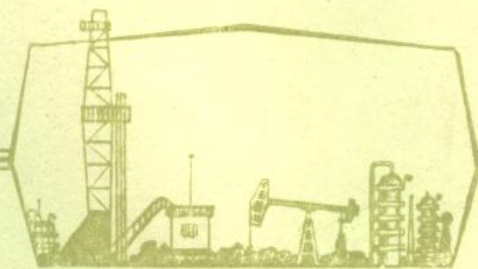


高等学校教学用书

# 泥浆工艺原理

黄汉仁 杨坤鹏 罗平亚 编



石油工业出版社

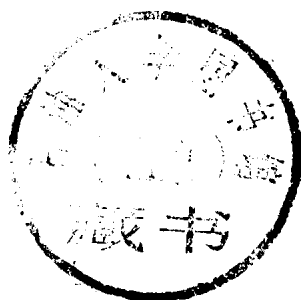


|     |        |
|-----|--------|
| 登记号 | 127297 |
| 分类号 | TE 254 |
| 种次号 | 022    |

高等学校教学用书

# 泥浆工艺原理

黄汉仁 杨坤鹏 罗平亚 编



5962/13



石油0121109

石油工业出版社

## 编 者 的 话

《泥浆工艺原理》教材，是根据1977年10月石油院校教材会议的决定，按照高等石油院校钻井工程专业和油田化学专业教学计划的要求，在1976年6月西南石油学院钻井、化学组合编的《泥浆工艺原理》教材的基础上，经过较大的补充、修改，编写而成。

编写本书时，主要考虑到：近十几年钻井液技术发展很快，它的成就已经提高了它在钻井工程中的地位，确有许多新内容需要充实；另一方面，过去的教学中，把泥浆胶体化学和泥浆工艺分在两门课程中讲授，理论和实际结合得不够紧密。还有一些陈旧和繁琐的内容需要删减。为了适应钻井技术现代化的需要，力求把理论与实际更好地结合起来，我们觉得有必要把泥浆工艺从原《钻井工程》中独立出来，与《泥浆胶体化学》合并，单独设课，充实近代内容，构成比较完整的系统。本书就是上述想法的初次实践。

本书内容共十四章。在粘土胶体化学基础上分析泥浆的流变性和失水造壁性，接着讨论泥浆处理剂及其作用原理，然后介绍细分散、粗分散泥浆，不分散聚合物泥浆和油基泥浆等几种基本泥浆类型。根据泥浆技术的近代发展，我们着重加强了泥浆流变性和不分散聚合物泥浆两章，增写了钻屑清除一章。超深井泥浆一章，总结了我国六千米、七千米超深井的泥浆经验和科研成果。泥浆的常规试验安排在实验课中。

本书除作石油钻井工程和油田化学专业学生的主要教材外，还可供钻井泥浆科技人员参考。

本书初稿完成后，曾请北京石油勘探开发科学研究院樊世忠副教授详细审阅，并提出了不少宝贵的修改意见，特此表示衷心感谢。

由于编者水平的限制，书中错误和不妥之处很难避免，敬请读者予以批评指正。

编 者

# 目 录

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| <b>第一章 绪论</b> .....                | 1   |
| 第一节 泥浆的组成和类型 .....                 | 1   |
| 第二节 泥浆的主要功用 .....                  | 1   |
| 第三节 泥浆工艺发展概况 .....                 | 2   |
| 第四节 本课程的性质、任务和内容 .....             | 3   |
| <b>第二章 粘土胶体化学基础</b> .....          | 4   |
| 第一节 概述 .....                       | 4   |
| 第二节 几种主要粘土矿物的晶体构造和特点 .....         | 5   |
| 第三节 粘土-水界面的吸附作用 .....              | 9   |
| 第四节 粘土-水界面双电层 .....                | 13  |
| 第五节 粘土的水化作用 .....                  | 18  |
| 第六节 粘土-水胶质悬浮体的稳定性和聚结 .....         | 20  |
| <b>第三章 泥浆的流变性</b> .....            | 26  |
| 第一节 液体流动的基本概念 .....                | 26  |
| 第二节 基本流型及其分析 .....                 | 28  |
| 第三节 泥浆的切力、触变性和动切应力 .....           | 31  |
| 第四节 泥浆的粘度 .....                    | 32  |
| 第五节 泥浆的流性指数和稠度系数 .....             | 36  |
| 第六节 泥浆流变性质的测量 .....                | 37  |
| 第七节 泥浆流变性质与钻井工作的关系 .....           | 45  |
| <b>第四章 泥浆的失水和造壁性</b> .....         | 56  |
| 第一节 泥浆的失水和造壁性概念 .....              | 56  |
| 第二节 泥浆的失水量、造壁性能与钻井工作的关系 .....      | 57  |
| 第三节 影响泥浆失水量的因素 .....               | 58  |
| 第四节 泥浆的失水和造壁性的调节 .....             | 65  |
| <b>第五章 泥浆处理剂及其作用原理</b> .....       | 66  |
| 第一节 无机处理剂 .....                    | 66  |
| 第二节 有机处理剂 .....                    | 69  |
| 第三节 表面活性剂 .....                    | 78  |
| <b>第六章 细分散泥浆——淡水泥浆</b> .....       | 88  |
| 第一节 选土与配原浆 .....                   | 88  |
| 第二节 泥浆的受侵及其处理 .....                | 89  |
| 第三节 泥浆性能调节 .....                   | 96  |
| 第四节 细分散泥浆使用上的局限性 .....             | 99  |
| <b>第七章 粗分散泥浆——钙处理泥浆、盐水泥浆</b> ..... | 101 |
| 第一节 钙处理泥浆 .....                    | 101 |
| 第二节 盐水泥浆 .....                     | 107 |

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 第三节 海水泥浆 .....                    | 109        |
| <b>第八章 不分散无固相、低固相聚合物钻井液 .....</b> | <b>111</b> |
| 第一节 泥浆组成和性能对钻速的影响 .....           | 111        |
| 第二节 高聚物絮凝剂 .....                  | 115        |
| 第三节 高聚物絮凝剂的主要作用 .....             | 118        |
| 第四节 无固相快速钻井液 .....                | 124        |
| 第五节 不分散低固相泥浆 .....                | 127        |
| <b>第九章 泥浆固相的清除 .....</b>          | <b>131</b> |
| 第一节 清除泥浆固相的重要意义 .....             | 131        |
| 第二节 清除泥浆固相的方法 .....               | 131        |
| 第三节 清除泥浆固相的机械设备 .....             | 133        |
| 第四节 各种固相清除设备的配套使用 .....           | 143        |
| <b>第十章 复杂情况下的泥浆使用 .....</b>       | <b>145</b> |
| 第一节 井漏 .....                      | 145        |
| 第二节 井喷 .....                      | 152        |
| 第三节 井塌 .....                      | 157        |
| 第四节 卡钻 .....                      | 168        |
| 第五节 地层压力监控与平衡压力钻井 .....           | 171        |
| <b>第十一章 油基泥浆 .....</b>            | <b>175</b> |
| 第一节 油基泥浆 .....                    | 175        |
| 第二节 油包水乳化泥浆 .....                 | 178        |
| 第三节 油基泥浆的特殊试验 .....               | 184        |
| <b>第十二章 完井洗井液 .....</b>           | <b>186</b> |
| 第一节 泥浆对油、气层的不良影响 .....            | 186        |
| 第二节 钻井油、气层的洗井液 .....              | 188        |
| 第三节 封闭液 .....                     | 190        |
| 第四节 气体钻井 .....                    | 192        |
| <b>第十三章 超深井抗高温水基泥浆 .....</b>      | <b>194</b> |
| 第一节 高温对超深井泥浆性能的影响 .....           | 194        |
| 第二节 抗高温泥浆处理剂的作用原理 .....           | 199        |
| 第三节 超深井泥浆体系的类型 .....              | 202        |
| 第四节 超深井泥浆实验 .....                 | 205        |
| <b>第十四章 泥浆分析试验 .....</b>          | <b>208</b> |
| 第一节 泥浆固相含量的测定 .....               | 208        |
| 第二节 滤液分析 .....                    | 213        |
| <b>参考文献 .....</b>                 | <b>216</b> |

# 第一章 绪 论

## 第一节 泥浆的组成和类型

多数泥浆是粘土以小颗粒状态(小于2微米)分散在水中所形成的溶胶-悬浮体。粘土颗粒的大小不一,多数在悬浮体的范围内(0.1微米以上),少数在溶胶范围(1~100毫微米),属多级分散体系。为使泥浆具有钻井工艺所要求的各种性能,常需加入各种化学处理剂。重泥浆中还有重晶石粉等惰性物质作加重剂。

此外,还有以油(原油或柴油)为分散介质的泥浆,如油基泥浆、逆乳化泥浆。

随着钻井生产的发展,新的泥浆处理剂和新的泥浆类型不断涌现。目前泥浆有两种基本类型:

### 1. 水基泥浆

水基泥浆以水为分散介质,其基本组分是粘土、水和化学处理剂。这类泥浆发展最早,使用最广泛。这类泥浆又可分为:

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

(2) 盐水泥浆——含盐量 >1%,包括盐水泥浆、饱和盐水泥浆和海水泥浆。主要用在海湾、海上钻井,钻盐岩层及泥、页岩易塌地层。

(3) 钙处理泥浆——含钙量 >120毫克/升,包括石灰泥浆、石膏泥浆和氯化钙泥浆。主要特点是防塌性能较好,抗可溶盐侵污的能力较强,性能较稳定。

(4) 低固相泥浆——一般的低固相泥浆粘土含量(体积百分数)小于7%;近几年发展起来的“不分散低固相泥浆”的粘土含量小于4%。主要特点是钻速快,流动性能好,钻井总成本低。

(5) 混油泥浆——在泥浆中根据需要混加若干数量的原油或柴油,使油呈小珠分散的乳化状态。主要特点是润滑性、流动性好,失水量较低,泥饼摩擦系数低。

### 2. 油基泥浆

(1) 油包水乳化泥浆(逆乳化泥浆)——以柴油(或原油)作分散介质,水及有机膨土或其他亲油粉末状物质作分散相,加乳化剂等处理剂配制而成。主要特点是:热稳定性高,有较好的防塌效果,对油气层的损害小,常用于超深井的高温井段,钻进易塌地层和低压油气层。

(2) 油基泥浆——由柴油(或原油)和沥青(或有机膨土)及有关处理剂配成。主要特点是:对油层损害小,抗可溶盐侵污的能力强。

## 第二节 泥浆的主要功用

洗井是钻井过程中不可缺少的一个环节。有人把泥浆比作钻井的血液。泥浆停止循环时,钻井工作就不能继续进行。随着钻井生产的发展和泥浆技术水平的提高,人们对于泥

浆在钻井中的作用和意义的认识也在逐步提高。特别是七十年代以来 泥 浆 技 术 的 重 大 进 展，使钻井速度明显提高，钻井成本继续下降，充分显示了泥浆在钻井工作中的重要性。目前，大家公认泥浆是关系钻井成败的主要因素之一。泥浆的作用和地位更加突出，泥浆也更加受到普遍的重视了。

泥浆的主要功用如下：

(1) 携带和悬浮钻屑。泥浆的一个基本功用，就是要将钻头破碎的岩屑从井底带出并眼，保持并眼净化。当接单根或临时停止循环时，泥浆又能把并眼内的钻屑悬浮住，不致很快下沉，防止沉砂卡钻的危险。这就要求泥浆具有适当的粘度等流变性能。

(2) 稳定井壁。井壁稳定，并眼规则是优质快速钻井的重要基础条件，也是泥浆措施的基本立足点。泥浆的组成必须对钻遇的泥页岩的水化膨胀和分散具有较强的抑制作用。同时，泥浆的滤失性能应有利于在井壁上形成薄而韧、摩擦系数小的泥饼。近十几年来，防塌泥浆技术取得了重大进展，大大减少了页岩问题和井下复杂情况，对于提高钻速，降低钻井成本作出了贡献，更加显示了泥浆在稳定井壁方面的重要作用。

(3) 冷却和冲洗钻头，清扫井底岩屑。如果泥浆液柱压力大于地层流体压力，这个压力差将把钻头破碎的岩屑紧紧地吸在井底；同时，泥浆固相颗粒还可能在井底形成泥饼。如果泥浆液流不能及时清扫井底岩屑，保持井底净化，就要造成重复切削，降低钻头的破碎效率。井底净化直接影响机械钻速和钻头进尺，因而十分重要。影响井底净化的因素较多，从泥浆本身来说，比重轻，剪切稀释能力大（钻头喷嘴下的紊流粘度低），固相含量少、最初瞬时失水大等，有利于保持井底净化。

(4) 泥浆比重能在较大范围内调节，以建立与地层压力相平衡的液柱压力，防止喷、漏、塌、卡等井下复杂情况。平衡压力钻井不仅仅是一种防喷、漏的措施，它对井底净化，提高钻速，以及减小泥浆对油层的侵害，提高油井产量等方面，仍然具有重要的意义。因此，应当预测地层压力，实行平衡压力钻井。

钻井的目的是探明地层情况和开采油气。因此，泥浆性能应尽可能不损害油气层的渗透性和不降低油井产量。并有利于获得良好的砂样、岩芯和电测资料。此外，在各种复杂地层钻井时，对泥浆还有特殊的要求。例如，钻岩盐层、石膏层时，要求泥浆具有较强的抗盐、抗钙能力，还要注意防止并眼扩大；钻高温地层或超深井段时，要求泥浆具有较高的热稳定性等。

总之，应该根据一口井钻进各个阶段的地层特点，井身结构，钻井措施等具体条件，正确选择泥浆类型，决定相应的合理的泥浆措施，达到优质快速钻井的目的。

### 第三节 泥 浆 工 艺 发 展 概 况

在十九世纪末、二十世纪初，钻井是用清水做洗井液的，钻屑里的粘土分散在水中，清水逐渐变成混水变成泥浆。后来，人们发现泥浆比清水能更好地携带岩屑，才逐渐有意识地使用泥浆。二十世纪三十年代至五十年代，随着世界石油工业的迅速发展，钻井的数量、速度和深度都大增，穿过的地层也复杂多样，裸眼也越来越长，对泥浆提出的要求也便更加明确，同时也越来越多了。这促使人们设计制造了不少的泥浆试验仪器和设备，研究泥浆性能与钻井工作的关系，研究处理各种受侵和排除复杂情况的方法，找到了许多配制泥浆的原材料与处理剂。泥浆类型从细分散的钠基泥浆发展到粗分散的钙处理泥浆、盐水泥浆；

从水基泥浆发展到油基泥浆、油包水乳化泥浆；从无机处理剂、一般有机处理剂发展到高分子化合物和表面活性剂。近一、二十年来，泥浆技术在促进钻速的进一步提高、稳定井壁和钻超深井等方面又有新的进展。广泛使用了不分散低固相泥浆，出现了生物聚合物低固相泥浆等新的类型。人工合成处理剂，配制洗井液的工艺技术，超深井洗井液和对环境不污染的洗井液，以及有效地清除泥浆中固体颗粒的化学和机械的方法等正在发展。

我国的石油工业在解放后有了飞跃的发展。现在一个井队一年的进尺就超过解放前的全部进尺。泥浆工艺有了很大的提高。泥浆类型，从最初的钠基细分散到钙处理的粗分散泥浆、盐水泥浆、乳化泥浆、油基泥浆、和现在推广使用的不分散低固相泥浆等。泥浆处理剂从最初的烧碱、纯碱、褐煤、丹宁四种药品，发展到现在的几十种处理剂。同时，在与漏、喷、塌、卡等复杂情况作斗争方面也积累了不少的宝贵经验。

近十几年中，我国几个地区连续钻成了多口超深井，最深井已超过七千米，成功地发展了低固相铁铬盐-CMC盐水泥浆、低固相弱酸性钻井粉饱和盐水泥浆、铁铬盐-铬褐煤表面活性剂泥浆、磺甲基腐植酸铬泥浆、磺甲基酚醛树脂泥浆等。各个地区还根据地层和原料的特点，创造出许多适合本地区的泥浆类型。如：褐煤-氯化钙泥浆，铁胶泥浆，铁铬盐海水泥浆，铁铬盐石膏泥浆等。泥浆中使用表面活性剂增多了，经验也更丰富了。大力推广了聚丙烯酰胺聚合物泥浆，推广了除砂器、除泥器，高频振动筛等机械除砂设备。不分散无固相、低固相快速洗井液体系，正在建立和发展。研制了直读旋转粘度计，开始研究泥浆流变学和泥浆水力学。随着高压喷射钻井技术的推广，泥浆技术现代化将为大幅度提高钻速，降低钻井成本作出较大的贡献。

#### 第四节 本课程的性质、任务和内容

最近十几年来，泥浆工艺发展很快，它的成就已经提高了泥浆在钻井中的地位。要优质快速钻井，必须提高泥浆技术水平。因此，钻井技术人员需要了解更多的泥浆知识。为了适应钻井技术现代化的需要，我们觉得有必要把泥浆从《钻井工程》中独立出来，单独设课，充实近代的内容，构成比较完整的系统。这本教材就是基于上述想法的初次实践。

本书编写时，注意结合泥浆工艺问题着重阐述泥浆胶体化学和洗井液的基本原理，力求把理论与实际更好地结合起来。选材时注意删减陈旧落后和繁琐的内容，尽力反映国内外泥浆工艺的新成就，叙述力求简明扼要。

本书内容共十四章。首先从粘土矿物的结构特点阐明其水化膨胀和分散性，进而以粘土-水界面特性、聚结和稳定为中心内容介绍粘土胶体化学基础。接着分析泥浆流变性和失水造壁性这两类主要工艺性能的实质。在此基础上，讨论泥浆处理剂及其作用原理。然后依次介绍细分散泥浆、粗分散泥浆和不分散低固相泥浆等几种基本的泥浆类型，以及复杂情况的泥浆使用，泥浆的分析试验等。并在泥浆流变性、不分散聚合物快速洗井液、泥浆固相的清除和防塌等章节上加强了近代内容，突出了提高钻井速度这一中心。超深井泥浆一章，总结了我国六千米、七千米超深井的泥浆经验和科研成果。

## 第二章 粘土胶体化学基础

### 第一节 概 述

#### 一、分散体系的种类

在自然界以及工农业生产中，常常遇到一种或几种物质分散在另一种物质中的分散体系。我们称被分散的物质为分散相，分散相颗粒所在的连续介质为分散介质。例如，钻井用的水基泥浆就是粘土、处理剂、有时还有加重剂等分散在水中的分散体系。按分散相颗粒的分散程度不同，分散体系可以分为三类，见表 2-1。

表 2-1 分散体系的分类(按分散相颗粒大小区分)

| 类 别                     | 颗 粒 大 小                                                      | 主 要 特 征                              |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 粗分散体系<br>(悬浮体)<br>(乳状液) | 大于 0.1微米<br>( $1 \times 10^{-5}$ 厘米)                         | 颗粒不能通过滤纸，不扩散，显微镜下可见                  |
| 胶体分散体系<br>(溶胶)          | 0.1微米~1毫微米<br>( $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-7}$ 厘米) | 颗粒能通过滤纸，扩散很慢，不能通过半透膜，显微镜下看不见，超显微镜下可见 |
| 分子与离子分散体系<br>(溶液)       | 小于1毫微米<br>( $1 \times 10^{-7}$ 厘米)                           | 颗粒能通过滤纸和半透膜，扩散很快，显微镜和超显微镜都看不见        |

泥浆中的粘土颗粒多数在悬浮体范围 (0.1~2微米)，少数在溶胶范围 (0.1微米~1毫微米)，泥浆是粘土-水的胶质悬浮体系，具有胶体和悬浮体的性质。

#### 二、胶体分散体系的基本性质

##### 1. 是不均匀分散体系 (或称多相分散体系)

所谓相，系指物理化学性质均匀的部分，相内部是不存在物理界面的。均匀分散体系是由一相所组成的单相体系，如溶液，在溶液里分子与离子和分散介质之间是不存在物理界面的。胶体分散体系则不然，它是多相所组成，在胶体颗粒和分散介质之间是存在物理界面的，故称多相分散体系。例如泥浆中的粘土胶粒与水之间是有界面的，改变粘土-水界面的性质即可改变泥浆的性能。认识粘土-水界面的性质对了解泥浆的本质有重要意义。

##### 2. 是表面积特大的分散体系

随着分散相颗粒的分散程度增大，颗粒变小，颗粒的表面积 (相界面积) 增加很大，单位体积物质的总表面积 (特称比面积) 增加很大。

设颗粒为立方体形状，则比面积 =  $\frac{\text{总表面积}}{\text{体 积}} = \frac{6(\text{边长})^2}{(\text{边长})^3} = \frac{6}{\text{边长}}$ 。以一个 1 厘米<sup>3</sup>

的立方体的分割为例，从表2-2数据可以看出，分割越细，比面积越大 (即分散度越高)。

1 厘米<sup>3</sup>的物质分割成边长为 1 微米的小颗粒时，总表面积由原来的 6 厘米<sup>2</sup>增大到 6 米<sup>2</sup>，

即增加一万倍。具有巨大的表面积是多相分散体系的基本特征；分散度亦常用比面积的大小来量度。

表 2-2 颗粒大小与比面积

| 立 方 体 边 长, 厘 米          | 比 面 积, 厘 米 <sup>-1</sup>                  |
|-------------------------|-------------------------------------------|
| 1                       | 6                                         |
| 10 <sup>-1</sup>        | 6 × 10                                    |
| 10 <sup>-2</sup>        | 6 × 10 <sup>2</sup>                       |
| 10 <sup>-3</sup>        | 6 × 10 <sup>3</sup>                       |
| 10 <sup>-4</sup> (1微米)  | 6 × 10 <sup>4</sup> (6米 <sup>2</sup> )    |
| 10 <sup>-5</sup>        | 6 × 10 <sup>5</sup>                       |
| 10 <sup>-6</sup>        | 6 × 10 <sup>6</sup>                       |
| 10 <sup>-7</sup> (1毫微米) | 6 × 10 <sup>7</sup> (6000米 <sup>2</sup> ) |

### 3. 是不稳定的分散体系

这是由于胶体体系有巨大表面积引起的。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。例如（见图2-1），对于处在液体内部的分子A，四周分子对它的作用力是相等的。但处在表面的分子B则不同，液体内部分子对它的吸力大，而外部（如空气）气体分子对它的吸力小，总的说来表面层分子受到向内的拉力（净吸力），假如内部分子要转移到表面去，就需对抗净吸力做功，也就是说表面分子的能量比内部分子的大，表面分子多出的这部分能量特称表面能，表面分子具有表面能是物体表面的重要特点。

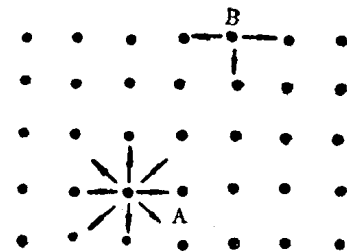


图 2-1 表面和内部分子的差别

若用  $\sigma$  代表单位表面的表面能（称比表面能）， $\Delta S$  代表总表面积，则体系的表面能 =  $\sigma \Delta S$ 。根据热力学第二定律，在温度、压力一定的条件下，体系表面能有自发减小的倾向。这就是表面能的作用原理。表面能及其作用原理，在具有巨大界面的高分散多相体系中具有根本性的意义。从上式可以看出，降低体系表面能有两条途径，一条是缩小表面积，另一条是减小比表面能  $\sigma$ 。前者引起一系列的毛细管现象和胶态体系的聚结不稳定性，后者引起吸附作用。泥浆是粘土-水的胶质悬浮体系，分散在水中的粘土细粒具有巨大的表面积，因此，它们亦有聚结合并和吸附作用（都是自发地进行的），以使体系的表面能减小。

依上所述， $\sigma$  的物理意义是在指定条件下增加一单位表面积时体系能量的增加值，单位是尔格/厘米<sup>2</sup>。因为尔格 = 达因 × 厘米，故可改写为 达因/厘米。这样，就可以把它看成是作用在界面边缘每厘米长度上的力。就这个意义讲，我们亦可称  $\sigma$  为表面张力。

本章主要研究粘土-水的胶质悬浮体系的形成和破坏，以及它们的物理化学性质。下面将从粘土的晶格构造出发，讨论粘土-水界面的吸附和带电性质；粘土的水化性质；以及粘土-水胶质悬浮体系的稳定，为学习泥浆奠定粘土胶体化学基础。

## 第二节 几种主要粘土矿物的晶体构造和特点

粘土主要由很细（2 微米以下）的粘土矿物颗粒组成。许多粘土中常含非晶质的胶体矿物、如蛋白石、氢氧化铁、氢氧化铝等，有些粘土中还有不定量的石英、长石等非粘土矿物。

粘土的化学分析表明，它们主要含氧化硅、氧化铝和水，还有少量的铁、碱金属和碱土金属。粘土矿物的化学成分是含水铝硅酸盐。

粘土矿物的种类较多，但常见的和对泥浆工艺较为重要的只有四种：高岭石、伊利石、蒙脱石和海泡石。其中以高岭石和伊利石为主的粘土到处可以遇见，是广泛应用的泥浆材料；以蒙脱石为主的膨润土（又称墩土），其水化分散、吸附性能较好，是配制泥浆的优质材料；海泡石族的棒状粘土抗盐性特别好，热稳定性较高，是配盐水泥浆的好材料。

下面介绍这四种粘土矿物的晶体构造和特点：

### 一、粘土矿物的两种基本构造单位

**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）以相等的距离相连，硅在四面体的中心，四个氧原子（或氢氧）在四面体的顶点（见图 2-2a）。硅氧四面体在大多数粘土矿物中排列成六角形的网格（见图 2-2b）。

**铝氧八面体：**由两层紧密堆叠的氧和氢氧组成，铝（或镁）原子居于中间成正八面体（见图 2-3a）。

图 2-3b 是铝氧八面体的片状构造，在此八面体层内，铝原子占据了 2/3 的八面体位置，空余的位置用星号标记。

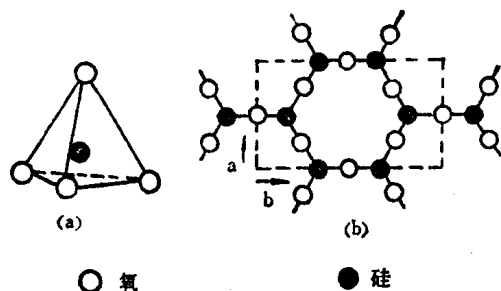


图 2-2 硅氧四面体

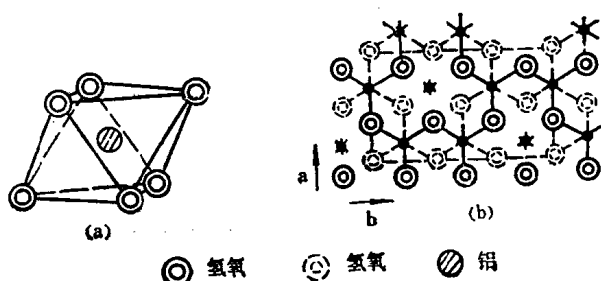


图 2-3 铝氧八面体

### 二、高岭石

高岭石的晶体构造由一个硅氧四面体晶片和一个铝氧八面体晶片组成，所有的四面体的尖顶都朝着同样的方向，指向铝氧八面体。硅氧四面体和铝氧八面体由共用的氧原子联结在一起（见图 2-4）。将图 2-4 投向一个平面上得图 2-5。

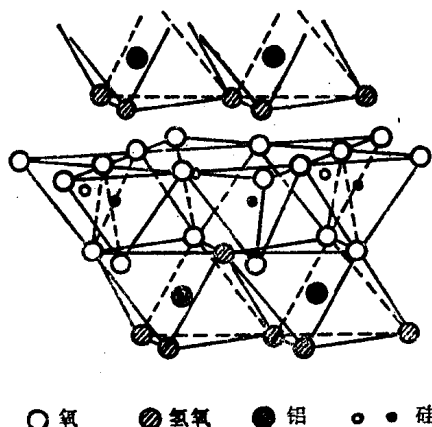


图 2-4 高岭石的晶体构造(立体图)

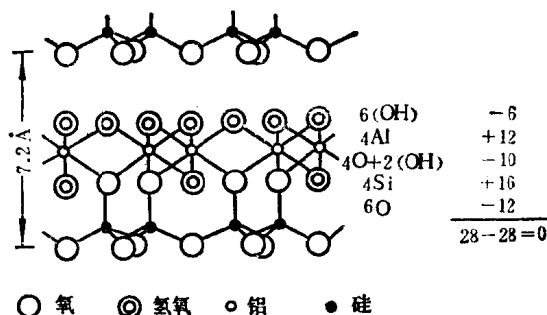


图 2-5 高岭石的晶体构造

高岭石在构造单位中原子电荷是平衡的。高岭石的化学式为  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ ，亦可写作  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，Si与Al的原子比为1:1， $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的分子比为2:1。因为其晶体构造是由一个硅氧片和一个铝氧片组成，故称为1:1型粘土矿物。这种矿物由上述层片在c轴方向一层一层的重叠，而在a轴和b轴方向上的延伸都是连续的。

高岭石的片状结构中，一面为OH层，另一面为氧层，而OH键具有强的极性，片与片之间容易形成氢键，因而晶胞之间联结紧密，晶格底面距仅为  $7.2\text{\AA}$  ( $1\text{\AA} = 10^{-8}$ 厘米)，故高岭石的分散度较低，小于2微米的颗粒含量多在10~40%之间。这种粘土矿物是比较稳定的，晶格中的离子取代现象几乎是不存在的。

高岭石由于上述晶体构造的特点，阳离子交换容量小，水分不易进入晶层中间，为非膨胀类型的粘土矿物，水化性能差，造浆性能不好，不是配制泥浆的好材料。

### 三、蒙脱石（微晶高岭石）

蒙脱石的每一构造单位由两层硅氧四面体和夹在它们中间的一层铝氧八面体组成。每个四面体顶端的氧都指向构造层的中央，而与八面体所共有。此种构造单位层沿a轴和b轴方向无限铺开，同时沿c轴方向又以一定间距 ( $14\text{\AA}$ ) 重叠起来，构成晶体(见图2-6)。将图2-6投向一个平面上得图2-7。

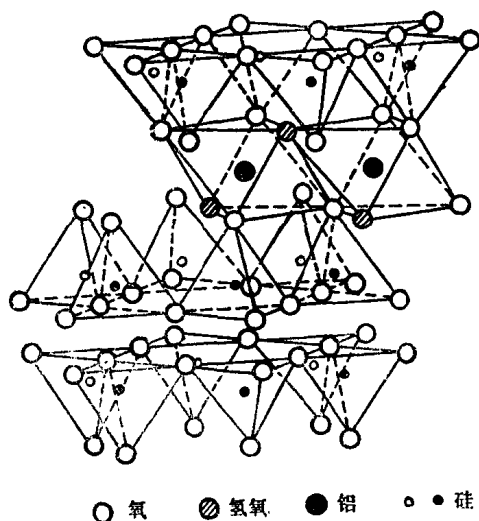


图 2-6 蒙脱石的晶体构造(立体图)

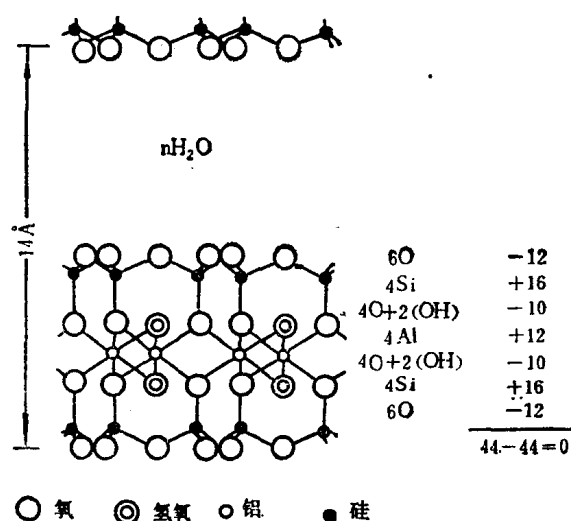


图 2-7 蒙脱石的晶体构造

重要的是，四面体层中的部分 $\text{Si}^{+4}$ 可被 $\text{Al}^{+3}$ 取代，八面体层中的 $\text{Al}^{+3}$ 可被  $\text{Fe}^{+2}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$ 、 $\text{Zn}^{+2}$ 等阳离子取代。由于 $\text{Al}^{+3} \rightarrow \text{Si}^{+4}$ 和 $\text{Mg}^{+2} \rightarrow \text{Al}^{+3}$ 的晶格取代，晶体带负电，能吸附较多的阳离子，有较强的离子交换能力。同时晶胞间靠微弱的分子间力连接，晶胞连接不紧密，水分子容易进入两个晶胞之间发生膨胀（完全脱水时晶格间距为  $9.6\text{\AA}$ ，吸水后可达  $21.4\text{\AA}$ ），水化分散性能较好（造浆能力强），是配制泥浆的优质材料。

### 四、伊利石

伊利石的晶体构造和蒙脱石相类似，不同点在于伊利石中硅氧四面体中有较多的硅被铝取代，因取代所缺的正电荷由处在相邻两个硅氧层之间的 $\text{K}^+$ 补偿。因为  $\text{K}^+$  存在于晶层之间并进入相邻氧层的孔穴中，使各晶胞间拉得较紧，水分不易进入层间，因此它是不易膨胀的粘土矿物。

三种粘土矿物的主要特点及粒度分布请分别见表2-3，表2-4。

表 2-3 三种常见粘土矿物的主要特点

| 矿物名称 | 化学组成                                                                                                                                                               | 结晶型 | 晶格间距       | 晶层排列情况                     | 层间引力      | 颗粒大小 | 阳离子交换容量, 毫克当量/100克土 | 膨胀, %  | 比重        |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------------|----------------------------|-----------|------|---------------------|--------|-----------|
| 高岭石  | $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$                                                                                                                  | 1:1 | 7.2 Å      | OH层与O层相接                   | 有氢键, 引力强  | 大    | 3~5                 | <5     | 2.58~2.61 |
| 蒙脱石  | $(\text{Al}_{1/3}\text{Mg}_{1/3})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot \text{W}_{1/3}$ , W为Na <sup>+</sup> , Ca, Li等                                       | 2:1 | 9.6~21.4 Å | O层与O层相接                    | 分子间力, 引力弱 | 小    | 80~150              | 90~100 | 2.35~2.74 |
| 伊利石  | $\text{K}_x(\text{Al}, \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}, \text{Mg})_y(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$<br>其中x=1~0.5, y≈2 | 2:1 | 10.0 Å     | O层与O层相接, 中间有K <sup>+</sup> | 引力较强      | 中    | 10~40               | 2.5    | 2.65~2.69 |

表 2-4 三种粘土矿物粒度分布的测定 (C.E. Marshall 1949)(1)

| 粘土矿物 \ 颗粒尺寸, % | 2~0.5微米 | 0.5~0.25微米 | 0.25~0.125微米 | 0.125~0.062微米 | <0.062微米 |
|----------------|---------|------------|--------------|---------------|----------|
| 高岭石            | 46      | 42         | 5            | 3             | 3        |
| 多水高岭石          | 25      | 24         | 32           | 16            | 4        |
| 伊利石            | 41      | 21         | 15           | 10            | 13       |
| 蒙脱石            | 38      | 23         | 6            | 11            | 24       |

五、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，晶体构造上的重要单元是角闪石硅氧双链（见图2-8），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，并且相互间被其它的八面体氧和氢氧群所连结，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（见图2-9）。

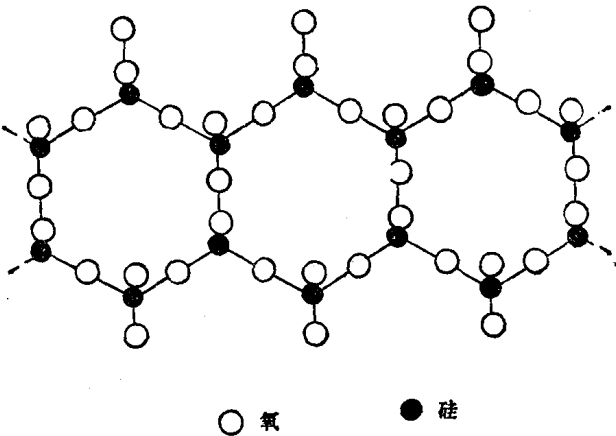


图 2-8 角闪石的硅氧四面体双链

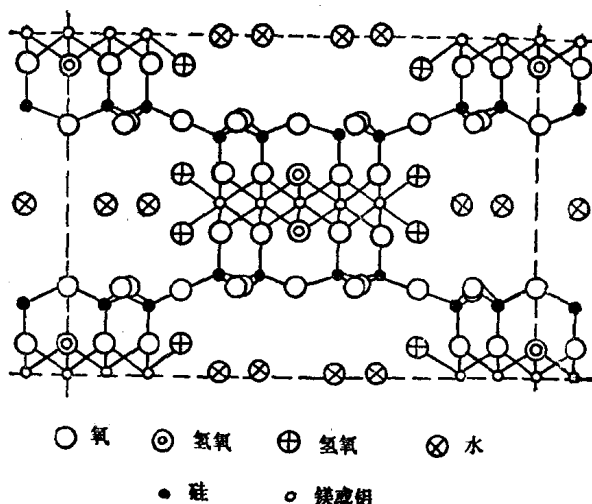


图 2-9 坡缕缟石的晶体构造

由于这种矿物具有特殊的晶体构造，因而它的物理化学性质也和其他粘土矿物有显著的不同。例如，颗粒形状不是片状而是棒状，含有较多的吸附水，具有较高的热稳定性（加热到 350℃ 晶体构造仍无变化），它在淡水和饱和盐水中的水化膨胀情况几乎一样（良好的抗盐性）。因此，它是配制深井泥浆和盐水泥浆的好材料。

### 第三节 粘土-水界面的吸附作用

#### 一、概述

吸附是泥浆中常见的重要作用。处理剂改善泥浆性能和可溶盐损害泥浆性能，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，泥浆泡沫的消除等均与吸附直接相关。

物质在两相界面上自动浓集（界面浓度大于内部浓度）的现象，称为吸附。被吸附的物质称为吸附质，吸附吸附质的物质称吸附剂。例如糖炭吸附丁醇，丁醇是吸附质，糖炭是吸附剂。吸附与吸收不同，吸附只限于吸附剂的表面，吸收则遍及吸收剂的表面和内部（例如无水氯化钙吸收水汽）。有时吸附和吸收同时发生，这种现象特称吸着。

吸附是可逆过程。随着吸附的进行，吸附质在界面上的浓度增大，同时吸附质从界面扩散出去的速度也随之增大，当吸附速度等于脱附（解吸）速度时，吸附即达到动态平衡，此时吸附量不再随时间而增加。所谓吸附量，就是吸附达到平衡时，单位面积（或单位重量）吸附剂所吸附的吸附质的数量。吸附量的单位可用“克/克”、“毫克分子/厘米<sup>2</sup>”等表示。吸附平衡也受温度、吸附质浓度（或压力）等因素的影响。例如，吸附为放热过程，温度升高，吸附平衡移向脱附方向。因此吸附量一般随温度升高而减小。温度一定时，吸附量与吸附质的浓度（或压力）之间的关系可以用吸附等温线来表示。吸附等温线方程式有时相当复杂（下面将要讨论）。

按吸附时作用力的性质不同，可将吸附分为物理吸附和化学吸附两类。仅由范德华引力引起的吸附，是物理吸附。这类吸附一般没有选择性，吸附热较小，脱附也较容易。如果吸附质与吸附剂表面间的力是化学键力（化合物中原子间的结合力），这种吸附叫化学

吸附。化学吸附可看作是两相界面上发生的化学反应。这类吸附具有选择性，吸附热较大（近于反应热），脱附也不那么容易。表2-5对两类吸附的特点进行了比较。泥浆中两类吸附都能遇到。例如，丹宁酸钠通过配价键吸附在粘土颗粒的端面上而起稀释作用；多聚磷酸钠与粘土颗粒端部表面形成络阴离子等，是泥浆中经常遇到的化学吸附的例子。泥浆中的粘土颗粒吸附 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 等无机阳离子，吸附CMC大分子，则是物理吸附的例子。

表 2-5

| 比较项目 \ 吸附类型 | 物 理 吸 附          | 化 学 吸 附           |
|-------------|------------------|-------------------|
| 吸附力         | 范德华力             | 化学键力              |
| 吸附热         | 较小，近于液化热         | 较大，近于反应热          |
| 选择性         | 无选择性             | 有选择性              |
| 分子层         | 单或多分子层           | 单分子层              |
| 吸附速度        | 较快，不受温度影响，故不需活化能 | 较慢，温度升高速度加快，故需活化能 |

泥浆中较重要的是固-液界面上的吸附（包括离子交换吸附）和油-水界面、气-液界面上的吸附。这些吸附作用是泥浆化学处理的胶体化学基础。本节讨论吸附的基本概念、固-液吸附和离子交换吸附，至于表面活性剂的基本性质和作用原理，安排在第五章讨论。

## 二、固体自溶液中的吸附

固体吸附溶液中的溶质时，其吸附速度较慢。决定这种吸附速度的主要因素，是被吸附分子的大小和固体孔隙的大小。固体表面有一层固定的液体，溶质必须透过这层液体才能被吸附，分子越大扩散速度越慢，进到固体表面被吸附的速度也就越慢。被吸分子大小相同时，固体孔隙大者吸附速度快。此外，吸附速度还与溶液粘度有关，粘度高溶质分子扩散速度慢，相应的吸附速度也慢。上述结论是杜比宁经过实验所证实的。他用活性炭吸附溶液中的羧酸，活化前后的重量比表示孔隙的大小（烧去的炭越多，孔隙越大），达到最后吸附量的75%所需的时间如下：

| 活化后<br>原重量 | 丙酸 ( $\text{C}_3$ ) | 戊酸 ( $\text{C}_5$ ) | 庚酸 ( $\text{C}_7$ ) |
|------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1.00       | 96小时                | 150小时               | 380小时               |
| 0.86       | 3                   | 3                   | 60                  |
| 0.83       | <1                  | <1                  | <1                  |

应该指出，固-液吸附速度较慢这一特点在泥浆化学处理中是值得重视的。作泥浆处理试验时，加入处理剂搅匀后就测性能，根本不考虑粘土吸附处理剂需要一定的时间，这种错误作法常常导致室内试验与井下效果很不相符。

此外，由于固体和液体的结构比较复杂，还必须考虑溶质、溶剂、吸附剂彼此之间的相互作用和影响，这就使固-液吸附复杂化了。目前，我们对这类吸附的了解还很肤浅。不过，人们在长期的实践和研究中毕竟积累了一些经验规律，可供参考。

### 1. 吸附等温线

测定固体吸附溶液中溶质的吸附量时，可将定量吸附剂与定量的浓度已知的溶液混合、搅拌，吸附达平衡后再测溶液的浓度，从浓度的变化和吸附剂的重量，即可计算每克固体吸附了多少溶质：

$$a = \frac{x}{m} = \frac{v(c_1 - c_2)}{m}$$

式中,  $x$  是溶质被吸附的克分子 (或毫克分子) 数,  $v$  是溶液体积,  $c_1$  和  $c_2$  代表吸附前后的浓度,  $m$  是吸附剂的重量。若知道吸附剂的比表面, 即可求出 1 厘米<sup>2</sup> 吸附剂上的吸附量。

实验测定了许多固-液吸附等温线, 归纳起来有下列五种类型:

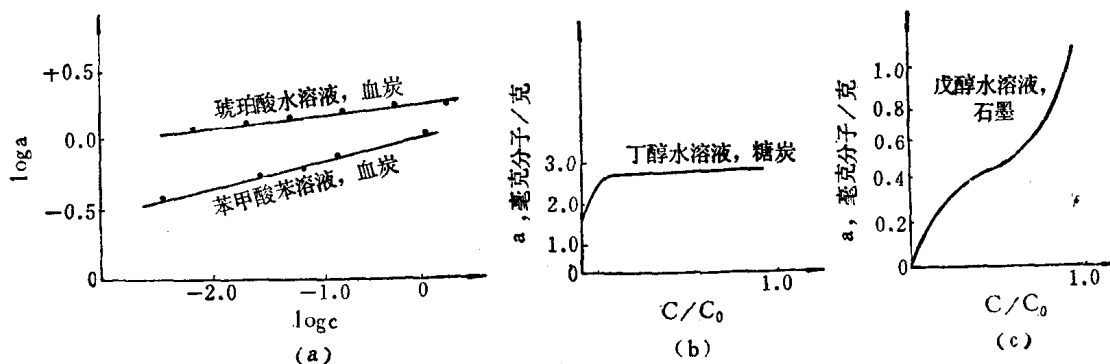


图 2-10 固-液吸附等温线 (之一)

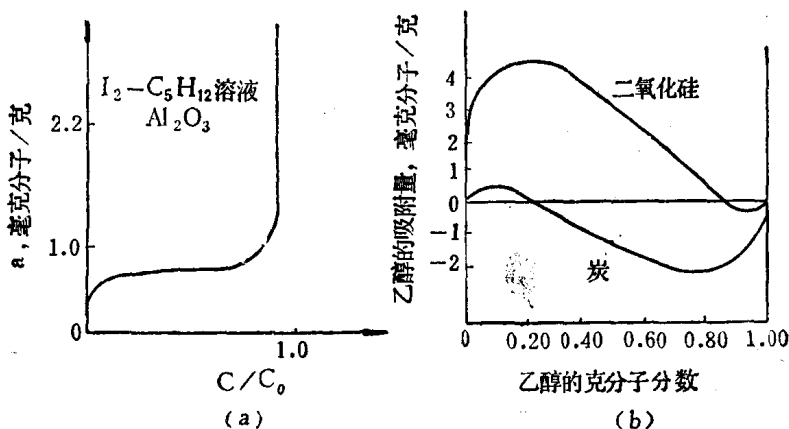


图 2-11 固-液吸附等温线 (之二)

图2-10中的曲线 (a) 可用傅劳因利希方程  $a = KC^{\frac{1}{n}}$  表示。其中,  $a$  是固体吸附溶质的量,  $C$  是溶质的平衡浓度,  $K$  和  $n$  都是常数。若将上式取对数, 则可变指数式为直线式:  $\log a = \log K + \frac{1}{n} \log C$ , 直线的截距是  $\log K$ , 斜率为  $\frac{1}{n}$ 。图2-10中曲线 (b) 可用朗

格茂尔等温吸附方程  $a = \frac{a_m bc}{1 + bc}$  表示。其中,  $a$  是吸附量,  $c$  是溶质的平衡浓度,  $a_m$  和  $b$  都是常数。当浓度很小时,  $1 + bc \approx 1$ ,  $a = a_m bc$ , 吸附量与浓度成直线关系; 当浓度很高时,  $1 + bc \approx bc$ ,  $a = a_m$ , 吸附量达最大值且与浓度无关 (吸附等温线的水平段)。图 2-10 中曲线 (c) 可用 B.E.T. 公式表示。应当指出, 朗格茂尔等温吸附方程、B.E.T. 公式均是气体吸附的理论公式 (参看文献[2], 38~48页), 但用于溶液吸附时, 因其还不能从理

论上推导出来，故只能算作经验公式，此时公式中的常数也就成为不具有明确物理意义的经验常数。

图2-11中两种曲线的形状相当奇怪，不能用任何公式表示，尤其是（b）这种正负吸附共存的曲线在气体吸附中是看不到的，由此更可看出溶液吸附的复杂性。由两种组分组成的比较简单的溶液中吸附现象都这样复杂，泥浆中组分更多，相互影响更复杂，这就给泥浆化学处理作用机理的研究带来了困难。目前，泥浆文献中有各种各样涉及机理问题的论述，其中真正有理有据的较少，分析估计的较多。对于有理有据的论述当然不可不信，但对那些分析估计则应持谨慎态度，不能把复杂问题看得太简单了。

## 2. 溶液吸附的影响因素

如前所述，影响溶液吸附的因素比较复杂，下述规律只有在一切其他条件均相同时才能应用，否则可能得到与预期相反的结果。

（1）使固-液界面的比表面能降低最多的溶质被吸附的最多。例如用炭自水溶液中吸附脂肪酸，含碳数多的酸分子使炭-液界面自由能降低的多，相应地吸附量也随碳数增加而循序增加，此即特劳贝规则。

（2）溶解度越小的溶质越容易被吸附。因为溶质的溶解度越小，说明溶质与溶剂之间的亲和力越弱，溶质从溶液中逃逸的倾向越大，因而容易被固体吸附。

（3）极性吸附剂易于吸附极性溶质，非极性吸附剂易于吸附非极性溶质。这个因素与溶解度的影响相互关联，一般说来，极性溶质易溶于极性溶剂，非极性溶质易溶于非极性溶剂。例如，脂肪酸极性大小次序为甲酸>乙酸>丙酸>丁酸，而溶剂（水）的极性最大，故极性很小的活性炭较易吸附丁酸，其吸附次序为丁酸>丙酸>乙酸>甲酸。

（4）温度对溶液吸附的影响。吸附均为放热过程。一般说来，温度升高吸附量降低。但还应考虑温度对溶质的溶解度和浓度的影响。例如，炭自浓水溶液中吸附丁醇时，随着温度升高吸附量反而增加。这是因为温度升高，丁醇在水中的溶解度降低，此处溶解度降低超过了温度升高对吸附的影响，故吸附量增加。

（5）同一吸附剂的性能，常因制备方法不同而有很大差异。糖炭对酸、碱水溶液的吸附结果与制备方法的关系如下：

| 活 化 条 件   | 酸 | 碱 |
|-----------|---|---|
| 空气, 1000° | + | - |
| 空气, 800°  | - | + |

注：+号代表吸附，-号表示不吸附。

总之，预测溶液吸附时，必须考虑溶质、溶剂、吸附剂三者之间的复杂关系。

## 三、离子交换吸附

由于晶格取代或氢氧根中部分氢的电离，粘土颗粒通常带负电，它在溶液中能吸附阳离子，进行阳离子交换吸附。阳离子交换吸附是泥浆中常见的现象。例如泥浆中的 $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{++}$ 交换就是常见的影响泥浆性能较大的过程；又如饱和盐水泥浆的pH值下降，其中就有 $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$ 的交换，等等。