

油田开发胶体化学基础

谢和溢 张 斌 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书着重介绍了胶体化学的基本理论体系，论述了胶体化学在油田开发中的应用，并探讨了解决实际问题的方法和途径。

本书可供从事油田开发的技术人员和大专院校有关专业师生学习参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

油田开发胶体化学基础/ 谢和溢等编著 .

北京：石油工业出版社，1998.7

ISBN 7 - 5021 - 2331 - 8

. 油...

. 谢...

. 胶体化学 胶体化学 - 应用 - 油田开发

. TE34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 16574 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

石油工业出版社印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 32 开本 8 印张 193 千字 印 1—1000

1998 年 7 月北京第 1 版 1998 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7 - 5021 - 2331 - 8 TE·1944

定价：20.00 元

前 言

胶体化学是一门与油田开发联系很紧密的学科。编者长期从事油田化学方面的教学和研究工作，与现场也有不少联系。由于在工作中，为解决油田开发的问题经常涉及到胶体化学的理论，于是就写了这样一本书。

本书力求简明扼要地介绍胶体化学的理论体系，联系油田开发中的实际问题，探讨用胶体化学理论解决这些问题的方向和途径。但是由于实际问题千变万化，故本书未详细介绍解决某一问题的具体方法。例如油井防蜡，书中仅谈到了应改变油管的表面性质，但怎样改变油管表面性质以解决防蜡问题则应由现场技术人员去探索。

胶体化学研究对象常常是极其复杂的现象或过程，为了反应事物的主要本质，常常把众多的因素适当简化，即处理的时候利用模型。从模型导出的结论有时与事实很符合，但模型终究简化了，有其局限性。因此我们在利用模型或理论时，应知道它成立的前提和适用范围，不可生搬硬套。此外，书本主要是叙述原理，弄懂以后，还要会灵活应用去解决实际问题。学会了灵活应用，认识上就会产生一个飞跃。

本书第一章概述了胶体化学的内容，第二章至第五章叙述了胶体化学的主要理论体系，第六章结合油田开发实践介绍了乳状液与泡沫两种分散体系。本书可作为有关高等院校教学和从事油田开发的技术人员的参考书。

由于我们水平有限，书中难免有不妥之处，希望读者能批评指正。

编者

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 胶体化学的简史与内容	(1)
第二节 分散体系的分类	(2)
第三节 分散度与比表面	(4)
第四节 多分散性和平均相对分 (粒) 子质量	(5)
第五节 胶体化学与油田开发的关系	(7)
第二章 液体的表面	(9)
第一节 液体的表面性质	(9)
第二节 不溶物的表面膜	(31)
第三节 溶液的表面性质	(44)
第四节 表面活性剂溶液	(57)
第三章 固体的表面	(97)
第一节 概论	(97)
第二节 固体表面对气体的吸附	(99)
第三节 润湿与接触角	(108)
第四节 固体在溶液中的吸附	(118)
第四章 胶体的基本性质	(133)
第一节 胶体的制备与纯化	(133)
第二节 胶体的动力性质	(137)
第三节 胶体的光学性质	(163)

第四节	胶体的流变性质	(170)
第五节	胶体的电动性质	(191)
第五章	胶体的稳定性	(217)
第一节	经典胶体稳定性的 D.L.V.O 理论	(217)
第二节	电解质的聚沉作用	(224)
第三节	聚沉动力学	(232)
第四节	高分子的稳定与絮凝作用	(239)
第六章	乳状液与泡沫	(247)
第一节	乳状液	(247)
第二节	泡沫	(265)

第一章 绪 论

第一节 胶体化学的简史与内容

胶体化学的实际应用，远古时代就开始了。我国早在原始社会，就会制造陶器和酿酒，豆腐的生产也有悠久的历史。但人们普遍认为胶体化学的历史是从 1861 年开始的，因为英国科学家 Graham 在这一年提出了胶体 (Colloid) 这个词。他系统地研究了物质通过半透膜在溶液中的扩散速度，发现糖、无机盐和尿素等扩散快，很容易从半透膜中渗析出来，这些物质易形成结晶；另外一些物质如明胶、氢氧化铝和硅酸等扩散慢，很难或不能从半透膜中渗出，这些物质不能形成晶体，溶剂蒸发后成为无定形的胶状物质。于是，他将后一类物质称为胶体。

胶体化学研究的对象是多分散体系，分散相可以是一相或多相，其粒子大小通常在 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ m 范围内。但上面规定的粒子大小界限，完全是人为的大致划分。一些颗粒比较粗的物系如悬浮液、乳状液和泡沫等，也具有许多与胶体共同的性质，因此也归为胶体一类来研究。

由于胶体分散相粒子很小，分散相有着巨大的表面，因而其性质与真溶液完全不同。第一，胶体属热力学上不稳定体系，由于界面大，有很大的界面能，粒子有自发聚结以降低界面能的倾向，而真溶液是热力学上稳定的体系。第二，胶体是不均匀的多相体系，是一相（分散相）分散在另一相

(分散介质) 之中。胶粒与周围的分散介质之间存在着物理界面，而真溶液是均相的，不存在界面。第三，胶体粒子是由大量原子或分子组成，胶团量可以从几万到几百万。在一个胶体中，胶粒大小是不完全相同的，而真溶液的溶质只有固定大小及相对分子质量。第四，胶体粒子没有固定的组成和结构，受外界添加物影响很大，而且胶粒可以结合或分裂，在化学组成上仍保持原来的性质。真溶液溶质分子有固定的组成，不能分裂和组合。所以，聚结不稳定性、多相不均匀性、多分散性、结构和组成不确定性是胶体的四大特征。

高分子溶液的分子大小与胶体有相同的数量级，也具有多分散性及组成不确定性，以及由此所得到的许多共同性质。但他们之间有一个本质的区别，即高分子溶液是热力学上稳定的均相体系，是真溶液。现在一般将高分子溶液作为胶体来研究，并称为亲液胶体，其他多相分散的胶体称为憎液胶体。

与胶体化学密切相关的是界面现象。所谓界面是指互相接触的二个不同相的边界面。如果其中一相是气相或蒸气相，边界面则称为表面。胶体的比表面很大，界面相的性质对整个体系的性质起到主导作用。界面现象是研究界面性质的变化及由此所产生的各种现象，是胶体化学的一个重要研究内容。

第二节 分散体系的分类

在自然界、生产和日常生活中，常常遇见一种或几种物质分散在另一种物质中的分散体系。例如，颜料分散在玻璃

中生成彩色玻璃，水滴分散在空气中生成云雾，粘土分散在水中形成钻井液等。我们将被分散的物质叫做分散相，又叫非连续相；包围在分散相周围的物质叫分散介质，又叫连续相。

分散体系可按分散相与分散介质的聚集状态来分类，分类后的名称和实例列于表 1.1 中。

分散体系也可按分散相粒子大小不同，分为低分子分散系、胶体分散系和粗分散系，见表 1.2。

表 1.1 分散体系按分散相与分散介质的聚集状态的分类

分散相	分散介质	体系名称和实例
液	气	气溶胶，如雾
固	气	气溶胶，如烟、尘
气	液	泡沫，如灭火泡沫
液	液	乳状液，如牛奶、原油
固	液	溶胶、悬浮液与凝胶，如油漆、钻井液
气	固	固体泡沫，如泡沫塑料、浮石
液	固	珍珠、某些宝石
固	固	合金、有色玻璃

表 1.2 分散系按分散相粒子大小分类

分散系类型	粒子大小	分散相	分散系主要特征	例子
低分子分散系	$< 10^{-9}\text{m}$	分子 离子	均相、稳定	食盐水

续表

分散系类型		粒子大小	分散相	分散系主要特征	例 子
胶体分散系	高分子溶液	$10^{-9} \sim 10^{-6}\text{m}$	分子	均相、稳定	聚丙烯酰胺水溶液
	溶 胶	$10^{-9} \sim 10^{-6}\text{m}$	粗粒	多相、不稳定	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶
粗分散系		$> 10^{-6}\text{m}$	粒颗粒	多相、不稳定	钻井液

第三节 分散度与比表面

胶体颗粒的一个显著特点是颗粒小，表面积很大，因而表面能也大，一个物系的表面积大小，常用比表面（积）来衡量。比表面 A_s 定义为单位体积（ m^3 ）物系的表面积，即

$$A_s = \frac{A}{V}。$$

一般物系的比表面是很小的，若分散成胶体粒子大小，其比表面激增。我们假定正方形的 1cm^3 的水不断分割，当分散到边长为 10^{-7}cm ，其表面积（见表 1.3）和表面能都大得惊人。此时比面积 $A_s = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}。$

表 1.3 水不断分割时比表面变化

边长, cm	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
比面积, cm^{-1}	6	6×10	6×10^2	6×10^3	6×10^4	6×10^5	6×10^6	6×10^7

当 1cm^3 的水分割成边长为 10^{-7}cm 的小块时，其表面积高达 6000m^2 。此时它的表面能为：

$$E = \gamma \cdot A = 72 \text{ mJ m}^2 \times 6000 \text{ m}^2 = 432 \text{ J}$$

此时体系的表面能足够将 1 cm^3 的水从 0°C 加热到 103°C 。

随着粒子的分割，分散度增加，比表面也不断增加，体系的表面能成为一个不能忽视的因素。由于表面能高，体系不稳定，粒子有自动聚结以减小比表面即降低体系能量的倾向。要使体系稳定，必须加入稳定剂。

第四节 多分散性和平均相对分子质量

胶体是多分散体系，分散相由大小不同的粒子组成。胶体化学中常用粒子直径的平均值或相对分子质量平均值来描述粒子或大分子的平均大小。由于实验方法不同，进行统计平均所用的加权因子性质不同，因而平均值的含义也不同。

一、平均直径

(1) 数均直径 $\bar{d}_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} = \sum f_i d_i$ 。式中， n_i 代表直径为 d_i 的粒子数， $f_i (= n_i / \sum n_i)$ 是这种粒子在粒子总数中占的分数，即加权因子。用显微镜法测得的粒子平均直径即为数均直径。

(2) 面均直径。知道粒子总数后，由吸附实验求得粒子的平均表面积 A ，再折合成粒子直径：

$$A = \frac{\sum n_i A_i}{\sum n_i} = \frac{\pi \sum n_i d_i^2}{\sum n_i} = \pi \sum f_i d_i^2$$

又
$$A = \pi(d_s)^2$$

所以
$$\bar{V}_s = \left(\sum f_i d_i^2 \right)$$

(3) 体均直径。知道粒子总数后，由密度测量求得粒子的平均体积，再折合成粒子直径：

$$\bar{V} = \frac{\sum n_i V_i}{\sum n_i} = \frac{\pi \sum n_i d_i^3}{6 \sum n_i} = \frac{\pi}{6} \sum f_i d_i^3$$

又
$$\bar{V} = \frac{\pi}{6} (d_v)^3$$

所以
$$\bar{d}_v = \left(\sum f_i d_i^3 \right)$$

单分散体系， $\bar{d}_n = \bar{d}_s = \bar{d}_v$ 。对于多分散体系，则有 $\bar{d}_n < \bar{d}_s < \bar{d}_v$ 。差别越大，说明分布越宽。一般用 $\bar{d}_v / \bar{d}_n$ 的大小表示多分散程度。此比值越大，体系粒子大小差别越大。

二、平均相对分子质量

与上面的情形相似，大分子的平均相对分子质量也有几种形式：

(1) 数均相对分子质量，用渗透压法测得：

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum f_i M_i$$

(2) 重均相对分子质量，用光散射法测得：

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum f_i M_i^2}{\sum f_i M_i}$$

(3) 体均相对分子质量，用沉降平衡法测得：

$$\bar{M}_z = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i} = \frac{\sum f_i M_i^3}{\sum f_i M_i^2}$$

若大分子体系的相对分子质量相同，则 $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$ 。若相对分子质量不同，则有 $\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_n$ 。通常用 $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ 的比值表示相对分子质量分布的宽度，比 1 大得越多，则相对分子质量分布越宽。

第五节 胶体化学与油田开发的关系

胶体化学与油田开发有密切关系，正确地利用胶体化学理论，对加快钻井速度，防止油层损害，提高油井产量有十分重要的作用。

钻井时使用的钻井液是一个典型的胶体体系，它是粘土颗粒在水中的分散体系。钻井液要满足钻井要求，必须有一定的性能，而保持和维护这些性能，正是胶体化学研究的内容。

原油开采出来以后含有一定的水分，这些水分以液珠的形式分散在原油中，形成油包水乳状液。这种乳状液非常稳

定，要想脱掉原油中的水分（水含量小于 0.5%），必须破坏它。乳状液的稳定和破坏机制是胶体化学的重要研究内容。

此外，油井的增产措施，如酸化、压裂、堵水、防垢、防蜡和清蜡等均与胶体化学有关。

第二章 液体的表面

第一节 液体的表面性质

表面化学中，常把物体的表面称为表面相，其内部称作内相。我们所说的表面，是指两相接触处的界面。实际上，“界面”和“表面”两个词常常混用，习惯上把固体或液体与气体接触的界面称为表面，而最简单的是纯液体与其蒸气形成的界面。

一、表面张力与表面自由能

表面张力的例子随处可见。水龙头或滴管末端的水珠悬而不滴，液珠或气泡自动成为球形，液体在毛细管中会自动上升或下降，这些都是表面张力在起作用。若将细铁丝制成一个框架，在框架中形成一层肥皂水膜，如图 2.1，其下边是可以自由活动的。若沿图中箭头方向对可移动的金属丝施加力 F ，以阻止液膜收缩，单位长度上所加之力就叫表面张力，以 γ 表示，此即单位长度上的液膜收缩之力。液膜有两个界面，可得

$$F = \gamma \cdot 2L \quad (2.1)$$

我们将 γ 看成是引起液体表面收缩的单位长度上的力，其单位是 N/m ，这个单位太大，通常用 mN/m 表示。

从另一个角度看，设图 2.1 中的膜处于平衡状态，若要

使膜增加一无限小的面积 dA ，需使一个力作用于 AB 使其向下移动一个无限小的距离 dx ，此时对体系作的功是

$$W = Fdx = \gamma \cdot 2Ldx = \gamma dA \quad (2.2)$$

图 2.1 表面张力实验

从式 (2.2) 看出， γ 也是使液体增加单位面积时所作的功。若将作用于 AB 上的 F 去掉，

则液膜会自动收缩，收缩所作的功 $W = \gamma \cdot dA$ 。收缩所作的功是自发进行的，说明液膜表面存在能量，这就是表面自由能，仍以 γ 表示。其单位为 $J m^{-2}$ ，常用单位为 $mJ m^{-2}$ 。

关于 γ 的概念，历史上曾有过一些争论，现代的学者倾向于接受 γ 的上面两种解释，即 γ 既代表表面张力，也代表表面自由能。而且无论 γ 代表什么，其数值都是相同的，仅单位不同。如纯水在 20℃ 时表面张力为 $72.8 mN m^{-1}$ ，表面自由能为 $72.8 mJ m^{-2}$ 。

表面张力或表面自由能是由于物体表面分子与体相内部分子所处环境不同引起的，如图 2.2 所示。众所周知，分子之间存在着范德华 (van der Waals) 引力，在液体内部，分子在各个方向所受引力相同，某个分子所受的作用力互相抵消，在内部移动无须做功；在表面，分子只受到下面液体分子的吸引，上面气相中分子的密度很小，对液体表面分子的引力可以忽略。从这个图看，液体内部分子跑到表面上来必须克服内部分子的引力做功，也就是说表面分子所具有的能

量比内部分子要大。显然，在同样条件下，一定量的液体表面积越小，体系的能量越小，这就是为什么液珠是球形的原因。因为同样体积的液体，球形的表面积最小，当然体系的能量最低。

图 2.2 分子在表面和内部所受引力不同

从以上叙述可知，表面自由能是指表面分子比体相内部分子多出来的那部分能量，因而是个过剩量，有时也称为表面过剩自由能。

若界面不是气/液界面而是液/液界面，例如两种互不混溶的液体之间的界面，其界面上的分子两边受到的吸引力不一样，但同样也有界面张力或界面自由能存在。表 2.1 中列出几种常见液体的表面张力及其与水的界面张力值，表 2.2 是不同类型液体的表面张力值的大致范围。

从分子的相互作用来看，增加液体表面所做的功就是将分子由液体内部移至表面所需的功，这个功就是为了克服周围分子的吸引而产生的。由此可见，表面张力也是分子间吸引力的一种量度。

对于气/固和液/固界面，也存在界面张力或界面自由能。由于固体的特殊性质，这些数据无法测量，但其存在的

证据是很多的，如固体界面的吸附作用就是其界面自由能存在的一个证据。

表 2.1 几种常见液体的表面张力 γ 及其
与水的界面张力 γ_{lw} 值 (20)

液体	γ , mN/ m	γ_{lw} , mN/ m	液体	γ , mN/ m	γ_{lw} , mN/ m
水	72.75	—	乙醇	22.3	(混溶)
苯	28.88	35.0	正辛醇	27.5	8.5
四氯化碳	26.8	45.1	正己烷	18.4	51.1
乙酸	27.6	(混溶)	正辛烷	21.8	50.8
丙酮	23.7	(混溶)	汞	485	375

表 2.2 不同类型液体的表面张力值的大致范围

液体种类	γ , mN/ m
水	72.8
碳 氟化合物	8 ~ 15
碳 氢化合物	8 ~ 30
极性有机物	22 ~ 50
洗涤剂水溶液	24 ~ 40
熔融 玻璃	200 ~ 400
熔融 金属	350 ~ 1800

二、Young - Laplace 公式及其应用

1. Young - Laplace 公式

γ 是胶体化学中的一个重要物理量，由于它的存在，使弯曲表面存在着内外压力差，这会产生一些重要的结果。