

878318

3430

4020

高等学校教学用书

泥浆胶体化学

李健鹰 主编



石油大学出版社

泥浆胶体化学

李健鹰 主编

石油大学出版社

泥浆胶体化学

李健鹰 主编

*

石油大学出版社出版

山东省新华书店发行

山东电子工业印刷厂印刷

*

开本850×1168 1/32 6印张 155千字

1988年12月第1版 1988年12月第1次印刷

印数 1—6000 册

ISBN 7-5636-0015-9/TE·07

定价: 1.49元

内 容 提 要

本书是石油高等院校钻井工程专业教学用书，共七章。主要内容有：粘土矿物的晶体构造与性质；表面现象，固体吸附，溶胶与悬浮体；表面活性剂及高分子溶液等。书中有思考题，书后附有习题，以便学习。

本书可供石油钻井泥浆及地质现场工程技术人员参考，对非石油钻井工程技术人员也有参考价值。

前 言

本书是为石油高等院校钻井工程专业编写的教材，也可作为油田化学专业、地质勘探专业以及现场工程技术人员的参考书。

本书的编写力求反映胶体化学方面的新观点，并将胶体化学原理与其在钻井液中的应用相结合。为了满足现场技术人员研究工作的需要，还介绍了一些胶体化学的研究方法。

本书共分七章，其主要内容包括：钻井液的基本材料——粘土矿物的晶体构造与性质；表面现象及其与钻井液、保护油层的关系；吸附作用理论及其在钻井液中的应用；溶胶、悬浮体的基本理论及粘土胶体的特点；表面活性剂、高分子溶液及其在钻井液中的应用。

本书的第一、二、四、五、六、七章由李健鹰编写，第三章由吴学诗编写。全书由李健鹰统一定稿。

本书编写过程中，石油大学泥浆研究室的全体同志讨论了编写大纲。朱墨教授、周世新和杨劲副教授审阅了本书全稿，提出了宝贵意见。编者谨向上述各位老师表示衷心的感谢。

由于我们的水平有限，难免有错误，希望读者批评指正。

编 者

1988年5月

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1-1 引 言	(1)
§ 1-2 胶体化学的简史与内容	(2)
§ 1-3 分散体系分类	(4)
§ 1-4 胶体化学与钻井液的关系	(6)
思考题	(7)
第二章 粘土矿物的晶体构造与性质	(8)
§ 2-1 粘土矿物的分类和化学组成	(8)
§ 2-2 几种主要粘土矿物的晶体构造	(10)
§ 2-3 粘土的电性	(23)
§ 2-4 粘土的水化作用	(29)
思考题	(33)
第三章 表面现象	(34)
§ 3-1 表面张力与表面自由能	(34)
§ 3-2 润湿作用	(38)
§ 3-3 液体曲界面两侧压力差	(41)
§ 3-4 毛细现象	(45)
思考题	(48)
第四章 固体表面的吸附	(49)
§ 4-1 吸附作用概述	(49)
§ 4-2 固体对气体的吸附作用	(53)
§ 4-3 固体自溶液中的吸附	(60)
思考题	(69)
第五章 溶胶和悬浮体	(70)

§ 5-1	溶胶的制备和纯化	(70)
§ 5-2	溶胶的运动性质	(73)
§ 5-3	溶胶的光学性质	(78)
§ 5-4	溶胶的电学性质	(82)
§ 5-5	胶体的稳定性	(97)
§ 5-6	悬浮体	(108)
§ 5-7	凝胶	(113)
思考题		(116)
第六章 表面活性剂		(117)
§ 6-1	表面活性剂概述	(117)
§ 6-2	表面活性剂分子的结构特点与分类	(119)
§ 6-3	表面活性剂在溶液界面上的 吸附——吉布斯(Gibbs)吸附	(124)
§ 6-4	表面活性剂的 <i>HLB</i> 值与初步选择	(128)
§ 6-5	表面活性剂在钻井液中的几种重要作用	(133)
思考题		(149)
第七章 高分子溶液		(151)
§ 7-1	高分子化合物概述	(151)
§ 7-2	高分子溶液	(162)
思考题		(173)
习题集		(174)
附录		(180)
参考资料		(182)

第一章 绪 论

§ 1-1 引 言

“泥浆”是钻井液的俗称，非指生活中所见的泥浆。

“胶体化学”是从化学领域分离出来的一门独立的新兴学科。物质按照分散相粒子大小可分为两大类分散体系，即分子、离子分散体系与颗粒分散体系，见表 1-1 所示。例如，一杯纯水，放入一定量的食盐，搅拌后食盐溶解了，这时，钠离子和氯离子分散在水中所形成的溶液称为真溶液。另一杯纯水，投入一定量的粘土，搅拌后，变为混浊液，混浊液是粘土颗粒分散在水中的分散体系，而不是分子或离子分散在水中的分散体系，这种分散体系属于颗粒分散体系，在胶体化学中称为多相分散体系。胶体化学研究对象主要是颗粒分散体系。

表1-1 根据分散相粒子大小划分的分散体系分类

分 散 体 系 名 称		分散相粒子直径
分子与离子 分散体系 (真溶液)		小于1nm
颗 粒 分 散 体 系	胶体分散体系 (溶胶)	1nm~1 μ m
	粗分散体系 (悬浮体、 乳状液、 泡沫)	大于1 μ m

胶体化学与工业、农业、人们的生活都有密切关系。例如，印染、涂料、陶瓷、冶金、食品、化妆品、钻井液等都属胶体化学的研究领域，其中，钻井液是胶体化学重要的研究内容之一。

根据专业需要，本书以胶体化学的理论、方法为线索，以钻井液为出发点与归宿来组织内容，故命名为“泥浆胶体化学”。

关于分散体系的划分，不同年代，不同著作，不尽相同。本书将分散相粒子直径在 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 之间，至少在一维长度上在这个范围内者，划为胶体分散体系；将分散相粒子直径为 $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 之间者划为悬浮体。泥浆胶体化学内容包括胶体分散体系与悬浮体等等。

§ 1-2 胶体化学的简史与内容

人们很早就知道将胶体化学知识应用于生活与生产，如做豆腐、制造陶瓷等。但“胶体”这一名词却是英国科学家格莱哈姆(Graham)1861年最早提出来的。格莱哈姆应用分子运动理论，系统地研究了物质在溶液中的扩散速度，发现有些物质能迅速透过羊皮纸(半透膜)，如水溶液中的糖、无机盐、尿素等；另一些物质，如明胶、氢氧化铝、硅酸等物质，不能或很难透过羊皮纸。后来经过研究发现，前一类物质，当溶剂蒸发时易成晶体析出，后一类物质大多数为无定形的胶状物质，于是，格莱哈姆把后一类物质称为“胶体”(colloid)，其溶液称为“溶胶”。格莱哈姆的实验虽然开创了胶体的系统研究，但是，他对“晶体”与“胶体”的划分却是错误的。

“晶体”是固体形式之一，相对应的是“非晶体”。“胶体”，是颗粒分散体系的简称，这一类分散体系，在胶体化学中叫做“胶体分散体系”。因为“胶体”属于分散体系范畴，故，和“晶体”相提并论是不恰当的。将生活中所见到的浆糊、桃胶

之类的粘乎乎的东西称之为胶体化学中的“胶体”亦是不科学的。

1905年,俄国化学家维依马林(Веймарн)选用200多种物质做了实验,证明这些物质都既可制成晶体,也可制成胶体。例如,氯化钠是典型的结晶物质,它在水中可形成真溶液,而在酒精中则可形成胶体溶液。由于胶体溶液中的粒子不能透过半透膜,由此可以推断,胶体粒子不是以分子或离子形式分散在介质中,而是以颗粒形式分散在介质中。这些胶体颗粒在重力场中沉降很慢,这表明分散的颗粒也不会很大。

经典的胶体理论认为,固体颗粒分散在液体中,形成高度分散的多相分散体系,其中胶体颗粒大小,至少在一维长度上,在1毫微米(nm)至1微米(μm)之间,这种体系称为“胶体体系”,简称为“胶体”。

胶体的一个最重要的特征是,分散的颗粒与介质之间有很大的相界面。例如,若把直径为10nm的球形颗粒堆积起来,当它们的总体积为 1cm^3 时,其总表面积为 600m^2 ,这是一个相当可观的数值。由于胶体具有巨大的相界面,因此,它有很大的界面能。界(表)面能是一种位能,有自发减少的趋势,所以,胶体是热力学上的不稳定体系。由于胶体的不稳定性与界面能大小有密切关系,因此,很早就将界(表)面性质的研究也列为胶体化学的研究内容,甚至有一段时期,胶体化学就称为表面化学。现在我们知道,两者关系很密切,但各有侧重。表面化学主要研究物质的界面性质,而胶体化学则主要研究胶体分散体系的性质。

有些高分子化合物,其分子大小落在胶体粒子大小的范围内。由于颗粒大小相近,高分子溶液与胶体溶液有许多相似的性质和相同的研究方法,例如,动力性质、光学性质、流变性等。因为这些性质往往只和粒子大小、形状有关,与相界面存在与否无关,因此,高分子溶液也成为胶体化学的重要内容了。但是高分子溶液和前面所述的胶体溶液不同,它是热力学上的稳定体

系，是真溶液。从粒子与介质的亲合性来区分，前面所述的胶体称为憎液胶体，高分子溶液则称为亲液胶体。

在液体介质中，胶体粒子也可以由许多比较小的两亲分子（表面活性剂）缔合而成，这种缔合体称为胶团。这种胶体叫做缔合胶体，它是热力学上的稳定体系。另外，由于表面活性剂分子具有两亲结构，它吸附在相界面上并在溶液内形成胶团。因此，表面活性剂也是胶体与表面化学的重要研究内容。

还有许多重要的分散体系，如乳状液、悬浮体、泡沫等，其粒子大小虽然与经典胶体不同，但这些体系仍有很大的相界面、和憎液胶体一样，属于热力学不稳定体系。因此，它们也属于胶体化学研究的内容。

总之，目前胶体化学研究的对象，一般包括胶体分散体系、表面活性剂、悬浮体、乳状液、泡沫和高分子溶液等。

§ 1-3 分散体系分类

前面已经提到，胶体化学的研究对象主要是多相分散体系。为了说明多相分散体系的分类，先介绍几个基本概念。

相和相界面 相标志着物质的存在形式和性质的差别。例如，0℃时冰水体系中的水和冰，是一种物质的两种存在形式，所以我们称冰和水为两个不同的相。又如，油水体系中的水和油虽然都是以液体形式存在，但二者的性质不同，所以，油与水也是两个不同的相。所谓相，是指那些物质的物理性质和化学性质都完全相同的均匀部分。体系中有两个或两个以上的相，称为多相体系。

相与相之间的接触面称为相界面。如果相互接触的两相中，一相为气体，这样的相界面又称为表面。液相与固相之间的分界面称为“界面”。目前“表面”与“界面”两个名词通用。凡发生在相界面上的物理化学现象都称为表(界)面现象。

分散相与分散介质 在多相分散体系中，被分散的物质叫做分散相。包围分散相的另一相，称为分散介质。例如，钻井液中，粘土颗粒分散在水中，粘土为分散相，水为分散介质。水分散在原油中，水是分散相，油是分散介质。

应该特别指出的是，决不可把溶解的物质称为分散相，溶解与颗粒分散是完全不同的两个概念。通过溶解而形成的分散体系称为真溶液，而通过颗粒分散而形成的分散体系是多相分散体系。

分散度和比表面 分散度是某一相分散程度的量度，通常用分散相颗粒(或液滴)平均直径或长度的倒数来表示，如果用 D 表示分散度，用 a 表示颗粒的平均直径或长度，则分散度可表示为： $D = \frac{1}{a}$ 。比表面是物质分散度的另一种量度，其数值等于全部分散相颗粒的总面积与总质量(或总体积)之比。如果用 S 代表总面积，用 V 表示总体积，用 m 表示总质量，则比表面可表示为：

$$S_{比} = \frac{S}{V} (\text{米}^{-1})$$

或
$$S_{比} = \frac{S}{m} (\text{米}^2 \cdot \text{千克}^{-1})$$

由上面第一式可以看出，分散度和比表面在量纲上是一致的。物质的颗粒愈小，分散度愈高，比表面愈大，界面能与界面性质就会发生惊人的变化。所有颗粒分散体系的共性是具有极大的比表(界)面。

下面谈谈分散体系的分类。

分散体系的含义比胶体更广泛。按分散度不同，可将分散体系分为细分散体系与粗分散体系。胶体实际上是细分散体系，其分散相的比表面 $\geq 10^4 \text{米}^2 \cdot \text{千克}^{-1}$ ，其颗粒长度，至少在一维长度上，在 1nm 至 $1\mu\text{m}$ 之间。悬浮体、泡沫等则属于粗分散体系，其

比表面大致不超过 $10^{-3}\text{米}^2\cdot\text{千克}^{-1}$ ($a < 10^{-6}\text{米}$)。

按照分散相与分散介质聚集状态进行分散体系分类, 分类后的有关名称或实例列于表1-2中

表1-2 按分散相和分散介质的聚集状态对分散体系分类

分散相	分散介质	分散体系名称与实例
液	气	气溶胶, 如雾
固	气	气溶胶, 如烟、尘
气	液	泡沫
液	液	乳状液, 如牛奶, 含水原油
气	固	固体泡沫, 如泡沫塑料
固	液	溶胶、悬浮体与凝胶, 如钻井液
液	固	珍珠, 某些宝石
固	固	合金, 有色玻璃

§ 1-4 胶体化学与钻井液的关系

钻井液是钻井工程的血液, 起携带岩屑, 冷却润滑等作用, 因此, 如何配制出符合钻井工程要求的钻井液, 是保证快速、优质、安全钻井的关键措施之一。钻井液的好坏与许多因素有关, 因而, 最重要的是要用胶体化学的理论为指导, 克服盲目性。

钻井液本身是复杂的胶体体系。例如, 以粘土、水为基本原材料的水基钻井液, 是固体分散在液体中的多相多级分散体系, 其中粗颗粒在悬浮体范围, 细颗粒在溶胶范围, 也就是说, 它基本上是溶胶和悬浮体的混合物; 混油钻井液除以上两种分散体系外, 还有油滴分散在水中形成的乳状液; 泡沫很早就用来作为钻井液, 它对于保护低压油气层有重要意义。近代钻井液成分中, 可以说离不开高分子化合物, 甚至无固相完井液, 实际上就是高分子溶液。可见, 钻井液是复杂的多级多相分散体系, 它与胶体

化学各部分内容都有密切关系。

钻井液的性能几乎与各种胶体性质都有密切关系。如钻井液胶体的稳定性与破坏，处理剂的吸附、润湿、流变性，电解质的污染及其处理等等，都遵循着胶体化学的基本规律。因此，凡是从事钻井工程特别是从事钻井液研究与应用的工作者，都需要掌握胶体化学的理论基础。

思 考 题

1. 目前胶体化学研究的内容是哪些？
2. 憎液胶体与亲液胶体的根本区别是什么？它们与一般的无机、有机溶液(真溶液)有何区别？
3. 憎液胶体的基本特征是什么？
4. 什么是分散度、比表面？比表面与分散度的关系如何？
5. 分散体系如何分类？目前的钻井液属于哪一类分散体系？

第二章 粘土矿物的晶体构造与性质

粘土常常是钻井液的重要成分，粘土的晶体构造与性质对钻井液性能有直接影响。钻井过程中井眼的稳定性、油气层的保护均与地层中粘土矿物类型有直接关系。

粘土主要是由粘土矿物(含水的铝硅酸盐)组成。有些粘土除粘土矿物外，还含有不定量的非粘土矿物，如石英、长石等。许多粘土还含有非晶质的胶体矿物，如蛋白石、氢氧化铁、氢氧化铝等。有人把任何细粒的、天然的、土状的物料都叫做粘土，这种提法并不确切。

粘土的颗粒大小，大多数小于 $2\mu\text{m}$ ，它在水中有分散性、带电性、离子交换以及水化性，这些性能对于处理与配制钻井液都有很重要的影响。

§ 2-1 粘土矿物的分类和化学组成

一、粘土矿物的分类

粘土矿物的分类方法很多，现根据其单元晶层构造的特征，进行分类，见表2-1。表2-1资料说明，粘土矿物按两种晶片的配合比例可分为1:1型(一层硅氧四面体晶片与一层铝氧八面体晶片相结合构成单元晶层)、2:1型(两层硅氧四面体晶片中间夹一层铝氧八面体晶片构成单元晶层)、2:2型〔硅氧四面体晶片与铝(镁)氧八面体晶片交替排列的四层晶片构成单元晶层〕以及层链状结构(硅氧四面体组成的六角环依上下相反方向对列)等几类。

二、粘土矿物的化学组成

表2-1 粘土矿物的晶体构造分类

单元晶层构造特征	粘土矿物族	粘土矿物
1:1	高岭石族	高岭石、地开石、珍珠陶土等
	埃洛石族	埃洛石等
2:1	蒙皂石族*	蒙脱石、拜来石、蛭脱石、皂石、蛭石等
	水云母族	伊利石、海绿石等
2:2	绿泥石族及其它	各种绿泥石等
层链状结构	海泡石族	海泡石、凹凸棒石、坡缕缟石等

* 以前称为蒙脱石族，1975年国际粘土研究会命名委员会决定采用蒙皂石族来代替蒙脱石族的称呼。

粘土中常见的粘土矿物有三种：高岭石、蒙脱石（也称微晶高岭石、胶岭石等），伊利石（也称水云母）。它们的化学组成见表2-2

表2-2 几种主要粘土矿物的化学组成

粘土矿物名称	化 学 组 成	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
高岭石	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ 或 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2:1
蒙脱石	$(\text{Al}_2\text{Mg}_3)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4:1
伊利石	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_2)\text{m}(\text{Al}, \text{Mg})_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 式中m小于1。	4:1

从表2-2可以看出，不同类型的粘土矿物其化学成分是不同的。如高岭石，其氧化铝含量较高，氧化硅含量较低；而蒙脱石的氧化铝含量较低，氧化硅含量较高；伊利石的特点是含有较多的氧化钾。上述各类粘土矿物化学成分的特点，是用化学分析方法鉴别粘土矿物类型的依据。

§ 2-2 几种主要粘土矿物的晶体构造

一、粘土矿物的两种基本构造单元

1. 硅氧四面体与硅氧四面体晶片

硅氧四面体中有一个硅原子与四个氧原子，硅原子在四面体的中心，氧原子(或氢氧原子团)在四面体的顶点，硅原子与各氧原子之间的距离相等(见图2-1a)。在大多数粘土矿物中，硅氧四面体的排列就俯视图而言，为六角形的硅氧四面体网络，见图2-1b。硅氧四面体网络实际上是立体结构，见图2-1c。硅氧四面体累加的个数愈多，硅氧四面体网络尺寸愈大。硅氧四面体网络又称硅氧四面体晶片。

2. 铝氧八面体与铝氧八面体晶片

铝氧八面体的六个顶点为氢氧原子团，铝、铁或镁原子居于八面体的中央，如图2-2a所示。图2-2b指的是在这种八面体晶片内，铝本应占据的中央位置中，仅有 $2/3$ 被铝原子所占据，有 $1/3$ 空位，用星号标记。如果八面体晶片的中央位置由 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等三价离子占据三分之二，留下 $1/3$ 的空位，这种晶片特称为二八面体晶片。当八面体晶片的中央位置全部由 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等二价离子占据时，这种晶片称为三八面体晶片。图2-2c所示的是三八面体晶片立体图。

3. 晶片的结合

四面体晶片与八面体晶片以适当方式结合，构成晶层。八面体晶片与四面体晶片通过共用的氧原子连接在一起。当只有一片四面体晶片与一片八面体晶片时(如高岭石)，四面体以相同的方式连结到八面体片上，因此，在这种情况下，氧的六角环网络只是暴露在一个层面上。

当有两个硅氧四面体晶片与一个八面体晶片时，八面体片夹在四面体片中间。四面体顶点朝内，其顶尖的氧原子与八面体片