

高温环境中水基泥浆性能的变化

修 宪 民

(长春地质学校)

为了勘探和开发地热资源及深部矿产, 3000米以上的深孔钻探发展很快。目前已完成2000余口地热井, 完成了钻深为7800多米的钻孔, 设计7000米以上的钻孔正在加块施工。

地热钻探所钻地层, 由于地温变化异常, 几百米的钻孔孔底温度可达140℃以上。钻孔越深, 孔底温度越高, 按平均地温梯度推算: 3000米的孔底温度为90~120℃, 5000米为210~250℃。地温越高, 钻孔越深, 技术上的难度越大。因此钻孔深度是衡量钻探技术水平的重要标志之一。高温条件下的钻进实践证明: 泥浆质量对于高温环境中能否顺利钻进起着重要作用。常温下配制的水基泥浆, 在高温条件下其性能将发生很大变化, 温度越高, 对泥浆性能的影响越大, 因而严重地影响了泥浆的稳定性。常温下水基泥浆中各成分本身和各成分之间本来不易发生的变化或反应不激烈, 因高温的作用而新发和激化。裸眼钻进中,

不可避免的地层污染(钙盐、泥质、酸性气体等)也将因高温作用而加剧。所有这些作用的结果, 都直接损害以致完全破坏泥浆性能。

水基泥浆在高温环境中的性能将出现哪些变化呢? 首先是高温对水基泥浆中的粘土产生影响, 出现“高温分散”等现象, 同时高温对水基泥浆中处理剂的作用将产生“降解”、“交联”、“解吸”、“去水化作用”。这些影响如不加控制, 都将对水基泥浆产生严重影响, 使其失去稳定性和流变性, 甚至失效或产生更为严重的后果。

水基泥浆在高温环境中面临的主要问题是获得热稳定性, 保持其流变性和滤失性, 了解水基泥浆中的固相和化学处理剂在高温条件下的性能变化规律。

高温对水基泥浆中固相的影响

高温将促进泥浆中粘土分散, 其作用随温度升高而加强(表1)。

表 1

性 能	比 重	失水量 (毫升/30分)	泥皮厚 (毫米)	pH	粘 度		动 切 力			测 量 温度(℃)
					$\eta_{\text{静}}$	$\eta_{\text{塑}}$	τ_0	θ_1	θ_{10}	
室温原浆	1.045	42	4	10	16	1.5	5	—	—	20
升温60℃原浆	1.045	20	2	9.5	19	2.5	20	23	23	20
180℃/24小时原浆	1.045	10.5	3	9	24	7	15	1.5	23	20
室温原浆	1.10	38.5	6	10	18	3.5	3.5	—	—	20
升温60℃原浆	1.10	10	2.5	9.5	滴	7	110	—	—	20
180℃/24小时原浆	1.10	8.5	3.5	9	不滴	29	135	—	—	20

表中原浆配比为: 膨润土: Na_2CO_3 : 水 = 180: 10: 1000。

表中的膨润土浆, 经180℃高温后原浆中的土粒散度增加, 使原浆粘度由原来常温下的18秒左右变成完全丧失流动性。其主要原因是高温泥浆中粘土的分散度激增。

泥浆中的粘土粒子, 在高温作用下自动分散的现象称之为粘土的高温分散。高温分散作用结果, 使泥

浆中粘土粒子的分散度、比表面和粘土粒子浓度增加。水化能力强的粘土(如钠膨润土)则高温分散作用强; 水化能力弱的粘土(高岭土)则高温分散作用弱。因此, 泥浆中粘土的高温分散, 本质上属于水化分散。高温促进水化分散的原因是: 高温大大增加了粒子的热运动, 使水分子渗透能力增强, 随着水分子渗入粘土晶层内表面的能力增加, 水化了的 CO_3^{2-} , OH^- , Na^+ 等无机离子进入晶格内部的可能性增加,

这样就增大了改变晶层内表面状况的可能：包括改变其交换性阳离子的种类和比例（如改变粘土表面的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ ）；增加粘土表面负电荷（如由于 OH^{-} 促进高岭土层间 $-\text{O}-\text{H}$ 的电离）；增加晶层表面吸附的可交换性阳离子的数目。这些作用效果都利于粘土晶格的水化膨胀。高温增加胶粒的 ξ 电位。由胶体化学得知，胶粒表面 ξ 电位高低，在其他条件相同时，与反离子在胶体表面的吸附量有关，温度升高，反离子吸附量降低。 ξ 电位升高，胶体稳定性增加，因而当温度升高时，在晶层的内表面因水分子和水化了的无机离子大量渗入，在使晶体结构中粘土的片状微粒分开的过程中，粘土片状微粒表面的 ξ 电位，也因温度升高而增大，从而促进了分散。综上所述，可以认为高温大大促进了粘土矿物晶格的水化膨胀。又由于高温使粘土矿物晶格中片状微粒的热运动加剧，进一步增加了水化膨胀后的片状微粒彼此分离的能力，大大促进了粘土的分散。

从上面的分析可以看出，高温分散作用，是能水化的粘土本性在泥浆中高温作用下的一种特殊表现，因此高温分散的发生与泥浆悬浮体中的粘土含量无关，但是粘土由于高温分散作用，对泥浆性能影响很大。

由表1数据可知，比重为1.10的膨润土浆，经60℃温度后，由于其分散度激增，泥浆的粘度由原来的18秒左右变成基本丧失流动性。我们把泥浆经高温作用后粘度增加的现象，称为高温增粘（这里的粘度，指泥浆经高温后，冷却到室温下测定而得的粘度）。原浆经180℃高温后，泥浆的粘度由原来18秒左右变成完全丧失流动性形成凝胶。把粘土含量很大的悬浮体，在高温作用下，形成凝胶，完全丧失流动性的现象称之为高温胶凝。因此高温胶凝是高温增粘的一种极端形式。

泥浆在高温作用下出现高温增粘及其高温胶凝的原因比较复杂，如果排除处理剂等外加组分因高温性而引起的增粘现象，主要是由粘土高温分散所致，高温分散的结果，粘土悬浮体中粒子分散度增加，粒子浓度增加，则塑性粘度增加，同时不规则的片状粘土粒子浓度增加，粒子表面的水化膜，以及表面吸附的处理剂的水化膜，都将因高温的作用而减薄，以致消失，其结果必然增加片状粘土粒子的结合能力和体

系形成结构的能力。使体系的动切力 τ_0 及静切力 θ 由此而增大，使泥浆的视粘度增加。如果任其发展，粘土含量很大，则使高温下粒子浓度急剧增加，众多的片状粘土微粒，在高温下将发生聚结形成凝胶而完全失去流动性。由此可知，发生高温增粘的内在因素是粘土的高温分散作用和泥浆中含有足够的粘土。因此可以认为，凡是能发生高温分散的粘土，当其在悬浮体中的含量大到一定值后，终将发生高温胶凝现象，只是土的种类不同，在相同条件下，悬浮体发生高温胶凝时所需土的含量不同而已。把同一温度条件下，某种土的悬浮体发生高温胶凝时所需的最低土量，叫做该土在一定条件下泥浆体系中所容纳的最大土量或称之为泥浆中此土的高温容量限。显然，土的种类不同，在泥浆中的高温容量限也不同，例如在淡水介质中180~200℃高温下，钠质土悬浮体最多能容纳5~8%（体积比）的粘土，而相同条件下的劣质土可达15%（体积比）以上。

顺便指出，泥浆经高温长时间作用后，将出现完全丧失流动性而成型的现象称为高温固化成型。它与高温胶凝并不完全一样，高温胶凝形成的是凝胶，虽然失去流动性，但还易变形，至少在自重作用下能变形（即保持不了一确定的形状）；高温固化使体系成型，不仅丧失流动性，而且在自重作用下也不变形。高温固化和胶凝产物不仅变形能力不同，形成原因也不完全相同。高温固化悬浮体中含量众多的粘土粒子在发生高温胶凝的同时，在这些网状结构中粘土粒子的边、侧、面相结合的部位上，在高温持续作用下表面活性降低，即泥浆中的 OH^{-} 、 Ca^{2+} 与粘土粒子表面（包括结合部位）的Si、O、Al等发生类似水泥硬化反应，把相连的部位“烧结”在一起，使高温胶凝产生的“空间网架”、“固定”下来成型。可见，高温固化是泥浆中粘土高温分散后，泥浆产生胶凝的一种极端形式。

高温对泥浆中处理剂的影响

处理剂本身及其对粘土的保护作用，在高温环境中将产生种种影响。由于泥浆所能经受的高温，对无机处理剂及其作用的影响远不如对有机处理剂影响大，而有机处理剂又是泥浆中不可缺少的部分。所以，这里重点讨论高温对有机处理剂及其作用的影响。

高温将加速有机处理剂氧化、降解反应，使有机

高分子因降解破坏(裂解断链),大部分或全部失去作用,引起泥浆失水量显著上升,流动性能破坏。有机高分子化合物,受高温作用而裂解算为高温降解。降解是分子链断裂的过程。在泥浆中,降解包括高温使高分子主链断裂和亲水基团与主链连接键断裂两个方面。前者大大降低处理剂分子量,甚至失去高分子的性质;后者降低处理剂效能,甚至使之失效。一般情况下,任何有机高分子化合物都要发生高温降解反应,仅仅是随分子结构及影响因素不同,发生明显降解反应温度不同而已。因此,高温降解是高温对处理剂必然存在而又重要的作用。把有机处理剂发生降解而完全失效的温度来表示处理剂的抗温能力,常用处理剂的抗温能力如表2。

表 2	
处 理 剂 名 称	抗温能力, °C
铁铬元素磷酸盐	180 以下
钠羧甲基纤维素	140~180
水解聚丙烯腈	200~230
稠煤碱液及其衍生物	200~230
丹宁碱液	130
栲胶碱液	100
磺甲基五倍子丹宁	180~200
钻井粉(用于饱和盐水)	90~100
钻井粉(用于淡水)	70

表中所列数据因处理剂品种质量和泥浆含盐量、含钙量等使用条件不同而异。

在高温条件下,水基泥浆中处理剂分子必须有效地吸附在粘土表面,给粘土带来较多的负电荷和足够的水化膜,使泥浆体系稳定而具有必要的性能,否则处理剂失效。然而由于温度使吸附平衡向解吸附方向移动,其后果使处理剂分子在粘土表面的吸附能力和吸附量因高温而大幅度降低,甚至完全解吸。这样,在高温下,即使处理剂本身不因高温而变化(破坏),但由于大量解吸以致完全解吸的结果,使处理剂的效能降低,以致丧失作用。

由于高温作用下处理剂分子与粘土表面脱离,从而使粘土失去保护,其结果一方面使粘土在高温下发生种种变化:高温分散、高温增粘、高温胶凝等无阻碍的发生,因此即使处理剂本身并未因高温而破坏,但泥浆也一样失去其热稳定性。另一方面,它使高温

下的粘土失去处理剂的保护,则泥浆体系本身的性能必然变坏,但温度下降后,处理剂在粘土表面上的吸附量随之增加,又重新使泥浆处于处理剂的保护之下,此时低温测定泥浆性能又恢复良好。泥浆这种高低温性能可逆的变化,不仅对泥浆高温稳定性没有益处,而会使常规仪器测定泥浆性能来指导高温作业的作法,大部或全部失去意义。这就要求抗高温泥浆必须使用模拟实际高温情况的测量仪器,以测量泥浆在高温下的实际性能。

以上影响,即使在处理剂分子本身不因高温而破坏的情况下也能发生,因此它进一步说明了处理剂的抗温能力与由它处理的泥浆的抗温稳定性,并非一回事,说明了抗高温处理剂的另一个重要特点,即要求处理剂分子高温下在粘土表面具有足够的吸附量。

有机处理剂的某些基团的水化能力,在高温作用下将严重降低,同时减薄其水化膜,把高温的这种作用称为高温去水化作用。高温去水化作用是一个可逆过程,即升温水化膜减薄,降温水化膜恢复原来厚度。高温去水化作用的强弱,首先取决于亲水基团的本性,凡依靠极性键及氢键水化的基团,其高温去水化作用强。凡是离子键的水化作用形成的水化膜,高温去水化作用相对较弱。其次温度高低、pH值大小、矿化条件等都直接影响高温去水化作用。

按处理剂的作用原理,即使它在高温下不降解、不解吸,由它原来稳定的泥浆体系,也不一定就表现出良好的性能,还必须要求该处理剂在高温下仍具有足够的水化膜,才能达到上述目的。同时,因为高温去水化作用对于温度是一个可逆过程,所以它对泥浆的影响也是随温度的变化而可逆变化,即高温下泥浆性能变坏,降温后性能恢复的这种现象,并不能满足抗高温泥浆的实际需要,也能降低泥浆的热稳定性。所以,防止高温去水化作用及其对泥浆性能的影响,是高温环境下泥浆必须重视的一个问题。

有机处理剂分子结构中,存在着各种不饱和键和活性基团,在高温作用下,泥浆中的这些处理剂分子之间发生反应,产生交联,增大分子量的现象,称为高温交联。由于反应结果增大了分子量,故它可看成为与高温降解相反的作用。

木质素及其衍生物、腐植酸及其衍生物、栲胶(丹宁)及其衍生物、合成树脂类处理的分子中,都

含有大量的可供交联反应的官能度和活性基团。特别是人工改性和合成的处理剂,在它们的分子中不可避免地存在着一些改性过程中引入的活性基团,产品中也必然会有一定的剩余交联剂,这样就为它们发生交联反应提供了充分的条件。交联反应的结果,必然增大分子量,使其水溶液粘度增加。若高分子交联过量,形成体型网状结构,则水溶液成凝胶。处理剂失去水溶性,而完全失效,同时破坏泥浆流变性。若交联适度,则其分子量适当增加,亲水性可以保持不变甚至提高。

高温交联反应对泥浆性能的影响,有有利和有害两种情况:若交联过量生成体型高分子物,不仅处理剂完全失效,由处理剂生成的体型结构本身也能使泥浆丧失流动性,失水量激增,泥浆完全被破坏;若交联适度,则可相当于将处理剂进一步改性增效,则泥浆性能因高温反而有改善的可能,表现出高温后,粘度稳定,失水量下降的特性。遗憾的是这种交联反应影响因素很多,在复杂的泥浆体系中其反应程度难以控制,因此常常获得的是由于高温交联过量,泥浆性能破坏的结局。

获得抗高温水基泥浆体系的途径

水基泥浆在高温作用下促进了泥浆中各组分及各组分之间的反应,其结果严重地影响以致破坏泥浆性能。因此,抗高温水基泥浆存在着与一般普通水基泥浆不同的特殊问题——泥浆的热稳定性问题,它是获得抗高温泥浆体系的关键。其次是高温在泥浆及泥浆组分之间所引起的物理和物理化学变化,导致了泥浆性能随温度变化而发生可逆改变,使得孔口泥浆性能和孔底性能之间产生了很大差异。因此,如何使泥浆保持优良孔口性能的同时,在孔底高温下仍具有合于实际要求的性能,是抗高温水基泥浆工作的另一重要任务。

泥浆的高温稳定性中,最常见并难以处理的是流变性的高温稳定性,其次是失水造壁性的稳定性问题。而流变性的热稳定性问题中,以高温分散引起的高温胶凝团化,丧失泥浆流动性的危害最大,最常见,应作为重点来研究。

1. 粘土高温分散对泥浆热稳定性的影响和解决办法:高温对粘土所产生的高温分散、聚结等作用,对泥浆综合作用的结果,给泥浆体系带来很复杂的影

响。一方面它使泥浆经高温后产生高温胶凝,固化丧失流动性,而失去作用,另一方面,由于泥浆丧失流动性是因为粘土的高温分散所致,所以它对泥浆失水造壁性并没有明显损害。由于高分散度及结构的形成,必然导致泥浆高温后失水略有下降和泥皮增厚(如表1)。因此高温对泥浆的影响,首先是流变性,其次是造壁性,而要解决泥浆体系高温稳定性问题,首先应解决高温胶凝。因此,如前所述,必须从控制土量和抑制粘土的高温分散来考虑。所以,确定抗高温水基泥浆体系的首要问题是确定体系中所用粘土类型及其对应的高温容量限,并使体系土量维持在此值范围内,同时粘土的高温分散和高温聚结作用是造成泥浆高温流变性不稳定的一个根本原因,只要能有效的制止高温分散,就有可能较好地控制泥浆高温流变性。因此,选择泥浆高温稀释剂的主要作用应该是在一定程度上有效的控制粘土粒子的高温分散,其次是抑制粘土粒子的聚结。

但是,由于处理剂也难以完全消除粘土的高温分散作用,因此即使应用有效的处理剂,如果体系中土量过大,也难以避免泥浆高温胶凝,过多的土量,可以使各种处理剂失去高温控制能力。所以,即使应用了高效处理剂,泥浆中土量仍然需要控制。可见,泥浆中土量问题是决定泥浆高温稳定性好坏的基础。

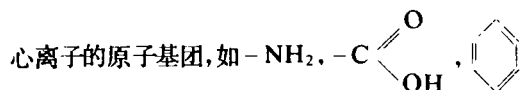
2. 对处理剂的基本要求及其分子结构特点:抗高温水基泥浆有机处理剂的作用,就其本质看仍是通过水化作用来实现的,由于特定的高温环境,抗高温处理剂应满足以下几点要求,才有可能满足调整泥浆性能的需要。

(1) 热稳定性好:抗高温处理剂的热稳定性决定于处理剂的分子结构。例如钠羧甲基纤维素的分子链的主链各链节之间靠醚键连接,而聚丙烯酰胺主链上链节之间靠碳—碳键相连。碳—碳键比醚键牢固得多,不容易裂解,所以聚丙烯酰胺的抗温能力比钠羧甲基纤维素要强。由此可见,要求抗高温处理剂分子结构中,其主链与亲水基团的连接,尽量避免醚键、脂键,应多选用碳—碳、碳—硫、碳—氮键。

(2) 对粘土有较强的吸附基团,而吸附能力受温度影响小:任何处理剂分子都有吸附基团,而抗高温处理剂分子中吸附基团数目应多些,吸附键牢固,以确保在高温下处理剂仍能吸附于粘土表面而发挥作

用。因此,处理剂分子结构中应选用以下几种形式的吸附:

①螯合吸附:处理剂中应具备含有成为螯合物中



等,能与粘土表面固有的高价正离子 Al^{3+} 或外界引入的 Cr^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{3+} 螯合而吸附。②静电吸附:引入高价金属正离子,高价正离子与粘土表面所带负电荷产生牢固不易受温度影响的静电吸附。③镶嵌式吸附:处理剂分子中含有与粘土晶格表面六角环空穴直径大小相当的离子或基团如 $-\text{NH}_2$, K^+ , 使之能够镶嵌在空穴内形成较牢固的镶嵌吸附。

(3) 水化基团多,亲水性强,受高温影响小:水基泥浆处理剂作用实质是通过水化实现的,抗高温处理剂则必须在高温下仍有足够的亲水性。因此,要求处理剂分子结构中的亲水基团最理想的是离子基。

如 $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{ONa} \end{array}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$ 等。离子基的水化能力大于极性基的水化能力,有一定的耐高温性,负离子基还可能增加粘土粒子的 ξ 电位,以增加其稳定性。

(4) 在较低的pH值环境中,仍能充分发挥作用:较高的pH值无论对粘土或处理剂,都不利于泥浆的高温稳定性,所以抗高温水基泥浆不宜采用高pH值。因此要求处理剂应在较低的pH值范围内($\text{pH} = 7 \sim 10$) 仍能充分发挥作用,才能较好的适应抗高温泥浆体系的要求。

(5) 作为抗高温失水剂,在降失水同时,不能严重影响体系的高温流变性。

3. 推荐几种试用的抗高温处理剂:

(1) 铁铬木质素磺酸盐(简称铁铬盐):

可用作稀释剂,在 180°C 左右开始降解,逐渐丧失其稀释能力。

(2) 腐植酸及其衍生物:

①煤碱剂:

可用作降失水剂,使用温度最高可达 230°C 。因为分子内缺乏高温下吸附能力强的基因,高温下对泥浆处理效果较差,如果与重铬酸盐联合使用能提高其作用效能。

用重铬酸盐将腐植酸在一定条件下氧化,络合而成以 Cr^{3+} 为中心离子的腐植酸的螯合物,其抗温能力强作用效果显著。

③硝基腐植酸:

把腐植酸经硝化后,使其分子结构中的碳—氮键增加,可以抗高温至 200°C 。

(3) 水解聚丙烯腈:

可用作降失水剂:其抗温能力为 $200 \sim 230^\circ\text{C}$,使用时必须严格控制泥浆pH值。否则聚丙烯腈在高pH和高温联合作用下会无限期的水解以致丧失足够的吸附基团而失去对泥浆的保护作用。

4. 配制抗高温泥浆的主要特点:

配制抗高温水基泥浆可分为两种类型:一是水基低固相泥浆;二是普通水基泥浆。由表一所列数据分析可知。采用优质粘土造浆宜配制水基低固相泥浆。采用劣质粘土造浆宜配制普通水基泥浆。下面着重讨论配制抗高温水基泥浆。

(1) 粘土含量:由于高温会引起粘土粒子分散,聚结严重地影响泥浆流变性和失水量,由前所述,当其土含量在 8% (体积比,相当于泥浆比重 $1:10$ 左右) 时高温增粘现象严重,当其土含量在 4% 以下时高温增粘现象较轻。优质土高温分散作用强,劣质土高温作用弱。所以用优质粘土造浆时其粘土含量最好控制在 4% 以下;用劣质粘土造浆时最好控制在 10% 以下。

(2) 控制粘土的分散度:当泥浆中粘土含量相同,由于粘土分散度不同,泥浆流变性能相差很大,经高温作用后性能相差更大。为了控制粘土的分散度可采用粗分散泥浆体系或非分散泥浆体系,也可采用能有效抑制粘土分散的处理剂,如腐植酸的衍生物或铁铬盐等。

(3) 使用抗高温处理剂:在泥浆类型选择上要考虑造浆粘土的特性。使用优质粘土造浆时,宜采用能有效控制粘土高温分散的稀释剂铁铬盐或腐植酸的衍生物,当使用劣质粘土造浆时,宜考虑使用高分子增粘剂和降失水剂与钠羧甲基纤维素及水解聚丙烯腈。

(4) 可考虑在水基低固相泥浆体系基础上混和表面活性剂使之转换为乳化泥浆。