

自产聚脂固化试验结果

| 自产  | “301”<br>聚脂<br>(克) | 加入固化剂(克)   |      | 水泥粉<br>(克) | 室温<br>(℃) | 终凝时间<br>(时:分) |
|-----|--------------------|------------|------|------------|-----------|---------------|
|     |                    | 过氧化<br>环己酮 | 苯酸钴  |            |           |               |
| 产   | 100                | 3          | 5    |            | 12        | 0:40          |
|     | 100                | 10         | 10   | 260        | 8         | 1:10          |
|     | 100                | 8          | 10   | 260        | 8         | 1:35          |
|     | 300                | 20         | 20   | 710        | 12        | 2:35          |
| 西安产 | 19000              | 1000       | 1500 | 7000       | 14        | 3:00          |

注: 苯酸钴浓度: 15%

## 结 论

综合上述, 地质队小规模合成“301”聚脂用于护孔堵漏是可行的, 投资少, 设备简单, 且可与其他如泥浆试验室等并用, 这样就解决了“301”聚脂的运输供应及储存等问题, 且成本有所下降(约6元/公斤), 使“301”聚脂护孔堵漏得到应有的推广使用。

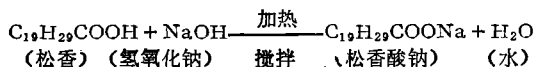
# 代替皂化油的好材料—松香酸钠

江西九一二大队探矿科 曾令富 执笔

1979.5~1980年底, 我队在贵溪县冷水坑矿区的23个钻孔中试用松香酸钠, 共进尺9600米, 性能良好, 价格便宜。

## 一、松香酸钠的润滑机理

松香酸钠溶液是由松香中的松香酸与氢氧化钠在高温中搅拌皂化而成的, 其主要成份是松香酸钠和水。皂化反应式如下:



从松香酸钠的分子结构中可见, 松香酸钠不但具有长碳氢链( $\text{C}_{19}\text{H}_{29}$ )的亲油基团, 而且也含有羧基阴离子( $-\text{COO}-$ )的亲水基团, 即: 松香酸钠是一种成份单一的表面活性剂, 是皂化油中的一种主要组份——乳化剂。

我们初步认为, 当松香酸钠溶液加入冲洗液后, 由于它是阴离子型活性剂, 且亲水基为羧钠基, 其表示水溶性好坏的亲水亲油平衡值H. L. B. 为17.1(加溶剂的H. L. B值为15~18), 所以它是一种水溶性很

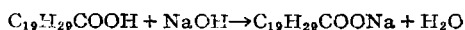
好的乳化剂, 能很快地与冲洗液均匀混合, 形成表面活性剂水溶液。这种水溶液在钻孔中循环时, 由于表面活性剂的界面吸附、定向排列和胶团形成等固有特性, 使松香酸钠分子在水和钻杆间、水和孔壁间的界面上形成吸附薄膜, 在钻具和岩石相对滑动时, 隔离金属表面和岩石表面的直接接触, 即在钻具和岩石的相对滑动面上形成润滑层。

松香酸钠在水与钻杆(或岩石)间的界面上形成吸附膜是由于松香酸钠分子在钻杆表面作定向排列, 形成不溶于水的有机金属皂(如羧酸盐 $\text{Fe}(\text{COO})_2$ )。由于阴离子型表面活性剂、特别是羧酸盐类的羧基与金属铁有很强的亲合力, 故当松香酸钠分子的亲水基遇到钻杆后, 就很快地吸附上去, 形成牢固的吸附层, 把岩石和钻杆表面的摩擦变为表面活性剂亲油基之间的摩擦, 从而起到润滑减摩作用。

## 二、松香酸钠的配制及加工工艺

### 1. 配方的确定

如前所述, 松香酸钠的化学反应式为



松香的分子量为 303, 氢氧化钠的分子量为 40, 由当量定义可知松香与氢氧化钠的克当量配比为:

松香: 氢氧化钠 = 303:40 = 100:13.2 (重量比)

实践证明, 在加工时, 100 公斤的松香配 13.2 公斤的氢氧化钠是合适的。

## 2. 影响皂化质量的因素

松香酸钠质量的好坏, 关键在于皂化反应程度。而影响皂化反应程度的主要因素有: 氢氧化钠的加量, 皂化温度和时间, 清水的加量和加法等。

### (1) 氢氧化钠的加量

由于我队使用的是特级松香, 纯度较高, 故对氢氧化钠, 只要按其配方加够就行了。如果氢氧化钠加量不够, 则松香酸钠溶液存放一段时间后, 会在底部出现乳白色胶状物。这是由于氢氧化钠不足, 一部份松香没有皂化好的缘故。若把这种未皂化好的松香酸钠用于生产, 不但润滑性差, 粘性大, 转速开不上去, 而且还会和岩粉粘在一起, 使岩粉不易清除, 甚至形成危害很大的油泥。当然, 氢氧化钠也不能过量。否则, 虽能提高皂化程度和速度, 但松香酸钠溶液的 PH 值也随之升高。过高的 PH 值会影响表面活性剂的吸附性能, 从而降低松香酸钠的润滑性, 甚至产生破乳现象。

还应指出, 氢氧化钠加量确定以后, 配成氢氧化钠溶液的浓度对皂化反应也有影响。当浓度过大时, 使先加入的松香一遇溶液就会迅速变稠, 致使后加入的松香不能与氢氧化钠充分混合, 完全皂化, 结果也会出现未被皂化好的松香酸钠沉淀物。通过试验, 我们认为 8~10% 的浓度比较合适。实际使用中, 我们在 36 公斤水中加入 4 公斤氢氧化钠, 配成浓度为 10% 的溶液。

### (2) 皂化时间和温度

一般来说, 皂化时间长、温度高, 则皂化质量好。但若时间过长, 温度过高, 也会带来水份过度蒸发, 溶液变浓, PH 值增高及浪费燃料、电力等付作用。而温度过低、时间过短, 松香不能与氢氧化钠完全皂化, 其危害更大。所以, 我们采用的皂化温度一般都在 95~100℃, 皂化时间控制在 3~4 小时, 并在皂化过程中边加温, 边搅拌, 促其均匀混合, 充分皂化。

### (3) 清水的加量和加法

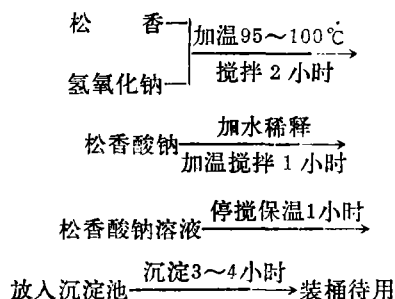
我队配制 100 公斤松香酸钠溶液一般加水 86 公斤,

但水是分两次加入的。第一次加入是与氢氧化钠配成浓度 10% 的基液, 此基液与松香生成松香酸钠后, 第二次加入清水将松香酸钠稀释为 25% 左右的松香酸钠溶液。

## (4) 加工工艺

松香酸钠是在一个底部可以加热的皂化反应锅中合成的。锅内应有可连续迴转的叶片。我队的皂化锅 (与水解 PAM 和 PAN 共用) 是自行设计安装的, 容量 330 升, 最多一次可搅 200 公斤。

松香酸钠的加工过程大致如下:



## 4. 配制实例

以配制 100 公斤松香酸钠为例, 需要松香 30 公斤, 氢氧化钠 4 公斤, 清水 86 公斤, 共计 120 公斤。因加温搅拌, 清水蒸发, 最后出料约 100 公斤。其程序如下:

(1) 先将 36 公斤水和 4 公斤 NaOH 加入皂化锅中加热搅拌, 配成 10% 浓度的基液;

(2) 把 30 公斤松香碎成粉粒状, 缓慢加入皂化锅中, 加热 95~100℃, 并同时搅拌 2 小时后, 松香与 NaOH 皂化成深红色的松香酸钠;

(3) 将 50 公斤水加入皂化锅中, 继续搅拌 1 小时。此时松香完全皂化, 并被稀释为 25~30% 浓度, 呈酱色的松香酸钠溶液;

(4) 停止搅拌, 并用炉中余热保温 1 小时后放入沉淀池中, 沉淀 3~4 小时;

(5) 把上部清彻透明、皂化充分的溶液装桶待用, 将下部未皂化好的沉淀物回收重搅。

## 三、松香钠使用情况

矿区除中部岩石比较完整可用清水施工外, 其余地段断裂构造发育, 岩层裂隙、节理多, 在施工中常出现坍塌、掉块、垮孔和不同程度的涌、漏水等复杂情况。

据一年多来的室内试验和现场使用, 我们认为松香酸钠溶液的加量以 0.3~0.4% 合适。

松香酸钠试用情况见表 1、2、3。

以 10801 孔为例。从开孔起就使用清水加松香酸钠作冲洗液, 松香酸钠加量为 0.3%。孔深 200 米后, 每隔 3~5 天将冲洗液更换 1/3~1/4。更换的办法是: 提钻后将蓬头放入水源箱底部, 抽出 1/2 后, 将其它沉淀箱上部的冲洗液抽入水源箱中, 然后把沉淀箱清除干净, 放入清水, 并按比例配成新的冲洗液补充进去。由于加量适当, 措施得力, 该孔自始至终未发现油泥结垢现象。在孔深 500 米时仍可开 815~1180 转/分, 用 25 天顺利终孔。

使用松香酸钠的好处是:

#### (1) 使用效果好

从表 1 可以看出, 在加量与皂化油相当的情况下, 能收到较好的润滑效果。而且, 不管是浅孔、深孔, 还是清水、泥浆, 一概适用。

#### (2) 成本合算

松香酸钠的价格为 0.35 元/公斤, 为皂化油价格的 19%。在用量相同的情况下每米润滑剂费用用皂化油的 8.30 元下降为 1.61 元, 仅表 3 中的 5 个孔就可节约一万元。

#### (3) 可顶水钻进

由于松香酸钠原料来源广, 工艺简单, 使用方便, 价格便宜, 所以碰到钻孔漏失时, 可采用顶水钻进。这对快速穿过复杂地层, 节约堵漏材料, 提高纯

钻时间和台效都有一定好处。

### 四、存在问题

通过一年多来的摸索和实践, 我们感到使用松香酸钠代替皂化油尚存在一些问题。

针对存在问题, 我们采取了以下措施, 收到了一定效果。

1. 提高皂化质量, 强调必须按配方和要求进行搅拌皂化, 溶液下部的沉淀物禁止使用;
2. 每个回次必须清除循环系统的沉淀物;

部份钻孔使用松香酸钠情况表 表 1

| 孔号    | 使用孔段<br>(米) | 冲洗液<br>类型 | 松香酸钠<br>加量<br>% | 进尺数<br>(米) | 备 注                                   |
|-------|-------------|-----------|-----------------|------------|---------------------------------------|
| 10801 | 0~503       | 清水        | 0.3             | 503        | 使用正常                                  |
| 11501 | 0~498       | 清水        | 0.3             | 498        | 基本正常                                  |
| 11502 | 0~670       | 泥浆        | 0.3             | 670        | 因下部破碎垮孔,<br>封水泥后只用泥浆,<br>未加松香酸钠       |
| 12403 | 297~522     | 泥浆        | 0.3             | 225        | 上部只用 PHP 泥<br>浆, 因开不起高速,<br>加入松香酸钠至终孔 |
| 10804 | 0~708       | 泥浆        | 0.3             | 703        | 使用正常                                  |
| 10006 | 0~815       | 泥浆        | 0.3             | 815        | 使用正常                                  |
| 11505 | 0~537       | 泥浆        | 0.3             | 537        | 孔内微漏, 顶水钻<br>进                        |

泥 浆 配 方 及 其 性 能 表 表 2

| 配 方 (重量比) |          |          |             |           | 性 能        |      |            |                     |             |         |            | 注: 粘土<br>粉是浙江余<br>杭钙质酸性<br>土 |
|-----------|----------|----------|-------------|-----------|------------|------|------------|---------------------|-------------|---------|------------|------------------------------|
| 清水<br>%   | 粘土粉<br>% | 纯 硷<br>% | 水 解<br>PAM% | 松香酸钠<br>% | 粘 度<br>(秒) | 比 重  | 含砂量<br>(%) | 失水量<br>(毫升/<br>30分) | 泥皮厚<br>(毫米) | PH<br>值 | 胶体率<br>(%) |                              |
| 93.5      | 5        | 0.2      | 1           | 0.3       | 20~22      | 1.04 | 1<         | 7~8                 | 0.3         | 8~9     | 100        |                              |

松香酸钠与皂化油成本对比表 表 3

| 孔 号   | 进 尺<br>(米) | 松 香 酸<br>钠 用 量<br>(公斤) | 松 香 酸<br>钠 费 用<br>(元) | 每米费用<br>(元/米) | 折合皂化<br>油 费 用<br>(元) | 折 合 每<br>米 费 用<br>(元/米) | 相对节约<br>(元/米) | 总计节约<br>(元) | 备 注 |
|-------|------------|------------------------|-----------------------|---------------|----------------------|-------------------------|---------------|-------------|-----|
| 12403 | 225        | 2040                   | 714                   | 3.17          | 3672                 | 16.32                   | 13.15         | 2958        | 漏 失 |
| 10804 | 708        | 340                    | 119                   | 0.17          | 612                  | 0.86                    | 0.69          | 493         | 正 常 |
| 10007 | 220        | 2496                   | 874                   | 3.97          | 4493                 | 20.42                   | 16.45         | 3619        | 漏 失 |
| 10802 | 101        | 1530                   | 536                   | 5.30          | 2754                 | 27.27                   | 21.97         | 2218        | 漏 失 |
| 10603 | 356        | 1020                   | 357                   | 1.00          | 1836                 | 5.16                    | 4.16          | 1479        | 轻 漏 |
| 合 计   | 1610       | 7426                   | 2599                  | 1.61          | 13367                | 8.30                    | 6.69          | 10768       |     |

注: 松香酸钠价格 0.35 元/公斤, 皂化油价格 1.80 元/公斤

3. 在冲洗液中加入0.1~0.3%的纯硷水溶液,以提高PH值,增加松香酸钠的稳定性;

4. 孔深超过400米时,每周更换1/4的冲洗液;

5. 经常保持松香酸钠的动平衡,不断加入适量松香酸钠溶液,以补充在循环过程中的自然消耗和衰变。

如11501孔,使用清水加松香酸钠作冲洗液,至

孔深194米时,因漏水而封水泥,结果孔漏堵住了,而钻杆却出现油泥。当时,除更换了1/3冲洗液外,对老冲洗液加入纯硷全面搅拌,使其恢复正常。到孔深365米时又出现垮孔,灌水泥后也出现油泥并使起钻困难,后用纯硷溶液擦洗钻杆,并更换孔内外全部冲洗液,使问题迎刃而解,至526米顺利终孔。

## 水泥护孔替浆量计算探讨

山东省冶金地质勘探公司探矿科 张书范

水泥护孔在钻探工程中的应用极其广泛,为复杂地层钻进的基本措施之一,尤其新型超早强水泥、三乙醇胺加无机盐类复合早强剂的应用,使水泥护孔技术越来越被人们所重视。

水泥护孔的成败主要决定于水泥的性能、水灰比的大小、灌注工艺三个方面。然而在实践中水泥护孔有时失败,我认为除了孔内水文地质条件过于复杂外,多数是由于没有完全掌握水泥灌注工艺、对替浆量不够重视,替浆量计算公式的选用不尽合理所造成。

水泥护孔灌注工作中,替浆量的计算方法有好几种,究竟那一种最适用于注浆孔的实际孔内情况,至今还没有为人们公认的适用于各种孔内情况的固定公式或确定方法。即使使用高质量的水泥,严格控制水灰比,地表具备理想的泵注条件,如压送的替浆量偏大或过小,都会使孔内的水泥浆稀释,将候凝的水泥浆实际水灰比较地表的水灰比增大很多,长时间不得凝固。在水泥护孔操作中,泵入水泥浆后究竟压送多少替浆量?怎样确定替浆量,这是个值得探讨的问题。

### 一、水泥浆量和替浆量的基本概念:

水泥浆量:指钻孔予护孔段所需要的水泥浆的充填量。可以 $Q_H$ 表示其计算容量(立方米、升)

$$Q_H = 0.785 D^2 H K$$

式中:  $H$ ——予护孔段长度

$D$ ——钻孔直径

$K$ ——钻孔超径系数

|                                                                                                                                  |              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| $\left\{ \begin{array}{l} \text{硬层: } 1.2 \sim 1.4 \\ \text{软层: } 1.4 \sim 1.6 \\ \text{坍塌层: } 1.6 \sim 2.0 \end{array} \right.$ | 硬层: 1.2~1.4  |
|                                                                                                                                  | 软层: 1.4~1.6  |
|                                                                                                                                  | 坍塌层: 1.6~2.0 |

替浆量:泵入清水或泥浆使其钻杆内的水泥浆外排,钻杆内外水泥浆趋以平衡时,钻杆内的清水或泥

浆量(见图1)

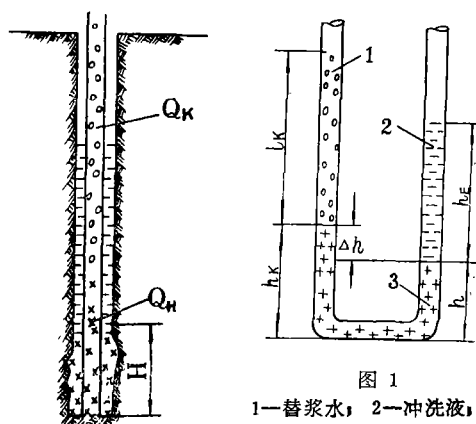


图1

1—替浆水; 2—冲洗液;  
3—水泥浆

图1

替浆水泵入钻杆 内外液柱压力处于平衡状态,将钻孔、钻杆看作U形管连通器(见图2),可列出静压平衡关系式:

$$l_K \gamma_K + h_K \gamma_H = h_E \gamma_E + h \gamma_H$$

如替浆水为清水(清水比重 $\gamma_K = 1$ )

$\gamma_E$ : 冲洗液比重

$\gamma_H$ : 水泥浆比重

$$h_K = h + \Delta h$$

代入平衡关系式化简得:  $l_K = h_E \gamma_E - \Delta h \gamma_H$

式中:  $\Delta h$ 为正值,则 $l_K < h_E$

$\Delta h$ 为负值,则 $l_K > h_E$

$\Delta h = 0$ , 则 $l_K = h_E$

分析:

(1)  $h, Q_H$ 为定值时,  $l_K$ 的变化决定于 $h_E$ 和 $\Delta h$ 的变化。如 $h_E$ 值不变,  $\Delta h$ 越小, 则 $l_K = h_E$ 很容易确