

DOI: 10.3724/j.1000-4734.2025.45.027

CSTR: 32252.14.j.1000-4734.2025.45.027

钻井泥浆用膨润土的复配及性能研究

蒋俊^{1,3}, 罗利明^{2,4*}, 孙红娟^{1,3,4}, 赵猛⁵, 孟繁明⁵, 马亮⁶, 先子均^{1,3}

(1. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010; 2. 核环境安全技术创新中心, 四川 绵阳 621010; 3. 西南科技大学 矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010; 4. 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010; 5. 新疆中非夏子街膨润土有限责任公司, 新疆 克拉玛依 834000; 6. 咸阳非金属矿研究设计有限公司, 陕西 咸阳 712000)

摘要: 基于蒙脱石良好的悬浮分散性、阳离子交换性、黏结性等特性, 本文采用CMC-Na和无机轻质氧化镁对膨润土进行复配改性制备系列膨润土钻井泥浆产品, 通过高温热滚实验, 并结合SEM、XRD、FT-IR及Zeta电位等分析手段研究了改性剂种类与用量等对膨润土造浆性能的影响及作用机理, 获得最优复配改性方案。结果表明, CMC-Na长碳链能够在蒙脱石边缘起桥联作用, 显著提高泥浆的黏度, 增强泥浆体系的稳定性, 而氧化镁水化过程中生成氢氧化镁, 提高了膨润土在水中的分散性与膨胀性。当CMC-Na和轻质氧化镁均为4%时, 膨润土泥浆的黏度为高达42 mPa·s, 滤失量低至22 mL, 各项性能指标均满足国标要求。本研究提出的复配改性工艺方案简便、成本低, 为膨润土改性增粘研究提供了坚实的实验基础和理论支撑, 具有广泛的推广价值和应用前景。

关键词: 膨润土; 复配改性; 泥浆性能; pH调节; 高温黏度

中图分类号: TE254 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-4734(2025)05-0994-11

第一作者: 蒋俊, 男, 2000年生, 硕士研究生, 从事非金属矿综合利用研究工作。E-mail: 2312135963@qq.com。

A Study on compound and properties of bentonite used in drilling mud

JIANG Jun^{1,3}, LUO Liming^{2,4*}, SUN Hongjuan^{1,3,4}, ZHAO Meng⁵, MENG Fanming⁵, MA Liang⁶,
XIAN Zijun^{1,3}

(1. School of Environment and Resources, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621010, China; 2. Nuclear Environmental Safety Technology Innovation Center, Mianyang Sichuan 621010, China; 3. Institute of Mineral Materials and Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621010, China; 4. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycling, Ministry of Education, Mianyang Sichuan 621010, China; 5. Xinjiang Central Africa Xiazi Street Bentonite Co., LTD., Karamay Xinjiang 834000; 6. Xianyang Non-metallic Ore Research and Design Co., LTD., Xianyang Shaanxi 712000, China)

Abstract: Based on good properties of suspension dispersion, cation exchange and cohesiveness of montmorillonite, in this paper, a series of bentonite drilling mud products were prepared through the compound modification of bentonite using the CMC-Na organic polymer and inorganic light magnesium oxide. The effects of different types and dosages of modifiers on the pulping properties of bentonite drilling mud products and their action mechanisms have been investigated through the high-temperature hot rolling experiments in combination with analytical methods of the SEM, X-ray diffraction, FT-IR and Zeta potential measurement. The optimal compound modification scheme has been obtained. The results show that the bridging function on the edge of montmorillonite played by the long carbon chain of the CMC-Na significantly improved the mud viscosity and enhanced the stability of the mud system. The magnesium hydroxide produced by the hydration of magnesium oxide improved the dispersion and expansibility of bentonite in water. When contents of the CMC-Na and light magnesium oxide are both 4%, the viscosity of modified bentonite mud was 42 mPa·s, the filtration loss of the mud was

收稿日期: 2024-11-13。

基金项目: 建筑材料工业地质勘查中心揭榜挂帅专项资助(编号: 建地科[2022]05号); 国家自然科学基金(编号: 42002039、42072048)。

*通信作者, E-mail: luolimingdoc@163.com。

22 mL, and all the performance indicators meet the requirements of the national standard. The compound modification process scheme proposed in this study is simple and low-cost, which provides the experimental basis and theoretical support for further studying the modification and viscosification of the bentonite mud. Therefore, it has extensive popularization value and application prospect.

Keywords: bentonite; compound modification; mud properties; pH regulation; high temperature viscosity

钻井泥浆是油气钻井作业过程不可或缺的关键组成部分, 具有携带钻屑、冷却润滑钻头、控制地层压力及稳定井壁的作用。传统膨润土钻井泥浆通常由水、膨润土和化学添加剂组成, 在高温高压、复杂地层等极端条件下难以满足要求, 导致钻井效率下降甚至引发井喷、井漏等事故^[1,2]。因此, 对钻井泥浆进行改性处理后, 深入研究其高温稳定性, 对于保障钻井作业的安全与效率具有至关重要的意义。

在膨润土液用钻井泥浆的改性研究领域, 国外学者常关注膨润土改性钻井泥浆的多功能性, 致力于开发新型添加剂, 如纳米材料与聚合物等, 以全面提升钻井泥浆的性能。美国、加拿大的科研机构在纳米技术领域取得显著成果进展, 通过将纳米蒙脱石应用于钻井泥浆中, 显著提高了泥浆的机械性能和抗污能力。同时, 通过引入聚丙烯酰胺、聚丙烯酸盐等聚合物, 有效提升了泥浆的黏度、滤失控制和抑制性。然而, 钻井作业常处于高温高压的极端条件, 常规化学添加剂易降解进而导致泥浆性能下降。国内则侧重于利用长链有机物提升蒙脱石的亲油疏水性, 以提高钻井泥浆的稳定性^[3,4], 或通过添加钠盐^[5]、钙盐、季铵盐^[6]等盐类以增强蒙脱石的分散性和膨胀性^[7]。当蒙脱石含量较低^[8], 采用传统钠盐改性^[9]无法使其达到钻井泥浆标准^[10,11]。针对蒙脱石含量较低的膨润土, 传统钠盐改性难以达标, 学者提出先以钠化处理、再加入高分子化合物进行复合改性策略^[12], 虽然该工艺改性后泥浆黏度有所提升^[13,14], 但并未对滤失量及抗高温性能等进行系统研究。因此, 探索将有机复配改性无机改性相结合, 并全面测试钻井泥浆的各项性能指标确保满足实际需求, 具有深远的行业应用意义与推广价值。

本文以低品位膨润土为原料, 通过添加有机、无机复合改性剂, 深入探究了轻质氧化镁和羧甲基纤维素钠复合改性剂的用量、反应温度及pH等因素对膨润土钻井泥浆性能影响。同时, 结合多种分析表征方法对膨润土钻井泥浆物相组成、微观形貌、理化性能等进行分析, 通过改性剂间的协同作用, 显著提升了膨润土泥浆的分散性和流变学性能, 为钻井泥浆的开发提供了可靠的理论支持和实验依据。

1 实验部分

1.1 原料

实验原料: 样品采自新疆夏子街膨润土矿山, 钠基膨润土(编号NaMT), 杂质矿物主要为石英和少量海泡石, 样品经烘干研磨过200目筛。样品的化学成分分析和物理性能结果见表1和表2。由表1可知, 膨润土样品的化学成分主要为SiO₂和Al₂O₃, 还含有少量Fe₂O₃、MgO等。由表2可知, 膨润土吸蓝量为24.23 g/100 g, 蒙脱石含量为54.82%; 阳离子交换容量为60.00 mmol/100 g。

1.2 试剂及仪器设备

化学试剂: CMC-Na(羧甲基纤维素钠)、Na₄P₂O₇(焦磷酸钠)、PAM(聚丙烯酰胺)、NaOH(氢氧化钠), 市售, 均为分析纯; 轻质氧化镁为高纯(≥96%), 购自成都市科隆化学品有限公司。

仪器设备: GJS-B12K变频高速搅拌机, XGRL-5高温滚子加热炉, ZNN-D6六速旋转黏度仪,

表 1 膨润土样品的化学成分 ($w_B/\%$)Table 1. Chemical composition of bentonite sample ($w_B/\%$)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	烧失量
含量	55.04	15.24	5.74	1.63	0.70	0.80	1.50	0.34	0.06	12.95

表 2 膨润土样品的物理性能

Table 2. Physical properties of bentonite sample

胶质价/(mL/g)	膨胀容/(mL/g)	吸蓝量/(g/100 g)	蒙脱石含量/%	阳离子交换容量/(mmol/100 g)
50.00	10.50	24.23	54.82	60.00

SD4B多联中压滤失仪, JT2003分析天平, 78HW-1磁力搅拌器; 实验用水为超纯水, 电阻率 $\geq 18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.3 实验方法

称取膨润土样品22.5 g倒入不锈钢搅拌杯中, 加入350 mL超纯水后, 置于高频搅拌机高速搅拌(转速11 000 r/min), 搅拌过程中向搅拌杯内缓慢加入改性剂; 高速搅拌20 min后取下, 转移至25 °C恒温箱中养护16 h后, 置于180 °C的高温滚子加热炉中热滚16 h后, 冷却至室温, 倒入搅拌罐内搅拌5 min, 按Q/SY 17009—2019《钻井液用膨润土规范》测试钻井泥浆试样得到滤失量、动塑比与黏度(在六速旋转黏度计上测试600 r/min读数(ϕ_{600})与300 r/min读数(ϕ_{300}))。样品标记为: Mt-p8-M8中Mt为蒙脱石, p8为pH=8, M8中M为MgO缩写首字母, 8为氧化镁取用的质量分数为8%。

按下列公式计算塑性黏度PV、动切力YP与动塑比YP/PV^[15]。

$$\frac{PV}{mp_{0.5}} = \phi_{600} - \phi_{300} \quad (1)$$

$$\frac{YP}{p_a} = \frac{\phi_{300} - PV}{2} \quad (2)$$

$$\frac{YP}{PV} = \frac{\phi_{300} - \frac{1}{2}\phi_{600}}{\phi_{600} - \phi_{300}} \quad (3)$$

将上述测试过的泥浆悬浮液重新倒入泥浆杯中, 再搅拌1 min后, 将悬浮液移入滤失量样杯中, 主液面距杯顶端13 mm以内, 放入9 cm滤纸, 加盖, 安装于滤失仪上。在1.0 MPa气压条件下, 用20 mL量筒承接滤失液, 将前7.5 min期间承接滤液的量筒移开, 再换另一干净的量筒, 再承接7.5~30 min期间滤液V (mL)。按式(4)计算滤失量FL (mL)。

$$\frac{Fl}{ml} = 2 \times V \quad (4)$$

1.4 分析表征

使用D/max-III A型X射线衍射仪分析蒙脱石改性前后的物相变化, 测试条件: Cu靶, 管电压40 kV, 管电流40 mA, 狭缝系统DS 1/2 (°), 扫描范围 2θ 为3°~80°, 连续扫描; 使用Nicolet-5700型红外光谱仪分析蒙脱石改性前后的官能团变化, 测试条件: 室温下测定, 扫描范围为400~4000 cm^{-1} ; 采用场发射扫描电子显微镜-能谱仪(SEM, Sigma300, ZEISS, 德国)进行形貌和能谱分析, 工作条件: 工作电压为20 kV, 信号源为二次电子, 放大倍数为500~5000; 并采用能谱仪(EDS, X-MAX^N20, OXFORD, 英国); 使用红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-5700, USA Thermo Elec-

tron Corporation, 美国) 分析样品的官能团, 工作条件: KBr压片法制样, 室温下测定, 扫描范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

评价标准: 参考国标Q/SY 17009—2019《钻井液用膨润土》企业标准。

2 结果与讨论

2.1 不同改性剂对膨润土泥浆性能的影响

图1a, b分别为常温和高温下不同改性剂改性对膨润土泥浆性能图(600 r/min和300 r/min)。其中, 原矿钻井泥浆高温黏度是 $14.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 不能满足国标要求。由图1可以看出, 常温下轻质氧化镁、CMC-Na、焦磷酸钠对膨润土黏度提升较为明显。无机改性剂中, 轻质氧化镁对泥浆黏度提升效果明显, 可以达到 $26\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 但常温下黏度值不能满足国标, 在高温下能够满足国标要求。氧化镁作为一种无机添加剂, 它有增加膨润土在水中分散性与膨胀性的功能, 有增加黏度和稠度的作用^[16]。

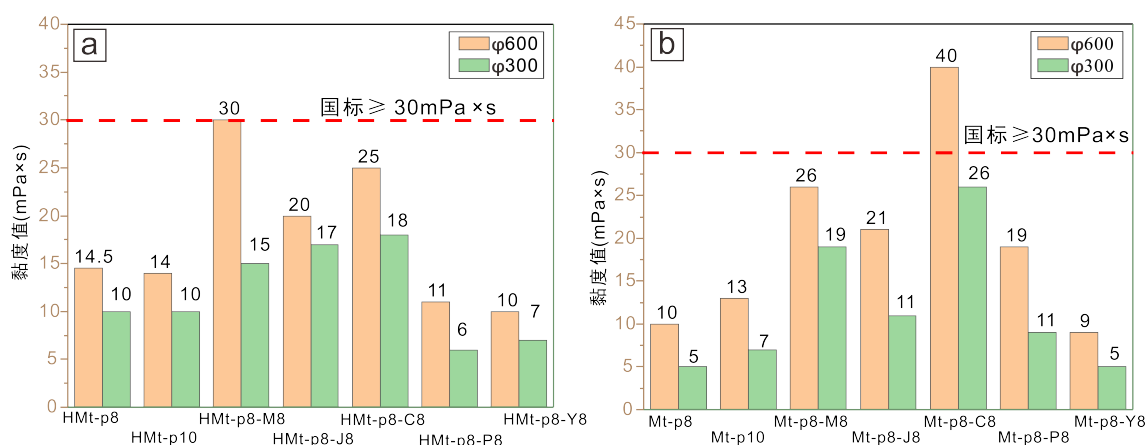


图1 常温下(a)、高温下(b)改性剂对黏土造浆性能的影响

Fig. 1. Double bar charts for the effects of modifiers on pulping properties of clay minerals at room temperature (a) and high temperature (b)

在乙酸钠、聚丙烯酰胺、CMC-Na三种有机改性剂中, CMC-Na改性效果最好, 当膨润土加入8% CMC-Na时泥浆黏度值可达到 $40\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 远高于原样泥浆。这是由于CMC-Na为线性水溶性聚合物, CMC-Na结构中的水化基团 $-\text{COO}-\text{Na}$ 可电离出带负电的羧酸根基团, 基团之间负电排斥作用使分子链伸展。分子链通过基团吸附在膨润土颗粒表面, 颗粒又同时被多个分子链吸附, 颗粒和分子链之间的机械缠绕和氢键共同形成立体网状结构使得悬浮液的整体流动性变差, 从而导致泥浆黏度值升高^[17]。

2.2 单一改性剂对膨润土泥浆性能的影响

图2a为常温、高温下不同CMC-Na用量的膨润土泥浆养护后600 r/min黏度。可以看出, 随着CMC-Na用量的增加, 泥浆黏度逐渐升高, 且高温下泥浆黏度更高; 当CMC-Na用量加到8%, 泥浆黏度可达到 $55\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。而在常温下, 泥浆黏度最高仅有 $25\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 明显低于高温条件, 性能提升不显著。由于在高温下, 黏土颗粒会分散得更细, 高温环境下增强了水分子渗入黏土晶层的能力, 同时泥浆中部分离子可提高黏土的水化能力, 使得黏土颗粒分散得更均匀; 且经高温作用后, 黏土粒子的表面活性可能会降低, 发生高温钝化现象, 从而减弱黏土颗粒之间的相互作用, 使泥浆黏度等

性能在高温下更趋于稳定^[18]。高温条件下, CMC-Na对泥浆黏度提升效果更好。

图2b为高温、常温下不同轻质氧化镁用量的膨润土泥浆养护后600 r/min黏度。可以看出, 随着轻质氧化镁用量的增加, 泥浆黏度增加, 且高温下效果更显著。高温条件下, 轻质氧化镁用量达8%时泥浆黏度可达43 mPa·s, 远高于常温条件下的26 mPa·s。这是由于氧化镁可吸收泥浆中水分, 与水反应产生氢氧化镁, 减少水分对泥浆黏度和黏着力的影响, 进而增加泥浆黏度, 并且在高温下效果更为明显。

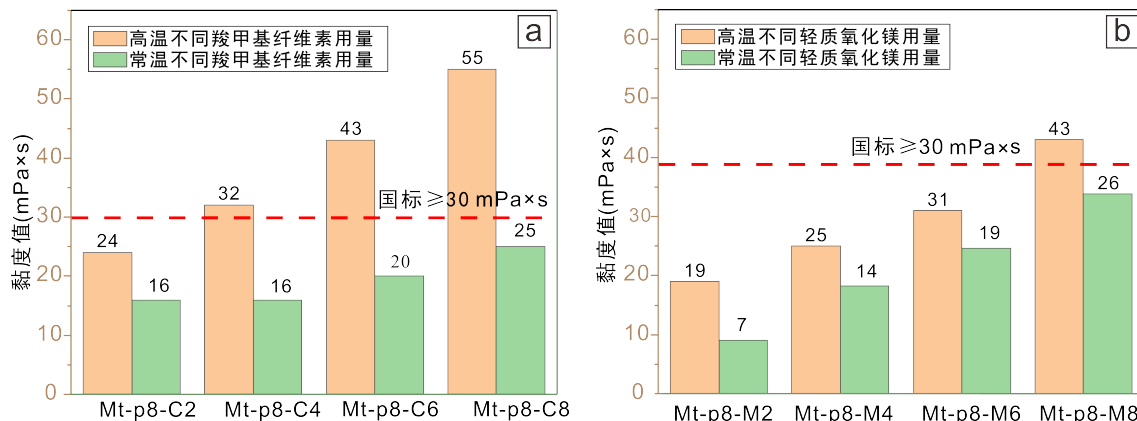


图2 CMC-Na (a)、轻质氧化镁 (b) 对黏土造浆性能的影响

Fig. 2. Double bar charts for the effects of the CMC-Na (a), light magnesium oxide (b) on pulping properties of clay

在钻井泥浆应用技术要求中, 除黏度达标之外还需考虑滤失量等指标。虽然泥浆黏度随着轻质氧化镁和CMC-Na用量的增加不断提高, 但添加过量的轻质氧化镁, 会导致滤失量过大^[19]。因此, 轻质氧化镁和CMC-Na用量需控制在一定范围内使用才能发挥到最佳效果。

2.2.1 高温复配改性剂用量对膨润土钻井泥浆性能的影响

表3为高温下复合改性剂对黏土造浆性能的变化规律。可以看出, 当CMC-Na和轻质氧化镁复配时, 泥浆黏度值均能达到国标要求。但是当轻质氧化镁加入过量时, 氧化镁和水形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 会发生重结晶并生长, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体交叠以及孔隙间的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体生长形成膨胀压, 膨胀过大失去约束导致孔隙结构遭到破坏孔隙率增加, 悬浮液的滤失量增大^[14]。因此, 综合考虑改性剂对悬浮液 $\phi 600$ 和滤失量的影响, 氧化镁用量不宜过大。复配方案中, CMC-Na用量在4%、5%、6%时对泥浆黏度值提升效果较好, 且在同时加入质量分数为4%的CMC-Na和轻质氧化镁时效果最好, 黏度值和滤失量均达到国标要求。

为进一步、探究复配改性增黏的原因及机理, 对低品位膨润土样品进行了物相分析。图3a为复配改性膨润土泥浆样品的XRD图谱, 从图中可以看出, 泥浆样品的主要物相为石英和蒙脱石。随着CMC-Na用量的增加, 蒙脱石层间距增大, 这是因为蒙脱石结构层的氧原子与高聚物-OH基团结合形成氢键, 也进一步导致层间水增多, 与图3b红外光谱中 1635 cm^{-1} 附近的水分子吸收谱带振动峰强度增强相印证。

图3b为不同复配改性条件下膨润土泥浆样品的红外光谱图。由图可知, 蒙脱石的特征吸收谱带主要出现在 3639.46 、 3420.50 、 1637.58 、 1040.80 、 788.93 cm^{-1} 这五种吸收谱带。其中, 3620 cm^{-1} 处为Al-OH中羟基的伸缩振动峰; 3430 cm^{-1} 处为层间水分子的H-O-H的伸缩振动峰; 1635 cm^{-1} 处为水分子H-O-H的弯曲振动引起的。

由图3b可以看出高温下添加复合改性剂之后未破坏膨润土结构, 1635 cm^{-1} 处可以看出, CMC-Na含量多的膨润土泥浆层间水分子弯曲振动峰强度高于含量少的。图中在 780 cm^{-1} 处出现新峰, 该

峰为Si-O-Si伸缩振动峰^[8,20]。

表3 高温不同复合改性剂用量对黏土造浆性能

Table 3. Effects of different dosages of composite modifiers on the pulping properties of clay at high temperature

样品编号		Mt-p8-M4-C4	Mt-p8-M6-C2	Mt-p8-M2-C6	Mt-p8-M5-C3	Mt-p8-M3-C5	国标
转速	600 r/min	42	30	40	34	40	30~90
	300 r/min	33	25	30	27	35	-
滤失量/mL		22	46	24	27	20	≤25

注: “-”代表300 r/min参数无国标作参考。

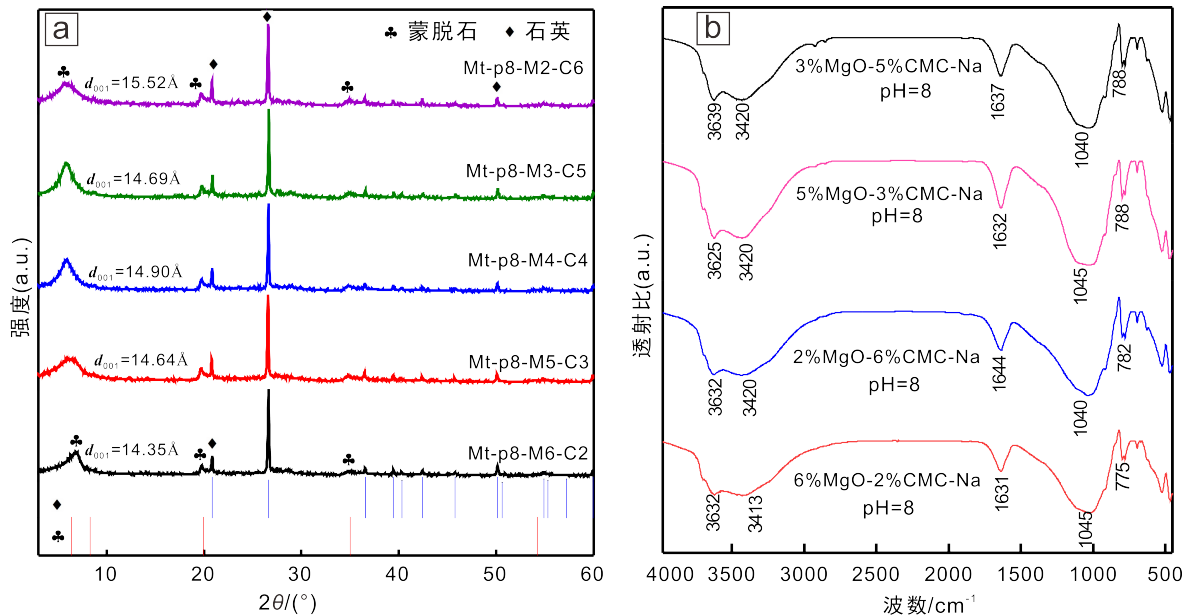


图3 不同改性剂用量泥浆样品的XRD图谱 (a) 和红外图谱 (b)

Fig. 3. XRD patterns (a), infrared images (b) of modified bentonite mud samples by using different dosages of modifiers

从上述可以看出, CMC-Na和轻质氧化镁复配改性对提升膨润土泥浆性能的效果显著。同时采用4%的轻质氧化镁和CMC-Na, 可使泥浆黏度达到42 mPa·s, 滤失量保持在25 mL以下, 达到钻井泥浆标准。在复配方案不变情况下, 后续进一步探究pH和热滚时间对黏土造浆性能的影响。

2.2.2 高温复配改性pH不同对膨润土钻井泥浆性能的影响

表4为不同pH的膨润土泥浆养护后600 r/min黏度。由表4可知, 随着pH增大膨润土泥浆滤失量逐渐减少, 能够满足国标要求。这是由于碱性的增强, 溶液中的羟基越来越多, 氧化镁溶解形成的Mg(OH)₂填充到膨润土颗粒的孔隙中, 使形成的滤饼孔隙减小, 阻挡了水分子通过, 进而使得滤失量下降^[21,22]。而pH的增加对泥浆黏度影响较小, 产品黏度均能满足国标要求。

表4 高温不同pH下改性剂用量对膨润土泥浆性能

Table 4. Effects of the dosage of modifier on properties of modified bentonite mud at high temperature and different pH values

样品编号		Mt-p7-M4-C4	Mt-p8-M4-C4	Mt-p9-M4-C4	Mt-p10-M4-C4	Mt-p11-M4-C4	国标
转速	600 r/min	40	44	42	43	44	30~90
	300 r/min	28	33	34	34	33	-
滤失量/mL		26	24	23	23	21	≤25

注: “-”代表300 r/min参数无国标作参考; Mt-T12-M4-C4中 T12-M4-C4代表样品加入4%的轻质氧化镁和4%的 CMC-Na后反应12小时。

为进一步探究pH改性增黏的原因及机理，对泥浆的结构进行了分析。图4为不同pH条件下泥浆的XRD图谱，可以看出，样品主要物相为石英和蒙脱石。随着pH的增加（pH为7~11），蒙脱石的 d_{001} 值呈现出先增加后减少的趋势。蒙脱石的 d_{001} 值增加是由于 H^+ 加入的量减少，蒙脱石片层端面电荷负电性增强，颗粒之间的相互作用逐渐增强，导致颗粒更容易发生聚集和絮凝，表现为膨润土颗粒在水中的分散程度降低，颗粒间的距离缩短，容易形成较大的颗粒团簇。在 $pH < 9$ 时， $(OH)^-$ 或 (AlO_3^{3-}) 解离仍占优势，因此分散性提高有限。但当 $pH \geq 9$ 时蒙脱石的 d_{001} 值开始减少，这是由于在碱性介质中， Al^{3+} 解离仍占优势，端面负电荷， $Al-O-H$ 键中的 H^+ 容易电离，并且泥浆中 OH^- 增多可以让 OH^- 借助氢键吸附于黏土颗粒表面，使黏土颗粒表面负电荷明显增加，膨润土在水中分散性大大提高^[13]。随着碱性增强，溶液中 OH^- 增多借助氢键吸附在黏土表面可使膨润土在水中分散性提高，但碱度对泥浆黏度的影响趋于稳定值，所以改变溶液酸碱性，不能显著提高泥浆黏度性能。

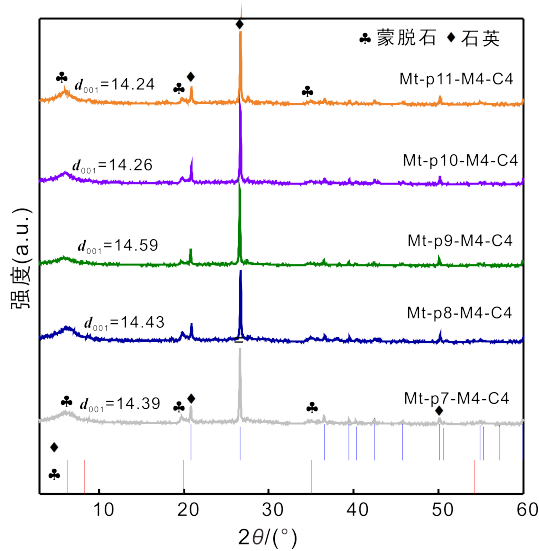


图4 不同pH下膨润土泥浆样品的XRD图谱

Fig. 4. XRD patterns of bentonite mud samples at different pH values

2.2.3 高温复配改性热滚时间不同对膨润土钻井泥浆性能的影响

表5为不同热滚时间的膨润土泥浆养护后600 r/min黏度。可以看出，随着热滚时间增长到16 h以后，泥浆黏度和滤失量从缓慢增加后趋于一个稳定值，黏度值稳定在44 mPa·s左右，滤失量始终保持在25 mL以下，说明随着热滚时间的增长，黏土性能变化不大，复合改性过后的泥浆黏度性能始终很好。

表 5 高温不同时间下改性剂用量对膨润土泥浆性能

Table 5. Effects of the dosage of modifier on properties of the modified bentonite mud at high temperature and different times

样品编号		Mt-T12-M4-C4	Mt-T14-M4-C4	Mt-T16-M4-C4	Mt-T18-M4-C4	Mt-T20-M4-C4	国标
转速	600 r/min	31	37	44	43	44	30~90
	300 r/min	26	29	33	34	33	-
滤失量/mL		21	20	24	23	24	≤25

注：“-”代表300 r/min参数无国标作参考；Mt-T12-M4-C4中T12-M4-C4代表样品加入4%的轻质氧化镁和4%的CMC-Na后反应12小时。

图5a为不同热滚时间下膨润土泥浆样品XRD图，从图中可以看出，随着热滚时间增加，蒙脱石的 d_{001} 值呈现先增加后基本不变的趋势。泥浆经过高温热滚后泥浆黏度、密度以及其流动性都会发生变化。在加入同等有机改性剂CMC-Na和轻质氧化镁后，随着热滚时间的延长，蒙脱石 d_{001} 发生变

化, 这是因为高温热滚促进改性剂与蒙脱石之间反应。在12~16 h蒙脱石 d_{001} 值在逐渐增大, 说明蒙脱石层间距在逐渐变大, 其原因一是高聚物CMC-Na的聚合物分子链之间的机械缠绕和氢键共同形成三维网状结构, 约束和阻碍其附近水分子的迁移运动; 此外, 轻质氧化镁与水反应过后生成的氢氧化镁^[23,24], 水解后的Al-O-H和OH⁻借助氢键吸附于黏土颗粒表面, 提高黏土分散性。当热滚时间增加到18~20 h后, 蒙脱石 d_{001} 值基本不再发生改变, 这可能是蒙脱石与改性剂基本反应完全^[25]。

图5b为不同热滚时间下膨润土泥浆样品的红外光谱图。由图5b可知, 蒙脱石的红外吸收谱带主要出现在3636.34、3456.50、1624.29、1067.24、760.21 cm⁻¹这五种吸收谱带。从图可以看出, 随着高温热滚时间的延长, 蒙脱石层间水及吸附水的H-O-H伸缩振动带强度降低, 水分子H-O-H的弯曲振动向左偏移。

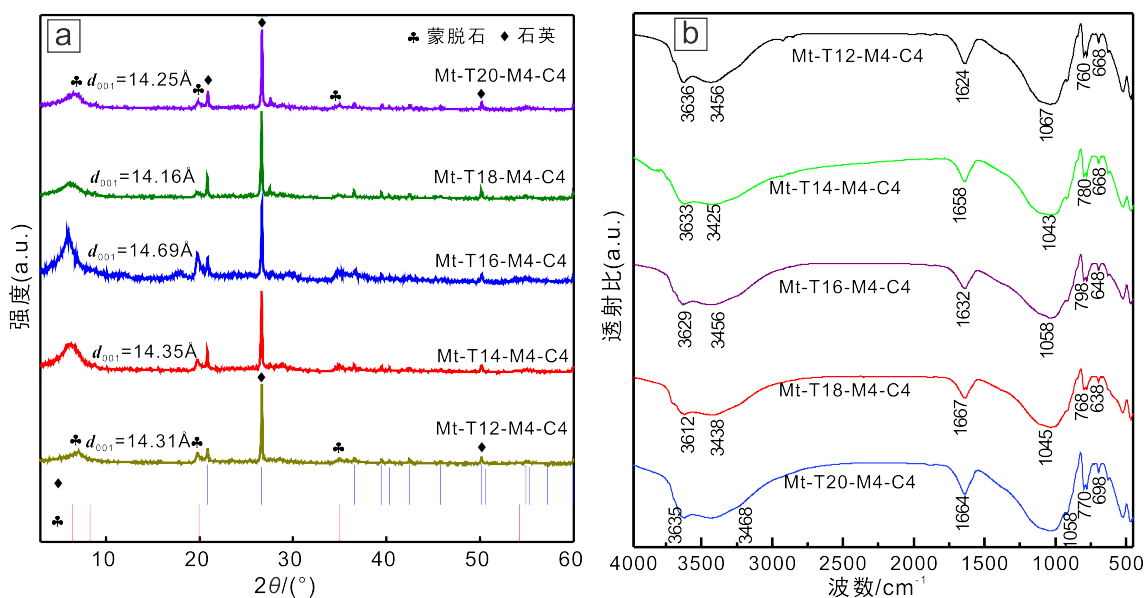


图5 不同改性时间泥浆样品的XRD图谱 (a) 和红外图谱 (b)

Fig. 5. XRD patterns (a), infrared spectra (b) of modified mud samples with different modification time

2.3 微观形貌分析

图6、7为添加高聚物CMC-Na和轻质氧化镁前后微观形貌图。由图6原矿图可看出膨润土原矿之间界限比较清楚, 分散稍显均匀, 没有明显颗粒感, 层状结构明显。由图7可知, 添加复配改性

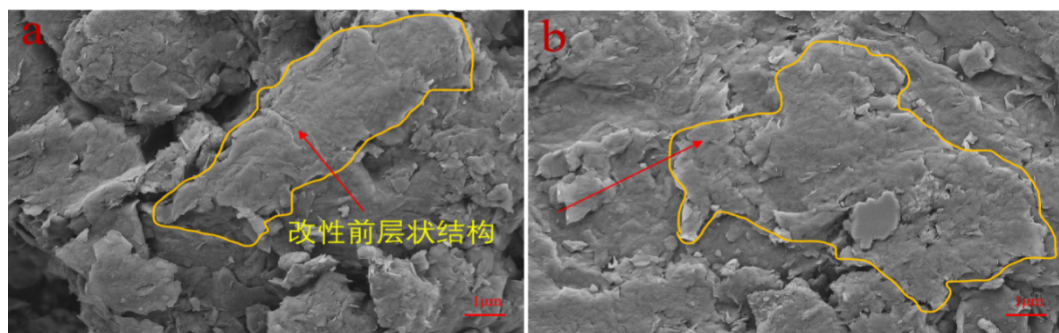


图6 原矿膨润土SEM图

Fig. 6. SEM images of raw bentonite

剂后膨润土颗粒形貌与原土没有明显差异,说明蒙脱石的晶体结构没有受到明显破坏。

图7a, b可看出明显的五边形、六边形颗粒,这是由于加入轻质氧化镁与蒙脱石形成块状颗粒附着在蒙脱石表面,且颗粒分散均匀且分布紧密,部分颗粒之间出现相互聚集的现象。图7c, d可观察到淡化边轮廓的蒙脱石片微微翘起,相比原矿图谱加入复配改性剂后蒙脱石层状间距增大,这是由于高聚物CMC-Na长碳链链接在蒙脱石层端,在层间起到了桥联作用,使得层间作用力增强,层间、颗粒间链接形式不仅增强了泥浆体系的稳定程度,也提高了泥浆体系的黏度,有助于稳定泥浆体系中自由水的浅迁移,降低泥浆滤失量。

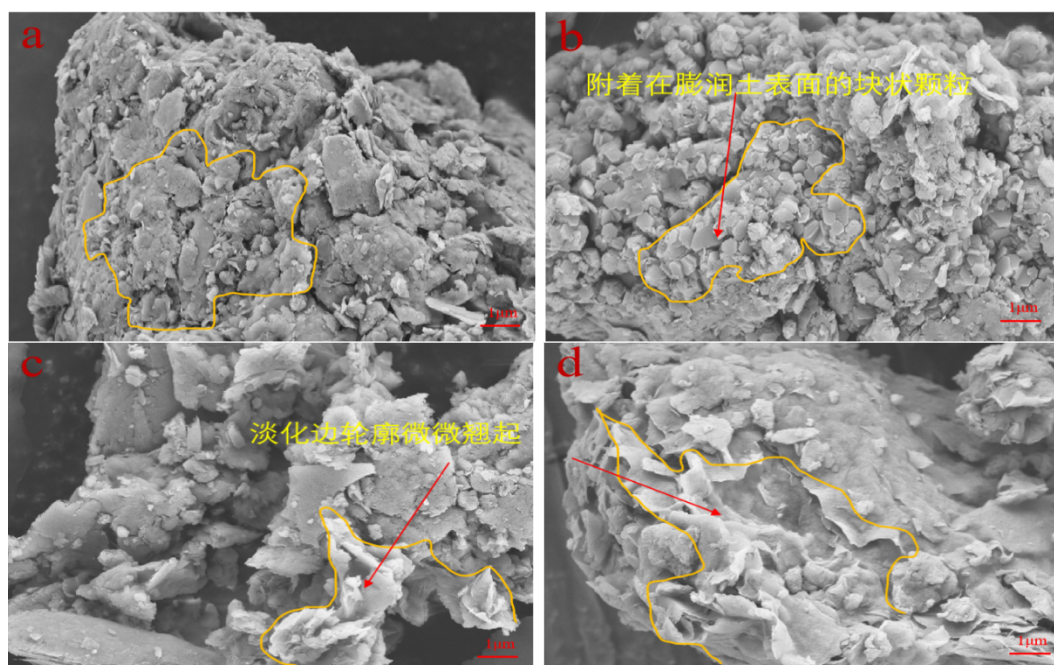


图7 加入复配改性剂后的SEM图

Fig. 7. SEM images of bentonites with added compound modifiers

2.4 Zeta电位分析

图8为pH对泥浆悬浮体系zeta电位的影响,在pH为2~10时,两种样品的泥浆悬浮体系的zeta均为负值,且随着pH增加zeta电位负值皆呈现增大的趋势。

碱性条件下体系的zeta电位较酸性条件下的zeta电位低,因为在酸性条件下, H^+ 与蒙脱石层间中 Mg^{2+} 、 Na^+ 发生置换反应,影响颗粒表面的荷电性质,导致体系zeta电位变化。继续增大悬浮体系pH, OH^- 含量增加,更多的 OH^- 吸附到颗粒的表面,使蒙脱石颗粒表面负电荷增多,颗粒之间的排斥作用增强,体系的zeta电位变得更负,在水中分散性好,从而使得黏度增加^[26,27]。

图9是轻质氧化镁和羧甲基纤维素钠在膨润土钻井泥浆中增黏的示意图。改性剂CMC-Na和轻质氧化镁首先通过静电吸附将其吸附于表面或通过离子交换进入蒙脱石层间,CMC-Na在蒙脱石层间发生络合作用,进一步稳定改性产物,提升泥浆性能。热处理和搅拌等物理方法有助于促进改性剂的均匀分布和加快反应,改善蒙脱石的改性效果。图8为pH对泥浆悬浮体系zeta电位的影响,在pH为2~10时,两种样品的泥浆悬浮体系的zeta均为负值,且随着pH增加zeta电位负值皆呈现增大的趋势。

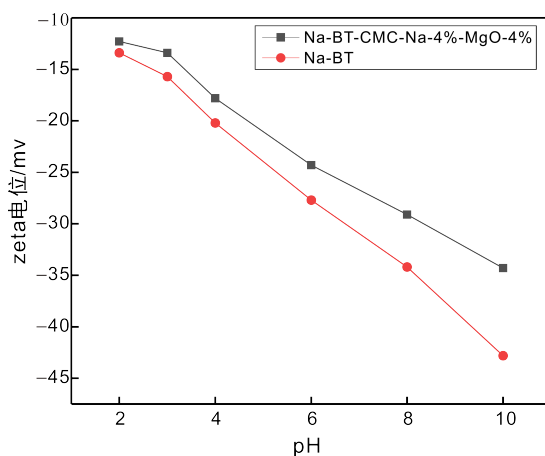


图8 pH值对膨润土-水悬浮液体系zeta电位的影响

Fig. 8. Effect of pH value on the zeta potential of the bentonite-water suspension system

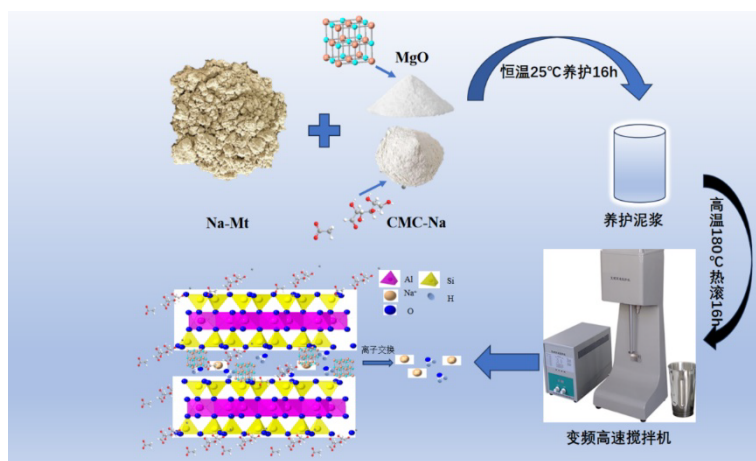


图9 泥浆增黏流程示意图

Fig. 9. Schematic flow chart for the process of the modification and viscosification of the bentonite mud

3 结论

本文以新疆夏子街膨润土为原料,通过添加有机、无机复合改性剂来改善低品位钠化土的造浆性能,研究了改性泥浆黏度值和滤失量等指标,最终得到以下结论:

1) 向钻井泥浆中加入活性氧化镁后,附着在黏粒边缘端面的 OH^- 与悬浮液中少量的 Mg^{2+} 相互吸引,通过 Mg^{2+} 桥连接使蒙脱石颗粒间形成更为聚集的絮凝态,表现为黏度明显上升。

2) CMC-Na作为一种有机高聚物,溶于水后为线性水溶性聚合物,构成的分子链通过基团吸附在膨润土颗粒表面,膨润土颗粒同时被多个分子链吸附,泥浆黏度提升。

综上所述,在对膨润土高温热滚复合改性后,在同时加入质量分数为4% CMC-Na和4%轻质氧化镁时效果最好,黏度值和滤失量均达到国标要求。通过高分子聚合物和轻质氧化镁组成的复合添加剂,利用无机-有机改性剂相结合的新颖工艺方式,大大提高黏土造浆性能,性能符合优级钻井泥浆用土的国标要求。

致谢: 在此论文的完成过程中,我得到了许多人的支持和帮助。首先,我要特别感谢我的导师罗利明副教授,他在研究过程中给予我极大的指导与支持。导师的丰富经验、严谨治学态度以及对研究的独到见解,让我受益。此外,我还要

感谢我的师兄师姐,特别是雷洁师姐和陈仕泽师兄,在论文撰写过程中给予宝贵的建议与帮助。他们的支持和鼓励使我能够顺利完成本研究工作。

参考文献:

- [1] 徐霞. 蒙脱石改性及应用研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(S2): 361–364+396.
- [2] 陈爽, 高文翰. 膨润土改性及其应用展望[J]. 中国环境管理丛书, 2008(2): 27–28.
- [3] 刘国玉, 刘曙光. 膨润土的有机改性研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(2): 285–288.
- [4] 王敏. 蒙脱石的有机改性及其分散性研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.
- [5] 马磊, 李兴旺, 张玖畅, 等. 膨润土同步提纯钠化研究及在球团中应用[J]. 鞍钢技术, 2024(2): 19–25.
- [6] 王笑成, 马林, 马云, 等. 壳聚糖季铵盐改性膨润土-海藻酸钠-甲草胺复合凝胶缓释颗粒的制备、表征及其释放性能研究[J]. 农药学报, 2024, 26(3): 570–582.
- [7] 刘辉文, 谢娜, 高珊, 等. 极性诱导季铵盐表面活性剂改性膨润土的制备及净水特性[J]. 环境科学研究, 2024, 37(6): 1303–1314.
- [8] 李鑫, 吴雪兰, 龙红明, 等. 低品质膨润土提质改性技术研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(3): 837–843.
- [9] 程飞鹏, 杨冬亮, 常乐, 等. 钠化改性河南南部膨润土吸附亚甲基蓝性能分析[J]. 环境科学, 2022, 43(12): 5676–5686.
- [10] 苏成政. 膨润土的改性及吸湿性能研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2023(3): 55–57+60.
- [11] 张黎, 张凡, 杜森, 等. 膨润土的改性及其在钻井液中的应用[J]. 化工技术与开发, 2016, 45(2): 20–22.
- [12] 吴选军, 余永富, 袁继祖. 钠基蒙脱石的制备及有机改性研究[J]. 非金属矿, 2008, 31(5): 1–2+61.
- [13] 于媛媛, 井强山, 余雪华, 等. 低品位膨润土提质改性制备钻井泥浆助剂研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(4): 60–67.
- [14] 何世鸣, 周健, 侯德峰. 膨润土用于钻井泥浆改性与增效机理探讨[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2002(4): 15–17.
- [15] 铁丽云, 鲁义军, 陈济美, 等. 低蒙脱石含量膨润土的造浆性能开发研究[J]. 中国矿业, 2013, 22(7): 101–103.
- [16] 张昊, 胡相明, 王伟, 等. 黄原胶和氧化镁改性黏土-水泥基新型喷涂堵漏风材料的制备及特征[J]. 煤炭学报, 2021, 46(6): 1768–1780.
- [17] 王桂芳, 李恒军, 盘益任, 等. 钻井用聚合物改性膨润土的制备工艺研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(1): 37–39+42.
- [18] 王宝, 周林, 王百川, 等. 侵蚀性淋滤液作用下HPMC改性膨润土的防渗性能[J]. 中国环境科学, 2024, 44(9): 5035–5043.
- [19] Cao F Z, Miao M, Yan P Y. Hydration characteristics and expansive mechanism of MgO expansive agents[J]. Construction and Building Materials, 2018, 183: 234–242.
- [20] 李鑫, 吴雪兰, 龙红明, 等. 高分子聚合物调控膨润土造浆性能及机理研究[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(7): 2256–2263.
- [21] Du W, Yang Y, Hu L, et al. Combined determination analysis of surface properties evolution towards bentonite by pH treatments [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 626–631.
- [22] Karagüzcel C, Çetinel T, Boylu F, et al. Activation of (Na, Ca)-bentonites with soda and MgO and their utilization as drilling mud[J]. Applied Clay Science, 2010, 48(3): 398–404.
- [23] 孙吉书, 路遥, 穆欣悦, 等. 改性氢氧化镁与钠基膨润土复合抑烟沥青相容性研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2024, 49(2): 291–301.
- [24] 张雨萌, 李茹, 郭玉, 等. 聚合物改性膨润土提高防渗性能的研究[J]. 非金属矿, 2021, 44(4): 8–11.
- [25] Syed Masoodhu S, Natarajan N, Vasudevan M. Modification of bentonite with black cotton soil and carboxyl methyl cellulose for the enhancement of hydraulic performance of geosynthetic clay liners[J]. Water Science & Technology, 2024, 89(7): 1846–1859.
- [26] 刘明. 几种典型水溶液分散体系的Zeta电位及其稳定性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [27] 万江, 王晓焕, 刘志勇. 膨润土-水悬浮体系的zeta电位研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(4): 23–25.