

Wanjingye yu Xiujingye

完井液与修井液

编著 樊世忠

中国矿业大学出版社

CHINA UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGY PRESS

完井液与修井液

樊世忠 主编

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

全书共分十二章,内容包括完井液修井液概述及选择标准、化学原理及常用处理剂、储层损害与保护机理、油气层损害及保护技术、低固相完井液修井液体系、无固相盐水完井液、乳状液完井液修井液、欠平衡低密度钻井完井修井流体技术、油水井近井地带解堵技术、添加剂、矿场作业及流体处理等。

本书可作为石油现场勘探、开发系统有关领导干部、技术干部和其他管理干部的指导性读物,也可作为高等院校和科研院所师生、科技人员参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

完井液与修井液/樊世忠主编. —徐州:中国矿业大学出版社, 2004.11

ISBN 7-81070-996-8

I. 完... II. 樊... III. ①完井液-研究②修井-钻井泥浆-研究 IV. TE25

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第125356号

书 名	完井液与修井液
主 编	樊世忠
责任编辑	白海新
出版发行	中国矿业大学出版社
社 址	(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)
经 销	新华书店
印 刷	北京玥实印刷有限公司
开 本	787×1092 1/16 印张 17.75 字数 443 千字
版 次	2004 年 12 月第 1 版 2004 年 12 月第 1 次印刷
印 数	1500 册
定 价	52.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

石油工程中完井液与修井液的设计与施工是与油田勘探与开发紧密相关的，它是减轻油气层损害，保持油井生产处于最佳状态，提高油气的发现率和采收率的重要组成环节。当前，我国主要产油区——东部油田处于双高阶段（“双高”即采出可采储量高达60%以上，平均含水量高达80%以上），新勘探的储量约有三分之一到二分之一为中低渗透层，即便是较好的油气层，损害与堵塞程度仍然存在，所以进一步研究完井液与修井液的组成和工艺技术具有重要意义。

我国石油“十五”发展规划明确提出“两种资源，两个市场”的战略方针，即在国外寻找油气田，增加份额油。但是国外资源和国外市场如哈萨克斯坦扎纳若尔油气田在开发过程中发现一些损害油层的问题，影响当前的产量，涉及到完井液与修井液的问题，因此，该油气田领导及技术人员与有关单位及专家合作进行了这方面的研究工作。

为了进一步巩固该油田已取得的科技成果，以及在国内外更好地使用并广泛地推广应用这些技术，同时为了提高科技人员和管理人员完井液、修井液的技术理论水平，我们组织力量编写了这本科技著作。

我们对哈萨克斯坦滨里海盆地东缘扎纳若尔油气田的储层特点和成果的研究和总结，为编写本书打好了基础。

扎纳若尔油气田位于西哈萨克斯坦滨里海盆地东缘扎纳卡梅斯水下隆起带上，油层为石炭系浅海碳酸盐岩，岩性以灰岩为主，夹少量白云岩；储集空间以次生溶蚀孔隙为主，微裂缝发育，微裂缝隙度0.01%~5.04%，加权平衡缝隙度0.34%。2092井，平均缝隙度0.29%，占孔隙总量7.6%。2399A井276块铸体薄片分析，88.4%薄片含有天然裂缝。储层中B₁层较发育，占总孔隙量的5%~12%。II层较差，裂缝占孔隙量1%。储渗类型主要为孔隙型，粒间（溶）孔是主要的储集空间，空隙间连通性好，孔隙主要由中大喉连通，储层孔隙度和渗透率高，孔渗关系好，主力储层的孔隙度大于11%，渗透率平均为 $38.574 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。油气层水敏程度较低，水敏指数为0.01~0.77，平均为0.3；具有盐敏，渗透率损害率为7.25%~90.59%。碱敏程度中等，临界pH值为7.0左右，渗透率损害率为10%~87%，平均为45.32%。储层压力系数低，约为0.7~0.8，目前已降到0.6以下，储层总体上较脆弱，易受污染。

针对扎纳若尔油气层特点，完井液、修井液、压井液采取一系列的保护措施，初步成果为：钻井液完井液采取两性离子体系和屏蔽暂堵技术，压井液修井液用水包油乳状液和与地层相匹配的暂堵剂，油溶性树脂和纤维状暂堵剂。钻井完井液滤液与储层岩石粘土矿物配伍性好；钻井液完井液、压井液修井液与油气层流体配伍，储层流体为氯化钙型水（总矿化度为80 000 mg/L）适量控制纯碱的使用，以免形成碳酸钙沉淀。pH值控制在7.0~7.5之间，避免碱敏损害；合理调整固相粒度分布及良好的封堵性，基本采取1/3~2/3架桥原则，与油气层的孔喉直径相匹配，对较大的裂缝采用纤维状暂堵剂。合理采

取钻井完井液和压井修井液密度，在稳定井壁的前提下，尽量采取低密度钻井完井液，密度控制在 $1.10 \text{ g/cm}^3 \sim 1.12 \text{ g/cm}^3$ 之间，压井液修井液体系应用密度小于 1 的水包油体系；钻井完井液滤失量控制在 4.0 mL，HTHP 滤失量为 12 mL；使用 FA367 含量不低于 0.5%，钻井完井期间保持较强的抑制力，并充分使用固控装备，使固含不超过 8%。压井液修井液乳化剂采用 OP 类型乳化剂，乳化效果好，应用范围广，价格较低，对环境污染小。OP 型乳化剂的加量为 0.5%~1.5%，乳状液性能稳定；在几种暂堵方法研究的基础上，压井液修井液用 D_{90} 理想分布理论作为最佳暂堵方法，选用纤维状、油溶性和碳酸钙粉三种暂堵剂；钻井完井液三开井段调整密度，严禁使用重晶石加重，采用可酸化的石灰石粉加重。严禁将二开的钻井完井液稀释转化成三开钻井完井液。压井修井液在配制工艺上，进一步改善，使用胶体磨和加料漏斗等装备，使乳状液稳定。现场进行 4 口钻井完井液试验，5 口压井液修井液试验，效果良好。

我们针对扎纳若尔油气田的特点和问题，在研究的过程中查阅并翻译了大量外文资料及各油田的实践资料，在室内做了系统的研究工作及资料编辑，并结合各油田的实际状况，总结编写了这本集有关基本理论、基本知识和基本经验于一体的专著，可供国内外从事这方面工作的技术干部、管理干部、高等院校师生、科研院所人员参阅。本书共 12 章，第一章、第三章、第四章、第五章、第八章由樊世忠编写；第二章由周大晨、金静芷编写；第六章、第七章由方慧编写；第九章由周凤山、窦红梅、张文斌编写；第十章由冉金城、杨健、何纶编写；第十一章由李淑白编写；第十二章由何纶、张坤、李淑白编写。全书由樊世忠主编，方慧、何纶全面协助完成。杨贤友主审，部分章节由周大晨、樊世忠、金静芷审查。

编写过程得到中国石油天然气勘探开发公司（CNODC）及阿克纠宾油田领导汪东进、李庆平、陈曙东、蒋奇、卞德智、田克俭、曹纪元等同志的大力支持与关怀，本项目组申瑞臣、王玺、王欣及专家组康毅力、陈鹏等指导了本书的编写工作。编写前金静芷、李淑白、方慧、何纶、冉金城、杨健翻译了大量外文资料，杨贤友、杨松、赖晓琴、赵菊英、苏慧敏提供了大量国内技术资料。编者对以上同志致以诚恳谢意。

由于编者水平有限，本书中肯定有不少缺点错误，敬请读者批评指正。

编 者
2004 年 10 月

目 录

第一章 完井液、修井液概述及选择标准	(1)
第一节 完井液与修井液概述	(1)
第二节 完井液、修井液的选择标准	(2)
第二章 完井液、修井液化学原理及常用处理剂	(5)
第一节 溶液和分散体系	(5)
第二节 无机原材料和无机处理剂	(14)
第三节 有机原材料和有机处理剂	(22)
第四节 表面现象和表面活性剂	(28)
第五节 高分子化合物	(47)
第三章 储层损害与保护机理	(61)
第一节 产层的性质	(61)
第二节 油气层损害机理	(64)
第三节 储层保护	(68)
第四章 生产作业损害油气层问题及保护技术	(70)
第一节 钻井液完井液	(70)
第二节 固井作业	(71)
第三节 射孔作业	(72)
第四节 衬管及砾石充填完井的油气层保护技术	(75)
第五节 试油工艺的保护储层技术	(77)
第五章 低固相完井液修井液体系	(80)
第一节 选择与物源	(80)
第二节 配方的考虑	(80)
第三节 性能控制	(82)
第四节 质量和试验	(83)
第五节 暂堵机理	(83)
第六章 无固相盐水完井液	(88)
第一节 简介	(88)
第二节 盐水的制备及性能	(88)
第三节 盐水体系配方	(93)
第四节 盐水质量评价	(105)
第五节 影响盐水完井液性能的因素	(108)
第六节 腐蚀与防腐	(116)

第七节 现场应用·····	(118)
第八节 甲酸盐钻井完井液·····	(120)
第七章 乳状液完井液修井液·····	(124)
第一节 简介·····	(124)
第二节 组成与制备·····	(124)
第三节 乳化剂·····	(125)
第四节 水包油乳化完井修井液·····	(127)
第五节 水包油乳化完井液的现场应用·····	(133)
第六节 油基钻井液·····	(135)
第八章 欠平衡低密度钻井完井、修井流体技术·····	(139)
第一节 概念及损害机理·····	(139)
第二节 气体型钻井完井、修井流体技术·····	(141)
第三节 欠平衡产生方式及完井、修井流体的选择·····	(158)
第九章 油水井近井地带解堵技术·····	(167)
第一节 堵塞类型·····	(167)
第二节 堵塞诊断·····	(173)
第三节 解堵机理·····	(177)
第四节 解堵剂·····	(184)
第五节 解堵工艺·····	(189)
第六节 复合化学解堵现场实例·····	(202)
第七节 解堵效果评价·····	(209)
第十章 完井和修井液的添加剂及其性能调节·····	(210)
第一节 密度的调节·····	(210)
第二节 滤失控制·····	(221)
第三节 防腐缓蚀·····	(226)
第四节 相容性·····	(228)
第五节 表面活性剂和其他特制的添加剂·····	(229)
第十一章 矿场作业·····	(231)
第一节 清洁流体的获得与运输·····	(231)
第二节 现场工程职责·····	(232)
第三节 现场回收流体的准备工作·····	(233)
第四节 井眼驱替·····	(234)
第五节 被驱替出的污染盐水的处理·····	(236)
第六节 完井液的现场维护·····	(236)
第七节 套管清洗·····	(237)
第八节 过滤和固相清除·····	(238)
第九节 质量评价和控制·····	(239)
第十二章 井场用过的流体的处理与环保·····	(240)
第一节 钻井废浆与环境保护·····	(240)

第二节 无固相流体回收.....	(253)
第三节 健康与安全.....	(259)
后记.....	(262)
参考文献.....	(267)

第一章 完井液、修井液概述及选择标准

第一节 完井液与修井液概述

一、前言

50年前,当新油田和自喷井使石油在市场上供大于求时,人们并不十分关心油井产能的提高。另外,不少人受片面观点“好油层损害不了,差油层保护也没什么效果”的影响,保护油气层工作没有得到应有的重视。从20世纪70年代开始,防止钻井完井损害油层技术有了较快的发展。美国石油学会(SPE)从1974年开始每两年召开一次防止油层损害的国际学术会议;从1995年开始,作为其姊妹会议的第一届“SPE保护油气层欧洲学术会议”也每隔两年召开一次。这样,SPE每年都要举行一次关于油气层保护的大型学术会议,表明从国际上越来越重视该项技术的发展。截止2000年2月15日,SPE国际学术会议上正式发表有关论文661篇,其中有大量理论方面的论文,也包含不少有效益的实践经验,并且澄清了许多错误的观念。国内20世纪50年代对是否重视、保护油气层概念模糊不清的情况时有发生并有争论。“七五”期间,保护油气层技术被列为国家重点攻关项目,从此,我国在保护油气层方面做了大量的研究工作。在此期间,针对勘探中钻井工程遇到的油气损害问题和控制工作都进行了充分的研究。但在采油阶段、完井和井下作业过程中仍存在不少薄弱环节。另外,完井液、修井液和砾石填充液的研究工作也做得还不够多。“八五”、“九五”期间,进一步开展了这方面的研究工作但成效不够明显。

设计完井、修井压井液或砾石填充液是非常重要的储层保护环节。设计中应考虑适当控制地层压力,以防止地层渗透率被固相损害(液体中的固相或液相不配伍造成的粘土膨胀与微粒运移),减轻由于水相与粘土间的水化反应,减少表面活性剂吸附形成的润湿性改变或液体滤失到地层中发生水锁。恰当的完井液设计,要与井眼参数和储层性质相配伍,并考虑经济效益最大化。

二、完井修井作业综述

在钻井作业期间,钻井液是通过井眼及环空进行循环的。典型的钻井液是油或水、粘土、加重剂(重晶石或褐铁矿)和特种化学剂的混合物。这些成份的作用是为了控制地层压力,维持钻井液流动性和减少进入渗透层的钻井液滤失量。虽然组成钻井液的这些材料在钻井过程中具有重要的作用,但它们也会产生损害油气层问题。例如,钻井液中加入粘土以提供粘度和携屑能力,同时形成滤饼,这些滤饼帮助控制滤失并给予适当的润滑性,其水化物或油润湿的粘土具有柔软性和可压缩性。一旦粘土形成致密的泥饼且它的部分颗粒进入储层是很难移走的。特殊的化学剂用以控制滤失量、流变性和乳化稳定性,它们也会在近井地带损害油气层,而且影响产量。钻井期间潜在的损害在完井开始之前必须考虑到。

完井工程是衔接钻井工程与采油工程而又相对独立的工程，是从钻开油层开始，到下套管、注水泥固井、射孔、下生产管柱、排液直至投产的一项系统工程。油井完井意味着油井要开始生产，完井液就是在完井过程中始终与油气层接触的液体。

国内现行完井方法有：裸眼完井方法、割缝衬管完井方法、砾石填充完井方法、射孔完井方法，其他还有防砂衬管完井方法和化学固砂完井方法，水平井还有管外分隔器完井方法。这一系统工程要以保护油气层为原则，以提高油井总产量为目标。使用各种方法完井的过程中，都会或多或少地产生油气层损害问题，而直接影响到油气井产量。因此，必须进行恰当的各种完井液设计，使其与储层岩石和流体相配伍，能有效地完成各项完井作业任务，并与井眼特殊参数相匹配。

油层产生损害总是与修井作业密切相关的。修井作业的主要目的在于对油井的维护，使它们处于最佳生产状况。修井常包括增产作业，这样可以大大提高油井的产量。修井作业前应对油井作系统的调研分析，提出修井方案，执行作业及作业效果评价，这会涉及很多创新的思路和前沿技术。

修井作业过程会发生井眼储层微粒阻塞、水垢损害、石蜡沥青堵塞、乳状液堵塞和水锁、粘土粉砂堵塞及钻井液漏失在裂缝中引起的损害问题；也会发生套管、水泥、分隔器和油管等机械事故问题。

选择修井液取决于井眼修井问题的性质。修井液的选取要有利于修井作业各类问题的减轻和消除，并以完成修井任务为目标。

第二节 完井液、修井液的选择标准

一、完井液、修井液的作用

完井液、修井液有以下四方面的功用：

1. 控制地层压力使井眼稳定

钻井过程使地层从未钻开前的稳定状态变得不稳定。井眼稳定是地层压力、钻井液与地层岩石的物理化学反应和不平衡应力因素的函数。井眼内工作液的选择，必须考虑由于力学上的不平衡，使圆形井眼向椭圆形井眼变化和各种化学作用。通常选用盐水或油基浆作为工作液，这是因为一方面提供控制地层压力所需的密度，另一方面，由于盐水的高离子浓度具有反向渗透水化作用，或则油相外相是非水润湿的原因使井眼稳定。

2. 悬浮和输送井眼内固相

井眼内工作液必须提供悬浮或携带岩屑（碎屑）到地表的功能，并从产层带去除无用固相。要保持好这种作用，取决于工作液的组成及物理性能（固相浓度、粘度和切力）。盐水不具备悬浮钻屑的能力。但由于液固间存在较大摩擦阻力，在循环状态也能够运输固相。

地表要用泥浆筛、除砂器、除泥器或离心机等机械工具分离钻井液中不必要的固相。当盐水被固相污染后，这些固相可通过过滤清除或沉淀在静止的沉降罐中予以去除。

3. 有利于地层评价和流体的产出与注入

钻井的目标是使油井达到工业产能或注入能力，所以，不应使用不配伍或损害产层的工作液，以便能够评价流体的产出或注入潜力，使流体的产出或注入能力最大化。

4. 保证油井长期生产

钻井、完井后，经过短期生产或注水，井内设备和储层的整体性遭到破坏，这是不经济的。所以，工作液的选择应考虑使油井完整而长期地生产，提高最终油井采收率。

上述四项完井液、修井液的功用是入井流体的基本功能。对完井、修井、砾石充填和环空压力控制的封隔液来说，大部分时间里，最能满足上述四项要求的是清洁液体（通常是清洁盐水）。

二、完井液、修井液性能和标准选择

选择或决定使用何种工作液基于两方面的因素，它包括定性的要求和定量的需测试的物理化学性能。

1. 完井液、修井液的定性要求

1) 有效性

没有万能的工作液，它必须有效且具有适宜作业的性能。

2) 易于调整性能

选择工作液配方要既经济又具有全部井下所需要的性能往往是不可能的。井下情况千变万化，液体必须具有按新的需要调整性能的条件。若液体不能改善以满足新的情况，要针对井下情况更换液体，就需要更高的成本。

3) 化学与物理性能稳定

一种液体若化学性能稳定，则在井下温度、压力影响下不会分解或产生新的物质。物理性能稳定表示液体不会变成气相或固相。应要求工作液稳定。

4) 与需改性的添加剂配伍

含固相液体和清洁盐水需改变性能时（例如密度和粘度），需加化学添加剂；使用清洁盐水存在腐蚀问题，需加入缓蚀剂。这些先后加入的化学剂必须是相容的。为此，与盐水中的缓蚀剂不配伍的盐水不能用作作业液。

5) 处理操作安全

对环境无害无毒。操作过程要小心，避免泄漏、溅洒和不按规章操作。对这些入井液体，无论对环境及个人都要做到无毒和无地区性损害。

6) 成本合理

2. 定量测试的物理化学性能

确定工作液必须建立相应参数，应对以下性能进行定量测定。

1) 密度

它是液体选择的重要指标，因为液体的静态液柱压力直接正比于密度和液柱的深度。液体控制井下压力与密度直接有关。确定密度时应考虑温度和压力的影响。

2) 粘度

定性地说，粘度是液体流动阻力的性能，它影响携带或悬浮固相的能力。液体流动性能称为流变性。粘度流变性用剪切应力和剪切速率来衡量。具体来说，粘度是剪切应力与剪切速率的比值，其单位是泊，即

$$\text{粘度} = \frac{\text{剪切应力}}{\text{剪切速率}}$$

若剪切应力与剪切速率比值是常数，则该液体遵守牛顿流体规则。清洁盐水是牛顿流

体且粘度较低。若盐水中含有增粘剂则剪切应力/剪切速率不是常数。工作液具有以下流型：

- (1) 常见的粘土基聚合物钻井液通常属于宾汉流体；
- (2) 常见的低固相聚合物钻井液及无固相盐水液体以幂律流体模型描述。

3) 温度稳定性

温度稳定性与完井液、压井液的物理化学性能有关。粘土含量高的液体其物理性质相对不稳定，温度升高会产生化学不稳定性。未处理的盐水通常在井眼温度状况是化学稳定的，亦即不会分解成简单的物质。化学分解有可能在高温溶解条件下发生。

能控制粘度和滤失量的聚合物液体有时表现出化学与物理的不稳定性。当温度上升时，粘度暂时下降。而当温度上升，使聚合物化学结构产生分解时，粘度永久性下降。由于滤失量的控制取决于聚合物分子颗粒大小与类型，任何聚合物化学分解均促使处理性能的失效。当温度达到使聚合物分子化学降解到小的简单物质时，常常发生丧失功能现象。

选择完井液、压井液盐水要从温度稳定性考虑，而这个稳定性主要考虑溶液的稳定性，亦即饱和盐水开始达到结晶的温度，必须保证在作业全过程不发生液体结晶。

4) 化学与物理组成

修井液为了特殊功用可选用各种配方。例如，需要固定密度，可以有许多配制方法。若需要其他功能，则用特殊化学剂按所需密度参与配制。若某种液体含有溶解的氯化钙，则加入悬浮碳酸钙粉可能是一种配方；当含有氯化钙溶液而要求保持相同密度，则可能是另一种配方。

5) 腐蚀

在完井液与修井液的选择中，腐蚀是油田需考虑的一个重要问题。腐蚀如同其他化学现象一样是液体组成的函数。淡水的 pH 值为 8.5~10，无腐蚀性；而盐水的 pH 值为 2.5~7 范围时是强电解质液体，可以增加腐蚀速度。可选用合适的化学剂防止腐蚀，在钢管类或金属表面形成膜。要使腐蚀速度达到可接受的程度，应经过仔细研究。

6) 添加剂配伍

选择工作液之前应了解添加剂的化学性能。例如，压井液及完井液选择增粘剂 Na-水解聚丙烯酰胺增粘，若使用 Ca 或 Zn 的盐水就有问题，因为水解聚丙烯酰胺钠盐与盐水不配伍，无法提供所需的粘度。

7) 与储层岩石及流体配伍

储层配伍往往易于解释得模棱两可，但它对选择完井液、压井液非常重要。储层配伍性常用岩心与渗透率测定仪测定。储层与液体间有反应则存在储层损害，会造成生产上的经济损失。

8) 环境配伍

对环境有毒和生物降解是两个重要指标，当选工作液时要严密关注。组成水基或油基钻井液完井液的化学剂，要检查其对环境是否有毒。油品泄漏、外溅更易造成不良影响。在油田，钻屑与油品接触时也要考虑毒性及安全。对水基钻井液完井液，一些重金属与合成的物质，必要时要限制或进行特种处理。多数盐水稀释后无毒或对环境无影响，但是，锌类盐水在所有的状态下对环境是有害、有毒的，因此，对锌类盐水需进行特种处理，严防外溅，对其废料也应恰当处理。

第二章 完井液、修井液化学原理及常用处理剂

完井液、修井液是用各种原材料和化学添加剂配制成的一种流体，一般是粘土矿物和化学处理剂等分散在水和油中形成的，其性能随其配方、浓度及其各成分之间和与所接触的地层之间的相互作用而定。

完井液和修井液的一些性质，如密度、酸碱性、流变性、滤失性、高温稳定性等，对保证完井和修井工程的正常进行起到重要作用。

第一节 溶液和多分散体系

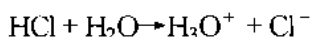
完井液、修井液有溶液，也有多分散体系，而绝大多数属于多分散体系。讨论完井液和修井液时应考虑与水和油形成的溶液和多分散体系，即水和油是连续相，粘土和各种化学处理剂是分散相。气体也可以作连续相，水或固体颗粒作为分散相。

一、溶液

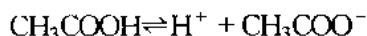
溶液是一种或几种溶质均匀地分散在溶剂中形成的单相热力学稳定体系。水是最常用、最重要的溶剂，也是水基完井液和修井液的基本组分，它能够溶解各种不同的处理剂。

1. 溶解过程、溶解度和溶解速度

溶剂溶解溶质遵循“相似者相溶”原则，即极性溶剂易溶解极性溶质，非极性溶剂易溶解非极性溶质。水、乙醇等是极性溶剂，丙酮、苯等是非极性溶剂。溶解过程是物理—化学过程，物理过程是溶剂分子靠范德华力和分子热运动将溶质分散开的过程，一般是吸热过程；化学过程是溶剂分子与溶质分子或离子发生化学反应而溶剂化的过程，一般是放热过程。强极性物质溶解在水中时，极性的水分子在极性溶质周围定向排列，几个极性水分子的正极朝向极性物质的负极，几个水分子的负极朝向极性物质的正极，使极性分子离子化。由于极性水分子的热运动使离子化的极性溶质分解，离子与水结合生成水合离子。如 HCl 的溶解



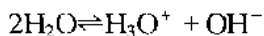
这种溶剂分子对离子的吸引称作溶剂化作用。若溶剂是水，则称为水化作用或水合作用。强极性化合物在水中完全电离，它们在水中以离子和水合离子的形态存在。弱极性化合物在水中只能部分电离，它们在水中大部分以分子形态存在，形成电离平衡。电离度 α 定义为已电离的溶质分子数与溶质总分子数之比，电离平衡常数 K 为电离产物浓度积与电解质浓度的比值。如醋酸的电离



$$\alpha = [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (2-1)$$

$$K = [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (2-2)$$

水本身是个弱电解质，其电离平衡为



$$\text{此时} \quad K = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] \quad (2-3)$$

由于水的浓度是常数，因此可写成 $K_{\text{水}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ ， $K_{\text{水}}$ 叫做水的离子积。在 22℃ 时，水的离子积为 10^{-14} 。溶液的 pH 定义为氢离子浓度的负对数。

用来配制完井液和修井液的盐类一般是离子化合物，其固体属于离子晶体。在晶格中每一个阳离子周围排列着许多阴离子（其个数与阳离子的配位数有关），反过来阴离子周围也排列着许多阳离子。离子型物质溶解在水中时，离子与水结合形成水合离子。NaCl 的溶解如图 2-1 所示。

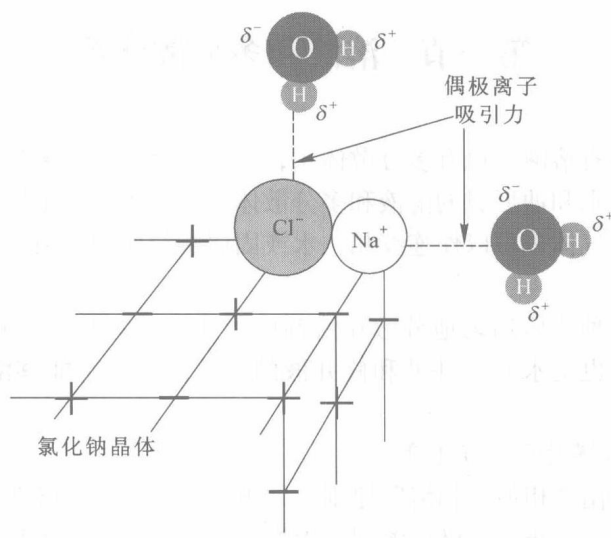
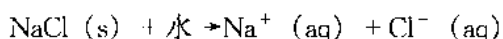


图 2-1 极性水分子与氯化钠离子晶体的相互作用

许多有机化合物是非极性化合物，非极性物质溶解在非极性溶剂（油）中，其过程是扩散过程和溶剂化过程。非极性物质以分子形态分散在溶剂中。

在一定温度下，当进行溶解时，溶剂中的溶质不断增加，溶解了的溶质也可能会碰撞到未溶解的固体溶质表面。当溶解的溶质浓度增大时，碰撞机会就增多，其中有些溶质会重新附着在固相上，这个过程称为结晶，是溶解过程的相反过程。当溶解过程和结晶过程速度相等时，就达到了动态平衡。溶液中的溶质与未溶解的结晶物质处于平衡的溶液称作饱和溶液。这时，继续增加溶质，溶液中溶质的量也不会再增加。若小心地使饱和溶液降低温度，可能制成过饱和溶液，过饱和溶液是亚稳定体系，很小的扰动就会发生沉淀。

饱和溶液中所含溶质的量就是该物质在该温度下的溶解度，溶解度通常用 100 g 溶剂中所能溶解溶质的克数来表示。溶解度的大小首先是由溶质和溶剂的本质决定。影响溶解度的因素主要是温度、压力和外加的可溶盐类等。一般来说，压力对溶解度的影响较小，

除非涉及的是气体。温度对溶解度的影响是十分显著的，温度升高常使固体和液体的溶解度增大，对于气体则相反，温度升高溶解度降低。因此，表示溶解度时须注明温度。也有一些固体物质的溶解度随温度变化不大，还有少数物质的溶解度具有反常现象。图 2-2 所示为温度对一些物质溶解度的影响。

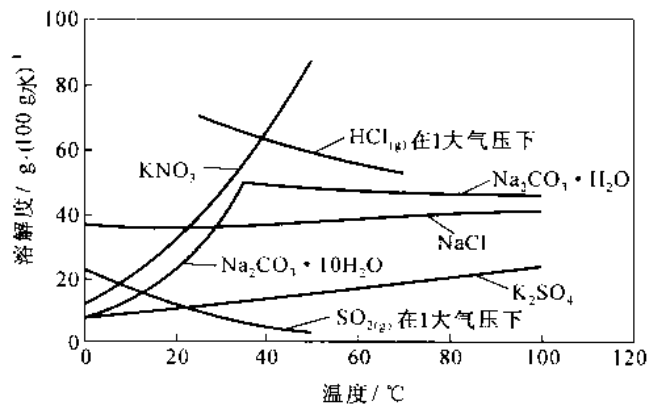


图 2-2 温度对一些物质溶解度的影响

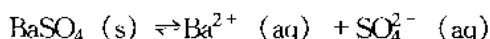
压力对于气体的溶解度影响很大，所以大量在井底溶解的气体到井上会释放出来。完井液和修井液中的气体溶解度对于流体的性质影响很大，例如，配制的完井液中溶解少量氧、二氧化碳或硫化氢时会增加完井液的腐蚀性。在高压下，硫化氢在油中尤其可溶，而且硫化氢具有很大毒性，应尽量排除这类气体。

通常把物质分为易溶、难溶或不溶的。习惯上把溶解度小于 0.01 g/100 g 水的物质叫做“不溶物”，确切地说应叫做“难溶物”。表 2-1 示出一些盐类的相对溶解性。

表 2-1 各种盐类在水中的相对溶解性

阳离子	阴离子								
	OH	Cl	Br	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻
Li ⁺	溶	溶	溶	溶	微溶	溶	溶	溶	微溶
Na ⁺	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶
K ⁺	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶
Mg ²⁺	不溶	溶	溶	微溶	不溶	-	微溶	-	-
Ca ²⁺	微溶	溶	溶	微溶	不溶	微溶	完全水解	不溶	不溶
Zn ²⁺	微溶	溶	溶	微溶	微溶	溶	-	-	-
Ba ²⁺	溶	溶	溶	微溶	不溶	不溶	溶	-	-
Fe ²⁺	微溶	溶	溶	-	微溶	溶	微溶	-	-
Fe ³⁺	不溶	溶	溶	-	不溶	溶	不溶	-	-
NH ₄ ⁺	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶

大多数难溶盐类也是电解质，其离子为多价的，多价离子之间的吸引力要比一价离子之间的吸引力大得多，因而其晶格能要高得多。如 BaSO_4 ，其钡离子和硫酸根离子水合作用所释放的能量不足以克服晶格能，因而 BaSO_4 是难溶的。但难溶物质在水中也会有少量物质溶解，这些溶解的物质全部电离，在水中形成溶解和沉淀平衡。例如，硫酸钡



按质量作用定律，

$$K = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] / [\text{BaSO}_4 (\text{s})] \quad (2-4)$$

在一定温度时， K 为常数，固体硫酸钡的浓度也是常数，所以

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \quad (2-5)$$

是一个常数， K_{sp} 称为溶度积，溶度积是难溶电解质和它的饱和溶液在平衡时的平衡常数，反映了难溶电解质的溶解能力。

某些物质的溶度积见表 2-2。

表 2-2 几种化合物的溶度积 (25 ℃)

物质	溶度积	物质	溶度积	物质	溶度积	物质	溶度积
氯化银	1.56×10^{-10}	碳酸钡	4.98×10^{-9}	碳酸钙	4.8×10^{-9}	溴化铅	6.3×10^{-6}
溴化银	7.7×10^{-13}	氢氧化铜	5.6×10^{-20}	硫酸钙	6.1×10^{-5}	碘化铅	1.39×10^{-8}
碘化银	1.5×10^{-16}	硫化铜	8.5×10^{-45}	草酸钙	2.3×10^{-9}	硫酸铅	2.2×10^{-8}
硫化银	1.6×10^{-49}	氯化亚汞	1.1×10^{-18}	氟化钙	3.9×10^{-11}	氢氧化铝	2.8×10^{-16}
铬酸银	9.0×10^{-12}	溴化亚汞	5.2×10^{-23}	氢氧化钙	3.1×10^{-5}	氢氧化镁	3.0×10^{-11}
硫酸钡	1.08×10^{-10}	碘化亚汞	4.5×10^{-29}	氯化铅	1.4×10^{-5}	氢氧化锌	4.5×10^{-17}

溶解度和溶度积可以互相换算。

例 2-1 已知硫酸钡的溶解度为 0.000 242 g/100 g 水 (25 ℃)，求其溶度积常数。

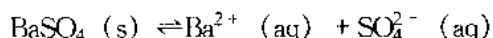
解 先按其溶解度换算出饱和溶液的摩尔浓度，因其饱和溶液是极稀的，故可认为其密度是 1 g/mL，其分子量是 233.4，其摩尔浓度为

$$0.000\ 242 \div 100 \times 1\ 000 \div 233.4 = 1.04 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.04 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_{\text{sp}} = (1.04 \times 10^{-5})^2 = 1.08 \times 10^{-10}$$

在难溶物质的水溶液中加入与难溶物所含阳离子和阴离子不同的可溶电解质，可以使难溶物的溶解度变大。例如，在硫酸钡饱和溶液中加入硝酸钾，后者完全电离为钾离子和硝酸根离子，结果使溶液中的离子数大增，由于带有正、负电荷的离子之间相互吸引，钡离子和硫酸根离子的活动性降低，其有效浓度降低，从而促使下列平衡向右移动：



也就是使硫酸钡的溶解度增加，这就是所谓的盐效应。如果在硫酸钡水溶液中加入氯化钡，此时钡离子浓度大大增加，会使硫酸钡的溶解度降低，这就是所谓的同离子效应。

当一个溶液离饱和很远的时候，加入溶质时溶解是相当快的，但是当溶液接近饱和时溶解则是相当慢的。这说明溶解速度与浓度有关。溶解速度也受温度和压力的影响。一般

来说, 升高温度总会使溶解加速。压力的增加会使气体的溶解加速, 对于固体和液体的溶解影响不明显。溶解速度和溶解度是两个不同的概念, 不能混为一谈。如图 2-3 所示为温度对一些溶质溶解速度的影响。

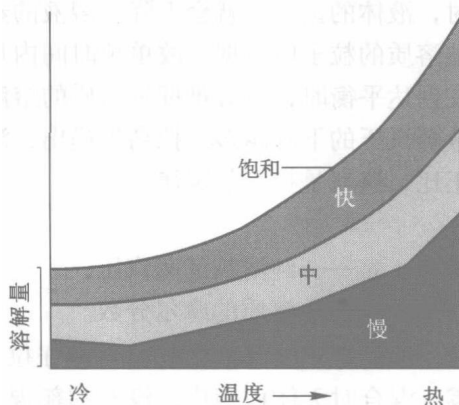


图 2-3 温度对溶解速度的影响

高分子化合物的溶解比较复杂, 高分子化合物的溶解也包括扩散过程和溶剂化过程。由于分子量大, 高分子化合物的扩散速度要比低分子化合物慢得多, 因此, 高分子化合物的溶解速度慢, 而且有溶胀过程。当高分子化合物与低分子的溶剂接触时, 溶剂分子可以比较容易地扩散到高分子化合物中, 使高分子链段溶剂化。先溶剂化的高分子链段

相互分开, 一方面减弱了高分子链之间的吸力, 另一方面使高分子的体积增加, 有利于溶剂分子的继续扩散。溶剂分子向高分子单方面扩散的结果使高分子在溶剂中体积膨胀, 这种现象称为“溶胀”。随着溶剂分子大量进入溶胀体, 高分子链间距离继续增加, 吸力进一步减弱, 以至使溶剂化了的高分子以分子形态分散到溶剂中去, 形成高分子溶液。高分子化合物的溶解也有一个极性相近原则, 除此而外, 还有一个溶度参数相近原则。若小心地使高分子溶液降温或在高分子溶液中加入沉淀剂, 可以发现高分子溶液将会分相, 上面是稀相, 下面是浓相。

有些高分子化合物在溶剂中只能发生溶胀（有限溶胀）而不能溶解。例如, 交联高分子和体型高分子就不能溶解, 只能溶胀。

2. 溶解过程的热力学

溶解过程是熵增加过程, 溶解过程的热效应由物理过程热效应和化学过程热效应的相对强弱而定。溶解过程能否自发进行主要取决于溶解热 ΔG_m 的大小和正负。溶解过程的 ΔG_m 为: $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$, 其中 $\Delta S_m > 0$, 若 $|\Delta H_m| < T\Delta S_m$, 则可确保过程的 $\Delta G_m < 0$, 由此可以看出, ΔH_m 的值越小越好。

对于低分子量化合物的溶解过程, 若假定 $\Delta V_m = 0$, 则

$$\Delta H_m = V_m (\epsilon_1 - \epsilon_2)^{-1/2} \Phi_1 \Phi_2 \quad (2-6)$$

式中 V_m ——混合后的体积;

ϵ_1, ϵ_2 ——溶剂和溶质的内聚能密度;

Φ_1, Φ_2 ——溶剂和溶质的体积分数。

假设高分子化合物也近似服从式 (2-6), 则

$$\delta = (\epsilon_1 - \epsilon_2)^{-1/2} \quad (2-7)$$

δ 为溶度参数。溶度参数相近的高分子化合物在溶剂中较易溶解, 这就是“溶度参数相近”原则。

3. 拉乌尔定律和稀溶液性质

把液体放在留有空间的密闭容器内, 在一定温度下, 液体和它的蒸汽之间就会建立起平衡, 此时的蒸汽压称作饱和蒸汽压。实验证明, 当液体中溶解了任何一种难挥发的物质