油气田工作液技术

（上）

宗铁　诸林　陈馥　黄进军　陈大钧　编著

石 油 工 业 出 版 社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

内 容 提 要

本书论述了油气田工作液技术，涉及钻井液与完井液、钻井泥浆及其外加剂、压裂工作液、酸化作业液等。内容丰富，理论联系实际，可供从事石油天然气钻井、开采和油田化学等领域工作的工程技术人员和管理干部阅读和参考，也可供有关高校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

油气田工作液技术·上/宗铁等编著·
北京 石油工业出版社，2003.1
ISBN 7-5021-4106-5

Ⅰ.油…
Ⅱ.宗…
Ⅲ.油气钻井-助剂
Ⅳ.TE25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 104703 号

石油工业出版社出版发行
(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)
北京华正印刷厂印刷
*
787×1092 毫米 16 开本 12.25 印张 310 千字 印 1—1000
2003 年 1 月北京第 1 版 2003 年 1 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5021-4106-5/TE.2924
定价：30.00 元

前　言

油气田工作液技术是伴随着石油天然气工业发展而形成的一项专门技术，在油气田开发的各个领域得到了广泛应用并极大地促进了石油天然气工业的科技进步。

本书主要论述了钻井液与完井液、钻井水泥及其外加剂、压裂作业液、酸化工作液等内容。对化学调剖堵水和在储运中的工作液等将在下册论述。

本书可供从事石油天然气工业生产的技术人员阅读，也可供有关高校相关学科的学生使用。

本书由宗铁、诸林同志主编。编写分工为：第二章由黄进军副教授编著，第三章由陈大钧教授编著，第四章、第五章由陈馥副教授编著，诸林教授编写第一章并统稿，宗铁同志负责全书的结构设计和编写统筹及统稿工作，参加编写的还有罗岚、罗肇丰同志。全书由罗肇丰教授、黄志宇教授主审。

由于编者学识与水平有限，书中难免存在不妥甚至错误之处，敬望读者不吝指正。

编　者

2002 年 9 月 18 日

目　　录

1　概论 …… (1)
1.1　钻井液 …… (1)
1.2　水泥浆 …… (2)
1.3　完井液 …… (3)
1.4　压裂液 …… (3)
1.5　酸化作业液 …… (4)
2　钻井液、完井液化学 …… (6)
2.1　粘土胶体化学基础 …… (7)
2.2　粘土的水化作用 …… (11)
2.3　粘土—水悬浮体的稳定性 …… (14)
2.4　凝胶 …… (16)
2.5　钻井液的性能 …… (16)
2.6　钻井液的滤失性 …… (20)
2.7　钻井液的润滑性能 …… (22)
2.8　钻井液的 pH 值与碱度 …… (26)
2.9　钻井液的抑制性 …… (27)
2.10　泥浆处理剂及其作用原理 …… (28)
2.11　有机降失水剂 …… (33)
2.12　增粘剂 …… (38)
2.13　油层保护剂 …… (38)
2.14　表面活性剂 …… (40)
2.15　常用的钻井液体系 …… (44)
2.16　聚合物钻井液体系 …… (54)
2.17　完井洗井液及腐蚀 …… (61)
2.18　封闭液 …… (64)
2.19　高温对钻井液性能的影响 …… (65)
2.20　高温对处理剂及其作用效能的影响 …… (75)
3　油井水泥及其外加剂 …… (79)
3.1　概述 …… (79)
3.2　波特兰水泥 …… (80)
3.3　API 油井水泥分级方法及性能 …… (89)
3.4　油井水泥外加剂及作用原理 …… (94)
3.5　介绍几种特殊水泥体系 …… (113)

4 压裂液 …… (116)
4.1 油层造缝机理 …… (116)
4.2 压裂液 …… (120)
4.3 水基压裂液 …… (121)
4.5 水基压裂液添加剂 …… (131)
4.6 油基压裂液 …… (142)
4.7 泡沫压裂液 …… (144)
4.8 压裂工艺技术 …… (149)
5 酸化技术及酸液添加剂 …… (153)
5.1 碳酸盐岩的盐酸酸化处理 …… (153)
5.2 砂岩油气层的土酸酸化 …… (157)
5.3 酸液及添加剂 …… (161)
5.4 缓速酸酸化技术 …… (172)
5.5 低伤害酸酸化技术 …… (180)
5.6 酸化处理工艺技术 …… (186)
参考文献 …… (189)

需要全本请访问 www.ertongbook.com

1 概　　论

油气田工作液技术是石油勘探开发中的重要技术手段。各种油气井工作液、化学理论、化学工程理论在钻井、采油、采气等各方面均起着重要作用。近代石油开发技术的发展对油气田工作液的依赖性越来越强，可以说没有油气田工作液就没有现代石油工业。

面对全球石油储量的递减，新油田的开发逐年减少，因而现有油田的增产和更有效地开采地下油气的新方法引起人们极大关注。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显得尤为重要。

本章拟对油气田工作液在油田勘探开发中的应用及其重要性作一介绍。

1.1 钻井液

在钻井液（钻井泥浆）中常加入各种添加剂以改善其性能。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品种的添加剂。这些添加剂可以分为以下几种。

1.1.1 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，有的还向水基泥浆中加入 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，如硫氢酸盐等。

1.1.2 降失水剂

在泥浆中加入固体微粒或聚合物，可以减少钻井液向地层滤失。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、低相对分子量的 HEC，CMHEC、乙烯基单体的二元或三共共聚物，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层钻井。所用的泡沫添加剂有 $C_{14}H_{11}\alpha$ - 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：磷酸三丁酯、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。

1.1.3 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，若情况严重时可用赛璐珞屑、压碎的胡桃壳、松木纤维、级配好的 $CaCO_3$、NaCl 等微粒材料。

1.1.4 增粘剂

增粘剂同时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。

1.1.5 稀释剂和稳定剂

稀释剂用于防止粘土过度絮凝，维持泥浆在井下苛刻条件下的流变性能。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。

1.1.6 减阻剂

减阻剂用以降低泥浆在井筒中流动的摩阻，从而降低循环泵的马力，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。

1.1.7 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、表面活剂、石油、Na_2CO_3、玻璃微珠、阳离子型 PAM 等。

1.1.8 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、络酸锌、脂肪族胺盐和环胺等。油气田上常用这些化学剂的混合物协同使用。

1.1.9 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。常用的杀菌剂有多聚甲醛、戊二醛、NaOH、二硫代氨基甲酸盐类和乙二胺等。

1.1.10 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。

1.1.11 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钙盐，常用的防垢剂有：NaOH、Na_2CO_3、$NaHCO_3$、PAM 聚磷酸盐等。

1.1.12 防地层伤害化学剂

这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。

1.2 水泥浆

1.2.1 隔离液

在注水泥施工时，先向井筒中泵入隔离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。

1.2.2 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。

1.2.3 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。

1.2.4 水泥浆分散剂

分散剂、缓凝剂、降失水剂和特种水泥外加剂将在本书第 3 章中详细介绍。

1.3 完井液

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，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，用交联聚丁二烯可用于松散地层。另一种方法是卤化硅，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。

1.4 压裂液

油层水力压裂，简称为油层压裂或压裂，是 20 世纪 40 年代发展起来的一项改造油层渗流特性的工艺技术，是油气井增产、注水井增注的一项重要工艺措施。它是利用地面高压泵组，将高粘液体即压裂液以大大超过地层吸收能力的排量注入井中，随即在井底附近形成高压。此压力超过井底附近地层应力及岩石的抗张强度后，在地层中形成裂缝。继续将带有支撑剂的液体注入缝中，使缝向前延伸，并填以支撑剂，这样在停泵后即可形成一条足够长、具有一定高度和宽度的填砂裂缝。从而改善了油气层的导流能力，达到油气增产的目的。压裂液的主要组成有以下几种。

1.4.1 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。

1.4.2 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。

1.4.3 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。

1.4.4 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。

1.4.5 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。

1.4.6 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。

1.4.7 pH缓冲剂

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

1.5 酸化作业液

酸化是指利用酸液清除生产井、注入井井底附近的污染，恢复地层的渗透率或者溶蚀地层岩石胶结物以提高地层渗透率的增产措施。酸化液就是完成酸化目的的工作液在酸化工艺和技术发展的过程中，新型酸液及添加剂的应用着重于降低酸对管线和设备的腐蚀、控制酸岩石反应速度，提高酸化效果，防止地层污染和降低施工成本。根据酸化施工的方式和目的，其工艺过程可分为酸洗、基质酸化（也称孔隙酸化）和压裂酸化。

用于酸化的酸一般为盐酸和土酸。也有用有机酸，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。当然也可用无机酸和有机酸的混合溶液。酸化中常用如下化学剂。

1.5.1 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。

1.5.2 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—聚乙氧二磷酸酯等都是较好的表面活性剂。

1.5.3 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$Al(OH)_3$、$ZrCl_2$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（$HO_3SC_6H_3(OH)COH$）、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（$NH_2OH \cdot HCl$）、柠檬酸和葡萄糖

—δ—内酯的混合物等作为 Fe^{2+} 的稳定剂。

1.5.4 防垢剂

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

当饱和的地层流体冷却时或生产井附近压力忽然下降时,可能会产生石膏结垢。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 $CaCO_3$ 沉淀物。

1.5.5 缓蚀剂

缓蚀剂用于油井酸化作业时防止腐蚀。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。

2　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泥浆池，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；油基钻井液是以水滴为分散相，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。

⑴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，防止沉砂卡钻等情况的发生。

⑵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负责情况的发生。

⑶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，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。

⑷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

需要全本请访问 www.ertongbook.com

下工具及地面装备不腐蚀或尽可能减轻腐蚀。

2.1 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、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。

2.1.1 粘土矿物的基本构造单元

2.1.1.1 硅氧四面体及四面体片

四面体：由一个硅原子和 4 个氧原子组成，硅位于正四面体中心(见图 2－1)。由多个硅氧四面体在 a、b 两方向上有序排列组成四面体片。四面体片有如下特点：

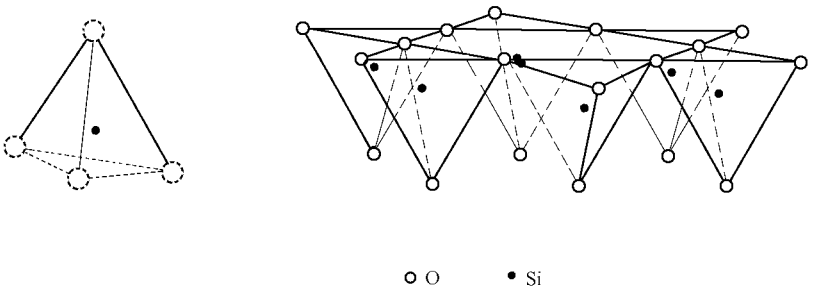


图 2－1 硅氧四面体

(1)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)；(2)在 a、b 两方向上无限延续。

2.1.1.2 铝氧八面体和八面体片

铝氧八面体：由一个铝和六个氧或氢氧原子团组成，铝位于正八面体中心，氧或氢氧原子团位于六个顶角(见图 2－2)。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。八面体片特点：(1)在 a、b 二维方向上无限延伸；(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)。

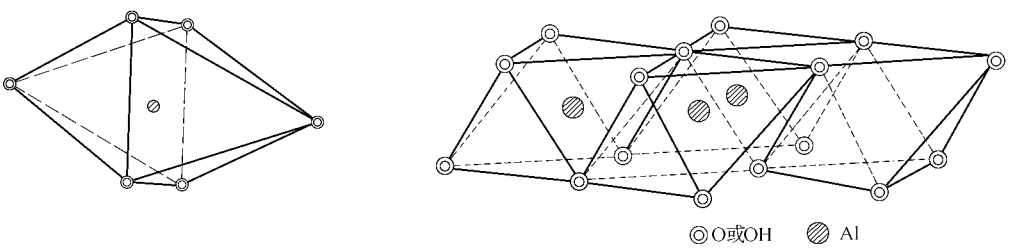


图 2－2 铝氧八面体

2.1.1.3 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：

(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。

2.1.2 高岭石

高岭石是 1:1 型的层状粘土矿物,其晶体构造见图 2-3。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 2-3 就是高岭石的单位晶胞示意图,其面积为 $5.15\times8.9\text{Å}^2$。

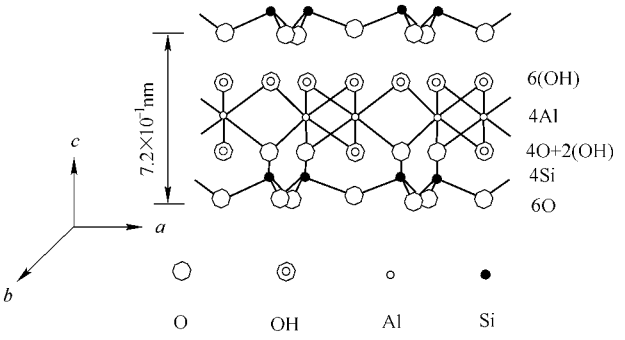


图 2-3 高岭石晶体结构示意图

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 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,故晶层间联接力有氢键力和范德华力,晶层间联接力强,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。

2.1.3 叶蜡石、蒙脱石、伊利石

2.1.3.1 叶蜡石

叶蜡石是 2:1 型层状粘土矿物,单位晶胞见图 2-4。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,晶层间联接力仅有范氏引力,晶层间联接力弱,水分子能进入晶层之间。

2.1.3.2 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。

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 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 取代,四面体中部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代。

2)区别

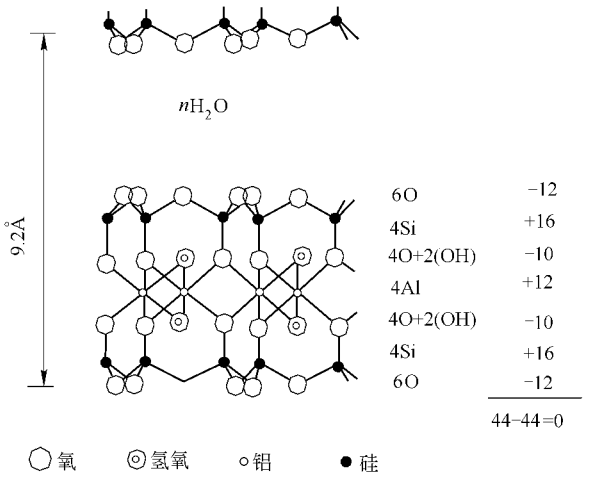


图 2－4　叶蜡石的晶体结构

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，Al^{3+} 被 Mg^{2+} 取代；伊利石晶格取代主要发生于四面体片中，Si^{4+} 被 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 Na^+、Ca^{2+}，有时是 K^+、Li^+；伊利石的补偿阳离子全是 K^+。

③晶层间联接力不同。

蒙脱石晶层间联接力是范氏引力，很弱，水分子易进入晶层之间；而伊利石晶层间联接力是范氏引力和 K^+ 嵌力。K^+ 嵌力是这样形成的：未水化 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，把两晶层联接起来。K^+ 的嵌入是在其形成过程中完成的。

即使是钾蒙脱石，晶层间联接力也较伊利石弱得多。其原因是 K 蒙脱石中 K 已水化，其直径远大于六角环尺寸，无此 K 嵌力（表 2－1）。

表 2－1　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	晶层间引力	膨胀量，%
高岭石	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	1∶1	7.2Å	强	<5
蒙脱石	$(Al_2Mg_3)(Si_4O_{10})(OH)_2nH_2O$	2∶1	9.6～21.4Å	弱	90～100
伊利石	$(K,Na,Ca_2)(Al,Mg)_4(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4nH_2O$	2∶1	10.0Å	较强	2.5

2.1.4　粘土—水界面双电层

2.1.4.1　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。

2.1.4.2 扩散双电层理论

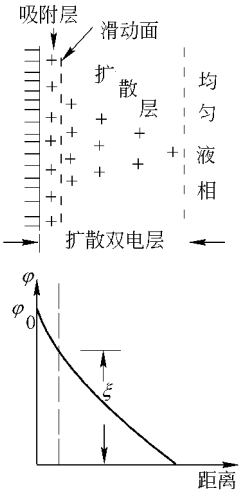


图 2-5 扩散双电层模型

双电层中的反离子，一方面受到固面电荷的吸引，不能远离固面，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，使得反离子扩散地分布在胶粒周围，形成双电层。见图 2-5。

扩散双电层：从固体表面到过剩正电荷为 0 的部分，由两部分组成。

吸附层：固体表面紧密吸附的反离子和水分子所组成的部分。扩散层：反离子和水分子吸附的力较弱。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 φ_0；从滑动面到均匀液相的电势降称为 ξ—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：

$$\xi = \frac{\eta u}{\varepsilon E} \tag{2-1}$$

式中 ξ——V；

η——介质粘度，Pa·s；

u——电泳速度，m/s；

ε——介电常数，$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$，$\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} C^2/N \cdot m^2$；

E——电场强度，V/m。

2.1.4.3 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 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。

粘土颗粒端面的双电层与平表面明显不同。端表面的产生是四面体片和八面体片断裂而形成，因此端表面裸露有 Al—O 和 Si—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 Al^{3+} 而带正电。

粘土悬浮体中有少量溶解 Al^{3+}，且裸露 Al—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 pH 值，酸性或中性带正电，碱性下则带负电。

许多实验支持端面带正电的概念。B.Rand 实验测得高岭石等电点 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，泥浆一般是碱性环境，端表面带负电，平表面的双电层占绝对优势。

2.1.4.4 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 ξ 电位越小，这就是电解质对双电层的压缩作用，如图 2-6 所示。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，压缩增越厉害。当电解质的浓度增大到一定值时，ξ 电势为 0（电泳速度为 0），该状态称为等电点。

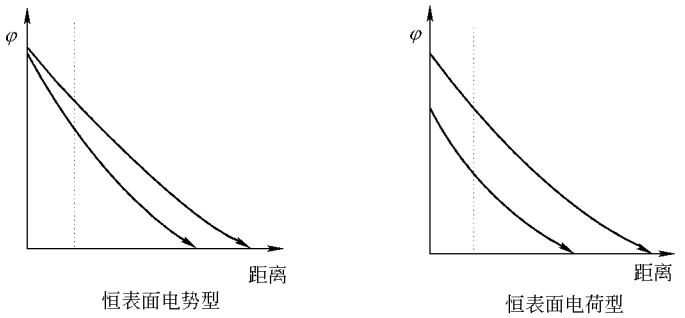


图 2-6 电解质对扩散双电层的压缩作用

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，ξ 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。

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，ξ 电位变小，双电层变薄，但其表面电荷保持不变，表面电势下降（导致 ξ 电位更快的降低），故称其为恒表面电荷型双电层，该种双电层更易被压缩。

2.1.4.5 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 Na^+ 可全部被水中的 Ca^{2+} 所交换；高岭石表面的 H^+ 可被水中的 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负离子；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：

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+} < Al^{3+} < Fe^{3+} < H^+$$

注意：NH_4^+ 水化能力弱（72kg/mol），且是多原子离子，吸附能力较强；H^+ 水化很差，体积特别小，吸附能力比 Fe^{3+}、Al^{3+} 均强，故泥浆 pH 值对泥浆性能影响很大。

2.2 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。

2.2.1 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。

2.2.2 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 $P/P_0 = 0.9$ 时，表面吸附满 2 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 1.3g/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 $E_{水化} > E_{层间联接}$，水分子进入晶层间，能在晶层间进行表面水化；当 $E_{水化} < E_{层间联接}$，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%，膨胀压力在几十到 4000atm。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 2000 ~ 4000atm 之间；前苏联测得：第一层水分子产生的膨胀压力约为 4850atm。

(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，一般在几十到 0.1atm 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，泥页岩与泥浆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。蒙脱石晶层间联接力仅有范德华力(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联接很紧。晶层之间存在 K^+ 嵌力；此外伊利石的晶格取代

需要全本请访问 www.ertongbook.com