

# 混炼挤压改性对膨润土分散影响的试验研究

王福平

(吉林大学应用技术学院岩土工程系,吉林 长春 130022)

**摘要:**通过对天然钙基膨润土钠化改性过程以及有机改性过程中混炼挤压的实验,分析了混炼挤压对膨润土分散的影响。实验结果表明,混炼挤压作用可以有效地提高钙基膨润土的钠化度以及膨润土颗粒的分散度和 $\xi$ 电位。

**关键词:**混炼挤压;膨润土;分散度; $\xi$ 电位

**中图分类号:**P634.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-7428(2009)07-0033-04

**Experimental Study on Effect of Mixing Machine Extrusion Modification to Bentonite Distribution/WANG Fu-ping**  
(Jilin University, Changchun Jilin 130022, China)

**Abstract:** In the processes of modification from natural calcium bentonite into sodium bentonite, or from sodium bentonite into organic bentonite, mixing and extrusion has an important function in improving distribution of bentonite. By shearing action and broken bond, the average diameter of bentonite particle size is availably reduced, and the average quantity of its  $\xi$ -potential is increased.

**Key words:** mixing and extrusion; bentonite; distribution;  $\xi$ -potential

## 1 概述

在现代地质取心钻进中固相控制技术得到较快发展,固控设备的使用可以有效地清除泥浆中的岩屑和劣质粘土固相,保持优质膨润土含量,达到调整钻井液性能的目的。常用的固控设备及清除固相颗粒的能力如下:超级振动筛 $>74\ \mu\text{m}$ ;除砂器 $>40\ \mu\text{m}$ ;除泥器 $>25\ \mu\text{m}$ ;旋流除泥器 $>12\ \mu\text{m}$ ;离心机 $>6\ \mu\text{m}$ 。

然而,钻井液常用膨润土固相中大于 $5\ \mu\text{m}$ 的颗粒占50%以上<sup>[1]</sup>,固控设备的使用,在清除无用固相的同时,也会清除钻井液中造浆用的膨润土颗粒,造成泥浆材料的浪费和废泥浆处理费用的提高。

另外,剪切应力和剪切速率是钻井液流变学中的两个基本概念,钻井液流变性的核心问题就是研究各种钻井液剪切应力和剪切速率之间的关系<sup>[2]</sup>。在泥浆流变学的研究中,一般认为泥浆的粘度和切力取决于泥浆的结构强度,而泥浆的结构强度实际上取决于单位体积内结构链环的数目和单个链环的强度。单位体积泥浆内的链环数目与膨润土颗粒的浓度有关,即与膨润土的含量和分散度有关;而单个链环强度与膨润土颗粒间的引力有关,即与膨润土颗粒的 $\xi$ 电位、水化膜的性质和厚度有关。

膨润土颗粒的大小,不仅影响膨润土悬浮液的

稳定性,对于同一种膨润土,它还影响 $\xi$ 电位的高低、水化膜的厚度、泥浆中网状结构的强弱、泥饼渗透率的大小,从而影响着泥浆流变性能和失水性能。本文拟从泥浆性能和粒度变化入手,探讨机械挤压对膨润土分散的影响。由于膨润土泥浆性能、 $\xi$ 电位、粒度等受膨润土加量和陈化条件的影响很大,因此本文所述试验中膨润土加量均为6%,陈化条件为 $24\pm 3\ ^\circ\text{C}$ ,静止陈化24 h,泥浆性能测试按API Spec. 13A程序。

## 2 机械力改性对膨润土分散的影响

膨润土的表面改性是指用物理、化学、机械等方法对其表面进行处理,根据应用的需要有目的地改变膨润土矿物表面的物理性质和化学性质,如表面结构、表面能、电性、吸附性能和反应活性等,以满足其不同技术领域中的应用<sup>[3]</sup>。机械力改性则是利用机械力的作用提高膨润土性能的过程,主要包括机械挤压和超细粉碎。

### 2.1 挤压作用对膨润土分散的影响

试验方法主要包括干混法、湿堆放法和湿挤压法,原土粉为80目天然钙基膨润土, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的加量均为原土质量的5%。干混法是将膨润土与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 掺混均匀;湿堆放法是将 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 预先溶于水中,

收稿日期:2009-04-01

作者简介:王福平(1964-),男(汉族),黑龙江双城人,吉林大学,探矿工程专业,从事岩土工程教学与科研工作,吉林省长春市南关区亚泰大街4026号。

水量为原土的40%,然后将膨润土与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液拌合均匀,于密闭容器内放置10天,取出自然干燥后,粉碎至80目;湿挤压法与湿堆放法的区别是原

土与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液拌合均匀后,用小型挤压机挤压成条后自然干燥,其它程序一致。各钠化方法的膨润土泥浆性能见表1,红外分析见图1。

表1 钠化方法对膨润土性能的影响

钠化方法	表观粘度 /( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	API失水量 /[ $\text{mL}\cdot(30\text{min})^{-1}$ ]	塑性粘度 /( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	动塑比 / $\text{ks}^{-1}$	初切力 /Pa	终切力 /Pa	$\xi$ 电位 /mV	平均粒度 / $\mu\text{m}$
干混法	15.8	13.5	13.5	2.7	7.0	25.5	-34.2	11.10
湿堆放法	14.9	9.1	16.5	1.7	10.5	21.5	-35.2	7.49
湿挤压法	21.5	10.8	15.5	3.6	17.5	39.0	-40.9	5.12

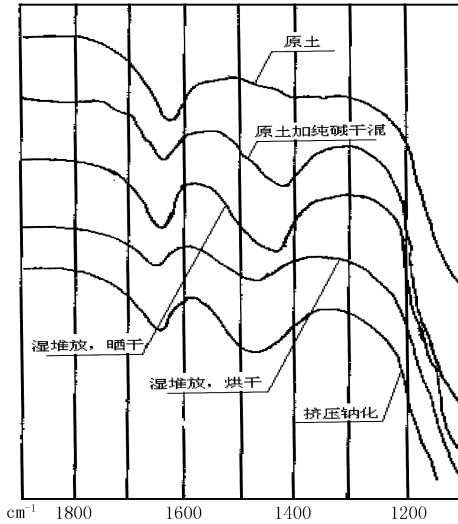


图1 不同钠化方法后膨润土的红外谱线

从表1可知,与湿堆放法相比,湿挤压法的膨润土泥浆粘度升高, $\xi$ 电位值提高16.2%,平均粒度降低31.6%。由图1可知,钙基膨润土在 $1400\sim 1420\text{cm}^{-1}$ 间仅存在极弱的峰,加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 干混后,虽然在 $1420\sim 1450\text{cm}^{-1}$ 间的峰大大加强,代表为 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的影响,膨润土并没有钠化。湿堆放晒干后,仍明显保留 $1420\text{cm}^{-1}$ 峰,但经过烘干后,峰形变宽,峰位移至 $1450\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 间,可能产生了钠化膨润土。而挤压钠化后, $1485\text{cm}^{-1}$ 处明显变强,说明已经产生膨润土钠化现象。

## 2.2 挤压次数对膨润土分散的影响

在膨润土钠化的过程,笔者还探讨了挤压次数对膨润土的影响,结果如表2所示。

从表2可知,随着挤压次数的增加,泥浆粘度提

表2 挤压次数对膨润土性能的影响

挤压次数	表观粘度 /( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	API失水量 /[ $\text{mL}\cdot(30\text{min})^{-1}$ ]	塑性粘度 /( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	动塑比 / $\text{ks}^{-1}$	初切力 /Pa	终切力 /Pa	$\xi$ 电位 /mV	平均粒度 / $\mu\text{m}$
0	15.8	13.5	13.5	2.7	7.0	25.5	-34.2	11.00
1	21.5	10.8	15.5	3.6	17.5	39.0	-40.9	5.12
2	21.0	9.2	16.0	1.8	14.0	42.5	-44.0	4.88
3	22.5	9.5	17.0	1.7	13.5	41.5	-46.5	4.70
4	24.0	9.5	18.0	1.7	15.0	47.0	-46.9	4.12
5	22.0	9.5	17.0	1.7	14.5	42.5	-47.5	4.32

高,失水量降低,流变性能得到改善, $\xi$ 电位值提高,膨润土颗粒平均直径减小,膨润土的分散度提高。但挤压4次以后,膨润土的泥浆性能、 $\xi$ 电位值和平均粒度趋于稳定。

## 2.3 混炼挤压对膨润土分散的影响

为了减少试验强度和人为误差,经过反复调研,笔者设计了一种双螺旋混炼挤压机(见图2)。该挤压机由3个混炼腔组成,混炼腔1内有双螺旋带,主要以混合和输送膨润土为主。混炼腔1和混炼腔2之间有阻尼板1,阻尼板1上布满小孔,小孔的总面积为混炼腔1横断面的60%;混炼腔2为锥形腔体,入口和出口两端的直径比为0.8,螺旋带3为锥形螺旋,锥度与混炼腔2一致,即随着螺旋带前进,

输送能力减小;混炼腔2与混炼腔3之间设有阻尼板2,阻尼板2的过流面积为混炼腔2右端的60%;混炼腔3的锥度与混炼腔2的锥度相同,阻尼板3的过流面积为混炼腔3出口面积的60%。

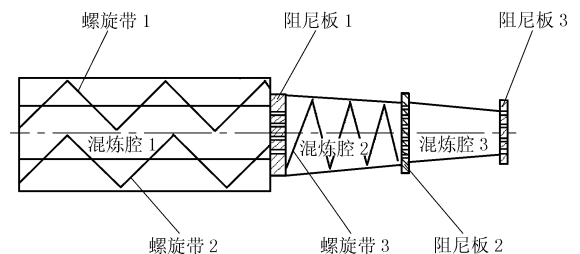


图2 钠化膨润土混炼挤压机结构示意图

膨润土和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液通过计量装置进入混炼

腔1,在双螺旋带的搅拌混合下沿螺旋带向前输送,同时在双螺旋带间反复混合;当物料进入到阻尼板1时,由于过流面积的减小,物料将在此形成多个涡流区,经过反复挤压、剪切后进入混炼腔2;由于混炼腔2是锥形腔体,螺旋带为锥形带,物料输送比减小,物料前进的剪切力和压缩比逐渐增大,物料温度升高,加之阻尼板2的阻碍,物料在剪切力的作用下破碎,晶层发生断裂;在阻尼板3的阻碍下,物料在混炼腔3内进一步混合、钠化。膨润土在螺旋带和阻尼板的机械力作用下,内部结构的化学键遭到破坏,晶层之间产生相对滑动,增加了钠化的接触面,使膨润土钠化更完全。混炼挤压机挤压后的膨润土粒度分析见表3。

表3 膨润土原土与钠土后的粒度分布

粒度范围/ $\mu\text{m}$	膨润土原土/%	湿挤压土/%	混炼挤压土/%
0.0~1.0	12.5	21.9	28.9
1.0~2.0	6.3	10.6	10.3
2.0~3.0	5.4	6.9	6.2
3.0~4.0	4.4	5.7	5.4
4.0~5.0	3.4	4.3	4.7
5.0~6.0	3.1	5.3	4.1
6.0~10.0	11.7	20.2	19.4
10.0~20.0	29.9	12.9	14.1
>20.0	23.3	12.2	6.9
平均粒径/ $\mu\text{m}$	11.1	5.12	3.95
平均质量比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	1.1	1.65	2.05

### 3 混炼挤压对膨润土有机改性的影响

#### 3.1 聚丙烯酰胺对膨润土的改性

取上述混炼挤压方式生产的钠基膨润土2份,分别加入0.3%的水解聚丙烯酰胺(PHP,分子量为150万~300万,水解度30%),一份干混,一份湿挤压后自然干燥,粉碎至80目,其粒度分析和泥浆性能分别见表4和见表5。

从表4可以看出,虽然2种方法都能提高膨润土的分散度,但与干混法相比,湿挤压法膨润土颗粒更细,平均粒径减小20.7%,比表面积增加12.5%。除了挤压作用可以通过机械剪切作用提高膨润土的分散以外,PHP是聚丙烯酸钠和聚丙烯酰胺的共聚

表4 PHP改性膨润土粒度分析

粒度范围/ $\mu\text{m}$	湿挤压钠土/%	湿挤压钠土+PHP干混/%	湿挤压钠土+PHP湿挤压/%
0.0~1.0	21.9	32.3	36.7
1.0~2.0	10.6	10.5	8.8
2.0~3.0	6.9	6.4	6.5
3.0~4.0	5.7	7.1	4.3
4.0~5.0	4.3	5.1	3.2
5.0~6.0	5.3	4.8	4.0
6.0~10.0	20.2	17.0	16.7
10.0~20.0	12.9	10.2	11.7
>20.0	12.2	6.6	8.1
平均粒径/ $\mu\text{m}$	5.12	3.38	2.68
平均质量比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	1.65	2.23	2.51

表5 PHP对膨润土性能的影响

样 品	表观粘度/ $(\text{mPa} \cdot \text{s})$	API失水量/ $[\text{mL} \cdot (30 \text{ min})^{-1}]$	塑性粘度/ $(\text{mPa} \cdot \text{s})$	动塑比/ $\text{ks}^{-1}$	初切力/ $\text{Pa}$	终切力/ $\text{Pa}$
湿挤压钠土	23.3	9.3	11.0	2.33	11.5	36.0
湿挤压钠土+PHP干混	36.5	6.3	18.0	2.20	19.5	78.0
湿挤压钠土+PHP湿挤压	37.0	5.5	17.0	2.10	21.0	80.0

物,所具有吸附基(酰胺基- $\text{CONH}_2$ )能与膨润土颗粒相吸附,而挤压作用可以借助外力,增加酰胺基与膨润土吸附作用的几率,同时它又具有电离水化基(羧钠基- $\text{COONa}$ )能使高分子水化。PHP分子链很长,可以将细小的膨润土吸附在它的链节上,加上电离水化基的水膜和负电斥力的作用,使分子链伸张,有利于膨润土颗粒的分散和稳定。从表5可知,PHP可以大幅度提高膨润土泥浆的粘度和切力,降

低失水量,但混合方法对泥浆性能的影响差别不大,说明液相中的PHP和膨润土吸附的PHP都能改善泥浆性能。

#### 3.2 腐植酸钠对膨润土的改性

取上述湿挤压钠土2份分别加入2%的腐植酸钠,一份干混,一份湿挤压后自然干燥,其泥浆性能和粒度分析分别见表6和表7。

表6 腐植酸钠对膨润土性能的影响

样 品	表观粘度/ $(\text{mPa} \cdot \text{s})$	API失水量/ $[\text{mL} \cdot (30 \text{ min})^{-1}]$	塑性粘度/ $(\text{mPa} \cdot \text{s})$	动塑比/ $\text{ks}^{-1}$	初切力/ $\text{Pa}$	终切力/ $\text{Pa}$
湿挤压钠土	23.3	9.3	11.0	2.33	11.5	36.0
湿挤压钠土+腐植酸钠干混	14.5	9.3	8.0	0.70	1.5	4.5
湿挤压钠土+腐植酸钠湿挤压	12.0	9.8	7.2	0.70	1.5	4.0

表7 腐植酸钠改性膨润土粒度分析

粒度范围/ μm	湿挤压 钠土/%	湿挤压钠土+腐 植酸钠干混/%	湿挤压钠土+腐 植酸钠湿挤压/%
0.0~1.0	21.9	23.5	24.5
1.0~2.0	10.6	10.2	11.9
2.0~3.0	6.9	8.0	8.1
3.0~4.0	5.7	6.5	7.3
4.0~5.0	4.3	5.3	6.4
5.0~6.0	5.3	4.8	6.1
6.0~10.0	20.2	19.9	22.9
10.0~20.0	12.9	13.1	11.6
>20.0	12.2	8.7	1.2
平均粒径/μm	5.12	4.41	3.89
平均质量比表面 积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	1.65	1.76	1.85

从表6和表7可知,腐植酸钠可显著降低泥浆的粘度和切力,与干混法相比,湿挤压法膨润土颗粒更细,平均粒径减小11.8%,比表面积增加5.1%。腐植酸钠分子结构含有羧钠基(-COONa)和羟钠基(-ONa),这些基团水化作用强,能吸附于膨润土颗粒表面,使膨润土颗粒表面形成水化膜,增大了膨润土颗粒间的距离,降低膨润土的絮凝趋势,增加膨润土的分散度,从而降低了膨润土颗粒间的作用力和网状结构强度,减小膨润土颗粒的平均粒径,提高其平均比表面积。与膨润土挤压钠化原理一样,通过挤压,提高了膨润土与腐植酸钠的接触面积和反应速度,膨润土颗粒更细。

## 4 混炼挤压改性膨润土的分散机理分析

### 4.1 混合作用

加入NaOH或水解聚丙烯酰胺等溶液后,在双螺旋混炼挤压机的混炼腔内经过反复混合和挤压,其游离的Na<sup>+</sup>与膨润土颗粒混合得更加均匀,接触更加紧密,使Na<sup>+</sup>能够充分与膨润土结构层间的阳离子进行阳离子交换和钠化,提高了膨润土颗粒的分散度。充分钠化后的膨润土颗粒晶格内部的电荷呈不饱和状态,使ξ电位值升高。在一定范围内,ξ电位值愈高,扩散层愈厚,膨润土颗粒周围水化膜也愈厚,膨润土颗粒在运动时愈不易因碰撞而粘结,膨润土颗粒在水溶液中便愈稳定。

### 4.2 破碎作用

在挤压过程中,膨润土需要经过3个混炼挤压腔和3个阻尼板,在较大剪切力的作用下,膨润土颗粒之间以及其晶层之间产生相对运动而发生分离和破碎,膨润土的颗粒变小,比表面积增加,增加了膨润土与Na<sup>+</sup>以及有机物的接触面积和离子交换概率。

## 4.3 断键作用

由于挤压机的螺旋带和阻尼板的反复挤压和剪切,膨润土内部结构的部分化学键遭到破坏,局部晶格出现缺陷,至使裸露的断键增多,ξ电位值升高,增加了颗粒吸附相反电荷Na<sup>+</sup>的几率,改善了膨润土的反应条件。

在钙基膨润土钠化的过程中,机械力的作用降低了膨润土的粒径。但由于片状膨润土颗粒表面带有负电荷,侧面带有正电荷,多次挤压后,膨润土颗粒在机械力的作用下变小,这就使得其异性电荷的吸引力增大,势能降低,膨润土颗粒会在运动接触时产生聚结,形成较大的颗粒。所以,在一定分散度的情况下,若继续提高膨润土颗粒分散的稳定性,必须加入有机处理剂,防止膨润土颗粒絮凝。

水解聚丙烯酰胺和腐植酸钠的分子结构含有亲水性强的羧钠基(-COONa)或羟钠基(-ONa),这些基团可吸附于膨润土颗粒表面,给膨润土颗粒带来电离水化作用,使膨润土颗粒表面形成水化膜,增大了膨润土颗粒间的距离,降低膨润土的絮凝趋势,从而降低了膨润土颗粒间的作用力和网状结构强度,提高了膨润土的分散度和ξ电位。

此外,有机处理剂分子的非极性链(如碳链)间,使有机处理剂分子横向连结,可以将细小的膨润土吸附在它的链节上,加上电离水化基的水膜和负电斥力的作用,使分子链伸张,有利于膨润土颗粒的分散和稳定。

## 5 结语

在钙基膨润土钠化或有机改性的过程中,混炼挤压对提高膨润土的分散具有非常重要的作用。通过混炼挤压机对膨润土的反复破碎作用和断键作用,使蒙脱石颗粒之间以及晶层之间发生分离,内部结构的部分化学键断裂,裸露的断键增多,使得膨润土颗粒变小,表面电荷增加,对钠离子或有机分子的吸附作用更强,结合更紧密。通过试验结果可以得出,与湿堆放法相比,湿挤压法膨润土颗粒的分散度和ξ电位值升高。

## 参考文献:

- [1] 张培丰,王达. 科钻一井钻井液用膨润土性能及分散机理[J]. 地质科技情报,2008,27(1):103-107.
- [2] 鄢捷年. 钻井液工艺学[M]. 山东东营:石油大学出版社,2003.
- [3] 姜桂兰,张培萍. 膨润土加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005.