶液，即粘土-水分散体系。在这里，粘土是分散相(又称固相)，水是分散介质(又称液相)。泥浆用水有淡水或矿化水，不同的水配成的泥浆具有不同的性能。粘土是泥浆中常用的主要固相成分，其粒度大部分小于2微米，具有带电、吸附、水化膨胀及分散、絮凝等特性。为使泥浆具有钻井工艺所要求的各种性能，还需加入各种化学处理剂。有时为提高泥浆密度，常使用重晶石、石灰石等惰性物质作为加重剂。所以多数泥浆是由粘土、水、化学处理剂及一些惰性物质组成。这是常见的基本泥浆体系。

此外，还有以油(原油或柴油)为分散介质的泥浆，如油基泥浆和油包水乳化泥浆。随着钻井工艺的发展，还出现了无固相泥浆、生物聚合物泥浆以及空气和天然气、泡沫等多种类型的新型钻井液。

二、泥浆的类型

在长期的生产实践中，人们创造了各种类型的泥浆，目前主要有以下几种：

1. 清水

2. 水基泥浆

以水为分散介质，以粘土为分散相，再加入一定的化学处理剂和加重材料组成。根据水型和处理剂的不同又分为以下几种：

1) 淡水泥浆 含盐(NaCl)量 $<1\%$ ，含钙(Ca^{2+})量 <120 毫克/升。

2) 盐水泥浆 含盐量 $>1\%$ 。根据含盐量不同可分为一般盐水泥浆、饱和盐水泥浆和海水泥浆。

3) 钙处理泥浆 含钙量 >120 毫克/升。根据含钙量不同又分为石灰泥浆、石膏泥浆和氯化钙泥浆。

4) 低固相泥浆 一般的低固相泥浆粘土含量(体积百分数) $<7\%$ ，不分散低固相泥浆的粘土含量 $<4\%$ 。

5) 混油泥浆 在泥浆中混入一定数量(3~40%)的原油或柴油，并加乳化剂配制而成。

6) 钾基泥浆 KCl含量 $>6\%$ 。

3. 油基泥浆

以油为分散介质的泥浆。它包括：

1) 一般油基泥浆 以柴油或原油为分散介质，以氧化沥青或有机膨土(即亲油膨土)作分散相分散在油中，再加化学处理剂和加重剂配制而成。含水量在3%以下。

2) 油包水乳化泥浆(逆乳化泥浆) 以柴油或原油为分散介质，以水为分散相呈小水滴状分散在油中(水可占总体积的60%)，以有机膨土和氧化沥青作稳定剂，再加其它处理剂和加重料配制而成。

4. 空气和天然气

5. 泡沫

水基泥浆和油基泥浆是目前泥浆的两种基本类型。空气和天然气以及泡沫又称特种钻井液。

第二节 泥浆在钻井中的功用

泥浆在钻井中的功用概括起来有两个方面。一方面，在整个钻进过程要保证安全、优质、快速钻井；另一方面，在钻开油气层时要保护油气层的渗透性，提高油层生产能力。

现在公认泥浆有下列主要功用：

- ①清洗井底，携带岩屑，保持井底清洁，保证钻头不断破碎新地层，使钻进不中断。
- ②冷却和润滑钻头及钻具。
- ③将水马力传递给钻头并充分发挥水力效能，冲击井底，帮助钻头破碎岩石，从而提高钻速。
- ④控制地层压力，提供足够的泥浆液柱压力以平衡地层油气水压力，防止漏、喷、塌、卡等井下复杂情况。
- ⑤在井眼的渗透性地层表面形成一个坚韧的不渗透的泥饼，维持井壁稳定，防止地层坍塌。
- ⑥循环停止时，能悬浮岩屑和加重料，降低岩屑沉降速度，避免沉砂卡钻。
- ⑦在地面能沉降砂子和岩屑。
- ⑧承受钻杆和套管的部分重量。钻杆和套管在井中所受的浮力等于排开相同体积泥浆的重量。
- ⑨泥浆必须对地层不产生有害的影响。
- ⑩提供所钻地层的大量资料。

复习思考题

1. 泥浆技术发展共分为哪几个阶段？
2. 泥浆的组成如何？试简要分析。
3. 常见的泥浆有哪些类型？简述分类的原则和分类情况。
4. 泥浆在钻井中的功用主要有哪些？

第二章 粘土的基本知识

粘土是组成泥浆的主要成分。不但水基泥浆是以粘土在水中分散成细小的颗粒而形成的，油基泥浆中也使用经过处理的粘土(有机膨土)。粘土对于泥浆性能是一个决定性的因素。泥浆的性质和性能主要取决于粘土颗粒的矿物类型及其在水中的性质，以及粘土的总含量和这些粘土颗粒与处理剂的作用等。在钻井过程中，泥浆性能参数受地层岩性等因素的影响在不断地变化，我们要研究泥浆性能的变化规律，调整和维护泥浆的性能，必须学习和了解粘土的基本知识。

另外，地层中泥页岩的主要成分也是粘土矿物，含油砂岩中也有一定成分的粘土类胶结物。因此钻井过程中的井壁坍塌，油层因泥浆滤液的浸泡而造成渗透率下降等问题都与地层的粘土矿物类型有直接关系。

第一节 粘土矿物的化学成分及其分类

粘土主要是由小于 2 微米 (1 微米 = 0.001 毫米) 的粘土矿物组成。许多粘土中除粘土矿物外，还含有不同数量的非晶质胶体矿物，如蛋白石、氢氧化铁、氢氧化铝等，以及一些非粘土矿物的杂质，如石英、长石等。

粘土是火成岩风化的产物。粘土矿物的化学成分是含水铝(镁)硅酸盐，即晶体中主要是由二氧化硅 (SiO_2)、三氧化二铝 (Al_2O_3)、水 (H_2O) 和少量的氧化铁 (Fe_2O_3)、氧化钠 (Na_2O)、氧化钾 (K_2O)、氧化钙 (CaO)、氧化镁 (MgO) 等组成。

粘土矿物的种类很多，通常是按晶体结构特点进行分类。常见的和与钻井泥浆关系较为密切的有高岭石、蒙脱石(微晶高岭石)、伊利石(水白云母)三种粘土矿物。此外，还有海泡石、绿泥石等。

粘土矿物的种类不同，其化学成分也不同。三种常见的粘土矿物的化学成分见表 2-1。

表 2-1 三种主要粘土矿物的化学成分

名 称	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值	化 学 分 子 式
高 岭 石	2	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}[\text{OH}]_8$ 或 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
蒙 脱 石	4	$(\text{Al}_2\text{Mg}_3)[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
伊 利 石	4	$\text{K}_{<1}\text{Al}_2[(\text{Si} \cdot \text{Al})_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

从表 2-1 可以看出，高岭石中氧化铝 (Al_2O_3) 含量较高，氧化硅 (SiO_2) 含量较低；而蒙脱石中氧化铝含量较低，氧化硅含量较高；伊利石的特点是含有较多的氧化钾

(K_2O)。上述各类粘土矿物化学成分的特点,是化学分析方法鉴别粘土矿物的依据。

自然界中的粘土往往是由多种粘土矿物组成的。一般以粘土中粘土矿物含量最高的粘土矿物的名称来为粘土命名。以蒙脱石矿物为主的粘土叫蒙脱土,又称膨润土或坭土。其水化分散和吸附性能好,是配制优质泥浆的材料。以高岭石和伊利石等其他粘土成分为主,蒙脱石含量较低的土统称为粘土,这种土到处可见,是广泛应用的泥浆材料。以海泡石为主要成分的海泡石土,具有抗盐和热稳定的优点,是配盐水泥浆和深井泥浆的特殊材料。

第二节 粘土矿物的晶体结构

一、粘土矿物的两种基本结构单位

1. 硅氧四面体

每个四面体中都有一个硅原子与四个氧原子(或氢氧)以相等的距离通过共价键连接。硅在四面体的中心,四个氧原子(或氢氧)在四面体的顶点(图2-1A)。

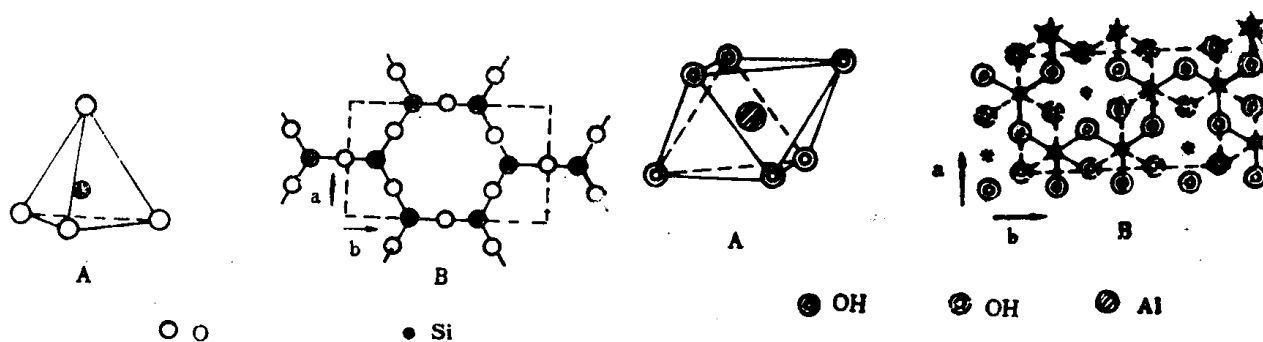


图 2-1 硅氧四面体示意图

A—硅氧四面体; B—硅氧四面体片状结构

图 2-2 铝氧八面体示意图

A—铝氧八面体; B—铝氧八面体片状结构

每个四面体的四个氧原子中有三个与相邻的三个四面体在平面上共用,如此形成四面体片。

硅氧四面体在大多数粘土矿物中排列成六角形的网格(六角环),见图2-1B。

2. 铝氧八面体

铝氧八面体中,铝原子与六个氧原子(或氢氧原子团)组成一个正八面体。铝居于八面体的中心,氧原子(或氢氧原子团)居于正八面体的六个顶角(图2-2A)。

每个八面体均与它周围的相邻八面体在平面上共用氧原子,如此形成八面体片(图2-2B)。

二、几种粘土矿物的晶体结构

1. 高岭石

高岭石的晶体结构是由一个硅氧四面体晶片和一个铝氧八面体晶片组成一个晶层。所有四面体的尖顶都朝向铝氧八面体,二者由共同的氧原子或氢氧原子团连接在一起(图2-3)。因为高岭石是由一个硅氧片和一个铝氧片组成,所以称它为1:1型粘土矿物。

上述晶层在重直方向上一层层重叠,而在水平方向上连续延伸。每一个晶层上面为氧原子层,而下面为氢氧层,各晶层之间以氧层和氢氧层间形成的氢键连接,连接力强,晶

格底面间距仅为 $7.2\text{ \AA}$ ($1\text{ \AA}=10^{-8}$ 厘米),故高岭石的分散度较低,小于2微米的颗粒含量多在 $10\sim 40\%$ 之间。这种粘土矿物比较稳定,晶格中的离子取代现象几乎是不存在的,它的电荷是平衡的,所以电性微弱。

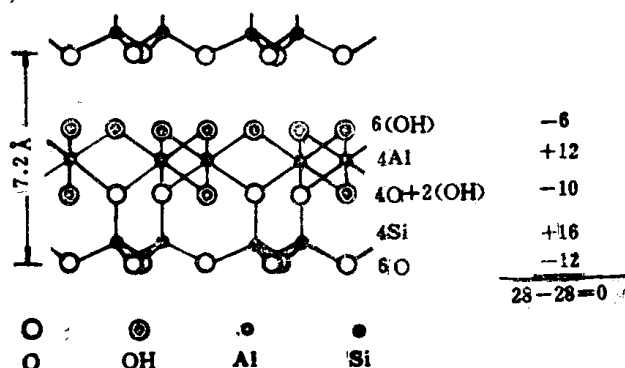


图 2-3 高岭石的晶体结构

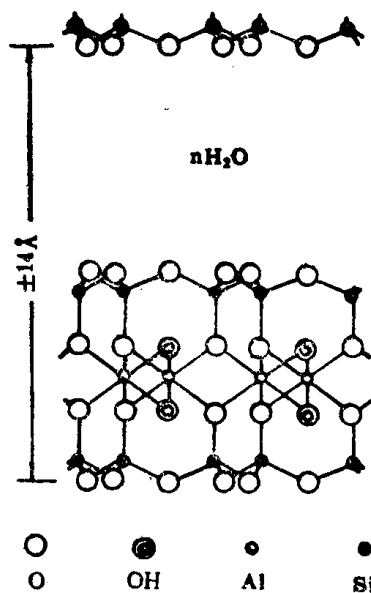


图 2-4 蒙脱石的晶体结构

由于上述晶体结构的特点,高岭石的阳离子交换容量小,水分子不易进入晶层中间,水化很差,不易吸水膨胀,造浆性能不好,属非膨胀性粘土。

2. 蒙脱石

蒙脱石的晶体结构是由两个硅氧四面体晶片中间夹一个铝氧八面体晶片组成一个晶层。硅氧四面体的尖顶朝着铝氧八面体。铝氧八面体片和上下两层硅氧四面体片通过共同的氧原子和氢氧原子团连接在一起(图2-4)。此种晶层也是在水平方向无限延伸,在垂直方向一层层重叠而构成晶体。所以蒙脱石称为2:1型粘土矿物。

重要的是,蒙脱石晶体构造的硅氧四面体层中,有部分的 Si^{4+} 可被 Al^{3+} 取代,铝氧八面体层中有部分的 Al^{3+} 可被 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等阳离子取代,这样就使蒙脱石的晶格显负电性,这个现象称为晶格取代现象。由于这些取代,蒙脱石电性较强,能吸附较多的阳离子,且有较强的阳离子交换能力。

同时,蒙脱石晶层上下皆为氧原子层,不能形成氢键,晶层间以微弱的分子间力连接,连接力弱,水分子容易进入两个晶层之间,使之发生吸水膨胀(完全脱水时晶格间距为 $9.6\text{ \AA}$,吸水后可达 $21.4\text{ \AA}$)。所以蒙脱石水化分散性较好,造浆能力强,是配制泥浆的优质材料。

3. 伊利石

伊利石的晶体结构同蒙脱石相似,也是由两层硅氧四面体晶片中间夹一层铝氧八面体晶片组成,属2:1型粘土矿物。但它的性质与蒙脱石截然不同。伊利石不易水化膨胀,是另一类非膨胀性粘土。

伊利石的硅氧四面体中有较多的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代,晶格出现的负电荷由吸附在伊利石晶层表面氧分子层中的钾(K^+)离子所中和。 K^+ 的直径为 $2.66\text{ \AA}$,而晶层表面的氧原子六角环空穴直径为 $2.80\text{ \AA}$,所以 K^+ 正好嵌入氧原子六角环中。由于嵌入氧层的吸附 K^+ 的作用,将伊利石的相邻二晶层拉得很紧,连接力很强,水分子不易进入层间,因此伊利石

不易膨胀。伊利石由于晶格取代显示的负电性已由 K^+ 中和， K^+ 嵌入氧原子六角环中，接近于成为晶格的组成部分，不易解离，故伊利石电性微弱。在它的晶层表面不再有很大的可能吸附其他的正离子。

三种常见粘土矿物的主要特点见表 2-2。

表 2-2 粘土矿物晶体构造和理化性质的特点

矿物名称	高岭石	蒙脱石	伊利石
化学组成	$Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$ 或 $2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$	$(Al_2, Mg_3)[Si_4O_{10}]$ $[OH]_2 \cdot nH_2O$	$K_{<1} Al_2[(Si, Al)_4O_{10}]$ $[OH]_2 \cdot nH_2O$
结晶型	1:1	2:1	2:1
晶格间距	$7.2 \text{ \AA}$	$9.6 \sim 21.4 \text{ \AA}$	$10.0 \text{ \AA}$
晶层排列情况	OH层与O层相接	O层与O层相接	O层与O层相接中间有 K^+
层间引力	有氢键，引力强	分子间力，引力弱	引力较强
颗粒大小	大	小	中
阳离子交换容量 (毫克当量/100克土)	3~15	80~150	10~40
膨胀 (%)	<5	90~100	2.5
相对密度	2.58~2.61	2.348~2.74	2.649~2.688

4. 海泡石

海泡石族矿物包括海泡石，凹凸棒石、坡缕缟石。是铝和镁的水硅酸盐，其晶体构造常为纤维状。其特点是硅氧四面体所组成的六角环都依上下相反的方向对列，并且相互间被其他的八面体氧和氢氧群所连接，铝或镁居于八面体的中央，同时在构造中保留了一系列的晶道，具有极大的内部表面，水分子可以进入内部孔道(图 2-5)。

由于这种矿物具有特殊的晶体结构，因而它的物理化学性质也和其他粘土矿物有显著的不同。它含有较多的吸附水，具有较高的热稳定性，加热到 350°C ，矿物结构仍无变化。另外，它在淡水中与饱和盐水中的水化膨胀情况几乎一样，因此又具有良好的抗盐性。所以它是配制深井泥浆和饱和盐水泥浆的好材料。

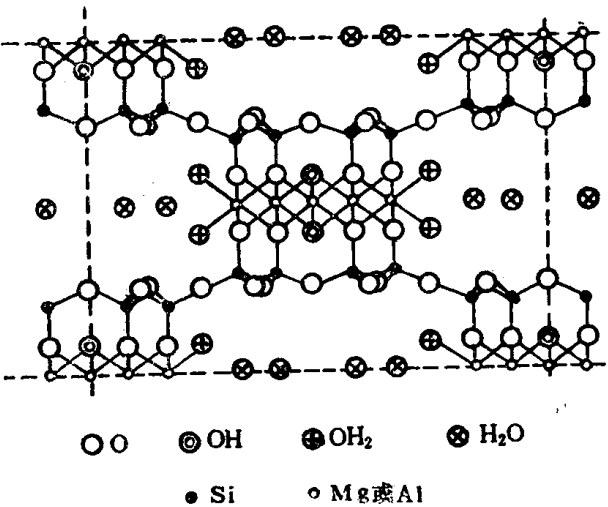


图 2-5 坡缕缟石的晶体结构

第三节 粘土的性质

粘土在水中极易分散成细小的颗粒，形成粘土水溶液，这时粘土颗粒就具有电性质，粘土表面吸附性和吸附阳离子的可交换性以及水化性等性质。粘土的这些性质对于研究泥浆的性能及其变化规律，研究井壁泥页岩的稳定等问题具有重要的意义。而粘土矿物类型不同，它的性质会有很大差异。

一、粘土的电性质

粘土矿物本身是电中性的，但粘土在水中常常显示出电性。通过图 2-6 的列依斯实验可以观察到，水中的粘土颗粒在直流电场的作用下是向正极移动的，说明粘土颗粒在水中是带负电的。这个结论从粘土悬浮液的电泳、电渗、沉降电势等实验中也得到进一步的证实。

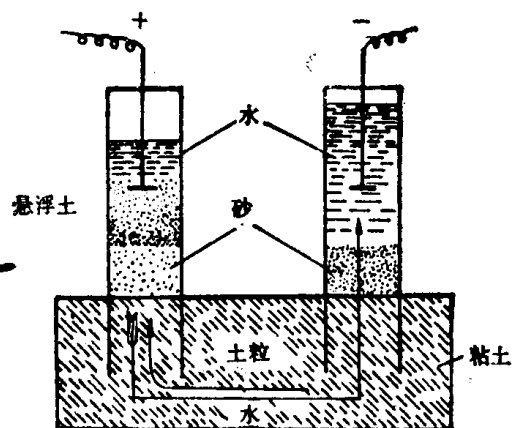


图 2-6 列依斯实验

1. 粘土颗粒带电的原因

1) 离子的晶格取代 蒙脱石、伊利石带电的主要原因是离子的晶格取代现象。由于低价阳离子置换高价阳离子以后，晶体会出现负电荷过剩，而使粘土颗粒带负电。但两种粘土矿物发生晶格取代的位置和程度不同。蒙脱石主要发生在铝氧八面体中，部分 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 取代，而伊利石主要发生在硅氧四面体中，即部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代，而且伊利石的取代程度比蒙脱石高得多。但伊利石因吸附了不可交换的 K^+ ，使负电荷中和了一部分，因此其负电性要比蒙脱石弱。

2) 两性键的电离 铝氧八面体中的 $Al-O-H$ 键是两性键，在碱性介质中 H^+ 部分电离，使粘土带负电荷，而在酸性介质中 OH^- 部分电离，则使粘土带正电荷。由于泥浆一般呈碱性，所以使粘土颗粒带负电。这种电离现象是很微弱的。

高岭石没有晶格取代，整个晶格呈电中性，只是由于晶格中有 OH 层，在碱性介质中 H^+ 部分电离，才显示出微弱的负电性。

3) 在外力作用下断键 粘土晶层在外力作用下发生断裂，则在断裂的棱角边缘处化学键也随之断裂，则在断裂的棱角边缘处可能带正电也可能带负电。

4) pH 值的影响 在 pH 值较高的泥浆中，溶液中浓度很高的 OH^- 可以在粘土层面上形成氢键，从而吸附在粘土表面，使粘土表面的负电荷增多，电性增强。

2. 粘土带电的规律

1) 带电位置 粘土颗粒一般在层面上带负电，而在棱角边缘处有的位置带负电，有的位置带正电。

2) 电性强弱 粘土颗粒是薄片状，在层面上的负电性最强，而在棱角边缘处（不论带正电还是带负电）电性微弱。

3) 矿物类型 粘土矿物类型不同，其电性强弱也不同。蒙脱石电性最强，伊利石次之，高岭石最弱。

3. 粘土颗粒表面扩散双电层

1) 扩散双电层的概念 在粘土水溶液中, 因粘土层面带负电, 它就必然吸附溶液中的阳离子以保持体系的电中性。所吸附的阳离子因与粘土电性相反, 又称反离子。这些反离子一方面受粘土层面负电荷的静电引力, 另一方面由于反离子的热运动, 又有扩散到液相内部去的能力。这两种作用的结果, 使反离子在粘土颗粒周围呈扩散的形式存在。离粘土表面越近, 粘土的引力越强, 反离子的浓度越高, 随着离粘土表面距离的增加, 反离子浓度逐渐降低, 直至为零。我们把从粘土颗粒表面到反离子浓度为零处的这一层称为扩散双电层(图2-7)。在粘土颗粒表面扩散双电层中, 一部分反离子以单离子层紧紧吸附在粘土颗粒的表面, 称为吸附层。其余的反离子呈扩散状态分布到周围溶液中, 称为扩散层。吸附层和扩散层之间的交界面称为滑动面。

因为反离子平衡了粘土颗粒表面的总电荷, 所以反离子电荷与粘土颗粒表面电荷数量相等。而反离子电荷等于吸附层电量与扩散层电量的总和, 故可以表示为:

$$E = E_{\text{反}} = E_{\text{吸}} + E_{\text{扩}}$$

式中 E —— 粘土表面总电荷;

$E_{\text{反}}$ —— 粘土表面吸附的反离子总电荷;

$E_{\text{吸}}$ —— 吸附层电荷;

$E_{\text{扩}}$ —— 扩散层电荷。

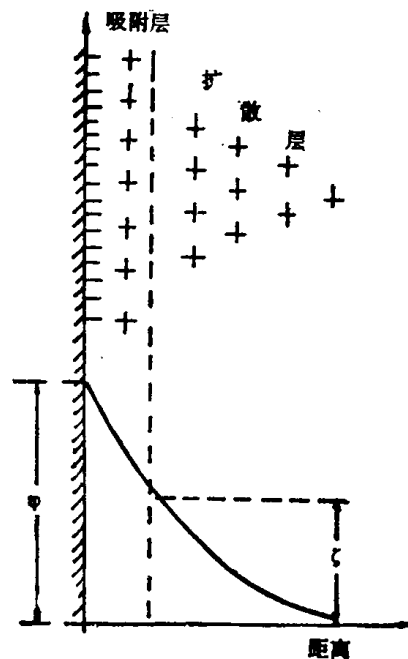


图 2-7 扩散双电层

在粘土颗粒的运动过程中, 吸附层的反离子因与粘土颗粒吸引力较强, 随粘土颗粒一起运动, 而扩散层的反离子因吸引力弱, 就可能脱离粘土颗粒。这样粘土颗粒就因在运动中丢掉了扩散层的反离子而显示出一定的电势(或电位), 这个电势称为粘土颗粒表面的电动电势。用符号 ζ 表示, 又称 ζ 电位。可以看出, $\zeta = E - E_{\text{吸}}$ 。一般来讲, 粘土颗粒表面的总电荷是不变的, 所以 ζ 电位的大小取决于吸附层电量 $E_{\text{吸}}$ 的大小, $E_{\text{吸}}$ 越大, ζ 电位就越小。而粘土颗粒扩散双电层以及吸附层和扩散层的电量都受到粘土水溶液中电解质的影响, 当溶液中提供的阳离子的浓度和类型变化时, 则会使扩散双电层和电动电势发生变化。

2) 电解质对 ζ 电位的影响

(1) 溶液中阳离子的浓度 溶液中阳离子浓度越高, 进入吸附层的阳离子数目越多, $E_{\text{吸}}$ 增加, 双电层变薄, 使 ζ 电位下降(图2-8)。这个现象称为粘土扩散双电层受挤压。

(2) 吸附阳离子的价数 吸附阳离子的价数越高, 吸附层的正电荷数增多, 使 $E_{\text{吸}}$ 增加, 则 ζ 电位下降。

(2) 吸附阳离子的水化程度 在同价离子中, 离子的水化程度越低, 则水化离子的体积变小, 吸附层内容纳的离子数目相对增多, $E_{\text{吸}}$ 增加, 使 ζ 电位下降。

因此, 我们采用在泥浆中加入电解质的方法, 以提供不同浓度和类型的阳离子来改变粘土的带电状态, 从而调整泥浆性能。

二、粘土表面的吸附和离子交换吸附

吸附是泥浆中常见的重要作用。用化学处理剂处理泥浆，可溶性盐对泥浆性能的损害，大多是通过吸附作用改变粘土颗粒的表面性质而进行的。乳化泥浆的稳定，泥浆的消泡等均与吸附直接相关。

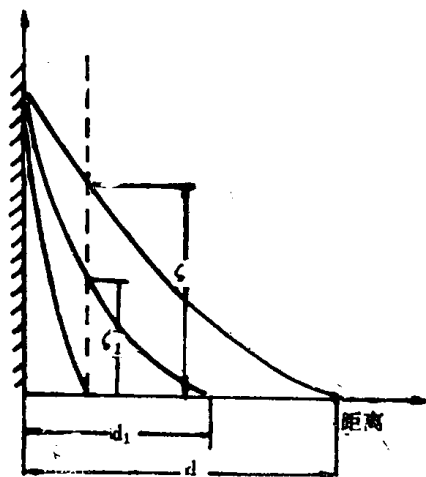


图 2-8 电解质对 ζ 电位的影响

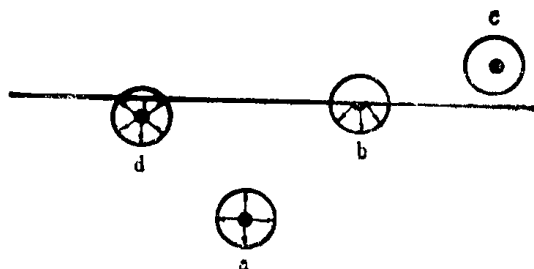


图 2-9 物体表面分子受力状态

1. 物体的表面性质

物体表面的分子和内部分子的处境不同，因而具有不同的能量。如图2-9中，处于液体内部的分子a，四周分子对它的作用力是相等的。但处于表面的分子b和d则不同，液体内部分子对它们的吸引力大，而外部（如空气）气体分子对它们的吸引力小，故处在液体表面的分子受力不平衡，它们受到一个指向液体内部的净吸力。假如液体内部分子要转移到表面上去，就需要对抗净吸力做功，也就是说表面分子的能量比内部分子的能量大。物体表面分子比内部分子多出的这部分能量特称为表面能。物体表面分子具有表面能是物体表面的重要特性。

在泥浆中的粘土-水界面上，根据表面分子特性，粘土颗粒的表面具有表面能；又根据表面能作用原理，则粘土颗粒的表面能有自发减小的倾向。因此，泥浆中的粘土颗粒要降低其表面能，一是通过缩小表面积，即粘土颗粒由小颗粒聚结成大颗粒，降低分散度；二是在其表面上通过吸附其他物质，减缓粘土表面分子受力不平衡的状态来降低表面能。粘土在泥浆中分散成很细小的颗粒，表面积很大，吸附作用是很强烈的。

2. 吸附作用

物质在相界面上自动浓集（界面浓度大于内部浓度）的现象称为吸附。被吸附在界面上的物质，称为吸附质，吸附吸附质的物质称为吸附剂。如泥浆中粘土颗粒表面吸附了丹宁酸钠分子，则丹宁酸钠称为吸附质，而粘土称为吸附剂。

吸附作用是一个可逆的过程。由于分子的热运动和吸附质在界面的浓度不断增加，吸附质可能脱离吸附剂的表面而扩散到周围介质中去，这种作用叫做脱附作用。当吸附速度和脱附速度相等时，吸附即达动态平衡。这时，界面的吸附量保持不变。

根据吸附的原因不同可分为物理吸附和化学吸附两类。物理吸附是分子间力相互作用而产生的吸附。吸附以后，吸附剂没有发生变化。这种吸附的特点是吸附力弱，易脱附。化学吸附是由化学键力引起的吸附。吸附后吸附剂的化学性质发生了变化。其特点是吸附力强，不易脱附。泥浆中粘土表面的吸附现象比较复杂，既有物理吸附，又有化学吸附。

3. 粘土颗粒表面的离子交换吸附

由于粘土颗粒通常带负电，它在溶液中能吸附阳离子。在吸附粘土表面的阳离子受溶液中各种离子浓度的影响又可能脱附，溶液中的阳离子又吸附到粘土颗粒表面。可见粘土表面吸附的阳离子并不固定在表面上，它可以和溶液中的其他离子发生交换。这种原吸附在粘土颗粒表面的阳离子和溶液中的阳离子进行当量交换的现象叫做阳离子交换吸附。例如，泥浆在钻井过程中受钙侵，以及用纯碱处理钙侵都是泥浆中离子交换吸附的例子。

1) 离子交换吸附的规律

(1) 同电性离子交换 只有溶液中的阳离子可以和粘土表面已被吸附的阳离子进行交换。一般情况下阴离子不会吸附到粘土表面上的。

(2) 等电量 (或等当量) 交换 两种离子必须等电量才能交换。例如，一个 Ca^{2+} 和二个 Na^+ 互相交换。离子交换吸附并不破坏体系的电中性。

(3) 交换吸附能力受离子性质和溶液中离子浓度的影响 各种阳离子因离子价和水化能力的不同，吸附能力也不同。当溶液中各种离子浓度相同时，离子价数越高，吸附能力越强，交换到吸附剂表面去的能力也越强；在同价离子中，离子半径越小，水化越强，水化膜越厚，吸附能力越弱 (表2-3)。

表 2-3 离子的吸附能力与离子半径的关系

离子吸附能力	Li^+	$<\text{Na}^+$	$<\text{K}^+$	$<\text{NH}_4^+$	$<\text{Mg}^{2+}$	$<\text{Ca}^{2+}$
离子半径 ($\text{\AA}$)	0.78	0.93	1.33	1.43	0.78	1.06
离子水化半径 ($\text{\AA}$)	10.03	7.90	5.32	5.37	13.30	10.00

常见阳离子的吸附强弱顺序如下： $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Fe}^{3+} < \text{H}^+$ 。

上述顺序中， H^+ 为一价正离子，但因其体积特别小，其周围吸附水分子的空间也特别小，因此水化很差，电性显示强，其吸附能力比三价正离子还强。而 NH_4^+ 是多原子离子，水化较弱，故吸附能力比其他一价离子强。

离子交换吸附能力还受溶液中离子浓度的影响。当交换能力弱的离子的浓度高于交换能力强的离子的浓度，且浓度差达到一定值时，交换能力弱的离子将能置换交换能力强的离子。例如，正常情况下， Ca^{2+} 置换粘土表面的 Na^+ ，生成钙土，而当溶液中 Na^+ 的浓度很高时， Na^+ 将置换粘土表面的 Ca^{2+} ，使钙粘土又变成钠粘土。

2) 粘土的阳离子交换容量 粘土的阳离子交换容量是指在 pH 值为 7 的条件下，粘土所能吸附的阳离子的总量，其数值均以每 100 克干粘土所吸附的阳离子的毫克当量数来表示。粘土的阳离子交换容量，直接影响粘土颗粒吸附处理剂的能力，是分析泥浆化学处理的重要参数。各种粘土矿物的晶体结构不同，则其阳离子交换容量也各异。一般来说，粘土的负电性越强，则其阳离子交换容量越大。各种粘土的阳离子交换容量如表 2-4。

三、粘土的水化作用和分散性

1. 粘土的水化作用及水化方式

根据吸附作用原理，泥浆中的粘土颗粒表面必然要吸附水分子和其他处理剂分子，以

表 2-4 常见的粘土矿物阳离子交换容量

矿 物 名 称	交换容量(毫克当量/100克粘土)
高 岭 石	3~15
蒙 脱 石	80~150
伊 利 石	10~40

最大限度地降低体系表面能。另外，因粘土表面通常带有负电，因而能够吸附各种阳离子，这些阳离子的水化便给粘土颗粒带来一层水化水。由于水是极性分子，在静电引力的作用下，水分子在带电的粘土表面形成一层定向排列的吸附水分子层。这层被吸附的水分子层称为水化膜。这部分水已失去自由运动的能力，它随粘土颗粒一起运动，我们称为吸附水（或束缚水）。

粘土的水化作用就是指粘土颗粒吸附水分子，在其表面形成水化膜的过程。根据上述粘土水化作用产生的原因，水化方式可分为两种：一种是粘土表面直接吸引水分子给粘土表面带来水化膜，称直接水化；另一种是粘土表面通过吸附水化的阳离子给粘土表面带来水化膜，称间接水化。

粘土的水化作用是影响水基泥浆性能和井壁稳定的重要因素。

2. 影响粘土水化作用的因素

1) 不同的交换性阳离子对粘土水化的影响 粘土吸附的阳离子不同，形成的水化膜厚度亦不相同。例如，钠蒙脱石的水化膜比钙蒙脱石的水化膜厚得多。钙蒙脱石水化时晶胞间距最大约17 Å，而钠蒙脱石水化时却可达40 Å（图2-10、2-11），甚至更大。原因是由于 Na^+ 和 Ca^{2+} 的半径相近（分别为1.06 Å和0.98 Å），两者的水化也相差不大，而 Ca^{2+} 的电荷比 Na^+ 多一倍，故在粘土表面带电相近时， Na^+ 的数目比 Ca^{2+} 约多一倍。为了提高蒙脱石的水化程度，一般都需要将其预水化。

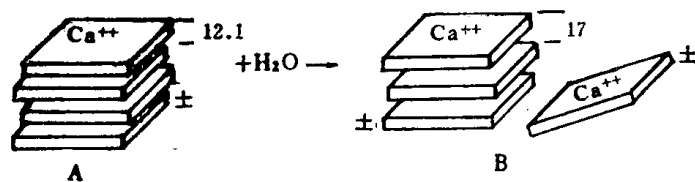


图 2-10 钙蒙脱石的水化作用

A—在干燥空气中；B—在湿空气中或水的悬浮体（由于水化，晶胞间距达17 Å）

2) 粘土矿物本性对水化的影响 不同的粘土矿物，因其晶体结构不同，水化作用也有很大差异。

蒙脱石晶层上下两层皆为氧原子层，层间靠微弱的分子间力连接，水分子易进入结构中，使相邻两片分开，层间距离增加，粘土体积膨胀。同时蒙脱石有晶格取代现象，电性较强，吸附的阳离子多，阳离子交换容量大，所以水化好，分散度高。

伊利石的晶体结构与蒙脱石相似，但其层间嵌有 K^+ ，层间连接紧，水分子不易进入层间，不易水化膨胀。同时晶格产生的负电荷与晶胞表面接近，对 K^+ 产生较强的静电引力， K^+ 不易参加交换，阳离子交换容量低，故水化比蒙脱石弱。

高岭石的层状结构中，一面为氢氧层，一面为氧层，晶层间容易形成氢键，连接紧密，间距小，水分不易进入，膨胀性小。又无晶格取代现象，电性弱，阳离子交换容量低，因此水化较差。

3. 粘土的分散性

由于粘土的水化作用，粘土晶格层面间的距离增大，产生水化膨胀，使粘土易于分散成细小的颗粒。这种性质我们称为粘土的分散性。

分散性的好坏常用分散度来表示。所谓分散度就是物质的分散程度。分散得越细，分散度越高，则物质的分散性越好。

泥浆中粘土颗粒分散度的大小是影响泥浆性能的重要因素。泥浆的粘度、切力、失水和泥饼以及聚结稳定性等都与粘土的水化分散有直接关系。例如，泥浆中粘土的分散度较高，则泥浆的粘切较大、失水小，造壁性好。

影响粘土分散性的因素很多。粘土的晶体结构、水化作用的好坏、带电性的强弱、吸附作用的大小以及配浆水的性质等，都能影响粘土的分散性。

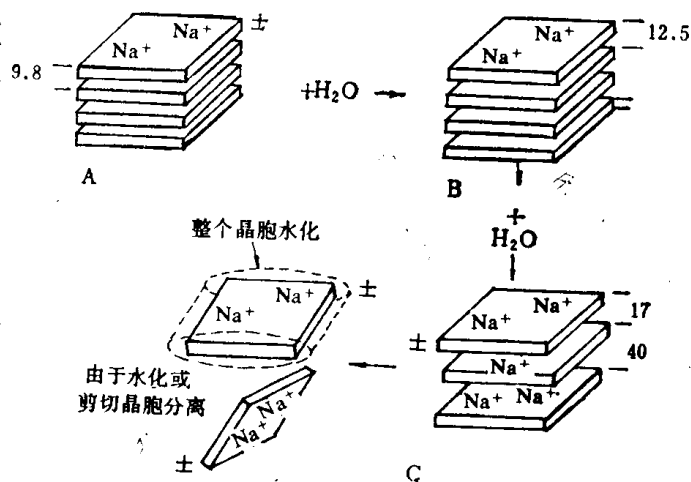


图 2-11 钠蒙脱石的水化作用
A—干燥空气中（晶胞间距为9.8 Å）；B—湿空气中（晶胞间距为12.5 Å）；C—水的悬浮体

第四节 粘土的分散和聚结

粘土在泥浆中易于分散成细小颗粒，分散度较高，但在一定条件下，粘土颗粒又可能发生聚结，自动降低分散度，甚至颗粒变得很粗，发生沉降现象。可见泥浆中存在着分散和聚结这对矛盾。而这对矛盾的相互转化又是因为粘土颗粒之间存在着一定的作用力的缘故。

一、粘土颗粒间的相互作用力

泥浆中粘土颗粒的分散和聚结主要是由于受力状况不同而产生的，如粘土颗粒间排斥力占优势，则粘土颗粒分散，如吸引力占优势，则粘土颗粒聚结。

粘土颗粒间的排斥力，一方面是由于粘土颗粒的电动电势 ξ 使粘土层面间表现出斥力；另外，由于粘土颗粒的水化膜是定向排列的，当粘土颗粒互相靠近时，就将使定向排列的水化膜产生变形，从而表现出水化膜变形的弹性斥力。粘土颗粒间的吸引力主要是分子间引力造成。此外，粘土颗粒的棱角、边缘处因晶格断键，在不同的位置带有正电荷或负电荷，而粘土颗粒的棱角、边缘处电性弱，水化差，水化膜较薄，所以显示出异性电荷的吸引力。

粘土颗粒的受力状况可以归纳为：

① 斥力 有粘土颗粒电动电势 ξ 造成的粘土层面上的静电斥力和粘土颗粒表面水化膜的弹性斥力。