低品位膨润土提质改性制备钻井泥浆助剂研究

于媛媛[1]，井强山[1]，余雪华[2]，于永生[1,3]

1. 信阳师范学院 化学化工学院，河南 信阳 464000；
2. 信阳市上天梯怡和矿产资源开发有限公司，河南 信阳 464117；
3. 中国地质大学（武汉）纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心，湖北 武汉 430074

中图分类号：TD985；TD254　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001－0076(2022)04－0060－08
DOI：10.13779/j.cnki.issn1001－0076.2022.04.007

摘要　河南信阳上天梯地区蕴藏大量低品位钙基膨润土，该膨润土 Φ600 为 2 mPa·s，滤失量为 89 mL，无法满足钻井用膨润土的技术要求（GB/T 5005—2010，Φ600≥30 mPa·s，滤失量≤16 mL）。采用半干法改性工艺通过置换层间可交换阳离子制备钠基膨润土，当 Na_2CO_3 用量 2.5%、钠化 1.5 h 时，滤失量降至 31 mL。然后，通过单因素试验考察增效剂对钠基膨润土泥浆性能的影响，并结合 X 射线衍射、红外光谱和扫描电镜等测试手段考察各种增效剂的作用机理，最后通过正交试验优选和调控增效剂。结果显示，增效剂通过絮凝、桥联和交错吸附等方式形成立体网络结构，改善膨润土的泥浆性能。当添加质量分数 1% 的 MgO 和 1% 的 APAM 组成的复合增效剂时，膨润土 Φ600 为 34 mPa·s，滤失量为 12 mL，达到钻井级膨润土的技术要求。

关键词　膨润土；半干法钠化；增效剂；钻井泥浆

引 言

膨润土的主要矿物成分是蒙脱石。1887 年，Le. Chatelier 提出蒙脱石的化学式为 $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$。它是由两层硅氧四面体层与夹在中间的水铝石层构成的层状硅酸盐矿物，这种层状结构赋予其独特的性质。它的结构单元层之间以分子间作用力连接，结构松散，容易产生相对运动而剥离。结构中 Al^{3+} 可被部分取代，层间并不呈现电中性，存在一定的斥力，使水分子或其他有机分子易于进入到层间，因此膨润土具有吸水膨胀性、吸附性等，这也是膨润土易改型、改性、活化的原因。

膨润土在水溶液中具有良好的分散性、悬浮性及黏结性，在一定浓度范围内表现出优良的触变性，这种特性特别适用于配制钻井泥浆。我国的膨润土储量仅次于美国，居世界第二，但目前我国市场上钻井用膨润土以 OCMA 级膨润土为主，大量的钻井级膨润土还需要依赖进口，主要原因是我国膨润土以钙基膨润土为主，吸附性、悬浮性及触变性等不能满足钻井用膨润土的要求，必须经过改性加工。膨润土的改性是通过离子交换改变蒙脱石层间可交换阳离子的种类或者添加无机、有机增效剂等[1－5]。钠化改性作为膨润土矿物的初加工已经成为膨润土改性的主要技术之一。钠化方法又分为湿法、干法和半干法，湿法工艺效果好但过程复杂、能耗高、脱水困难且产量低；干法工艺虽过程简单但钠化品质差；半干法工艺过程简单，不需脱水和洗涤，生产效率高、能耗低有利于大规模生产，且可实现膨润土的有效钠化，适用领域广。

河南信阳膨润土矿保有储量超 6 亿 t，但往往与珍珠岩和沸石等矿物伴生，蒙脱石的含量不高，品位低，且其中伴生颗粒细小的方石英和长石类矿物，导致其黏度和滤失量等关键指标达不到钻井泥浆使用要求，

收稿日期：2022－05－02
基金项目：信阳市重大科技创新应用专项（20180008）
作者简介：于媛媛（1990—），女，河南信阳人，硕士研究生，主要从事非金属矿物利用研究。E－mail：yuyuanyuan5023@163.com。
通信作者：井强山（1970—），男，河南信阳人，博士，教授，主要从事能源催化材料和非金属矿物利用研究。E－mail：9jqshan@163.com。

限制了矿产的应用[6]。本文以信阳低品位膨润土为原料,探索提质改性的方法与条件,为信阳低品位膨润土用作钻井泥浆提供试验依据。

1　试 验

1.1　试验原料

膨润土由信阳市上天梯怡和矿产资源开发有限公司提供,化学成分分析结果见表 1。

表 1　膨润土化学成分　　/%

Table 1　chemical composition of bentonite

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	CaO	TiO_2	Na_2O	其他
含量	65.83	19.01	7.55	2.34	1.54	1.48	0.955	0.822	0.473

图 1 为膨润土的 XRD 图,由图可知,该膨润土为钙基膨润土,伴生杂质主要有石英、长石和云母。

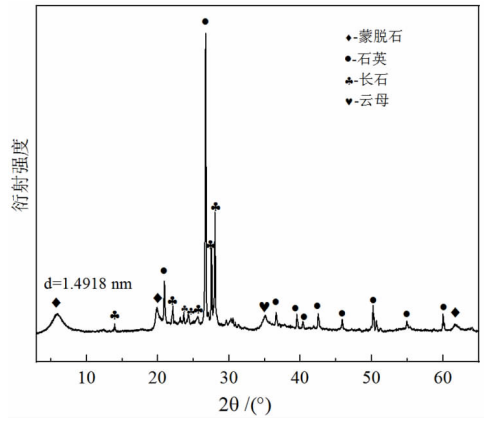

图 1　膨润土 XRD 图

Fig. 1　XRD pattern of bentonite

物化性能见表 2。由表 2 可知,该膨润土的蒙脱石含量为 49.77%,膨胀容和胶质价较低,黏度(Φ600)与滤失量(FL)处于较低的水平,因此需要先进行钠化改性处理。

表 2　膨润土物化性能

Table 2　Physical and chemical properties of bentonite

膨胀容 /(mL·g^{-1})	胶质价 /(mL·3g^{-1})	吸蓝量 /(g·100g^{-1})	蒙脱石含量 /%	Φ600 /(mPa·s)	滤失量 /mL
8	12.5	22	49.77	2	89

1.2　试剂与仪器

试剂:碳酸钠(Na_2CO_3)、轻质氧化镁(MgO)、聚丙烯酰胺(APAM)和羧甲基纤维素钠(CMC - Na)均为分析纯;纤维素醚(CE)为工业级。

仪器:ZNN - D6 六速旋转黏度计,青岛海通达专用仪器有限公司;ZNS - 2 中压滤失仪,青岛海通达专用仪器有限公司;YXQM - 4L 行星四筒球磨机,长沙米淇仪器设备有限公司;CZD - 8000 高速搅拌器,上海贝微电机有限公司。

1.3　钠化机理

膨润土中主要矿物成分是蒙脱石,蒙脱石层间存在着 K^+、Ca^{2+}、Na^+ 等大半径阳离子。由于膨润土对 Ca^{2+} 的吸附能力大于对 Na^+ 的吸附能力,因此自然界中多为钙基膨润土(Ca - Bont)。当膨润土 - 水体系中同时含有 Ca^{2+} 和 Na^+ 时就存在一个动态的吸附 - 解吸平衡,发生如下离子交换平衡:

$$Ca - Bont + 2Na^+ \rightleftharpoons 2Na - Bont + Ca^{2+} \quad (1)$$

平衡的移动方向主要受两个因素影响,一是阳离子的相对浓度,当 Na^+ 和 Ca^{2+} 的物质的量浓度之比大于 2∶1 时,平衡正向移动,钙基膨润土中的 Ca^{2+} 被 Na^+ 置换而生成钠基膨润土;二是体系的化学环境,体系中含有易与 Ca^{2+} 形成难溶化合物的阴离子或阴离子团时,平衡也会正向移动,生成钠基膨润土。

1.4　试验方法

(1)Na_2CO_3 为改性剂,采用半干法工艺对原土进行钠化改性。过程如下:称取 Na_2CO_3 溶解于水中(配比为 Na_2CO_3 与膨润土的质量比),喷洒在原土上,搅拌均匀后密封陈化一定时间,在 105 ℃下烘干后球磨过筛,得到钠基膨润土。根据 GB/T 5005—2010 钻井液材料规范,以 Φ600(600 r/min 黏度)和 FL(滤失量)为指标,测试膨润土悬浮液泥浆性能。

(2)钠基膨润土中加入增效剂(配比为增效剂与膨润土的质量比),搅拌均匀。测试方法同(1)。

2　结果与讨论

2.1　Na_2CO_3 用量对泥浆性能的影响

固定改性反应时间,考察改性剂 Na_2CO_3 用量对膨润土 Φ600 和 FL 的影响,结果如图 2 所示。随着 Na_2CO_3 用量的增加,当 Na_2CO_3 用量为 2.5%(质量分数,下同)时,悬浮液 Φ600 为 3 mPa·s,FL 降至 31 mL,Φ600 提升不大但 FL 大幅下降。其原因为蒙脱石结构层间存在可交换性阳离子 Ca^{2+},与 Na^+ 相比,前者的取代能力远大于后者。但是当 Na^+ 浓度达到一定值,Na^+ 就可以进入层间交换出 Ca^{2+},使层间可交换阳

离子数量增多，吸附水分子数量增多，增加了晶层表面的双电层，从而使膨润土的分散加剧，表现为 Φ600 增加，FL 下降[7]。Na_2CO_3 用量超过 2.5%，Φ600 不再变化，FL 有上升的趋势。这是因为 Na^+ 浓度太大时，会压缩双电层，破坏原来 Na^+ 和 Ca^{2+} 的交换状态，使膨润土的泥浆性能性能恶化，宏观上表现为 FL 上升[8]。因此，综合考虑 Φ600 和 FL 两因素，Na_2CO_3 用量选取2.5%。

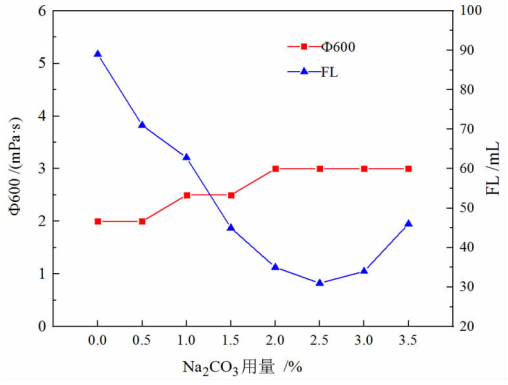

图 2　Na_2CO_3 用量对膨润土泥浆黏度和滤失量的影响
Fig. 2　Effect of Na_2CO_3 content on viscosity and filter loss of bentonite slurry

2.2　改性反应时间对泥浆性能的影响

固定 Na_2CO_3 用量为2.5%，考察反应时间对 Φ600 和 FL 的影响，结果如图 3 所示。随着改性时间的增加，悬浮液 Φ600 无大幅度波动，在反应时间为 1.5 h 时，FL 降至 31 mL。反应过程中离子交换达到平衡需要一定时间，反应时间为 1.5 h 时，离子交换反应已经趋于平衡，膨润土层间 Ca^{2+} 已被 Na^+ 充分置换[9]，随着改性反应时间的增加，交换反应处于动态平衡，继续增加反应时间，对泥浆性能无改善。因此，较佳的反应时间为 1.5 h。

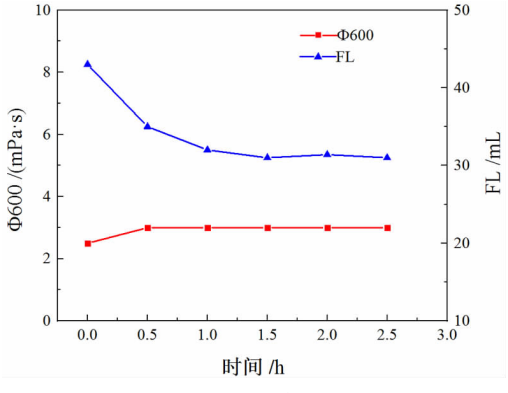

图 3　改性反应时间对膨润土泥浆黏度和滤失量的影响
Fig. 3　Effect of modification reaction time on viscosity and filter loss of bentonite slurry

2.3　增效剂对钠基膨润土泥浆性能的影响

膨润土作为调节钻井液流变性和滤失性的重要材料，在钻井工程中起到保护井壁、上返岩屑、防塌和堵漏等作用，能直接影响钻井质量和速度。添加增效剂可以进一步改善膨润土的流变性和滤失性，提升膨润土的利用率。试验选取 MgO 和高聚物 APAM、CMC－Na、CE 四种增效剂，分别测试其对钠基膨润土悬浮液 Φ600 和 FL 的影响。

如图4 可知，MgO、CMC－Na 和 APAM 均能使悬浮液 Φ600 随用量增加而增大，而 CE 使悬浮液 Φ600 先增大后减小，用量在 0～0.5% 之间时，Φ600 快速增大至 14 mPa·s，用量为 1% 时，达到最大值 16 mPa·s。结果表明，以上几种增效剂都能使膨润土悬浮液的黏度增强，但由于增效剂结构和基团不同，膨润土对增效剂有选择性，因此效果各不相同。MgO 释放的 Mg^{2+} 在悬浮液中以 Mg^{2+}、$MgOH^+$ 和 $Mg(OH)_2$ 形式存在，Mg^{2+} 取代能力比 Na^+ 强，所以 Mg^{2+} 进入蒙脱石层间使双电层变薄，有利于形成面－面型聚集态，而 $Mg(OH)_2$ 电离出的 OH^- 使膨润土颗粒边缘端面的双电层呈负电性，也可吸附少量的 Mg^{2+}，膨润土颗粒又可通过 Mg^{2+} 桥联形成边－面型和边－边型絮凝态。这几种形态复合，可使悬浮液形成凝胶网络结构，表现为黏度增强[7,10]。APAM 和 CMC－Na 同为线性水溶性聚合物，APAM 分子链上的 $-CONH_2$ 可水解成带有负电的羧酸根基团，CMC－Na 结构中的水化基团 －COONa 也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，颗粒和分子链之间交错吸附使伸展的分子链相互缠绕，而带有负电的羧酸根基团又很容易与水分子之间形成氢键，聚合物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，因此 APAM 和 CMC－Na 增黏效果显著[11－12]。但 APAM 中 $-CONH_2$ 可电离出 H^+，使膨润土浆液的 pH 降低，对膨润土悬浮液黏度的提升产生不利影响。因此单独添加 APAM 和 CMC－Na 作为增黏剂时，CMC－Na 的增黏效果要略优于 APAM。CE 溶于水后与水形成氢键，使其具有很高的水合作用，同时，CE 加入到膨润土悬浮液中，吸收大量的水分，使其本身体积大幅度膨胀，减少了膨润土颗粒的自由活动空间，加上 CE 分子链相互缠绕形成的立体网络结构，体系的黏度得到提高，达到增稠的效果[13]。CE 不仅具有亲水基团羟基、醚基，还具有憎水基团甲基、葡萄糖环，是一种表面活性剂，具有表面

活性。随着 CE 用量的增加,膨润土颗粒与表面活性剂在溶液中形成胶束,阻碍了颗粒的相互聚集,破坏了分子链之间的缔合作用,导致膨润土悬浮液的黏度下降[14]。因此,CE 用量超过 1% 以后,悬浮液黏度呈现下降趋势。

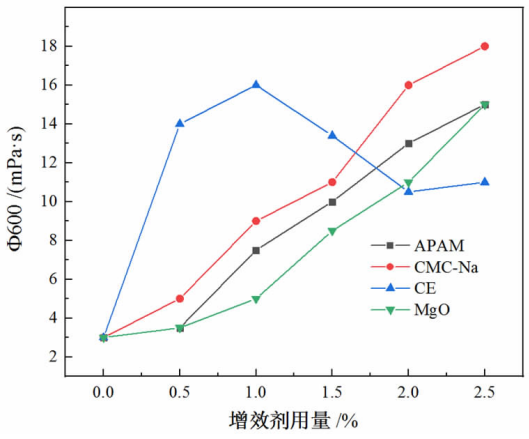

图 4　增效剂用量对悬浮液黏度的影响
Fig. 4　Effect of synergist dosage on suspension viscosity

由图 5 可知,随着 CMC – Na 和 APAM 用量增加,膨润土悬浮液的 FL 逐渐降低。一是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;二是 CMC – Na 和 APAM 分子链上部分极性基团吸附在膨润土颗粒表面形成吸附层,阻止膨润土颗粒絮凝变大,改善颗粒的分散性,使形成的滤饼薄而密实,有效降低渗透率,从而降低 FL。MgO 使膨润土悬浮液的 FL 先减小后增大,一开始,由于 MgO 溶解形成的微小 $Mg(OH)_2$ 晶体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,使悬浮液的 FL 下降[15],随着 MgO 用量增加,当添加量超过 1% 时,$Mg(OH)_2$ 晶体会发生重结晶并生长,$Mg(OH)_2$ 晶体交叠以及孔隙间的 $Mg(OH)_2$ 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,形成的滤饼虚厚,悬浮液的 FL 增大[16]。CE 导致膨润土悬浮液的 FL 增大,原因是 CE 降低了悬浮液的表面张力使悬浮液内部形成气泡,气泡难以聚集成大气泡排出,同时悬浮液黏度增大也抑制气泡扩散和合并,导致形成的滤饼孔隙率增加,因此 FL 变大[17-18]。

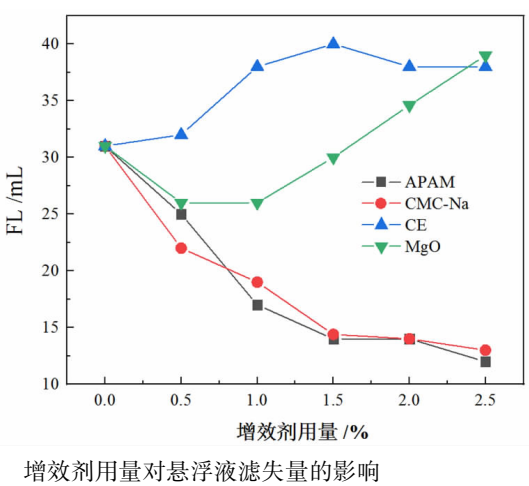

图 5　增效剂用量对悬浮液滤失量的影响
Fig. 5　Effect of synergist dosage on suspension filer loss

综合考虑增效剂对悬浮液 Φ600 和 FL 的影响,无机增效剂 MgO 用量不宜超过 1%,CE 用量不超过 0.5%,CMC – Na 和 APAM 则在保证技术指标符合要求的前提下,从生产成本考虑,用量越少越好。

2.4　钠化改性土和养护后膨润土分析

2.4.1　X 射线衍射分析

对钠化改性前后的膨润土和添加增效剂养护之后的膨润土分别进行 XRD 测试,结果如图 6。

由于 Ca^{2+} 半径比 Na^+ 半径大,当 Na^+ 置换出层间 Ca^{2+} 进入晶层后,层间距会变小,由图 6 可知,经 Na_2CO_3 改性后,特征峰对应的衍射角向右度偏移,层间距由 1.491 8 nm 减小到 1.269 0 nm,证明半干法钠化把钙基膨润土(Ca – Bont)成功改性为钠基膨润土(Na – Bont)[19]。与钠基膨润土相比,添加增效剂的膨润土特征峰对应的衍射角无偏移,层间距也无较大波动,可见增效剂并未插入到蒙脱石的的层间,只是吸附在膨润土颗粒表面[20]。

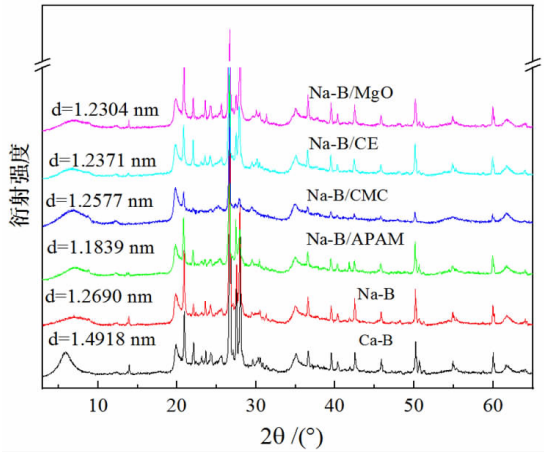

图 6　膨润土 XRD 图
Fig. 6　XRD pattern of bentonite

2.4.2　红外光谱分析

如图 7 所示，添加增效剂前后红外光谱分析结果显示，膨润土的基本结构未发生改变。在 791 cm^{-1} 处出现的吸收谱带是由膨润土中石英的 Si－O 振动引起，Na－Bont 相较于 Ca－Bont，在 1 426 cm^{-1} 处出现了新的 $-CO_3^{2-}$ 吸收谱带，可能有 Na_2CO_3 或 $CaCO_3$ 产物生成。添加高聚物的膨润土则在 1 472 cm^{-1} 处出现一组吸收谱带，为 CH_3 反对称变形振动吸收谱带[21]，添加增效剂 APAM 的膨润土在 1 651 cm^{-1} 处出现了酰胺Ⅰ吸收带 N－H 键的伸缩振动。由图 7 可知，添加高聚物的吸收谱带仅为增效剂和原土吸收谱带的叠加，没有新的谱带形成或谱带缺失，这与 XRD 分析结果一致，进一步证实高聚物只是吸附在膨润土颗粒的表面。

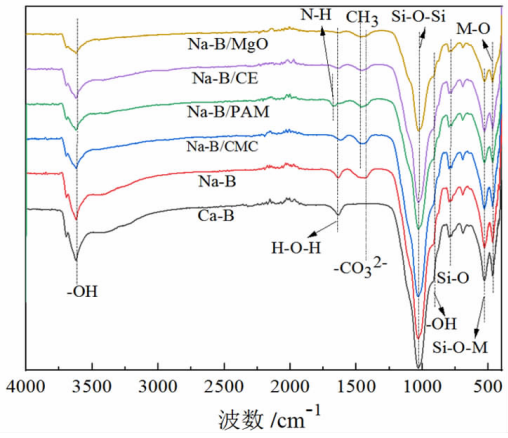

图 7　膨润土红外图谱
Fig. 7　FTIR spectrums of bentonite

2.4.3　扫描电镜分析

图 8 为膨润土改性和添加增效剂前后 SEM 图。由图 8 中的(a)和(b)对比可以发现，Ca－Bont 经钠化改性后，表面变得粗糙，边界轮廓不清晰，多呈聚集体的簇状分布，并且可以看到花瓣状的薄片数量多于 Ca－Bont 中的薄片。由图(f)可以看到，膨润土颗粒边缘更加不易辨认，背景具有云雾状。由图(c)、图(d)和图(e)看出，膨润土出现聚集现象，这是由于高聚物长碳链吸附在膨润土颗粒表面，在颗粒之间起到桥联作用，使得颗粒间作用力增强。图(d)和图(e)还可以看到卷曲的片层，片层之间连接疏松剥离明显，这可能是由于高聚物中具有憎水基团所致。膨润土颗粒间的这种链接形式既增强了悬浮液的稳定性，提高了悬浮液的黏度，又有助于稳定悬浮液体系中自由水的迁移，降低泥浆的滤失量。

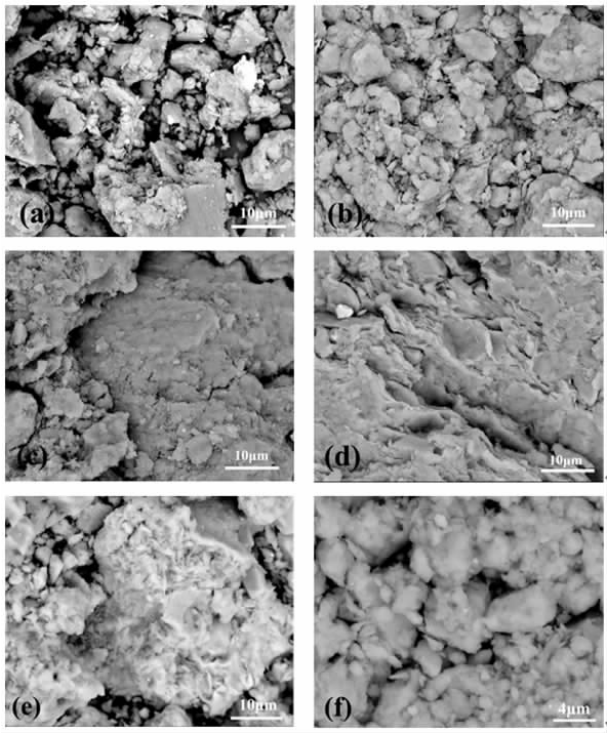

图 8　Ca－Bont(a)、Na－Bont(b)、Na－Bont/CMC(c)、Na－Bont/APAM(d)、Na－Bont/CE(e)、Na－Bont/MgO(f)的 SEM 图
Fig. 8　SEM images of Ca－Bont(a), Na－Bont(b), Na－Bont/CMC(c), Na－Bont/APAM(d), Na－Bont/CE(e), Na－Bont/MgO(f)

2.5　复合增效剂对膨润土泥浆性能的影响

将 CE、MgO、CMC－Na 和 APAM 四种影响因素作为变量，每个因素取三个水平值，按 L9(3^4)考察各因素用量对膨润土泥浆黏度和滤失量的影响。试验安排及结果如表 3 所示，黏度和滤失量结果的极差分析如表 4 和表 5 所示。

表 3　因素水平及正交试验结果
Table 3　Factor level and orthogonal experiment results

编号	CE /%	MgO /%	CMC－Na /%	APAM /%	Φ600 /(mPa·s)	FL /mL
1	0	0	0	0	3	31.0
2	0	0.5	0.5	0.5	16.0	14.0
3	0	1	1	1	39.0	12.0
4	0.25	0	0.5	1	16.5	15.0
5	0.25	0.5	1	0	15.5	12.5
6	0.25	1	0	0.5	22.0	12.8
7	0.5	0	1	0.5	20.0	13.6
8	0.5	0.5	0	1	22.0	13.4
9	0.5	1	0.5	0	13.0	16.8

表 4　黏度因素的极差分析

Table 4　Range analysis of viscosity factor

因素	CE /%	MgO /%	CMC – Na /%	APAM /%
K1	19.333	13.167	15.667	10.500
K2	18.000	17.833	15.167	19.333
K3	18.333	24.667	24.833	25.833
极差/Φ600	1.333	11.500	9.660	15.333

表 5　滤失量因素的极差分析

Table 5　Range analysis of filer loss factors

因素	CE /%	MgO /%	CMC – Na /%	APAM /%
K4	19.000	19.867	19.400	20.200
K5	13.867	13.400	15.267	13.900
K6	14.600	14.200	12.800	13.467
极差/FL	5.133	6.467	6.660	6.733

由表4、表5 可知,对黏度影响由大到小为:APAM > MgO > CMC – Na > CE,对滤失量影响由大到小为:APAM > CMC – Na > MgO > CE。因此,在考察增效剂之间相互作用情况时,APAM 用量对膨润土悬浮液泥浆性能影响最大,CE 用量影响最小,MgO 用量对黏度影响大于 CMC – Na,对滤失量的影响大体相同,综合考虑各因素以及各个因素水平对黏度和滤失量的影响,选取 APAM 和 MgO 组成的复合增效剂,结果如表6 所示。添加由 1% MgO 和 1% APAM 组成的复合增效剂时,Φ600 从 3 mPa · s 提升至 34 mPa · s,滤失量由 31 mL 降至 12 mL。这是由于 APAM 在溶液中的水解程度随着 pH 值的增大而增大,而 MgO 溶解后生成的 $Mg(OH)_2$ 可电离出 OH^-,增强悬浮液的碱性,促进 APAM 的水解,使分子链上的负电荷数量增加,结构单元之间的静电排斥作用增强,此时 APAM 在悬浮液中是一种高度伸展的构象[22],膨润土悬浮液的流动性更差,表现为黏度急剧增大,滤失量降低,效果优于两者各自的效果。因此,在半干法钠化改性的基础上,添加 1% MgO 和 1% APAM 组成的复合增效剂,利用它们之间的协同作用,可使信阳低品位膨润土符合 GB/T 5005—2010 钻井液材料规范对钻井用膨润土的技术要求。

表 6　复合增效剂对泥浆性能的影响

Table 6　Effect of compound synergist on mud performance

增效剂用量	Φ600/(mPa · s)	FL/mL
1% MgO – 0.5% APAM	22	15.6
0.5% MgO – 1% APAM	20	12.8
1% MgO – 1% APAM	34	12.0

3　结 论

(1)针对信阳上天梯低品位膨润土,通过半干法工艺,在 Na_2CO_3 用量为 2.5%、反应时间为 1.5 h 条件下钠化效果良好,可显著改善膨润土滤失性能,使滤失量从 89 mL 降至 31 mL。钠化改性使蒙脱石层间可交换离子的数量增多,吸附水分子数量增多,增加了晶层表面的双电层,从而使膨润土的分散加剧,滤失量下降。

(2)几种增效剂都能改善膨润土悬浮液的泥浆性能,但效果各不相同。结合 X 射线衍射和傅里叶红外分析可知,高聚物并未插入到层间,只是吸附在膨润土颗粒的表面,通过分子链缠绕形成立体网络结构,改善悬浮液泥浆性能。

(3)通过正交试验优选和调控增效剂,在钠基膨润土中添加由 1% 的 MgO 和 1% 的 APAM 组成的复合增效剂,利用他们之间的协同作用,可以使改性产品性能指标满足 GB/T 5005—2010 对钻井用膨润土的技术要求。这不仅提高了低品位膨润土的利用率,而且为信阳低品位膨润土作为钻井泥浆应用提供了技术依据。

参考文献:

[1] 郑长文,管俊芳,郑佳敏,等. 矿业领域膨润土应用的研究进展[J]. 矿产综合利用,2020(3):22 – 27.
ZHENG C W, GUAN J F, Zheng J M, et al. Research progress of bentonite application in mining field[J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2020(3): 22 – 27.

[2] 孙孟莹,张传盈,郭明哲,等. SDBS/Na_2CO_3 改性膨润土及其在钻井液中的应用研究[J]. 应用化工,2019,48(10): 2378 – 2382.
SUN M Y, ZHANG C Y, GUO M Z, et al. Study on SDBS/Na_2CO_3 modified bentonite and its application in drilling fluid[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(10): 2378 – 2382.

[3] 邹志飞. 钙基膨润土造浆特性及其增效技术研究[D]. 北京:中国地质大学,2019.
ZOU Z F. Study on slurry making characteristics and Synergistic Technology of calcium bentonite[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2019.

[4] 王桂芳,李恒军,陈程,等. 利用不同性能钙基膨润土制备膨润土复合材料的试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2018,47(12):22 – 25.
WANG G F, LI H J, CHEN C, et al. Experimental study on preparation of bentonite composites using calcium bentonite with different properties [J]. Chemical Minerals and Processing, 2018, 47(12): 22 – 25.

[5] SABOORI R, SABBAGHI S, KALANTARIASL A. Improvement of rheological filtration and thermal conductivity of bentonite drilling fluid using copper oxide/polyacrylamide nanocomposite[J]. Powder Technology, 2019, 353(9): 257 – 266.

[6] 杨梦娜. 上天梯低品位膨润土矿产提纯分离与综合利用研究[D]. 绵阳:西南科技大学,2019.

YANG M N. Study on purification separation and comprehensive utilization of Shangtianti low – grade bentonite mineral[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2019.

[7] 何世鸣,周健,候德峰. 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.
HE S M, ZHOU J, HOU D F. Discussion on modification and synergistic mechanism of bentonite used in drilling mud[J]. China Nonmetallic Mineral Industry Guide, 2002(4): 15 – 17.

[8] 胡茂焱,郑秀华. 膨润土的钠化及最优加碱量的确定[J]. 非金属矿,1991(3):30 – 31 + 59.
HU M Y, ZHENG X H. Natrium of bentonite and determination of optimal alkali addition[J]. Nonmetallic Ore, 1991(3):30 – 31 + 59.

[9] 王道宽,乌效鸣,张晓静,等. HDD 钻井液用膨润土钠化改性分析[C] //2015 年非开挖技术会议论文集,2015:64 – 68.
WANG D K, WU X M, ZHANG X J, et al. Analysis on sodium modification of Bentonite for HDD drilling fluid[C] // Proceedings of 2015 Trenchless Technology Conference, 2015: 64 – 68.

[10] KARAKA F, PYRGIOTAKIS G, ELIK M S, et al. Na – Bentonite and MgO mixture as a thickening agent for water – based paints[J]. KONA Powder and Particle Journal, 2011(29): 96 – 106.

[11] 王润. 丙烯酰胺类聚合物堵水调剖剂的增粘机理研究[D]. 青岛:中国石油大学(华东),2014.
WANG R. Study on viscosity increasing mechanism of acrylamide polymer water shutoff and profile control agent[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2014.

[12] 俞家楠. 聚丙烯酰胺共混水溶液体系相互作用及其共聚物增黏应用[D]. 杭州:浙江大学,2021.
YU J N. Interaction of polyacrylamide mixed aqueous solution system and application of copolymer viscosity enhancement[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.

[13] 白嘉龙,毕伟涛,山颖获,等. 非离子型纤维素醚在聚合物水泥中的作用及研究[J]. 山西建筑,2021,47(6):100 – 102 + 105.
BAI J L, BI W T, SHAN Y H, et al. Function and research of nonionic cellulose ether in polymer cement[J]. Shanxi Architecture, 2021, 47(6): 100 – 102 + 105.

[14] 薛汶举. 耐温性阴离子双子表面活性剂清洁压裂液增稠机理研究[D]. 荆州:长江大学,2017.
XUE W J. Study on thickening mechanism of temperature resistant anionic gemini surfactant clean fracturing fluid[D]. Jingzhou: Changjiang University, 2017.

[15] 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.
ZHANG H, HU X M, WANG W, et al. Preparation and characteristics of xanthan gum and magnesia modified clay cement based new spray air leakage blocking materials[J]. Journal of Coal, 2021, 46(6): 1768 – 1780.

[16] CAO F Z, MIAO M, YAN P Y. Hydration characteristics and expansive mechanism of MgO expansive agents[J]. Constr Build Mater, 2018, 183: 234 – 242.

[17] 欧志华,马保国,蹇守卫. 非离子纤维素醚在新拌水泥基材料中的作用及研究进展[J]. 硅酸盐通报,2012,31(1):96 – 98 + 110.
OU Z H, MA B G, JIAN S W. Role and research progress of non – ionic cellulose ether in fresh cement – based materials[J]. Silicate Bulletin, 2012, 3(1): 96 – 98 + 110.

[18] 宋雪峰. HEMC 改性水泥砂浆性能及微结构的研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2012.
SONG X F. Study on properties and microstructure of HEMC modified cement mortar[D]. Wuhan: Wuhan University of technology, 2012.

[19] 杨晓静,莫伟,马少健,等. 广西钙基膨润土的钠化改性试验研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2013(6):16 – 19.
YANG X J, Mo W, Ma S J, et al. Experimental study on sodium modification of calcium bentonite in Guangxi[J]. China Nonmetallic Mineral Industry Guide, 2013(6): 16 – 19.

[20] 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.
LI X, WU X L, LONG H M, et al. Study on upgrading and modification technology of low quality bentonite[J]. Silicate Bulletin, 2020, 39(3): 837 – 843.

[21] 张术根,彭志勤,刘纯波. 湖南临澧膨润土有机化改型研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2003(2):30 – 32.
ZHANG S G, PENG Z Q, LIU C B. Study on organic modification of bentonite in Linli Hunan[J]. China Nonmetallic Mineral Industry Guide, 2003(2): 30 – 32.

[22] 曹美琦,刘霞,崔树勋. 不同液体环境下聚丙烯酰胺的单分子力学[J]. 高等学校化学学报,2021,42(9):2982 – 2988.
CAO M Q, LIU X, CUI S X. Single molecule mechanics of polyacrylamide in different liquid environments[J]. Journal of Chemistry of Colleges and Universities, 2021, 42(9): 2982 – 2988.

Study on Preparation of Drilling Mud Auxiliary by Upgrading and Modifying Low – grade Bentonite

YU Yuanyuan[1], JING Qiangshan[1], YU Xuehua[2], YU Yongsheng[1,3]

1. College of Chemical and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China;
2. Xinyang Shangtianti Yihe Mineral Resources Development Co. LTD, Xinyang 464117, China;
3. Engineering Research Center of Nano – Geo Materials of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: There are a lot of low – grade calcium bentonite in Shangtianti area of Xinyang, Henan Province. The Φ600 of mud was 2 mPa · s and the filter loss was 89 mL, which can not meet the technical requirements of drilling grade bentonite (GB/T 5005—2010, Φ600≥30 mPa · s, filter loss≤ 16 mL). Sodium modified bentonite was prepared by semi – dry modification process , when the dosage of sodium carbonate was 2.5% and sodium time for 1.5 hours, the mud filter loss decreased to 31 mL. Then, the influence of synergist on the properties of bentonite slurry was studied by single factor experiment. XRD, FTIR and SEM potential were used to investigate the mechanism of the effect of the synergist on the slurry – making properties of Bentonite. Finally, the synergist was optimized and regulated through orthogonal experiment. The results showed that the synergist facilitated the formation of network structures. when the composite synergist composed of 1% MgO and 1% APAM, the viscosity reached 34 mPa · s and the filter loss could be reduced to 12 mL, which could meet the technical requirements of bentonite for drilling.

Keywords: bentonite; semi – dry sodium; synergist ; drilling mud

引用格式:于媛媛,井强山,余雪华,于永生. 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.
YU Yuanyuan, JING Qiangshan, YU Xuehua, YU Yongsheng. Study on preparation of drilling mud auxiliary by upgrading and modifying low – grade bentonite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(4): 60 – 67.

投稿网址:http://kcbh.cbpt.cnki.net　　E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn

通信作者学术成果简介:

井强山(1970—),男,河南信阳人,2005 年毕业于浙江大学物理化学专业,获博士学位,现任信阳师范学院科学技术处处长,信阳师范学院化学化工学院教授,硕士生导师。致力于能源催化材料与非金属矿物利用研究,出版专著 1 部,发表研究论文 70 余篇,其中 SCI 收录 30 余篇,EI 收录 5 篇。获得河南省科技进步二等奖 1 项;申请发明专利 10 项,授权 2 项,主持河南省科技攻关重点项目和国家基础发展前沿项目子课题。