

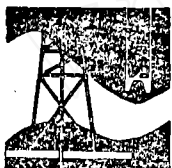
表面活性剂对机械钻速的影响

葛仁雄 R. Perami

(中南工业大学) (法国图卢兹第三大学)

通过实践发现：(1)洗井液中的表面活性剂可以提高金刚石钻进的机械钻速。但表面活性剂和岩石种类不同，其提高幅度也不同；(2)钻速随阴离子表面活性剂 ξ 电位值的提高而增加；(3)表面活性剂对岩石微裂纹的渗透作用有助于提高钻速。

关键词：表面活性剂；钻速； ξ 电位，微裂纹。



钻探技术

为提高金刚石的钻进效率，延长钻头寿命，人们广泛使用含各种类型表面活性剂的冲洗液对钻具进行润滑减阻。但是，表面活性剂对人造金刚石钻头破岩效率的影响机理问题，至今仍无统一认识，到目前为止，研究工作大致包括表面活性剂对岩石性能以及金刚石钻头性能的影响两个方面。本文着重讨论对部分岩石可钻性的影响；即表面活性剂对硅酸盐、碳酸盐类岩石的吸附而导致瞬时机械钻速的变化问题。

40年代初，苏联Rehbinder等人就认为，在冲洗液中添加一些金属盐类，如 $AlCl_3$ 、 $NaCl$ 或皂类(如脂肪酸钠)，能使冲击钻头破碎岩石的速度加快，并提出了相应的理论，称为“Rehbinder效应”。其主要论点是，在固体的机械破坏过程中，裂纹区域与相邻的变形区形成预破坏区域。润滑介质(如液体等)将进入预破坏区的初期裂隙中去，增加这类液体分子对固体表面的亲和力，可以软化固体来促进固体的变形和破坏。这种传统理论在冲击钻中得到了证实，但在人造金刚石钻进中，由于碎岩方式不同

而受到了一些研究者的质疑。

70年代中期，美国Westwood等人采用正醇和十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)溶液对石英、花岗岩等进行了试验。发现当岩石或矿物的 ξ 电位为零时，岩石的摆锤硬度最大。而采用使石英 ξ 电位为零时的DTAB溶

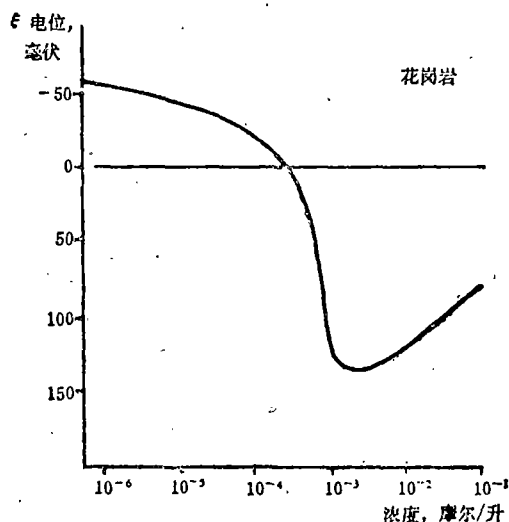


图1 活性剂*浓度与电位的关系

*图1~5的试验所用表面活性剂为十二烷基三甲基溴化铵；图6~7的试验所用的表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵；图8~10的试验所用表面活性剂为梯波尔。

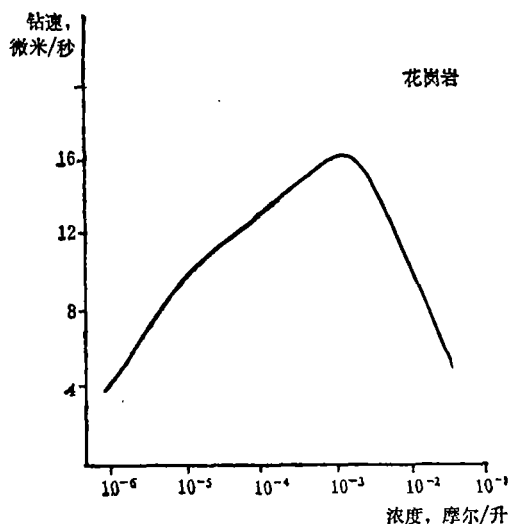


图 2 活性剂浓度与摆锤硬度的关系

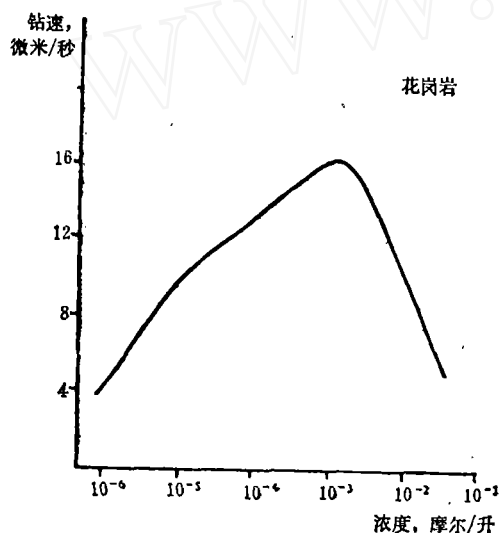


图 3 活性剂浓度与钻速的关系

液 (浓度为 10^{-3} 摩尔/升), 则可获得最大的机械钻速。与蒸馏水相比, 对花岗岩的钻速可提高2~3倍 (图1、2、3)。

很多研究已证明了在 ξ 电位为零时, 岩石或矿物的表面显微硬度达到最大值。但问题的关键在于是否当岩石的表面硬度最大时, 就可获得最高的机械钻速。我们知道, 不论是硅酸盐或碳酸盐矿物, 在蒸馏水中其表面一般都是负电性。改变矿物在水溶液中的 ξ 电位的方法很多。比如石英, 在溶液中

硅酸的电离程度是随溶液的pH值改变而改变, 从而导致了 ξ 电位的改变。当水溶液的pH值为1.6~3时, 石英的 ξ 电位为零。依据Westwood等人的观点, 只要 ξ 电位为零, 便可获得最大的机械钻速。但我们在试验中, 使用HCl把水溶液的pH值调到2, 使石英的 ξ 电位为零, 结果机械钻速并没有变化。Westwood的其他一些试验结果也与自己得出的上述结论相矛盾 (图4、5)。

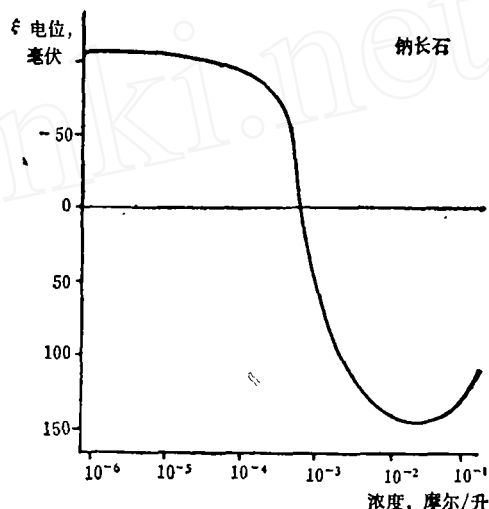


图 4 活性剂浓度与电位的关系

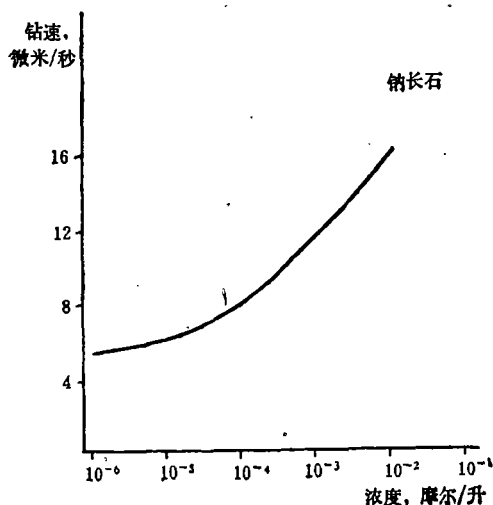


图 5 活性剂浓度与钻速的关系

由图可以看出, 同样使用十二烷基三甲基溴化铵作润滑液来钻进钠长石, 取得机械钻速最大值时的溶液浓度并不是钠长石 ξ 电位为零时的浓度, 而是随着DTAB浓度的增大, 钻速不断提高。

由于Westwood等人的试验结果自相矛盾, 笔者在法国PAUL—Sabatier大学就表面活性剂对金刚石钻进岩石可钻性的影响作了探讨, 本文介绍其中部分试验结果。

试验规程与材料

试验所采用的钻机为台式钻机, 可控硅无级调速。为避免由于钻头磨损而造成的钻速不均衡, 试验中一律用瞬时钻速。瞬时钻速的测量, 是由连接在钻机上的电子传感器反映到记录仪上实现的, 其误差为 ± 10 微米。

钻进规程如下:

转速 1640 转/分;
压力 46 公斤/厘米²;
泵量 1.5 升/分;

钻头外径27毫米(分表、孕镶两种);

使用3种表面活性剂, 其中: 阳离子型十六烷基三甲基氯化铵, 阴离子型梯波尔; 非离子型Tween—80。

试验钻进的岩石包括硅酸盐和碳酸盐两大类。前者有花岗岩、石英和长石; 后者有石灰岩、白云岩及方解石。

ξ 电位的测量借助于500型激光 ξ 电位测定仪。

试验结果

1. 硅酸盐类岩石的可钻性 (以花岗岩为例)

阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵对花岗岩 ξ 电位和钻速的影响见图6、7。

从图6、7可以看到, ξ 电位和钻速随着活性剂浓度增大而提高, 一直到一临界值

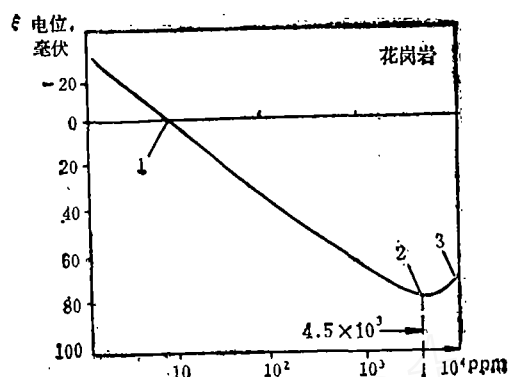


图6 活性剂浓度对 ξ 电位的影响

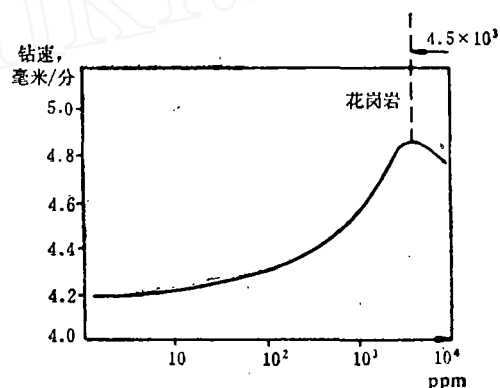


图7 活性剂浓度对钻速的影响

(4.5×10^3 ppm), 而不是像Westwood等人所认为的, 在 ξ 电位为零点时的钻速最大。在图6 ξ 曲线点1处, ξ 电位为零, 而这时活性剂的浓度仅达10ppm, 这个浓度对钻速基本上没有影响。

带负电颗粒在阳离子水溶液中的电荷分布形式可用STERN模式来说明, 即 ξ 电位的大小由吸附层中阳离子所带电荷的多少决定。

当十六烷基三甲基氯化铵浓度很低时 (10ppm), 固体颗粒表面的所有负电荷与吸附的阳离子产生电中和反应, 而达到电荷平衡状态。这时 ξ 电位为零 (见图6曲线点1)。

当活性剂浓度增大时, 吸附在固体颗粒

表面的阳离子数目急剧增加,除中和了固体表面的负电荷之外,尚有大量阳离子。因此 ξ 电位越来越正,并达到最大值(见图6曲线点2)。

如浓度继续增大,溶液中阳离子增加太多,则由于离子力的作用而压缩双电层,使 ξ 电位又有所降低(见图6曲线点3)。

因此,使用阳离子型表面活性剂作为冲洗液时,倘若选用能使 ξ 电位达到最大值的浓度,则可获得最大的瞬时钻速。这一点和Westwood等人的结论是完全相反的。

使人感兴趣的是,瞬时钻速的提高不但和 ξ 电位有对应关系,而且对于不同的硅酸盐类岩石来说,它还与岩石的矿物成分有关。我们分别测定了5种岩石的矿物成分(现主要列出长石与石英的含量), ξ 电位的增加值 $\Delta\xi$ 以及瞬时钻速的增加值 $\Delta V/V$,结果列于表1。

表 1

岩石或矿物	石 英 (%)	长 石 (%)	$\Delta\xi$ (毫伏)	$\Delta V/V$ (%)
石英岩	>95		40.7	19.5
1*花岗岩	39	52	43.2	22.0
2*花岗岩	33	56	44.3	23.1
1*长石		88	52.5	7.9
2*长石		>95	52.4	28.4

从表1看出,随着长石含量的增加, $\Delta\xi$ 也不断增加,瞬时钻速也对应增加。这说明,对于十六烷基三甲基氯化铵这种阳离子活性剂来说,它对岩石可钻性的影响是和岩石的矿物成分有密切关系的。即随长石含量的增多,瞬时钻速的稳定幅度也越大, ξ 电位的增加更加显著。

对于阳离子型表面活性剂,我们以梯波尔(一种磺酸盐)为例进行了试验。在这种溶液中,花岗岩的 ξ 电位一直为负值(图8)。随着浓度增大, ξ 电位的绝对值增加,钻速也不断提高,一直到一特定浓度(图9)。 ξ

电位的这种变化说明带负电荷的固体颗粒表面和阴离子产生了吸附。

阴离子对带负电的颗粒表面产生的吸附可以用GRAHAMA模式来加以解释。根据这种模式,阴离子的水化程度远比阳离子为弱,主要是化学力及范德华氏力的作用。因此,在失去水化膜后,它们也可以吸附至固体表面。此外,在岩石表面的破裂键或断裂处的晶格表面,也存在着正电荷。因此,在GRAHAMA模式中,吸附层主要是由距离固体颗粒表面为 X_i 的阴离子的HELMHOLTZ内带及由距离固体表面 δ 的阳离子的HELMHOLTZ外带两部分组成。

对于阴离子表面活性剂来说,由于阴离子对固体表面的吸附而导致了 ξ 电位绝对值的提高,使得瞬时钻速得到相应的提高。 ξ 电位的最大绝对值与最高瞬时钻速有一对应关系,见图8、9。

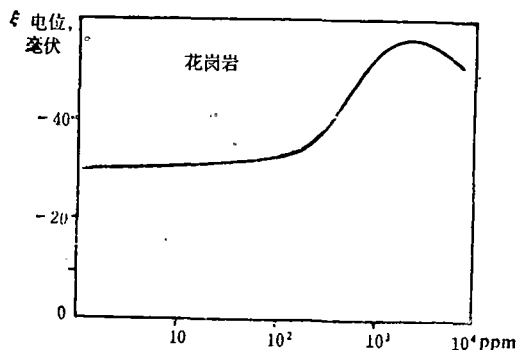


图 8 电位随梯波尔液浓度的变化

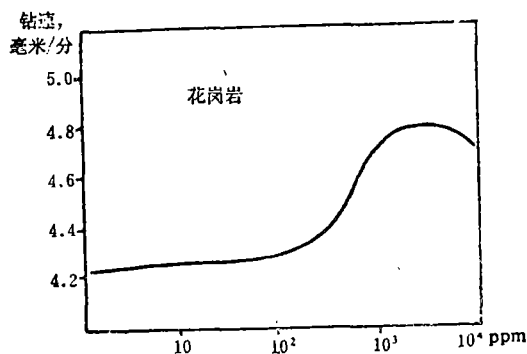


图 9 钻速随梯波尔液浓度的变化

非离子型表面活性剂Tween-80在水中不电离,因此,不可能对岩石的 ξ 电位产生影响。其提高钻速的能力远逊于阳、阴离子型活性剂。

我们采用测定表面张力残余值的方法,测定了石英对各种表面活性剂的100ppm水溶液的吸附。吸附量的大小与 ξ 电位绝对值的提高是相一致的,数据见表2。

表 2

表 面 活 性 剂	$\Delta V/V$ (%)	ξ (毫伏)	A (毫克)
蒸 馏 水	0	-35.8	0
十六烷基三甲基氯化铵	19.5	+76.5	1.92
梯 波 尔	14.2	-53.2	0.92
Tween-80	7.1	0	0.29

注:表中 $\Delta V/V$ 的数值为使用最优活性剂浓度时取得;A表示每克石英吸附的活性剂毫克数,石英颗粒 $<20\mu$;所钻岩石为石英。

从表2可以看出,对于硅酸盐类岩石来说,阳离子活性剂的吸附性最强,主要表现在吸附量和 ξ 电位绝对值的提高上。阴离子活性剂梯波尔也具有较好的吸附性。而对于非离子型Tween-80,由于仅仅存在着物理吸附,因此吸附量较少。从对石英的钻速影响上,有着阳离子>阴离子>非离子的顺序。

2. 碳酸盐类岩石的可钻性

在这类岩石中,我们同样观察到了 ξ 电位的最大绝对值和最大瞬时钻速之间的对应关系。但就三种类型活性剂所起的作用,和硅酸盐类岩石不同的是,阴离子型梯波尔的作用甚至稍好于阳离子型,现以一种细晶粒的石灰岩为例(表3)来说明。

表 3

表 面 活 性 剂	$\Delta V/V$ (%)	ξ (毫伏)	A (毫克)
蒸 馏 水	0	-20.8	
十六烷基三甲基溴化铵	16.5	+58.5	1.64
梯 波 尔	18.3	-51.2	1.16
Tween-80	7.6		0.30

和硅酸盐类岩石相比(表2),阳离子活性剂对碳酸盐类岩石的吸附明显地减弱了,主要表现在 ξ 电位值增加幅度小,吸附量减少,与此相反,阴离子活性剂的吸附则明显地增大。因此,从钻速上反映,阳、阴离子活性剂的效果相差不大。而对非离子活性剂来说,对这两类岩石的吸附是相似的,因此对钻速的影响也相似。

机理探讨

上述三种表面活性剂对硅酸盐、碳酸盐岩石的钻速试验证明,不同的表面活性剂,其提高岩石可钻性的效果各不相同。即使是同一表面活性剂的效果,对于同一类型的岩石(如硅酸盐类岩石),也随岩石的矿物成分变化尚有差异。因此,我们主要从 ξ 电位变化引起固体表面状态的改变,以及活性剂对岩石微裂隙的渗透来探讨岩石可钻性。

1. ξ 电位对固体近表面硬度的影响

离子型活性剂和结晶固体表面的吸附以化学吸附为主,包括固体吸附质之间的电子转移。表面电荷的转移改变了固体近表面区的电子结构,产生键的弯曲并改变了近表面区晶格位移和空隙的离子化状态。其结果,不断运动着的近表面位移之间以及缺陷之间的相互静电反应受到了影响。同理,晶格内部对于位移运动的摩擦阻力也受到影响。在 ξ 电位为零时,离子型活性剂和固体表面的电子转移最弱,各种相互的静电反应受到抑制,晶格内部位移的摩擦阻力有所增加,因此,使固体表面的显微硬度达到最大值。这无疑是不利于岩石破碎的。相反,当 ξ 不为零时,近表面区的电子转移现象得到激发,各种相互静电反应得到加强,晶格内部的位移摩擦阻力减小,因此,固体表面的显微硬度降低,从而有利于切削具对岩石的破碎。由此可见,上述的各种化学物理影响,都与固体近表面区电子(或空穴)的分布及其浓度变化,即电子转移的程度相联系。由于活

性剂离子的吸附而使固体表面区的电子转移发生变化,结果影响了固体表面的显微硬度。许多研究已经证明,在 ξ 电位为零时,结晶固体表面具有最大的硬度,增大或减小 ξ 电位,都可以降低固体表面的显微硬度。同样,在我们的试验中,最大瞬时钻速都是在 ξ 电位绝对值最大时,即岩石的显微硬度最低时取得的。

2. 表面活性剂对岩石微裂隙的渗透

在人造金刚石钻进中,其碎岩方式不同于其他钻进方法。由于金刚石颗粒很小,单颗金刚石刻取岩石的面积和深度都十分有限。一般说来,每回转一周,刻取硬岩的深度只有几至几十微米。因此,我们把金刚石刻取岩石的方式主要看作是“犁削”作用。由于每次刻取岩石的深度有限,而且在金刚石颗粒压入岩石所产生的应力集中区(洞穴)有大量微裂隙存在,因此,表面活性剂分子有充分的可能吸附于岩石表面,对岩石加以润湿并渗透到微裂隙中去。而这种渗透,降低了固-液界面张力和微裂隙中的应力,无疑是有助于破碎岩石的。

为了证实表面活性剂对岩石微裂隙的渗透能提高钻速的观点,我们预先将花岗岩试样在不同温度下进行热处理,人为地使试样形成许多微裂隙。通过测定渗透率和孔隙率,我们得到了一组具有不同微裂隙程度的试样。

将这些微裂隙化程度不同的岩样分别用蒸馏水和梯波尔钻进,结果示于图10。

从图10可以看出,随着岩石渗透性的增加,即微裂隙程度的加剧,与水相比较,使用梯波尔时的相对钻速不断提高。由于岩样加热温度控制在 α -石英转变为 β -石英的临界

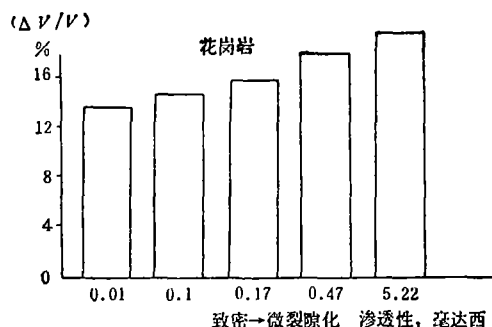


图 10 岩石微裂隙对钻速的影响

温度之下,因此微裂隙化并未导致岩石矿物和化学成分的改变。所以,随着微裂隙化程度的提高而导致瞬时钻速的提高,只能归结于钻进过程中梯波尔溶液对岩石裂隙的渗透作用优于蒸馏水。

结论

1. 表面活性剂能提高岩石的可钻性。不同表面活性剂提高岩石可钻性的能力不尽相同。即使同一种表面活性剂(离子型),也因岩石的矿物组成和化学成分不同,其作用影响存在差异。

2. 离子型活性剂对岩石表面的吸附,导致岩石近表面区电子转移,即岩石表面电子结构及晶格位移运动的改变。并由此产生各种变化(相互静电反应、摩擦阻力等),改变了岩石表面的显微硬度。

3. 当 ξ 电位达到最大绝对值时,即岩石近表面区显微硬度最低时,可获得最高的机械钻速。

4. 岩石可钻性的提高,是由于岩石近表面区显微硬度的变化及活性剂对钻进过程中产生的岩石微裂隙渗透的综合影响。

The Effects of Surface Active Agent on Drilling Speed

Ge Renxiong R. Perami

It has been found from experimental results that the surface active agent in the flushing fluid may be used to increase the rate of diamond drilling. However, the increase rate of drilling speed is different for various surface active agents and rock formations. The drilling speed is increased with the increase of the ξ potential value of the cathodic surfactant solution. The permeation of the surface active agent into the microfissure of the rock formation is also helpful to raise the drilling speed.