

合成锂皂石用作钻井液造浆材料实验研究

熊正强, 付帆, 李晓东, 李艳宁

(北京探矿工程研究所, 北京 100083)

[摘要] 高温下水基钻井液中膨润土颗粒会发生高温分散或高温聚结作用, 从而导致钻井液性能发生剧变, 针对这一问题, 开展了合成锂皂石用作钻井液造浆材料实验研究。采用X射线粉晶衍射、扫描电镜及红外光谱对合成锂皂石H-6样进行了结构表征, 对其分散性、抗盐性及抗温性能等进行了评价, 并分析了合成锂皂石抗高温增稠机理。试验结果发现: 合成锂皂石H-6样层间存在 Na^+ 与 Li^+ 两种阳离子, 其阳离子交换容量(CEC)为149.1mmol/100g, 而且远高于钠膨润土的CEC值; 合成锂皂石极易分散在水中, 能明显提高水相的黏度, 而且不受水化时间及水化温度影响。例如, 当H-6加量从0.5%增加至4%时, 其分散体系的表观黏度从1.5mPa·s增加至63.5mPa·s; 随着温度增加, 合成锂皂石分散体系的表观黏度呈先增加后基本不变趋势, 未出现高温明显增稠或高温减稠现象。例如, 2% H-6分散体系在180~240℃高温老化后, 其表观黏度在22~24mPa·s变化; 合成锂皂石H-6样与其它处理剂配伍性好, 采用其作为造浆材料配制的超高温水基钻井液具有优良的抗高温稳定性及高温流变性能, 无需添加抗高温增黏剂及抗高温稀释剂来调整钻井液的流变性能。研究结果表明, 合成锂皂石具有优良的抗高温分散性能, 适合用作抗高温造浆材料, 用于配制超高温水基钻井液。

[关键词] 合成锂皂石 造浆材料 分散性 抗高温 水基钻井液

[中图分类号] TE254+.4 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0495-5331(2019)01-09

Xiong Zhengqiang, Fu Fan, Li Xiaodong, Li Yanning. Experimental studies of laponite used as mud - making material for drilling fluid[J]. Exploration and Exploration, 2019, 55(1): 0178-0186.

0 引言

随着我国深地探测战略实施及干热岩资源勘查开发力度加大, 在深部油气及干热岩等钻井过程中, 地层温度可能高达200℃以上, 井内钻井液将长期处于高温环境, 这对钻井液抗温性能提出了更高的要求。膨润土是一种重要的水基钻井液基础配浆材料, 其主要作用是作为造浆材料来提高塑性黏度与切力、形成致密泥饼及增强造壁性。但是, 在高温下水基钻井液中膨润土颗粒会发生高温分散、高温聚结或者高温钝化作用, 使得钻井液出现高温增稠(Guven et al., 1988; Kelessidis et al., 2007; 施里宇等, 2008; 光新军等, 2016; 黄聿铭等, 2017)或高温减稠现象(张斌, 2010; 单文军等, 2014), 导致钻井液性能发生剧变, 严重时甚至导致钻井作业无法正常进行。

锂皂石属三八面体皂石亚族类, 又称锂镁皂石或锂蒙脱石。它是一种稀缺特种黏土, 由硅氧四面体和镁氧八面体在Z轴方向上以2:1的周期性排列形成的层状硅酸盐矿物(聂建华, 2010), 其理想化学分子式为: $\text{Na}_{0.33}(\text{Mg}_{2.67}\text{Li}_{0.33})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (丁兆明等, 2000)。天然锂皂石矿通常含有相当复杂繁多的杂质, 很难提纯, 给研究和应用带来很大困难。合成锂皂石主要是通过水热法或微波法合成的黏土矿物, 结构和组成与天然锂皂石类似, 但纯度高。合成锂皂石具有良好的分散性、增稠性和触变性, 在水中膨胀能形成包含大量水的网络结构凝胶。因此, 它广泛应用于化工行业, 如日用化妆品、医药及涂料等。目前关于合成锂皂石的研究主要集中在制备方法(冯臻, 2006; 孙红娟等, 2008; 夏承龙等, 2010; 覃勇等, 2016)、合成锂皂石有机改性(高洁, 2011)、Pickering乳液用稳定剂(李财富, 2009)

[收稿日期] 2017-07-04; **[改回日期]** 2018-01-16; **[责任编辑]** 衣俊杰。

[基金项目] 国家青年科学基金项目(编号: 41502345)和国土资源部公益性行业科研专项(编号: 201411094-2)联合资助。

[第一作者] 熊正强(1985年-), 男, 2012年毕业于中国地质大学(北京), 获硕士学位, 工程师, 从事钻井液材料研究与应用工作。E-mail: xiongqz1012@126.com。

以及合成锂皂石分散体系结构因子与黏弹性(侯万荣,2005;Mas et al., 2015;Au et al., 2015)等方面。但是关于合成锂皂石用于水基钻井液的研究文献极少,主要包括用其配制抗高温水基钻井液(Tehrani et al., 2009)、用作水基钻井液增黏剂(覃勇等,2016)以及用于修井液(Mueller et al., 1989),尚未有合成锂皂石用作钻井液造浆材料系统评价研究。

本文主要开展了合成锂皂石用作钻井液造浆材料实验研究,具体包括合成锂皂石阳离子交换容量测定、结构表征以及分散性、抗盐性与抗温性等性能评价,并分析了合成锂皂石高温下增稠机理。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

合成锂皂石,工业级;钠膨润土(XRD 矿物物相定量分析蒙脱石含量为 69%),工业级;凹凸棒土(XRD 矿物物相定量分析坡缕石含量为 70%),工业级;海泡石(XRD 矿物物相定量分析海泡石含量为 50%),工业级;氯化钠,化学纯;DZKW-4 型电子恒温水浴锅;78-1 型磁力加热搅拌器;HTD13145 型六速旋转黏度计;GJSS-B12K 型高速搅拌机;SD6A 型多联中压滤失仪;XGRL-4 型高温滚子加热炉。

1.2 X 射线粉晶衍射分析

采用 SmartLab 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测试,测试条件为:Cu 靶 K α 辐照、管电压 40kV、管电流 100mA、步长 0.02°、起始角 3°、终止角 70°、扫描速度:8°/min。

1.3 扫描电镜分析

采用 LYRA3 XMU 型聚焦离子束扫描电子显微镜对样品进行表面形貌分析,测试条件为:加速电压 15kV、常温实验及高真空(800Pa)。

1.4 红外光谱分析

采用 Nicolet iS10 型傅立叶变换红外光谱仪对样品进行测试,采用溴化钾压片制样,分辨率为 4cm⁻¹,样品扫描次数为 16,波数范围为 400~4000cm⁻¹。

1.5 粒径分析

采用 LA-950V2 型激光粒度仪对合成锂皂石分散体系进行粒径分析,测试条件为:循环速率 2890L/min,搅拌速度 1735r/min,超声波功率 30W。

1.6 Zeta 电位测定

采用移液管移取 2mL 合成锂皂石分散体系,加入装有 20mL 蒸馏水的样品瓶中,混合均匀后备用;再采用 Zetasizer NanoZS90 型 Zeta 电位仪对上述稀释后的分散体系进行电位测试,测试温度为 25℃。

2 结果与讨论

2.1 化学成分分析

采用 Optima 8300 型电感耦合等离子体发射光谱仪对合成锂皂石 H-6 样进行化学成分分析,结果见表 1。

表 1 合成锂皂石 H-6 样主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of laponite H-6

化学成分	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	Li ₂ O
含量(%)	47.73	25.36	2.42	1.36

从表 1 可看出,合成锂皂石 H-6 样主要由 SiO₂ 与 MgO 组成,并含有少量的 Na₂O 与 Li₂O。

2.2 阳离子交换容量测定

阳离子交换容量(CEC)和交换性阳离子是判断膨润土矿质量和划分膨润土矿属型的主要依据,CEC 值愈大表示其带负电量愈大,其水化、膨胀和分散能力愈强。因此,本文采用氯化钡法(桂兰等,2005)进行阳离子交换容量测定,Ba²⁺ 离子与待测样层间阳离子进行交换后,再采用 ARCOS SOP 型电感耦合等离子体光谱仪测试交换液中各阳离子含量,结果见表 2。

表 2 合成锂皂石及钠膨润土阳离子交换容量
Table 2 Cation exchange capacity of laponite H-6 and sodium bentonite

试样	CEC (mmol/100g)	E(Li ⁺)	E(Na ⁺)	E(K ⁺)	E(Ca ²⁺)	E(Mg ²⁺)
钠膨润土	81.7	/	72.6	0.6	5.1	3.4
H-6	149.1	43.5	96.9	/	2.6	6.1

由表 2 可看出,钠膨润土 CEC 值为 81.7mmol/100g,说明该膨润土具有良好的分散能力。合成锂皂石 H-6 样 CEC 值为 149.1mmol/100g,层间阳离子除含有 Na⁺ 外,还存在 Li⁺。表 2 数据表明合成锂皂石 H-6 样水化膨胀能力远优于实验评价用钠膨润土。

2.3 结构表征

2.3.1 XRD 分析

合成锂皂石 H-6 样的 X 射线粉晶衍射结果见

图 1。

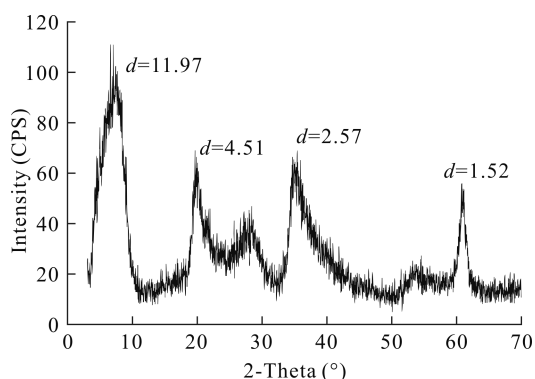


图 1 H-6 样 X 射线粉晶衍射图

Fig.1 X-ray powder diffraction diagram of laponite H-6

从图 1 可看出,在晶面间距 $4.51\text{\AA}$ (与 d_{110} 对

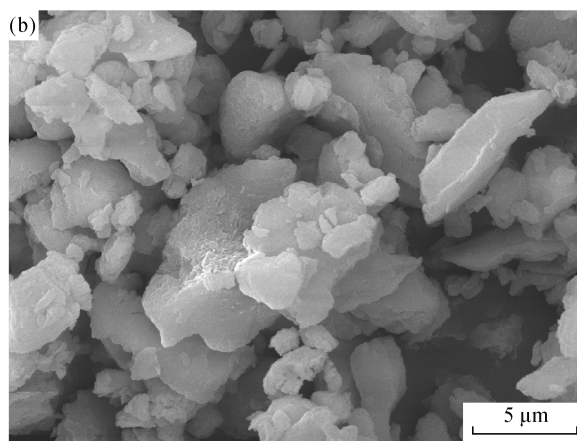
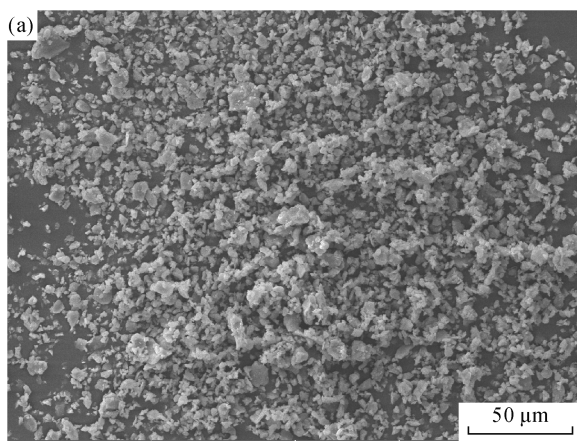


图 2 不同放大倍数下合成锂皂石 H-6 样 SEM 图 (a-1000x; b-10000x)

Fig.2 Scanning electron micrographs at different magnifications of laponite H-6 (a-1000x; b-10000x)

从图 2 可看出,1000x 放大倍数下, H-6 样颗粒非常细小,且颗粒粒度均匀,最大颗粒直径不超过 $25\mu\text{m}$;当放大至 10000x 时,颗粒呈较薄的不规则片状体,颗粒片层状结构明显,且每个颗粒片层数相对较少,尤其是直径小于 $5\mu\text{m}$ 颗粒的片层数更少。

2.3.3 红外光谱分析

合成锂皂石 H-6 样红外光谱结果见图 3。

从图 3 可看出, 3443cm^{-1} 与 1635cm^{-1} 处出现的吸收峰,为水的特征吸收峰,其中 3443cm^{-1} 归属于层间水分子的 H-O-H 的伸缩振动,且与 1635cm^{-1} 处的水分子弯曲振动相对应; 1000cm^{-1} 、 652cm^{-1} 与 460cm^{-1} 处出现的吸收峰为锂皂石特征吸收峰,其中, 1000cm^{-1} 处强吸收峰为 Si-O 的伸缩振动峰, 652cm^{-1} 处吸收峰归属于 Mg-OH-Mg 的弯曲振动, 460cm^{-1} 处吸收峰主要为 Si-O-Mg 的变形振动峰。

180

应)、 $2.57\text{\AA}$ (与 d_{200} 对应) 及 $1.52\text{\AA}$ (与 d_{060} 对应) 分别具有各自的衍射峰,这是 2:1 型层状黏土矿物共有的 X 射线衍射峰。在 c 轴方向的衍射峰为 1.20nm 与 d_{001} 对应,而蒙皂石层间距 d_{001} 一般在 $1.2 \sim 1.5\text{nm}$ 范围内变化,这表明该样品属于层状硅酸盐矿物—蒙皂石类,而且表明了层间阳离子以一价阳离子 Na^+ 或 Li^+ 为主;在 $d_{060} = 1.52\text{\AA}$ 处出现的衍射峰为三八面体蒙皂石特征峰,即锂皂石特征峰,该峰为区别二八面体蒙皂石与三八面体蒙皂石的特征峰。另外,该样品峰形不够尖锐,未有杂质衍射峰存在,说明样品结晶程度较差,但纯度很高。

2.3.2 SEM 分析

合成锂皂石 H-6 样扫描电镜测试结果见图 2。

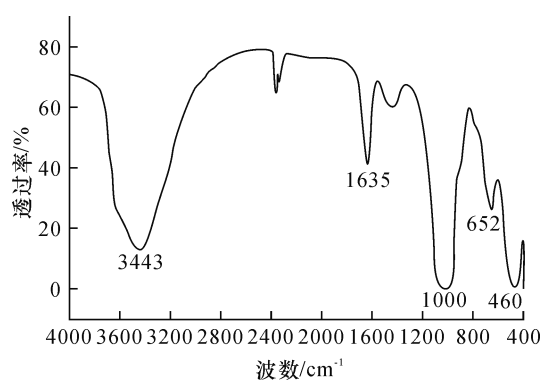


图 3 合成锂皂石 H-6 样红外光谱图

Fig.3 IR spectrum of laponite H-6

2.3.4 粒径分析

在 100mL 蒸馏水中加入 0.2gH-6 样,采用磁力搅拌器搅拌 4h 后制得分散体系,再进行粒度测试,测试结果见图 4。

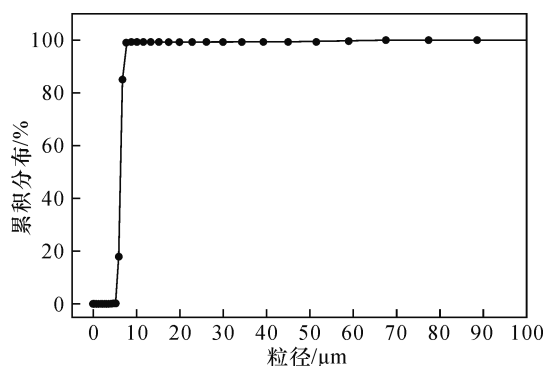


图4 合成锂皂石 H-6 样粒径分布图

Fig.4 Particle size distribution of laponite H-6

从图4可看出,合成锂皂石 H-6 样在水中分散后,其颗粒粒径主要分布于 $5 \sim 67 \mu\text{m}$, 平均粒径仅为 $6.64 \mu\text{m}$ 。分散体系颗粒粒径主要集中分布于 $5 \sim 9 \mu\text{m}$ (累积体积百分数达 99.3%), 并存在少量粒径为 $58.9 \mu\text{m}$ 及 $67.5 \mu\text{m}$ 的颗粒。这表明合成锂皂石分散体系是由单分散的粒子和少量由几个粒子形成的小聚集体组成,与文献(Pignon et al., 1997; Nicolai et al., 2000)描述相一致。层间阳离子半径顺序为: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ 。蒙皂石层间阳离子的半径越小,其离子水化能就越大,膨胀性能越好,越易水化分散(Laird, 1996)。由于合成锂皂石 H-6 样层间阳离子以 Na^+ 与 Li^+ 为主,而 Na^+ 与 Li^+ 的有效半径及电荷密度小,又与水分子结合能力强,吸附的水分子层越来越多,水化膜的厚度越来越大,使得晶层间的斥力大于单元晶层之间的静电引力,导致合成锂皂石颗粒膨胀并发生剥离,形成了无数个相对自由的结构单元层(聂建华,2010)。因此,合成锂皂石 H-6 样分散体系颗粒粒径小,而且分布集中。

2.4 分散性能评价

2.4.1 水化时间对合成锂皂石分散性能的影响

将合成锂皂石 H-6 样加入蒸馏水中,高速搅拌 20min,再放入 25°C 水浴锅陈化一定时间,然后将已陈化的 H-6 分散体系高速搅拌 5min。每组加量均配制 3 杯浆液,分别测试 H-6 分散体系在不同陈化时间下的流变性能,并以表观黏度(简写 AV)平均值作为考察指标,探究合成锂皂石加量(0.5% ~ 4.0%)及水化时间(0.5 ~ 20h)对其分散体系表观黏度的影响,测试结果见图5。

从图5可看出,同一水化时间下,随着 H-6 用量从 0.5% 增加至 4%,分散体系的表观黏度逐渐增

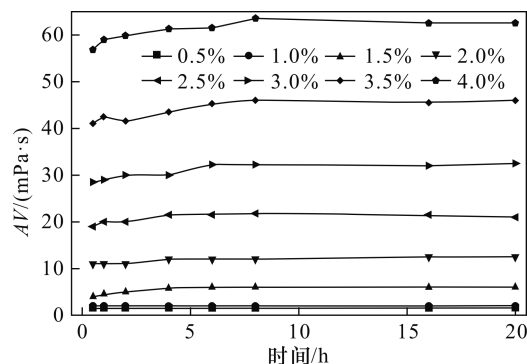


图5 不同加量及水化时间下 H-6 分散体系的表观黏度

Fig.5 Apparent viscosity of laponite dispersions under different dosages and hydration time

加,表观黏度数值从 $1.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 增加至 $63.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$;在同一加量下,分散体系的表观黏度随着水化时间延长呈先缓慢增加后基本不变的趋势,而且当水化时间达到 $6 \sim 8 \text{ h}$ 时分散体系的表观黏度基本达到最高值;当 H-6 用量 $\leq 1.0\%$ 时,其分散体系表观黏度不随水化时间延长而发生变化。由于合成锂皂石 H-6 样颗粒层间含有大量的 Na^+ 与 Li^+ ,而 Li^+ 为层间半径最小的阳离子,其次为 Na^+ 。层间阳离子半径越小,其与水分子之间的相互作用越强,导致黏土水化分散程度也越高(王进等,2006)。因此,层间含有 Li^+ 的合成锂皂石吸水膨胀速度快,并发生剥离形成了无数个相对自由的结构单元层,而这些结构单元层通过静电引力形成能包裹大量自由水的空间网状结构,使得分散体系变稠,宏观上表现为表观黏度增加(Tamura et al., 2000)。

2.4.2 水化温度对合成锂皂石分散性能的影响

在配制含膨润土水基钻井液时,通常先将膨润土基浆室温下水化 16h,目的是使蒙脱石颗粒充分水化分散。因此,本文就水化温度对合成锂皂石分散性能的影响进行了探讨。具体实验过程如下:将一定加量的 H-6 样加入蒸馏水中,高速搅拌 20min,再放入设定温度的水浴锅陈化 8h,然后将已陈化的 H-6 分散体系高速搅拌 5min。每组加量均配制 3 杯浆液,以表观黏度平均值作为考察指标,探究水化温度($15 \sim 45^\circ\text{C}$)对其分散体系表观黏度的影响,测试结果见图6。

从图6可看出,随着水化温度增加,同一加量下合成锂皂石分散体系表观黏度数值基本相同。这说明水化温度对合成锂皂石 H-6 样分散速度无影响,也进一步说明了合成锂皂石极易分散在水中。

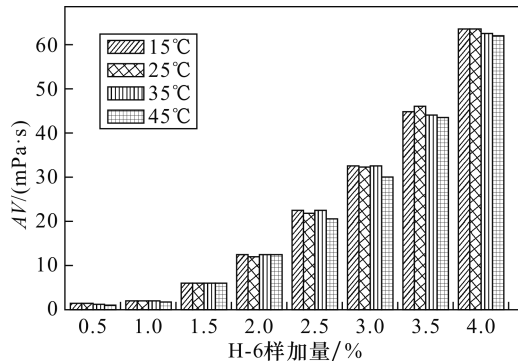


图6 不同水化温度下合成锂皂石 H-6 分散体系的表现黏度

Fig.6 Apparent viscosity of laponite dispersions under different hydration temperatures

2.5 抗盐性能评价

以合成锂皂石 H-6 样、凹凸棒土、海泡石及钠膨润土为原料,分别配制 3% 分散体系,再向上述浆

液分别加入一定量的 NaCl,室温下测试 200℃ 高温老化 16h 前后分散体系的性能。考察氯化钠对合成锂皂石性能的影响,并与其他黏土进行抗盐性对比,结果见图 7。

从图 7 可看出,随着氯化钠含量增加,200℃ 高温老化前后合成锂皂石分散体系的表现黏度均逐渐降低,而其滤失量均呈现先降低后缓慢增加的趋势。这是由于 NaCl 的加入,Na⁺ 浓度增加,使已水化的锂皂石粒子扩散双电层受到挤压而变薄,粒子之间的静电排斥作用逐渐被屏蔽,合成锂皂石粒子逐渐发生缔合及聚集,导致粒子粒径变大,并减弱了空间网状结构强度,宏观上表现为分散体系的表现黏度降低 (Cione et al., 2000; Shahin et al., 2012)。而合成锂皂石分散体系的滤失量降低可能与合成锂皂石粒子粒径变大及形成了相对致密的泥皮有关。

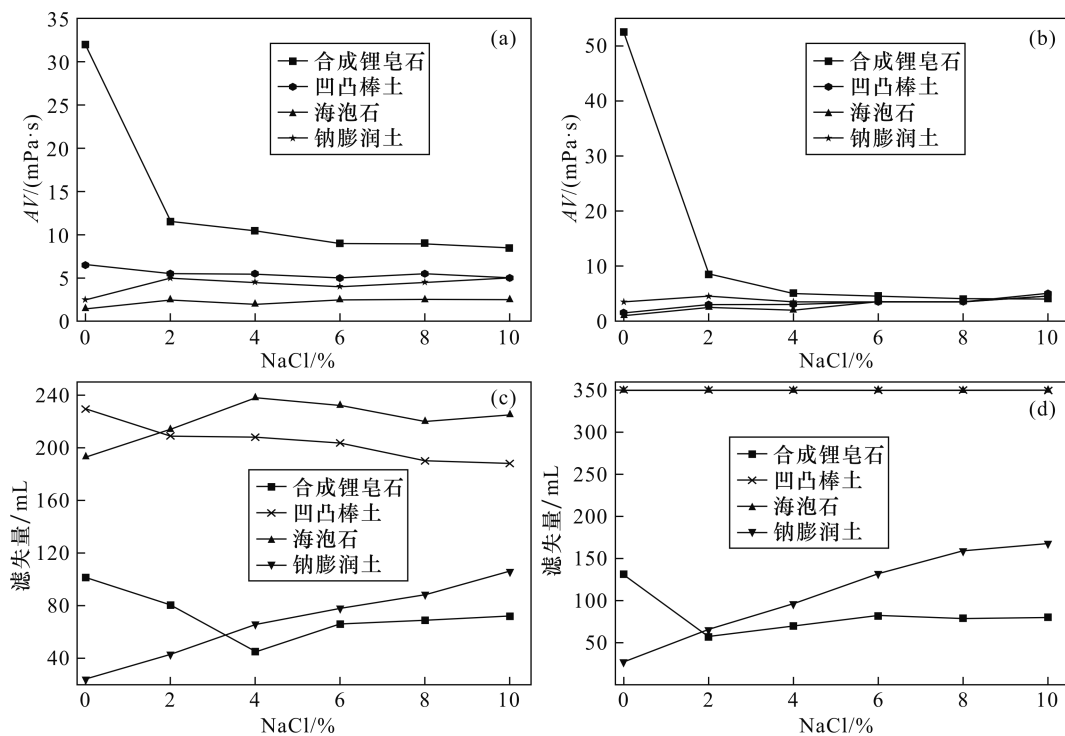


图7 不同条件下黏土分散体系抗盐性能对比

Fig.7 Comparison of salt resistance of clay dispersions at different condition

a, c - 为室温下性能; b, d - 为 200℃ 老化 16h 后性能

a, c - before aging; b, d - after 200℃ aging for 16h

对比图 7a 与图 7b 可知,200℃ 高温老化 16h 后,加有氯化钠的不同黏土分散体系表现黏度均降低。例如,当氯化钠加量为 4% 时,合成锂皂石分散体系从老化前 10.5mPa·s 降至 5mPa·s。

综上所述,合成锂皂石 H-6 样具有较差的抗

盐性能,其在水中分散极易受离子强度影响。但是,合成锂皂石 H-6 样抗盐性能优于其它 3 种黏土。

2.6 抗温性能评价

配制不同含量的合成锂皂石 H-6 分散体系与钠膨润土分散体系,测试分散体系在室温及不同温

度老化 16h 再冷却至室温后的表观黏度,考察温度

对两种黏土分散体系性能的影响,结果见图 8。

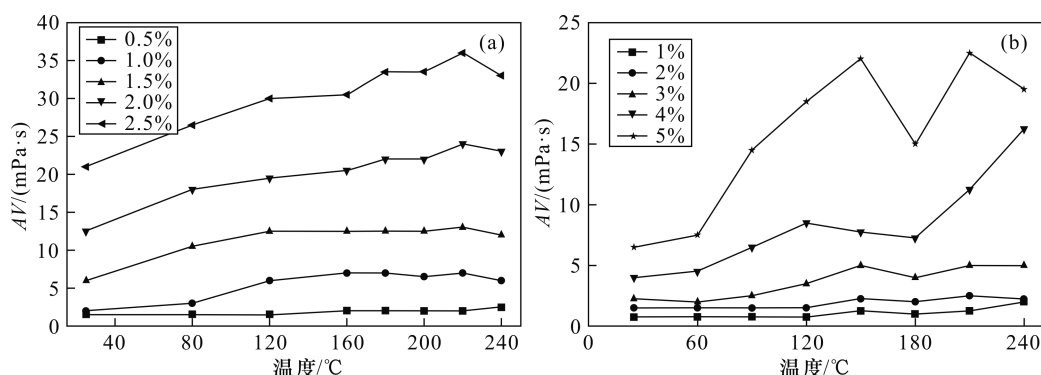


图 8 温度对不同黏土分散体系表观黏度的影响

Fig. 8 Effect of temperature on apparent viscosity of different clay dispersions

a - 合成锂皂石; b - 钠膨润土

a - laponite; b - sodium bentonite

从图 8a 可看出,随着老化温度增加,合成锂皂石分散体系的表观黏度总体呈先缓慢增加后基本保持不变的趋势。例如,老化温度从 200℃ 增加至 240℃ 时,2% 合成锂皂分散体系的表观黏度在 22 ~ 24 mPa·s 变化。这说明合成锂皂石具有优良的抗高温增稠性能。从图 8b 可看出,当钠膨润土含量低于 3% 时,其分散体系表观黏度随温度增加而基本保持不变。但是,当钠膨润土含量高于 4% 时,其分

散体系表观黏度随温度增加呈现先增加、降低然后再增加的趋势,而且出现了明显的高温增稠现象。这也进一步说明合成锂皂石分散体系具有优良的高温稳定性,未出现明显高温增稠或高温减稠现象。

为了分析合成锂皂石 H-6 样抗高温增稠原因,以 2% H-6 分散体系为例,测试其不同高温老化后的动切力(简写 YP)、粒径分布及 Zeta 电位,结果见图 9。

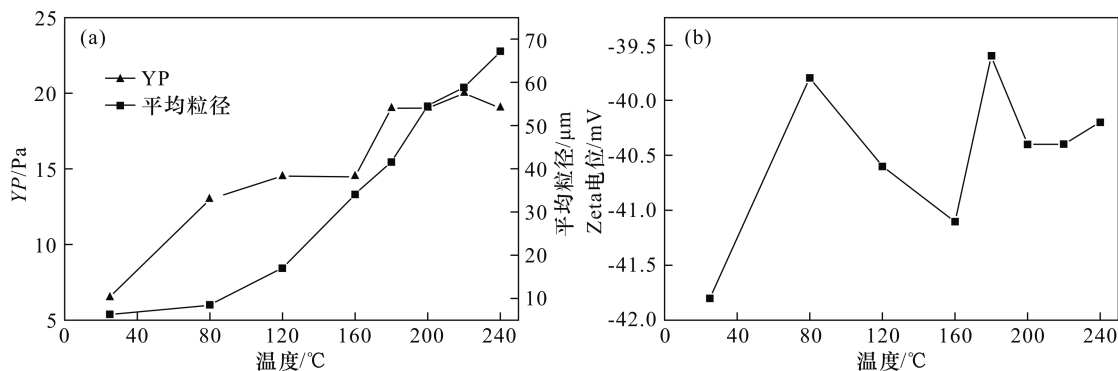


图 9 温度对 2% H-6 分散体系性能影响

Fig. 9 Effect of temperature on performance of 2% H-6 dispersion

a - 动切力与平均粒径; b - Zeta 电位

a - yield point and mean particle diameter; b - Zeta potential

从图 9a 可看出,随着温度增加,2% H-6 分散体系平均粒度逐渐增加,而动切力呈先增加后基本不变趋势。这是因为一方面温度升高使得水分子热运动增强及合成锂皂石粒子表面活性降低,粒子水化膜变薄,粒子之间的斥力降低,使得粒子之间形成聚集体,导致分散体系的颗粒粒径增大;另外一方面是温度升高增加了合成锂皂石粒子热运动,有利于其越过势能垒,粒子容易聚集形成聚集体(Tawari et

al., 2001),导致分散体系的颗粒粒径增大。这些形成的聚集体相互连接形成向列有序结构(Mourchid et al., 1998),随着温度增加,参与形成向列有序结构的聚集体也越多,宏观上表现为分散体系的动切力(或结构黏度)增加。另外,从图 9b 可看出,随着温度从 25℃ 增加至 240℃,合成锂皂石分散体系的 Zeta 电位呈增加趋势,但是 Zeta 电位变化幅度小(在 -39.6 mV ~ -41.8 mV 之间变化)。

这是因为温度升高导致合成锂皂石侧边表面羟基解离增多,使体系 pH 值升高和侧边正电荷增加;另外温度升高使得水分子热运动增强及合成锂皂石粒子表面活性降低,粒子水化膜变薄,粒子之间的斥力降低,导致分散体系的 Zeta 电位增加。根据文献报道(苏长明等,2002):当黏土分散体系的 zeta 电位为 -40mV 左右时,属于较强分散,而 2% H-6 分散体系的 Zeta 电位在 -40mV 附近变化,这说明合成锂皂石高温下在水相中仍具有良好的分散性能。

因此,通过图 9 结果可总结出合成锂皂石在水相中的抗高温增黏机理为:温度升高导致分散体系中合成锂皂石粒子形成聚集体的数量增加,这些形成的聚集体又相互连接形成向列有序结构,故宏观上表现为分散体系的动切力及表观黏度增加。

另外,虽然温度升高导致分散体系中形成的聚集体数量增多,但是合成锂皂石分散体系在高温下仍具有良好的胶体稳定性,未出现分层或颗粒沉降现象。

2.7 与钠膨润土造浆性能对比

按照国标 GB/T 5005-2010 要求,评价钠膨润土造浆性能时膨润土加量为 6.4%。而合成锂皂石在水中加量大于 2.5% 时,分散体系形成弱凝胶、流动性差。因此,本文配制 2.5% 合成锂皂石 H-6 样分散体系及 6.4% 钠膨润土分散体系,通过测试 220℃ 高温老化前后不同浆液的性能,来对比两种黏土的造浆性能,结果见表 3。

表 3 不同造浆材料性能对比

Table 3 Performance comparison of different mud-making materials

造浆材料	实验条件	表观黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	塑性黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	动切力/Pa	滤失量/mL
钠膨润土	$25^\circ\text{C} \times 16\text{h}$	14	5	9	12.5
	$220^\circ\text{C} \times 16\text{h}$	36	12	24	15.5
合成锂皂石	$25^\circ\text{C} \times 16\text{h}$	21	6	15	129.5
	$220^\circ\text{C} \times 16\text{h}$	36	3	33	213

从表 3 可看出,220℃ 高温老化前后,2.5% H-6 分散体系的表观黏度与 6.4% 钠膨润土基浆黏度数值相当,这说明合成锂皂石具有更优的抗高温增稠性能。但是,2.5% H-6 分散体系还具有较高的滤失量,但其降滤失性能差于钠膨润土分散体系。

2.8 抗高温水基钻井液性能评价

为了考察合成锂皂石与其它钻井液处理剂配伍性,以合成锂皂石 H-6 样为造浆材料配制一种抗高温水基钻井液,并测试钻井液的各项性能,测试结果详见表 4。

表 4 抗高温水基钻井液性能测试结果

Table 4 Test results of high temperature water-based drilling fluid

配方	实验条件	表观黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	动塑比/ ($\text{Pa}/\text{mPa} \cdot \text{s}$)	静切力/Pa		滤失量/mL	高温高压滤失量/mL
				初切	终切		
1#	$25^\circ\text{C} \times 16\text{h}$	52.5	0.5	5	20	5	/
	$200^\circ\text{C} \times 16\text{h}$	30.5	0.69	2.5	4	5.6	38(200℃测)
	$220^\circ\text{C} \times 16\text{h}$	41	0.71	3.5	5	5.2	39(220℃测)
2#	$25^\circ\text{C} \times 16\text{h}$	15	0.07	0.5	1	4.8	/
	$200^\circ\text{C} \times 16\text{h}$	7.5	0.07	0	0.25	4.6	34(200℃测)
	$220^\circ\text{C} \times 16\text{h}$	8	0	0	0.25	4.4	33(220℃测)

注:1#配方—2% 合成锂皂石 H-6 + 3% 褐煤树脂 SPNH + 3% 抗高温降滤失剂 GCL-JA + 4% 固体沥青粉 + 2% 超细碳酸钙;2#配方—2% 钠膨润土 + 3% 褐煤树脂 SPNH + 3% 抗高温降滤失剂 GCL-JA + 4% 固体沥青粉 + 2% 超细碳酸钙。高温高压滤失量测试条件为:200℃ 高温老化 16h 后再在 200℃ 及 3.45MPa 下测试或 220℃ 高温老化 16h 后再在 220℃ 及 3.45MPa 测试下。

从表 4 可看出,由合成锂皂石 H-6 组成的抗高温水基钻井液 1#具有优良的抗高温稳定性。与高温老化前相比,1#配方钻井液经 220℃ 高温老化后表观黏度降低,而动塑比却增加。具体为:表观黏度降低值为 $11.5\text{mPa} \cdot \text{s}$,表观黏度降低率为

21.9%,而动塑比增加值为 $0.21\text{Pa}/\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。由钠膨润土组成的抗高温水基钻井液 2#的表观黏度、动塑比及静切力数值均远低于 1#配方。结果表明合成锂皂石适合作为抗高温造浆材料用于配制抗高温水基钻井液,而且配制出的抗高温水基钻井液具有优良

的抗高温稳定性及高温流变性能,无需额外添加抗高温增粘剂及抗高温稀释剂来调整钻井液的流变性能。

3 结论

(1)合成锂皂石 H-6 样阳离子交换容量大,为 149.1 mmol/100g,而且其层间阳离子由 Na^+ 与 Li^+ 组成。

(2)合成锂皂石 H-6 样具有优良的分散性能,极易分散在水中,能明显增加水相黏度,而且不受水化温度影响。另外,合成锂皂石 H-6 样水化时间短,6~8h 后即已完全水化。

(3)合成锂皂石 H-6 样具有优良的抗高温增稠性能。例如,2% H-6 分散体系在 200~240℃ 高温老化 16h 后,其表观黏度在 22~24 mPa·s 变化。另外,总结了合成锂皂石抗高温增稠机理为:温度升高导致分散体系中合成锂皂石粒子形成聚集体的数量增加,这些形成的聚集体又相互连接形成向列有序结构,故宏观上表现为分散体系的动切力及表观黏度增加。

(4)合成锂皂石 H-6 样具有较差的抗盐性,其在水中分散极易受离子强度影响。但是,其抗盐性能优于另外 3 种造浆材料。

(5)采用合成锂皂石作为抗高温造浆材料配制的超高温水基钻井液,具有优良的抗高温稳定性及高温流变性能,无需额外添加抗高温增粘剂及抗高温稀释剂来调整钻井液的流变性能。

[References]

- Au P I, Leong Y K. 2015. Surface chemistry and rheology of laponite dispersions - zeta potential, yield stress, ageing, fractal dimension and pyrophosphate [J]. *Applied Clay Science*, 107: 36-45.
- Cione A P P, Schmitt C C, Neumann M G, Gessner F. 2000. The effect of added salt on the aggregation of clay particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 226(2): 205-209.
- Ding Zhaoming, Zhao Xingsen. 2010. A special kind of rare minerals in the world - veegum, its formation and special use [J]. *Geology and Exploration*, 36(4): 41-44 (in Chinese with English abstract).
- Feng Zheng. 2006. Structure and properties of hectorite synthesized by microwave and its application [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 38(11): 33-36 (in Chinese with English abstract).
- Gao Jie. 2011. Organic modification of hectorite and mechanism analysis [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology: 12-15 (in Chinese with English abstract).
- Guang Xinjun, Wang Minsheng. 2016. Key drilling technologies for efficient development of high-temperature geothermal resources [J]. *Geology and Exploration*, 52(4): 718-724 (in Chinese with English abstract).
- Gui Lan, Pei Ping. 2005. Processing and application of bentonite [M]. Beijing: Chemical Industry Press: 33 (in Chinese).
- Guen N, Panfil D J, Carney L L, Carney L L. 1988. Comparative rheology of water-based drilling fluids with various clays [C]. *International Meeting on Petroleum Engineering*, Tianjin: Society of Petroleum Engineers: 1-9.
- Hou Wanrong. 2005. Effect of polyether surfactants on the rheology properties of laponite [D]. Jinan: Shandong University: 12-16 (in Chinese with English abstract).
- Huang Yuming, Zhang Jinchang, Zheng Wenlong. 2017. Experimental study on the ultra-high temperature polysulfonated drilling fluid system suitable for deep coring drilling [J]. *Geology and Exploration*, 53(4): 773-779 (in Chinese with English abstract).
- Kelessidis V C, Christidis G, Makri P, Hadjistamou V, Tsamantaki C, Michalakis A, Papanicolaou C, Foscolos A. 2007. Gelation of water-bentonite suspensions at high temperatures and rheological control with lignite addition [J]. *Applied Clay Science*, 36(4): 221-231.
- Laird D A. 1996. Model for crystalline swelling of 2:1 phyllosilicates [J]. *Clays and Clay Minerals*, 144(4): 553-559.
- Li Caifu. 2009. Solid paraffin nanoemulsion stabilized by nonionic surfactant and pickering emulsion stabilized by solid particle [D]. Jinan: Shandong University: 47-48 (in Chinese with English abstract).
- Mas S, Bendoula R, Agoda-Tandjawa G, Juan A D, Roger J M. 2015. Study of time-dependent structural changes of laponite colloidal system by means of near-infrared spectroscopy and hybrid hard-and soft-modelling multivariate curve resolution-alternating least squares [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 142: 285-292.
- Mourchid A, Lecolier E, Van Damme H, Levitz P. 1998. On viscoelastic, birefringent, and swelling properties of laponite clay suspensions: Revisited phase diagram [J]. *Langmuir*, 14(17): 4718-4723.
- Mueller H, Herold C P, Dolhaine H, Rybinski W V, Wichelhaus W. 1989. Water-based drilling and well-servicing fluids with swellable, synthetic layer silicates [P]. *United States of America*, 48: 88-120.
- Nicolai T, Cocard S. 2000. Light scattering study of the dispersion of laponite [J]. *Langmuir*, 16(21): 8189-8193.
- Nie Jianhua. 2010. Purification and modification of hectorite [D]. Guangzhou: South China University of Technology: 3-9 (in Chinese with English abstract).
- Pignon F, Magnin A, Piau J M. 1997. Butterfly light scattering pattern and rheology of a sheared thixotropic clay gel [J]. *Physical Review Letters*, 79(23): 4689-4692.
- Qin Yong, Ma Kedi, Jiang Guancheng. 2016. Synthesis and study on hectorite viscosifier used in water base drilling fluid [J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 33(3): 20-24 (in Chinese with English abstract).
- Shahin A, Joshi Y M. 2012. Physicochemical effects in aging aqueous Laponite suspensions [J]. *Langmuir*, 28(44): 15674-15686.
- Shan Wenjun, Tao Shixian, Fu Fan, Yue Weimin, Zhao Zhitao. 2014. Laboratory study on water based drilling fluid with a high temperature tolerance of 240℃ [J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 31(5): 10-13 (in Chinese with English abstract).
- Shi Liyu, Li Tiantai, Zhang Xifeng, Zhang Bin, Liang Hongjun. 2008. Effects of temperature and clay content on water-based drilling

- fluids' rheological property [J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 36(1):20–22 (in Chinese with English abstract).
- Su Changming, Fu Jitong, Guo Baoyu. 2002. Research on the changing tendency of zeta potential of the clay minerals and drilling fluid[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 19(6):1–4 (in Chinese with English abstract).
- Sun Hongjuan, Li Ying, Peng Tongjiang, Yue Guanqiong. 2008. Hydrothermal synthesis and characterization of hectorite [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 37(4):844–848 (in Chinese with English abstract).
- Tamura K, Yamada H, Nakazawa H. 2000. Stepwise hydration of high-quality synthetic smectite with various cations [J]. *Clays and Clay Minerals*, 48(3):400–404.
- Tawari S L, Koch D L, Cohen C. 2001. Electrical double-layer effects on the brownian diffusivity and aggregation rate of laponite clay particles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 240(1):54–66.
- Tehrani A, Gerrard D, Young S, Fernandez J. 2009. Environmentally friendly water based fluid for HT/HP drilling [C]. *SPE 121783* [C]. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Texas, USA. Society of Petroleum Engineers:1–8.
- Wang Jin, Zeng Fangui, Wang Junxia. 2006. Molecular dynamics simulation studies of interlayered structure in lithium-, sodium- and potassium-montmorillonite hydrate [J]. *Acta Chimica Sinica*, 64(16):1654–1658 (in Chinese with English abstract).
- Xia Chenglong, Jia Yongzhong, Gao Feng, Sun Jinhe, Jing Yan. 2010. Research progress of synthetic hectorite and organo-hectorite [J]. *Journal of Saltlake Research*, 18(1):58–63 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Bing. 2010. The research on drilling fluid technology under ultra-deep well and ultra-temperature [D]. Beijing: China University of Geosciences:29–30 (in Chinese with English abstract).
- [附中文参考文献]
- 丁兆明, 赵兴森. 2000. 锂镁皂土——一种稀缺矿种的形成机理和用途 [J]. *地质与勘探*, 36(4):41–44.
- 冯臻. 2006. 微波合成锂皂石的结构与性能及其应用 [J]. *无机盐工业*, 38(11):33–36.
- 高洁. 2011. 硅酸镁锂的有机改性及机理分析 [D]. 武汉: 武汉理工大学:12–15.
- 光新军, 王敏生. 2016. 高温地热高效开发钻井关键技术 [J]. *地质与勘探*, 52(4):718–724.
- 桂兰, 培萍. 2005. 膨润土加工与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社:33.
- 黄丰铭, 张金昌, 郑文龙. 2017. 适于深部取心钻井超高温聚磺钻井液体系研究 [J]. *地质与勘探*, 53(4):773–779.
- 侯万荣. 2005. 聚醚型表面活性剂对合成锂皂石流变学性能的影响 [D]. 济南: 山东大学:12–16.
- 李财富. 2009. 非离子表面活性剂稳定的固体石蜡纳米乳液及固体颗粒稳定的 Pickering 乳液 [D]. 济南: 山东大学:47–48.
- 聂建华. 2010. 锂镁皂土的提纯及改性研究 [D]. 广州: 华南理工大学:3–9.
- 覃勇, 马克迪, 蒋官澄. 2016. 水基钻井液用锂皂石增黏剂的合成及性能研究 [J]. *钻井液与完井液*, 33(3):20–24.
- 单文军, 陶士先, 付帆, 岳伟民, 赵志涛. 2014. 抗 240℃ 高温水基钻井液体系的室内研究 [J]. *钻井液与完井液*, 31(5):10–13.
- 施里宇, 李天太, 张喜凤, 张斌, 梁红军. 2008. 温度和膨润土含量对水基钻井液流变性的影响 [J]. *石油钻探技术*, 26(1):20–22.
- 苏长明, 付继彤, 郭保雨. 2002. 粘土矿物及钻井液电动电位变化规律研究 [J]. *钻井液与完井液*, 19(6):1–4.
- 孙红娟, 刘颖, 彭同江, 岳关琼. 2008. 锂皂石的水热合成与表征 [J]. *人工晶体学报*, 37(4):844–848.
- 王进, 曾凡桂, 王军霞. 2006. 锂-, 钠-, 钾水化蒙脱石层间结构的分子动力学模拟 [J]. *化学学报*, 64(16):1654–1658.
- 夏承龙, 贾永忠, 高峰, 孙进贺, 景燕. 2010. 硅酸镁锂的人工合成及有机改性研究进展 [J]. *盐湖研究*, 18(1):58–63.
- 张斌. 2010. 超深井超高温钻井液技术研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京):29–30.

Experimental Studies of Laponite Used as Mud-Making Material for Drilling Fluid

XIONG Zhengqiang, FU Fan, LI Xiaodong, LI Yanning
(Beijing Institute of Exploration Engineering, Beijing 100083)

Abstract: Bentonite particles in water-based drilling fluid can experience high temperature dispersion or high temperature coalescence under high temperature, which results in the drastic changes of drilling fluid performance. Therefore, laponite has been studied as a mud-making material for drilling fluid. Laponite H-6 has been characterized by XRD, SEM and FTIR, and the dispersibility, salt resistance and temperature resistance of H-6 have also been evaluated. In addition, the thickening mechanism of laponite under high temperature has been analyzed. Experimental results show that there exist Na^+ and Li^+ in the layer of laponite, and its CEC is 156.52mmol/100g. Laponite is easily dispersed in water, obviously increases the viscosity of aqueous phase, and not affected by hydration time and hydration temperature. For instance, as the concentration of H-6 increases from 0.5% to 4%, the apparent viscosity value of laponite dispersions increases from 1.5mPa·s to 63.5mPa·s. Laponite displays a tendency of increasing first and then keeping almost invariable with the increase of temperature, and phenomenon of high temperature thickening or high temperature coalescence does not occur. For example, the apparent viscosity of 2% H-6 dispersion changes between 22mPa·s and 24mPa·s after hot rolling at 180~240℃ for 16h. Furthermore, laponite H-6 has good compatibility with other additives, and a kind of ultra-high temperature water-based drilling fluid prepared by using laponite H-6 as mud-making material has excellent high temperature stability and rheology without adding high temperature resistant viscosifier and thinner. Research results indicate that laponite H-6 has excellent high temperature resistant dispersibility and promising application as high temperature mud-making material to prepare ultra-high temperature water-based drilling fluid.

Key words: laponite, mud-making material, dispersibility, high temperature tolerance, water-based drilling fluid