

正电胶钻井液

张春光
徐同台 著
侯万国



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

序

混合金属氢氧化物钻井液，英文缩写为 MMH 钻井液，根据它的特性，钻井液工作者称之为正电胶钻井液。这是为解决现场井眼出现复杂情况时的需要而产生发展起来的一种钻井液新技术。此项技术是胶体化学与钻井液工艺研究相结合的产物。在钻井液专业发展过程中，很多研究者利用有机高分子聚合物的特性来解决其对泥页岩分散垮塌的抑制，对钻井液滤失量的控制，对钻屑悬浮输送，以及用良好的剪切稀释特性解决环空流变学中的障碍等问题，取得了丰硕的成果。但从无机金属化合物特性入手，是否也能解决相同的问题并更具有特色呢？MMH 正电胶钻井液的研究和开发应用展示了这一思路完全可以得到同样丰硕的成果，并且在抗盐耐高温等方面更具有特色，在应用成本上亦较低，从而使之在激烈的市场竞争中更具有竞争性。

由于工作原因，本人曾多次接触参与正电胶钻井液室内研究、机理分析、现场试用、应用推广的有关科技攻关专家和钻井液工作者，他们克服重重困难，历经千辛万苦培植出这株科技之花。我十分钦佩他们的钻研精神和坚韧不拔的勇气。现在这项技术已在全国各油田应用推广，取得极大的经济效益，为祖国的石油工业做出了贡献，应该感谢为这项技术做出成绩的攻关专家和钻井液工作者们。本书的出版集中了他们的智慧和经验，此书不仅是他们心血的集成，也是钻井液工作者一本重要的参考书。

孙 宁

1999 年 1 月 28 日

前 言

正电胶粒作为负电分散体系的稳定剂，并大面积地应用于石油钻井工程中，获得了可观的经济效益。这是石油部门与跨学科院校合作研究的又一项新成果，是胶体化学理论与油田化学实践紧密结合的结果。正电胶钻井液是中国石油天然气集团公司“八五”重点科技攻关项目，在集团公司科技局、钻井局、勘探局、新技术推广中心和油田化学公司等领导与组织下，山东大学、滇黔桂石油勘探局临盘钻探公司、新疆石油管理局、胜利石油管理局、塔里木石油勘探开发指挥部、华北石油管理局等十多个油田经过八年的艰苦工作，终于取得了今天的进步。因此这项技术是全国石油战线职工和科技工作者集体智慧的结晶。本书既是技术成果的总结，也是対这种科技合作精神的颂扬。目前正电胶钻井液已在全国形成一支庞大的研究队伍，新理论、新技术、新观点不断出现，本书实难将其全部包揽进去。只能以“八五”正电胶钻井液课题组研究成果为主，适当吸收了一些在“八五”、“九五”期间推广试验井例加以编写，疏漏和不全面亦不可避免，务请各界人士谅解。

本书编写以基础理论与工程技术相结合为特点，共分三个部分。第一部分是正电胶的胶体化学基础，由侯万国编著，张春光审；第二部分是正电胶钻井液基础研究由张春光编著，徐同台审；第三部分是正电胶钻井液的现场应用研究由徐同台编著，张春光审；全书最后由徐同台、张春光审定。本书对高等院校及科研单位在胶体化学领域的教学与科研工作将有一定的参考价值，对石油钻探工程技术人员期望能起到一定的指导作用。全书编写过程中得到集团公司科技局、勘探局、钻井工程局、华北、胜利、新疆、滇黔桂、塔里木、江汉等油田泥浆站（公司）的支持与帮助并提供资料，在此深表感谢。此书的出版得到华北石油二勘石油助剂厂的资助，在此表示感谢。本书编写中，鉴于作者水平有限，诚望各位专家和广大工程技术人员给予批评指正，作者将不胜感谢。

作 者

1998年11月30日

目 录

第一章 MMH 正电胶	(1)
第一节 基本概念	(1)
第二节 MMH 的化学组成和晶体结构	(3)
第三节 MMH 正电胶的合成	(8)
第四节 MMH 正电胶的电化学性能	(13)
第五节 MMH 正电胶的稳定性	(28)
第六节 MMH 的形貌及热分解稳定性	(38)
第七节 聚合物在 MMH 上的吸附	(43)
第八节 MMH 正电胶的系列产品及技术指标	(49)
第二章 正电胶钻井液基础研究	(51)
第一节 电性转化	(51)
第二节 稳定性	(52)
第三节 流变性	(56)
第四节 抑制性	(73)
第五节 抗盐类污染能力	(77)
第六节 抗温能力	(80)
第七节 抑制粘土分散和稳定井壁机理	(82)
第八节 常用处理剂的作用规律	(86)
第九节 正电胶钻井液对储层的保护作用	(92)
第三章 正电胶钻井液在现场的应用	(96)
第一节 正电胶钻井液的配方、处理与维护	(96)
第二节 正电胶钻井液在油气田现场应用的实例	(98)
第三节 正电胶钻井液特点与现场使用效果	(124)
参考文献	(129)

第一章 MMH 正电胶^[1~26]

第一节 基 本 概 念

当一种或几种物质分散在另一种物质中所形成的体系,称为分散体系。在自然界和工农业生产中,分散体系比纯物质更经常遇到,如油井开采出的原油中常含有分散的水滴,而原油脱水站脱出的污水中又常含有分散的油滴;水滴分散在空气中形成的云雾;颜料分散在油中制成的油漆或油墨等,都是分散体系。被分散的物质称为分散相,另一种连续相物质称为分散介质。例如,原油中的水滴称为分散相,油称为分散介质;油漆中的颜料称为分散相,油称为分散介质。按分散相和分散介质的聚集状态,可将分散体系分为八大类,分类后的名称和实例列入表 1-1 中。

表 1-1 按聚集状态对分散体系的分类

分散相	连续相	名 称	实 例
液	气	气溶胶	云、雾
固	气	气溶胶	烟、尘
气	液	泡沫	肥皂泡、气乳胶
液	液	乳状液、微乳液	牛乳、某些化妆品
固	液	溶胶、悬浮体	金溶胶、钻井泥浆、牙膏
气	固	固态泡沫(凝胶)	面包、泡沫塑料
液	固	固态乳状液(凝胶)	珍珠
固	固	固态悬浮体(凝胶)	玛瑙、有色玻璃、球墨铸铁

分散体系的性质与分散相的粒子大小有很大关系,所以人们也根据粒子大小对分散体系进行分类。通常,将粒子大小(或至少在一个线度上)在 1~100nm 范围内的分散体系称为胶体分散体系,简称胶体体系或胶体;粒子大于 100nm 的称为粗分散体系;粒子小于 1nm 时就是均相溶液。胶体分散体系是胶体化学的主要研究范畴。

当人们试图对胶体分散体系进一步进行分类时遇到困难,因其种类繁多,难以用统一的标准进行分类,所以目前胶体化学的文献中,对胶体的概念和分类仍存在不同的意见和习惯用法。下面介绍两种常用的分类方法。

早期,人们根据分散相和分散介质的亲和性,曾将胶体分为亲液胶体和憎液胶体。亲液胶体实际上是指一些高分子溶液。当将一些高分子物质置于一些介质中时,可自动分散形成高

分子溶液。高分子的尺寸在胶体粒子大小范围之内,许多性质也与其它胶体相同,所以高分子溶液也是胶体体系。这类体系可长期稳定存在而不会发生沉淀,是热力学稳定体系;即使蒸干溶剂,得到的固体再放到介质中又可自动恢复到原来的胶体状态。例如,蛋白质、明胶放在水中或橡胶放在甲苯中,都可自动形成胶体。这类体系的分散相和分散介质亲和性很强,所以称为亲液胶体。其它胶体如金溶胶,金放在水中必须经加工才能形成胶体,并且这种胶体不能长期稳定,迟早要沉淀出来,即是热力学不稳定体系;沉淀物再放在水中也不能自动恢复成胶体。这类胶体的分散相和分散介质的亲和性差,为和亲液胶体相区别,称为憎液胶体。

近来,随着胶体化学研究的不断深入,人们对胶体粒子的结构有了更深刻的了解,发现了一些新型胶体体系,如表面活性剂胶束溶液、微乳状液等,与传统的胶体在粒子结构方面存在明显差异,所以在许多胶体化学的文献中开始从粒子结构的角度进行分类。从现有资料看,大体可分为三大类:

①分子胶体:指高分子溶液。大分子在溶液中呈无规线团状态存在。这些线团的尺寸绝大部分符合胶体颗粒的尺寸,但是它们同溶剂之间没有清晰的界面,在溶解分散的过程中,由于熵的增加而使体系总自由能降低,因此整个体系是热力学稳定体系。

②缔合胶体:表面活性剂在溶液中的浓度高于某一数值(称为临界胶束浓度)后,许多个表面活性剂分子将缔合形成胶束,在胶束中还可以溶解一些特定性质的物质,形成微乳液或液晶等。象这种由表面活性剂分子通过缔合形成的胶体体系叫做缔合胶体。缔合胶体在形成过程中由于使整个体系界面能降低而成为热力学稳定体系。这种体系在化妆品、油田三次采油等领域具有重要的实用价值。

③溶胶:指分散相与分散介质有明显界面的多相体系。因为在形成这种体系时,界面能大量增加,从而使体系总能量增加,所以是热力学不稳定体系,如金溶胶、硅溶胶等。习惯上,又将溶胶按分散介质加以区分,如分散介质为水时称水溶胶,分散介质为固体时称固溶胶,分散介质为气体时称为气溶胶。

分子胶体和缔合胶体属亲液胶体,溶胶属憎液胶体。

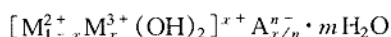
胶体是物质存在的一种特殊状态,而不是一种特殊的物质,不是物质的本性。但物质以胶体状态(简称胶态)存在时,会表现出与大颗粒状态存在时不同的性质,如产生明显的 Tyndall(光散射)效应、催化剂的催化活性和选择性明显增强等。

本书主要介绍 MMH 正电溶胶制备、性能及在油田钻井液中的应用。所谓 MMH 是混合金属氢氧化物(Mixed Metal Hydroxide)的简称,是由两种或两种以上金属离子组成的氢氧化物,可用 $M_1 - M_2 - M_3$ MMH 表示, M_i 指组成 MMH 的金属元素。MMH 溶胶是指以 MMH 为分散相,水为分散介质制成的 MMH 水溶胶,油田现场俗称 MMH 正电胶。胶体颗粒都可带有电荷,在胶体化学领域,把胶粒带正电荷的胶体称为正电溶胶,反之,带负电荷时称为负电溶胶。这样在名称上可体现出胶体的电性质。但是,胶体粒子的电荷受环境条件的影响很大,例如氢氧化铝胶粒的电荷与 pH 值有关,零电荷点(pH_{ZPC})为 9.5 左右, pH 值低于 9.5 时胶粒带正电荷, pH 值高于 9.5 时胶粒带负电荷。这样在不说明环境条件的情况下,难以确定一种溶胶的电性。更深入的研究发现胶体粒子的电荷可分为两类:一是可变电荷,与外界条件有关;二是永久电荷,与外界条件无关。所以,笔者建议依据胶体粒子所带永久电荷的符号来命名胶体,即带永久正电荷的胶体称为正电溶胶,带永久负电荷的胶体称为负电溶胶。目前,现场使用的 MMH 溶胶是带永久正电荷的,所以称为 MMH 正电溶胶。有关溶胶的电性质将在本章第四节中进行详细介绍。

第二节 MMH 的化学组成和晶体结构

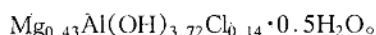
一、化学组成

目前,研究和应用的 MMH 主要是由二价金属离子和三价金属离子组成的具有类水滑石层状结构的氢氧化物,化学组成通式为:



式中, M^{2+} 是指二价金属阳离子,如 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} 等; M^{3+} 是指三价金属阳离子,如 Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , La^{3+} 等; A 是指价数为 n 的阴离子,如 Cl^- , OH^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 以及有机阴离子,如 RCOO^- 等,有时 A 也可由几种阴离子组成; x 是 M^{3+} 的数目; m 是水合水数。这类化合物也叫层状二元氢氧化物 (Layered Double Hydroxides),简称 LDHs。

我国油田现场大量应用的 MMH 正电胶产品主要是铝镁氢氧化物 ($\text{Al}-\text{Mg}$ MMH) 正电胶,也可称为氢氧化铝镁正电胶。主要成分是 Mg^{2+} , Al^{3+} , OH^- 和 Cl^- ,例如,笔者^[1]曾合成的一个样品的化学组成式为:



MMH 的化学组成可通过化学分析和能谱分析等方法测定,下面结合一个室内合成样品和一个工业品的分析测试实例介绍一套分析方法^[2,3]。

使用的主要药品:EDTA(乙二酸四乙酸二钠盐)标准溶液,用 CaCO_3 基准物质标定,浓度为 0.02685mol/L 。 CuSO_4 标准溶液,用 EDTA 标准溶液标定,浓度为 0.02564mol/L 。 NaOH 标准溶液,用邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)基准物质标定,浓度为 0.3650mol/L 。 HCl 标准溶液,用 NaOH 标准溶液标定,浓度为 0.4394mol/L 。 AgNO_3 标准溶液,用 NaCl 基准物质标定,浓度为 0.01027mol/L 。MMH 正电胶室内合成品的固含量为 5.27% ,工业品的固含量为 7.51% 。

先将样品各组分分离,再分别测定各组分的含量,根据各组分的相对含量得出化学组成式。

取 3.000g 溶胶置于 250mL 烧杯中,加 4mL $1:1$ 盐酸溶液和 4 滴浓硝酸,加热至沸,使胶体粒子完全溶解。用水稀释至 150mL 左右,再加热至沸,溶液澄清。加 2 滴甲基红指示剂,溶液为浅红色。搅拌下慢慢滴加 $1:1$ 氨水(约 6mL)至溶液呈黄色,并略有氨味($\text{pH} \approx 9$)。加热至沸,铝离子生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀。取下,待溶液澄清后,趁热过滤,用 1% 的 NH_4OH 热溶液充分洗涤,至流出液中无 Cl^- 为止(以 AgNO_3 检验)。滤液盛于 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,称含镁液,以供 Mg^{2+} 含量的测定。把滤纸和沉淀放回原烧杯,滴加 $1:1\text{HCl}$ 溶液于滤纸上,使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀完全溶解,滤纸用热水洗涤数次弃去。将溶液煮沸,冷却后移入 250mL 容量瓶,称含铝液,供 Al^{3+} 含量测定。

取 25mL 含镁液,加水稀释至 50mL ,加 10mL $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液($\text{pH} \approx 10$)和 2 滴铬黑 T 指示剂,3 滴 2.5% 的抗坏血酸,用 EDTA 标准溶液滴定,溶液由紫红色变纯蓝色时为终点,根据消耗的 EDTA 标准溶液的体积计算出 MMH 样品中的镁含量,见表 1-2。

取 20mL 含铝液,加 10mLEDTA 标准溶液,用 1:1NH₃·H₂O 调至 pH = 4,再加入 10mLHAc - NaAc 缓冲溶液(pH≈4.2),煮沸 1min,以 PAN 作指示剂,用 CuSO₄ 标准溶液滴定过量的 EDTA,溶液由黄色变为浅红色时为终点。根据 CuSO₄ 标准溶液消耗的体积计算出 MMH 样品中的铝含量,见表 1-2。

表 1-2 氢氧化铝镁正电溶胶化学组成分析实验举例

样 品		室内合成品				工 业 产 品			
测 定 离 子		Mg ²⁺	Al ³⁺	OH ⁻	Cl ⁻	Mg ²⁺	Al ³⁺	OH ⁻	Cl ⁻
消耗体积 mL	1	2.05	6.54	7.81	4.83	3.21	5.36	6.85	18.45
	2	2.04	6.56	7.80	4.85	3.16	5.40	6.84	18.44
	3	2.03	6.55	7.80	4.85	3.19	5.33	6.84	18.46
	平均	2.04	6.55	7.80	4.84	3.19	5.36	6.84	18.45
含量,mmol/g		3.47	7.96	29.37	0.94	3.81	7.28	25.25	2.53

OH⁻含量的测定方法是,用过量的 HCl 与 Al - Mg MMH 溶胶反应而溶解胶粒,再用 NaOH 标准溶液返滴过量的 HCl,由反应消耗掉的 HCl 量得出胶粒中的 OH⁻ 含量。取 1.000g Al - Mg MMH 溶胶于锥形瓶中,加入 10mLHCl 标准溶液,装上玻璃冷凝器,在水浴上加热煮沸 10min 取下,用流水冷却至室温,移入内盛 10mL 氟化钾(50%)溶液的烧杯中,用水冲洗冷凝器和锥形瓶,在酸度计上用 NaOH 标准溶液滴定至 pH9.0~9.5 时为终点。消耗 NaOH 标准溶液的体积及胶粒中 OH⁻ 含量见表 1-2。

Al - Mg MMH 溶胶中的 Cl⁻ 作为反离子一般游离在介质中,所以可直接用 AgNO₃ 标准溶液滴定,由 AgNO₃ 标准溶液的消耗量得出 Cl⁻ 含量。取 1.000g 氢氧化铝镁正电胶于锥形瓶中,加水稀释至 50mL,加 2 滴 5% 的铬酸钾指示剂,用 AgNO₃ 标准溶液滴定,至溶液呈不消失的砖红色为终点。AgNO₃ 标准溶液的消耗体积和胶粒中 Cl⁻ 含量见表 1-2。

由以上分析得出,室内合成的 Al - Mg MMH 溶胶胶粒中,Mg²⁺、Al³⁺、OH⁻ 和 Cl⁻ 相对浓度比为 3.47:7.96:29.37:0.94 或 0.44:1:3.69:0.12,所以该样品的化学组成式为 Mg_{0.44}Al(OH)_{3.69}Cl_{0.12}。同理可得出工业生产品的化学组成式为:Mg_{0.52}Al(OH)_{3.47}Cl_{0.35}。在这两个组成式中,正负电荷数不完全平衡,负电荷数略少于正电荷数。室内合成样品中,正电荷数为 +3.88,负电荷数为 -3.81,正负电荷数相对误差为(3.88-3.81)/3.88=1.80%,误差较小,可能是实验误差所致。工业生产品中,正电荷数为 +4.04,而负电荷数为 -3.82,正负电荷数的相对误差为 5.45%,误差较大,其原因除实验误差外,在生产中可能引入的其它阴离子杂质也会影响测定结果。另外,室内合成样品和工业生产品的化学组成有所不同,这是由于原料纯度和工艺条件控制的差异导致的。实际上,氢氧化铝镁正电溶胶是没有固定化学组成的无机胶体材料,其化学组成与制备过程的许多因素有关,即使在室内,也难以制成组成完全一致的样品来。

能谱分析方法比较简便,在能谱分析仪上可直接检测出氢氧化铝镁正电胶粒中 Mg²⁺、Al³⁺ 和 Cl⁻ 的相对比例。例如,对以上两个样品的检测结果为:室内合成样品 Mg_{0.43}AlCl_{0.14},

工业生产品 $\text{Mg}_{0.51}\text{AlCl}_{0.37}$ 。可见,能谱分析结果与化学分析结果基本一致。另外,能谱分析发现工业品中含有微量的硫和硅元素,证明确实存在其它阴离子杂质,这可解释化学分析时正负电荷误差较大的原因。

二、晶体结构

油田现场应用的 MMH 具有类水滑石层状结构,层片具有类水镁石结构。为便于理解,先介绍水镁石和水滑石的结构。

水镁石^[4](Brucite)的化学组成式为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 又称氢氧镁石。基本构造单元是镁(氢)氧八面体,八面体中心是 Mg^{2+} , 六个顶角是 OH^- 。相邻八面体间靠共用边相互联结形成二维延伸的配位八面体结构层,即单元晶层,称为水镁石片,见图 1-1^[5]。 OH^- 处于结构层的上下两个平面上, Mg^{2+} 填充于两层 OH^- 之间的全部八面体孔隙中。在八面体结构层中,当所有的八面体中央位置都被金属离子填充时,称为三八面体;而当其中的三分之二被金属离子占据,还有三分之一的空位时,称为二八面体。水镁石是三八面体结构。水镁石片以面一面堆叠形成晶体颗粒,所以水镁石具有层状结构,这种结构决定了它多以片状形态存在。

水滑石(Hydrotalcite)的化学组成式为: $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3^{2-}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 具有水镁石一样的层状结构,但化学组成有所不同。当水镁石片中的部分 Mg^{2+} 被 Al^{3+} 同晶置换后,晶体结构不变,形成镁铝氢氧化物八面体结构层,称为类水镁石(Brucite-like)片,是水滑石的单元晶层。水滑石就是由这种类水镁石片面一面重叠形成的。水镁石片中正负电荷数目相等,是电中性的,而在类水镁片中,由于高价的 Al^{3+} 取代了部分低价的 Mg^{2+} , 使得正电荷过剩,所以类水镁石片带正电荷。这种由于晶体结构产生的电荷称为永久电荷,在后面还将详细讨论。类水镁石片多余的正电荷用反离子 CO_3^{2-} 平衡。 CO_3^{2-} 和部分水合水分子存在于两个类水镁石片中间的间隙中,这个间隙也称为通道(Gallery),见图 1-2^[5]。

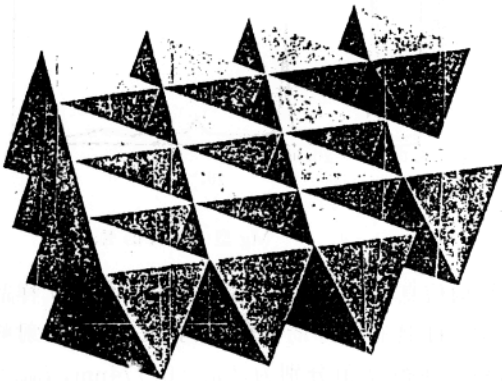


图 1-1 水镁石片的晶体结构

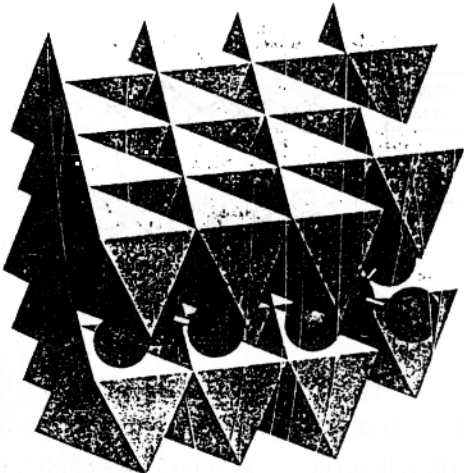


图 1-2 水滑石的晶体结构

一些 MMH 的晶体结构与水滑石相同,但其化学组成如金属离子和阴离子的种类、相对比例等发生了变化,所以这类物质的结构称为类水滑石(Hydrotalcite-like)结构。这类物质也常称为类水滑石。表 1-3 列出了几种研究过的类水滑石矿物的化学组成。

表 1-3 几种研究过的类水滑石矿物的化学组成^[5]

M^{2+}	M^{3+}	结 构	名 称
Mg	Fe	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}(CO_3^{2-}) \cdot 4H_2O$	Pyroaurite 或 Sjogrenite
Mg	Cr	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}(CO_3^{2-}) \cdot 4H_2O$	Stichtit
Ni	Fe	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}(CO_3^{2-}) \cdot 4H_2O$	Reevesit
Ni, Zn	Al	$(Ni, Zn)_6Al_2(OH)_{16}(CO_3^{2-}) \cdot 4H_2O$	Eardlegit
Mg	Ni, Fe	$Mg_6(Ni, Fe)_2(OH)_{16}(OH^-)_2 \cdot 4H_2O$	未命名
Ni	Al	$Ni_6Al_2(OH)_{16}(CO_3^{2-}) \cdot 4H_2O$	Takovite
Mg	Al	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH^-)_2 \cdot 4H_2O$	Meixnerit

MMH 的晶体结构还可图 1-3 简化表示^[6]。两相邻结构层或单元晶层的距离(d_{100})称为层间距(或底面间距),两层间隙的高度称为通道高度。通道中存在阴离子,这些阴离子可以被其它阴离子交换,即是可交换性的。我们知道,通常的粘土如蒙脱土、也具有层状结构,结构层片带永久负电荷,层间存在可交换的阳离子。为了区别可交换离子的类型,人们把通常的粘土称为阳离子粘土(Cationic clay),类水滑石称为阴离子粘土(Anionic clay)。

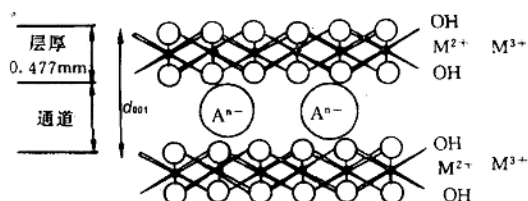


图 1-3 类水滑石晶体结构简图

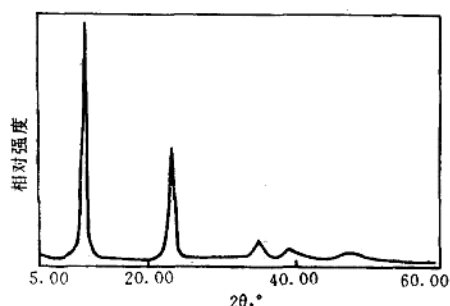


图 1-4 Al-Mg 型 MMH 的 XRD 图

x-射线衍射研究可为我们提供比较详细的结构信息。图 1-4 是 Mg/Al 比为 1.17 样品的 x-射线衍射(XRD)图^[7],尖锐的衍射峰表明 MMH 具有良好的晶体结构。三个强衍射峰的衍射指标(hkl)分别为 003, 006 和 009, 相应的晶面间距 d 值分别为 $d_{003} = 0.774\text{nm}$, $d_{006} = 0.386\text{nm}$, $d_{009} = 0.259\text{nm}$ 。分析对比各 d 值间的相对大小,可看出存在良好的倍数关系,即 $d_{003} = 2d_{006} = 3d_{009}$,这是层状结构的衍射特点,证实 MMH 具有层状结构。把 MMH 的 XRD 参数与水滑石、 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 进行对比,见表 1-4,可看出 MMH 的 XRD 参数与 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 是完全不同的,证明 MMH 不是 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 的混合物,而是一种新物质。 $Al(OH)_3$ 具有不同的晶型,XRD 指数也不完全相同,可从有关手册中(如“Powder Diffraction File”)查到。

表 1-4 MMH、水滑石、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的主要 XRD 指数

MMH d, nm	水滑石			$\text{Mg}(\text{OH})_2$ d, nm	$\text{Al}(\text{OH})_3$ d, nm
	d, nm	I/I_0	(hkl)		
0.774	0.784	100	003	0.477	0.485
0.386	0.390	60	006	0.237	0.438
0.259	0.260	40	009	0.179	0.433
0.235	0.233	25	015	0.157	0.246
0.193	0.199	30	018	0.149	0.239
	0.154	35	110	0.137	0.205
					0.181

MMH 的 XRD 参数与水滑石基本一致,表明它具有水滑石的晶体结构。实验发现,MMH 中 M^{2+} 和 M^{3+} 之间存在一个比例范围,在这范围以内,以纯物质形式存在,超出这个范围,过量的金属离子将生成氢氧化物与 MMH 共存。例如, $\text{Mg}-\text{Al}$ 型 MMH 中 Mg/Al 比的范围为 $1.7 \sim 4.0$ [5]。表 1-5 是不同 Mg/Al 比 MMH 的 XRD 参数 [8], 括号内的数值为相对强度 (I/I_0), Mg/Al 比为 1.15 和 0.342 的 4[#] 和 5[#] 样品中出现了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 相,其 d 值用 * * 标出。

表 1-5 不同 Mg/Al 摩尔比对 MMH 样品 XRD 参数的影响

编号	1	2	3	4	5	(hkl)
Mg/Al 比	3.39	2.84	2.01	1.15	0.342	
d, nm (I/I_0)	0.807(100)	0.795(100)	0.770(100)	0.767(100)	0.763(100)	003
				0.483**	0.483**	
				0.436**	0.436**	
	0.402(54)	0.397(48)	0.386(54)	0.385(66)	0.382(74)	006
					0.331**	
					0.320**	
	0.262(9)	0.261(14)	0.258(8)	0.257(9)	0.259(26)	009
				0.245**	0.246**	
				0.239**	0.240**	
	0.237(6)	0.236(10)				015
					0.229**	
				0.223**	0.223**	
	0.205(4)		0.193(3)	0.199(3)		018
					0.172**	
	0.154(10)	0.153(15)	0.152(5)	0.152(6)	0.152(22)	110

MMH 属六方晶系。六方晶系的晶面间距、衍射指标与晶胞参数的关系式为:

$$\frac{l}{d^2} = \frac{4}{3} \times \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.1)$$

式中, h, k, l 是衍射指标; a, c 是晶胞参数; d 是晶面间距。根据 XRD 参数,可由上式算出 MMH 的晶胞大小。表 1-6 是不同 Mg/Al 比样品的 a, c 值, a 值在 0.3nm 左右, c 值在 2.3

~2.4nm 左右。随着 Mg/Al 比增高, a 和 c 值增大。这是因为 Mg^{2+} 的离子半径(0.066nm)比 Al^{3+} (0.055nm)的大,同时 Al^{3+} 比 Mg^{2+} 所带的电荷多,在同一八面体片层中 Al^{3+} 与羟基的静电作用比 Mg^{2+} 与羟基的静电作用强,所以随着 Mg^{2+}/Al^{3+} 比的增加,晶胞体积增大。

表 1-6 MMH 的晶格参数^[8]

编 号	Mg/Al 摩尔比	物 相	a , nm	c , nm
1	2.39	Hydrotalcite - like	0.307	2.421
2	2.84	Hydrotalcite - like	0.306	2.386
3	2.01	Hydrotalcite - like	0.304	2.311
4	1.15	Hydrotalcite - like + Gibbsite	0.304	2.301
5	0.342	Hydrotalcite - like + Gibbsite	0.304	2.288

由 XRD 图 003 峰的 d 值可知 MMH 的层间距,类水镁石片的厚度为 0.477nm^[6],从 d_{003} 中扣除类水镁石片厚度后可得到通道高度。通道高度与插于其间的阴离子大小有关。通道高度一般与阴离子尺寸相近,阴离子越大,通道越高。表 1-7 列出了不同阴离子 MMH 的层间距和通道高度。

表 1-7 一些 MMH 的层间距和通道高度^[6,9,10]

化 学 组 成	层 间 距, nm	通道高度, nm
$[Mg_{2.24}Al(OH)_{6.48}]Cl \cdot 2.05H_2O$	0.774	0.297
$[Mg_{2.49}Al(OH)_{6.98}]OH \cdot 3.1H_2O$	0.759	0.282
$[Mg_{2.32}Al(OH)_{6.64}](SO_4)_{0.5} \cdot 2.6H_2O$	0.881	0.404
$[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$	0.784	0.307
$[Zn_{0.64}Al_{0.36}(OH)_2](NO_3)_{0.36} \cdot 0.49H_2O$	0.89	0.42
$[Mg_3Al(OH)_8][SiW_{11}Mn(H_2O)O_{39}]_{0.16} \cdot 2.5H_2O$	1.47	0.99
Zn—Al—OOCCOO	0.94	0.46
Zn—Al—OOC ₆ H ₄ COO	~1.9	1.43

根据晶胞参数 c 值(2.3~2.4nm)和层间距(~0.8nm)推断,MMH 的晶胞是由三层类水镁石片组成的。

第三节 MMH 正电胶的合成

自然界中存在的矿物中,绝大多数带永久负电荷,带永久正电荷的极少,到目前为止还没有发现可供工业应用的矿藏。所以,MMH 的合成是人们关注的课题之一。

MMH 常用的合成方法有两种^[11,12]:一是插入法,先合成一种金属氢氧化物的微晶,这种微晶可以单独存在,也可以沉积在载体(例如离子交换树脂)上,再将另一种金属离子插入其晶层间,形成层间化合物;二是共沉淀法,按一定比例配制混合盐溶液,再加共沉淀剂(碱)生成 MMH 沉淀。两种方法相比,插入法要求的反应条件苛刻、周期长;共沉淀法的合成条件温和,易于控制。工业上多采用共沉淀法。要将 MMH 制成适合要求的正电溶胶,则一般应在工艺

过程中利用插入的原理以增加产品的永久正电荷,并在工艺条件中尽量去除能压缩双电层的电解质,以利于胶溶,获得最高的电动电位。下面主要介绍以共沉淀法为主合成 MMH 的一些研究成果。

一、制备工艺

根据目前的研究资料看,要制备正电溶胶,MMH 中的阴离子(A^{n-})必须是一价离子,如 Cl^- 、 NO_3^- 等,因而应选择金属离子的氯化物或硝酸盐作原料。先配制混合盐溶液,再加入共沉淀剂(如 NH_4OH 、 KOH 或 $NaOH$ 溶液等),调节沉淀体系的 pH 值在 9~10 之间。一般碱加量比理论量过量 20% 左右。搅拌均匀,老化 1h,过滤,洗涤。将滤饼在 70~80℃ 胶溶,即可得到正电溶胶产品。上述共沉淀过程中,根据沉淀剂的加入速度不同,金属离子的浓度会不同程度的随时间不断发生变化,因而称为非稳态共沉淀法。

另外一种制备方法是,将配制的混合盐溶液慢慢加入共沉淀剂碱溶液中,同时以同样速度补加碱溶液以维护沉淀体系的 pH 值不变,或者将调节好浓度的混合盐溶液和碱溶液同时以一定比例加入一个反应器,瞬间混合,使其发生共沉淀反应。合成完成后进行过滤洗涤或离心洗涤,再胶溶得到胶体产品。该共沉淀过程中,金属离子的浓度和体系的 pH 值基本不变,所以称为稳态共沉淀法。

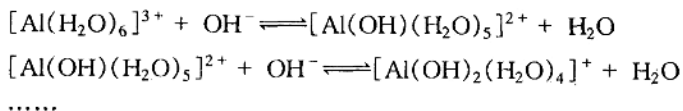
混合盐的金属离子总浓度对产品性能影响不大,但一般在 0.5~1mol/L 为宜。浓度太低,合成产品的浓度低,工业上势必增大操作量;浓度太高,沉淀体系的粘度太大,流动性差,不易输送,给后续处理造成困难。水洗是制备正电溶胶很重要的一道工序,它决定了你的产品究竟是 MMH 还是 MMH 正电溶胶、水洗效果的好坏常成为产品电性是否合格的关键。共沉淀体系中存在大量伴生的电解质,它们压缩胶粒的双电层,阻止胶粒分散形成溶胶,必须设法除去。例如,氯化铝和氯化镁作原料,氨水作共沉淀剂,制备 Mg—Al 型 MMH 正电溶胶时,水洗工序要求 Cl^- 的含量低于 300mg/L。

如果采用非稳态共沉淀法时,通过调节加入沉淀剂的速度,使体系 pH 值在不断变化,由于 Al^{3+} 沉淀所需 pH 值低, Mg^{2+} 则需较高 pH 才能沉淀,因此在开始共沉淀物中, Mg 含量很低,这时 Mg^{2+} 就有可能插入首先沉淀的物质中,实现了一些插入过程,我们将这种过程称为共沉淀—插入混合法。

二、制备机理

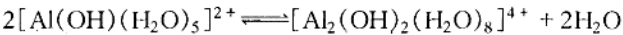
共沉淀机理可从沉淀体系的 pH 值随共沉淀剂的变化得到启示。图 1-5 是镁/铝摩尔比为 1,金属离子总浓度为 0.5mol/L 体系中, pH 值与稀氨水(浓度 5%)加量的关系曲线^[7],可分为三个阶段:第一阶段 pH 值范围为 3.0~4.0, pH 值随碱加量变化不大;第二阶段, pH 值范围为 4.0~8.0, pH 值迅速上升;第三阶段, pH 值大于 8.0, pH 值随碱加量略有上升。 $Al(OH)_3$ 的 $K_{sp}=1.3 \times 10^{-33}$,由此推算 Al^{3+} 浓度为 0.25mol/L 的体系开始发生沉淀的 pH 值约为 3.2,完全沉淀的 pH 值约为 4.7。根据 Al^{3+} 的特性,随 OH^- 的加入,将发生水解络合—聚合—沉淀过程。

第一阶段(pH=3.0~4.0): Al^{3+} 以自由离子或单核羟基络合物形式存在,碱加入后发生下列络合反应:



加入的 OH⁻ 全部参与了络合反应,所以 pH 变化不大。

第二阶段(pH=4.0~8.0):主要发生单核羟基络合物间聚合生成多核羟基络合物反应,如:



OH⁻ 只起催化作用,不消耗,所以 pH 值随碱加量急剧上升。实验中发现,第二阶段体系的粘度增大,这是聚合反应的结果。

第三阶段(pH>8.0):发生沉淀过程。这时体系的 pH 值与稀氨水的 pH 值相近,所以 pH 值变化不大。当然,络合、聚合和沉淀过程之间不存在明显的 pH 值分界限,例如,在第二阶段也可能发生了沉淀反应,这在 Zn-La-Al 体系研究中得到证实。

Mg(OH)₂ 的 $K_{sp}=1.8\times 10^{-11}$,由此推算,浓度为 0.25mol/L 的 Mg²⁺ 溶液开始发生沉淀的 pH 值约为 8.9,完全沉淀的 pH 值约为 11。pH 值低于 8.9 时,Mg²⁺ 单独存在时是不能生成氢氧化物沉淀的,但在与 Al³⁺ 形成的混合盐溶液中,当 Al³⁺ 生成氢氧化物沉淀时,Mg²⁺ 也会随之发生共沉淀,共沉淀的量与 pH 值有关。表 1-8 是 MMH 中镁含量、胶溶情况和外观与沉淀体系 pH 值的关系。镁含量以 Mg²⁺ 在金属离子总 mol 数中占的比例,即 $[\text{Mg}^{2+}]/([\text{Mg}^{2+}]+[\text{Al}^{3+}])$ 来表示的。pH 值低于 6.50 时,镁的共沉淀量很少,只占 1.5% 左右。pH 值大于 7 后,镁含量逐渐增大,但当 pH 值大于 8.56 后,镁含量达到最大值,约为 39% 左右。实验还发现,Mg²⁺ 含量低于 25% 时,洗涤后的沉淀难以胶溶制成溶胶。在 pH 小于 7.5 之前,生成的 MMH 并不能制成 MMH 正电胶,但这时生成的 MMH 却成为一个载体,供 Mg²⁺ 插入。当 pH 增到足够大,大量共沉淀生成后,那些插入的 Mg²⁺ 也不再能释放出来,与其配伍的 OH⁻ 只能在共沉淀的外围形成反离子层,在水中发生电离而使 MMH 胶粒带有较高的正电荷。这样在同一个生产过程中,实现共沉淀和插入两个过程,是生产工艺的一个大的改进。

表 1-8 MMH 中镁含量、胶溶情况和外观与沉淀体系 pH 的关系^[7]

pH 值	镁含量, mol. %	胶溶情况	外 观
4.65	1.68	不胶溶	凝胶
6.50	1.43	不胶溶	凝胶
7.48	12.2	不胶溶	凝胶
8.10	25.7	胶溶	溶胶
8.56	39.3	胶溶	溶胶
9.30	39.7	胶溶	溶胶

图 1-6 是 Zn²⁺-La³⁺-Al³⁺ 体系中分别加 NaOH 和 KOH 时 pH 的变化。Zn²⁺、La³⁺ 和 Al³⁺ 的浓度分别为 0.25、0.05 和 0.25mol/L,NaOH 和 KOH 溶液的浓度均为 1.5mol/L。曲线中存在两个突跃点,第一个突跃点 a 处的 pH 值为 4.8,第二个突跃点 b 处的 pH 值为 7.0。曲线可分为三个阶段:第一阶段 pH 值在 3.4~4.8 之间,金属离子以自由离子或单核羟基络合物形式存在,加入的 OH⁻ 发生络合反应;第二阶段 pH 值在 4.8~7.0 之间,pH 值随碱加量明显增大,这时发生了单核羟基络合物间聚合形成多核羟基络合物的过程;第三阶段为 pH 值大于 7.0,随碱加量增大 pH 值急剧上升,这时生成了 MMH 沉淀,对 OH⁻ 的吸附趋于饱和。

为进一步研究不同价数的金属离子组成的体系对 OH⁻ 的络合情况,我们提出一个“等效

碱化度”的概念,即把一个价数为 n 的离子看成 n 个等效 1 价离子,等效 1 价离子络合 OH^- 的数目称为“等效碱化度”,用 B 表示,计算公式为:

$$B = M_{\text{OH}} / \sum n_i M_i = [(C_B - 10^{\text{pH}-14} + 10^{-\text{pH}}) \cdot V] / \sum n_i M_i \quad (1.2)$$

式中, M_{OH} 是络合 OH^- 的摩尔数; C_B 是加入的碱浓度; V 是体积; M_i 是第 i 种金属离子的摩尔数; n_i 是第 i 种离子的价数。 B 为 1 时发生完全共沉淀。

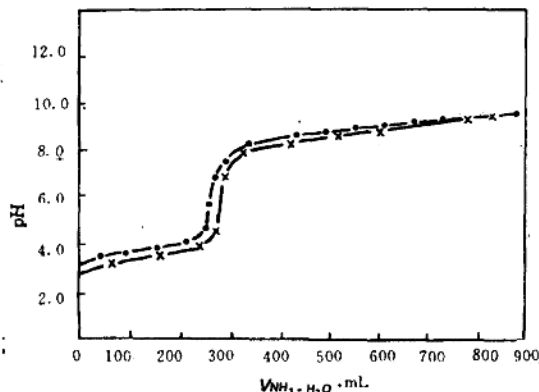


图 1-5 铝-镁混合盐体系 pH 值随氨水加量的变化

Mg/Al 摩尔比: 1:1;

Mg-Al 总离子浓度: 0.5 mol/L

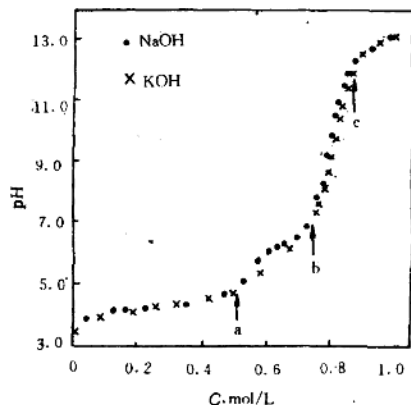


图 1-6 Zn-La-Al 混合盐体系 pH 值随碱加量的变化

经计算,在图 1-6 中,第一突跃点(a)点的 B 值为 0.51,第二突跃点(b)点的 B 值为 0.88,而在(c)点 B 值为 1.12,所以在第三阶段发生了完全的共沉淀。这些分析结果证实了非稳态共沉淀过程中络合—聚合—沉淀机理。

对胶溶机理的研究表明^[1],新鲜的共沉淀物是非水滑石晶态的,水洗胶溶后成为类水滑石晶态物质,水洗、胶溶过程是一个重结晶过程。图 1-7 是未经水洗新鲜沉淀和溶胶经 80℃ 烘干后样品的 X 射线衍射图。新鲜沉淀只有 NH_4Cl 的强衍射峰($d_{2.730}$),无水滑石晶体结构,基本为非晶态的。胶溶后胶粒有 3 个强衍射峰, d 值分别为 7.609, 4.793 和 3.825,呈现出明显的水滑石晶态特性,这说明加热胶溶过程是一个晶态的转变过程,实验发现,水洗完的沉淀物 pH 值约为 8,而胶溶后的 pH 值则在 9.5 以上,说明晶型转变过程中粒子会排放出部分 OH^- 。

另外,新鲜沉淀、水洗后的沉淀和溶胶的酸溶速度也可为胶溶机理提供佐证。表 1-9 是铝镁 MMH 的新鲜沉淀、水洗沉淀和溶胶分别在 HNO_3 , HCl 和 H_2SO_4 溶液中的酸溶速度,MMH 样品与酸溶液的重量比为 1:20。新鲜沉淀的酸溶速度最快,溶胶的酸溶速度最慢,二者相差甚大。一般无定型氢氧化物酸溶速度较快,晶形氢氧化物酸溶速度较慢,这与新鲜沉淀是无定型物,溶胶粒子是晶态的结论是一致的。水洗后沉淀的酸溶速度比新鲜沉淀慢得多,但比溶胶快得多,所以水洗后的沉淀具有一定的结晶度,水洗过程中也可能发生了重结晶变化。

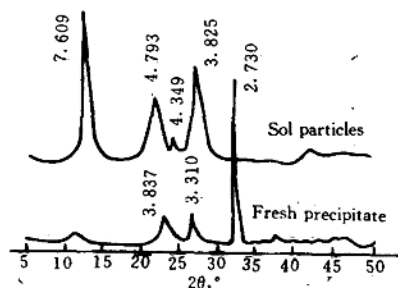


图 1-7 Al-Mg MMH 新鲜沉淀和溶胶烘干后的 XRD 图

表 1-9 铝镁 MMH 的酸溶速度 (min)

酸型	浓度, mol/L	新鲜沉淀	水洗沉淀	溶胶
HNO ₃	2	1.57	38	312
HCl	2	1.63	40	331
H ₂ SO ₄	1	2.07	20	113

三、原料比对 MMH 化学性能的影响

制备工艺不同,原料比对 MMH 化学组成的影响不同。表 1-10 是采用非稳态共沉淀法、三种不同原料配比(以 Mg/Al 摩尔比表示)合成的氢氧化铝镁溶胶样品的化学组成,随原料中 Mg/Al 摩尔比的增加,镁含量也增加。胶粒组成中 Mg/Al 比只是原料中的二分之一左右。在稳态共沉淀时,产品的组成与原料的配比基本一致。

表 1-10 MMH 化学组成与原料配比的关系^[1]

样品编号	Mg/Al 摩尔比	化学分析结果	能谱分析结果
1	1:2	Mg _{0.28} Al(OH) _{3.07} Cl _{0.47}	Mg _{0.27} AlCl _{0.47}
2	1:1	Mg _{0.44} Al(OH) _{3.72} Cl _{0.47}	Mg _{0.43} AlCl _{0.14}
3	2:1	Mg _{0.96} Al(OH) _{4.50} Cl _{0.40}	Mg _{0.96} AlCl _{0.42}

我们在研究 Zn—La—Al 型 MMH 时,发现组成与碱种类和加量有关,原料混合盐溶液中,金属离子间的摩尔比为: Zn:La:Al = 1:0.2:1,制备条件、产品编号及性能见表 1-11,其中“碱过量”是相对完全沉淀金属离子所需的理论碱量而言的。能谱分析表明,各样品的化学组成为:

- 1[#] Zn_{0.76}La_{0.01}Al(OH)_{4.25}Cl_{0.30}; 2[#] Zn_{1.12}La_{0.24}Al(OH)_{5.60}Cl_{0.36};
 3[#] Zn_{0.86}La_{0.29}Al(OH)_{5.36}Cl_{0.23}; 4[#] Zn_{1.08}La_{0.12}Al(OH)_{5.16}Cl_{0.36};
 5[#] Zn_{1.15}La_{0.16}Al(OH)_{5.47}Cl_{0.31}; 6[#] Zn_{1.11}La_{0.28}Al(OH)_{5.87}Cl_{0.19};
 7[#] Zn_{0.65}Al(OH)_{4.01}Cl_{0.29}; 8[#] Zn_{0.76}Al(OH)_{4.25}Cl_{0.27};
 9[#] Zn_{0.99}Al(OH)_{4.69}Cl_{0.29}

表 1-11 Zn—La—Al 型 MMH 制备条件及产品编号

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
碱 类 型	NH ₄ OH			NaOH			KOH		
碱过量, %	20	30	40	0	10	20	0	10	20
反应体系 pH 值	5.5	8.5	9.5	8.4	10.9	11.2	5.4	5.6	5.9
产品状态	凝胶	凝胶	溶胶	溶胶	溶胶	溶胶	凝胶	凝胶	凝胶
产品 pH 值	/	/	8.8	8.2	8.6	9.6	/	/	/
固含量, %	8.4	9.2	8.8	8.3	7.1	14.1	8.3	8.1	10.8

合成产品的化学组成与原料配比有所差别,但 Zn/Al 比接近原料配比。在所研究的条件下, NH₄OH 和 NaOH 溶液作共沉淀剂时,产品中含 La,其含量随碱加量的增大而增加,而 KOH 溶液作共沉淀剂时产品中不含 La,所以 La 含量还与碱种类有关。李连生等^[13]曾发现在原料混合盐溶液中 La 含量低时产品中无 La。

碱加量对 MMH 产品的性能也有影响。表 1-8 的数据说明,碱加量增加,Mg—Al 型 MMH 中 Mg^{2+} 含量增加。对表 1-11 所示的 Zn—La—Al 型 MMH 样品的 XRD 分析表明(见图 1-8)1[#]、6[#]和 9[#]样品有尖锐的衍射峰,证明具有良好的结晶状态,其余样品衍射峰较弱,说明结晶度较低,结晶度高时碱的加量均过量 20%。

四、储存时间对产品性能的影响

研究发现,Mg—Al 型 MMH 正电溶胶产品的性能会随储存时间发生变化。随储存时间的增长, ζ 电位、提粘率和提切率逐渐降低。这是胶体产品的特性决定的。MMH 正电溶胶是热力学不稳定体系,随储存时间的增长,粒子间会发生聚结,与粘土浆混合时不能充分分散,胶粒与粘土颗粒形成的结构数减少,因而提粘率和提切率下降。实验中还发现,MMH 正电溶胶的 pH 值随储放时间增长而降低,预示胶粒表面吸附了 OH^- ,这将降低胶粒的正电荷密度,导致 ζ 电位降低。

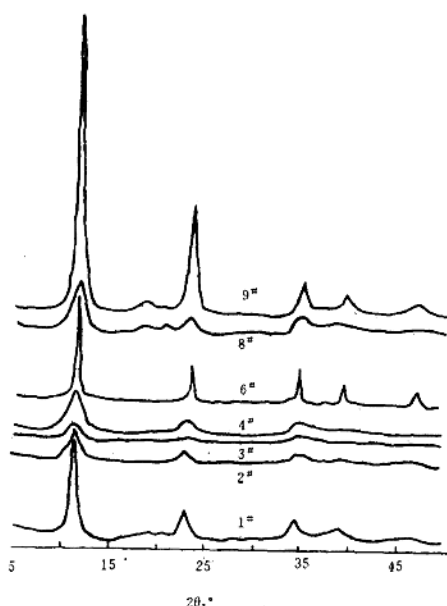


图 1-8 Zn—La—Al 型 MMH 的 XRD 图

第四节 MMH 正电胶的电化学性能

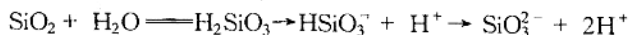
界面电化学是胶体化学研究的重要内容,许多胶体化学现象如稳定性、流变性等都与电性有关。在 MMH 正电胶钻井液中,带正电荷的 MMH 胶体颗粒与带负电荷的粘土颗粒靠静电吸引作用形成结构,从而对钻井液的稳定性和流变性产生重大影响。带正电荷的 MMH 胶粒能吸附在页岩表面上,降低页岩的负电性,抑制页岩的水化分散作用,从而具有抑制钻屑分散、保持井壁稳定和保护油气层等功效。所以,MMH 溶胶的正电性对其在油田开发领域中的应用是极其重要的。本节主要介绍 MMH 正电溶胶的电化学性能、研究方法及其影响因素等。

一、胶粒电荷的来源

一般胶体粒子表面电荷的来源大体有四个方面:

1. 电离作用

有些胶粒本身带有可电离基团,在介质中电离而带电荷。例如硅溶胶在弱酸性或碱性介质中因表面硅酸的电离而带负电荷:



再如蛋白质分子含有许多羧基($-COOH$)和胺基($-NH_2$),其荷电符号与介质 pH 值有关。当介质 pH 值较高时, $-COOH$ 电离成 $-COO^-$ 使蛋白质荷负电,而 pH 值较低时, $-NH_2$ 转变为 $-NH_3^+$ 而使蛋白质荷正电。蛋白质分子的净电荷为零时的 pH 值称为等电点。

2. 离子吸附作用

胶体粒子可以通过对介质中阴、阳离子的不等量吸附而带电荷。例如金属氧化物通过吸