

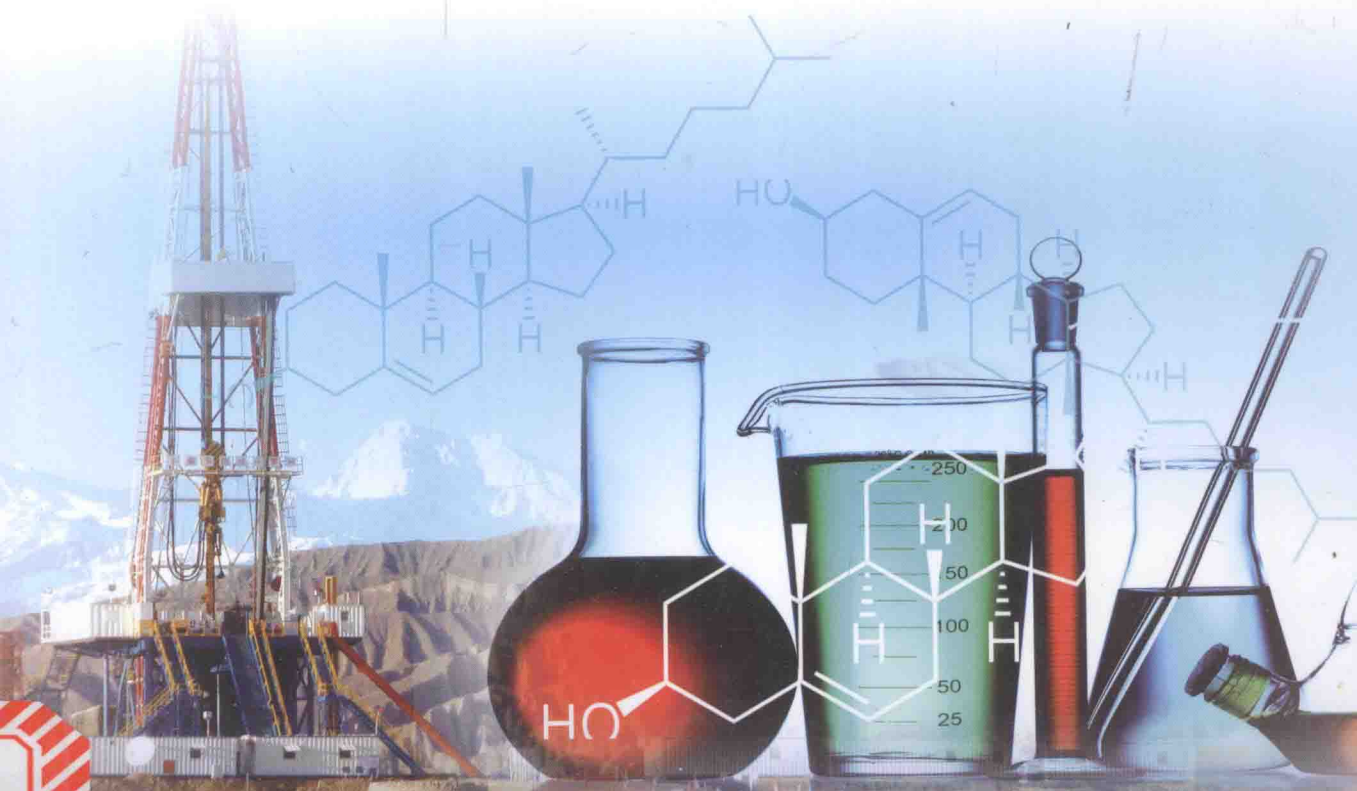


高等院校石油天然气类规划教材

油田化学原理

主 编 © 付美龙

副主编 © 陈 刚 唐善法 文守成



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

高等院校石油天然气类规划教材

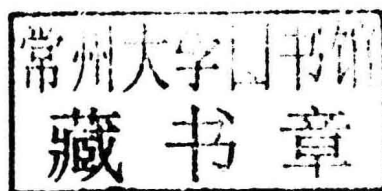
油田化学原理

主 编 付美龙

副主编 陈 刚

唐善法

文守成



石油工业出版社

内 容 提 要

本书以介绍常用的油田化学剂以及相对应的油田化学应用技术作为主线,详细阐述了油田常用的表面活性剂、油田常用高分子化合物、化学驱油、酸化及酸液添加剂、压裂液、原油流动性改进及清防蜡、油田化学堵水、化学防砂、化学排水采气、油田水处理技术、天然气水合物的形成及防治技术、钻井液及添加剂、固井水泥浆外加剂、完井液及添加剂等各方面的内容。

本书可作为石油院校石油工程专业、应用化学专业、精细化工专业的教学用书,也可作为从事相关专业的研究人员和工程人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

油田化学原理/付美龙主编.

北京:石油工业出版社,2015.8

(高等院校石油天然气类规划教材)

ISBN 978-7-5183-0814-9

I. 油…

II. 付…

III. 油田化学—高等学校—教材

IV. TE31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 171387 号

出版发行:石油工业出版社

(北京市朝阳区安华里 2 区 1 号楼 100011)

网 址:www.petropub.com

编辑部:(010)64256990 图书营销中心:(010)64523633

经 销:全国新华书店

排 版:北京乘设伟业科技有限公司

印 刷:北京中石油彩色印刷有限责任公司

2015 年 8 月第 1 版 2015 年 8 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:24.5

字数:610 千字

定价:49.00 元

(如出现印装质量问题,我社图书营销中心负责调换)

版权所有,翻印必究

序

油田化学是 20 世纪 80 年代发展起来的,是石油工程各学科各领域共同的基础支撑学科之一。它是研究油气田勘探、开发、生产过程中所发生的和可能发生各种化学及物理化学作用,并应用这些作用产生的各种油气田勘探、开发等新技术的科学。它是无机化学、有机化学、物理化学、高分子化学、胶体化学、化工原理等化学、化工学科与地质学、岩矿学、流体力学、渗流力学、岩石力学等学科在钻井、采油、油藏各学科上的交叉而产生的一个新兴综合应用型学科。凡是涉及油气勘探、开发、集输的一切领域都与它有关。它是贯穿油气生产全过程的综合应用学科。

作为一门应用性强的工程学科,“安全、环保、高效”始终是对它的要求。油田化学包括两大部分:(1)油田化学剂的研发及其作用机理研究;(2)油田化学应用技术。其中油田化学剂是核心,也是油田化学技术发展的基础。没有新的油田化学剂,就没有新的油田化学技术。而油田化学应用技术是其目的和标志。近十年来,国内针对油田实际,重点围绕新型聚合物(包括天然改性聚合物)和表面活性剂方面开展了大量的研究,取得了长足进步,同时也有针对性地进行了专用新单体表面活性剂所用原料的开发,并围绕新型处理剂研制开展了一些基础性研究。目前,油田化学品及其应用技术已能基本满足石油天然气勘探开发的需要,其总体水平已经接近或达到国际先进水平,有些甚至达到国际领先水平。

本书很好地总结了近二十年来国内外油田化学技术中的先进技术,特别是各类油田化学剂的应用情况和最新成果,覆盖了油田化学领域的全部内容。本书理论联系实际,一方面加强基础理论的探讨,另一方面注重应用规律的阐述,从而增强其实用性和启发性。

希望本书的出版能为我国石油工业的发展提供一份帮助和支持。祝愿本书的出版和发行取得圆满成功!

中国工程院院士

罗平亚

2015 年 6 月

前 言

近年来,随着石油工业的迅速发展,种类繁多的化学剂和化学方法在石油工业中的应用日益广泛,油田化学已发展成为一门新学科。油田化学的研究和开发需要多种学科的交叉和配合。例如,要研制适用于某种原油的降凝剂,就必须对原油组成(如含水量、含油量、含蜡量、胶质和杂质等)和物理性质(如密度、黏度、凝点、闪点和酸值等)进行测试。由于油田化学以石油地质、石油工程(如油藏物理、钻井工程和采油工程等)、化学(如有机合成、表面与胶体化学、高分子化学与物理学等)、化工(如流体输送、传热和传质过程、反应工程等)为基础,并涉及腐蚀工程、环境保护工程以及微生物学等学科,因此,油田化学是一门需要多学科知识的新兴应用学科。为了适应石油工程专业、应用化学专业、精细化工专业教学和学科建设的需要,石油工业出版社2013年11月组织各石油院校及相关企事业单位专家共同研讨,决定由长江大学付美龙牵头,编写本书。

本书共分为十四章。其中,第六章、第八章由西安石油大学陈刚完成,第九章、第十一章由长江大学文守成完成,第十二章到第十四章由长江大学唐善法完成,其余章节由长江大学付美龙完成,全书由付美龙统稿。同时在成书过程中,硕士研究生张驰、周荣、姚逸风、李柳逸做了大量文字及图片的处理工作。

本书得到了罗平亚院士的审查以及指导。罗院士对本书给予了高度评价,肯定了本书的质量,并亲自作序。本书的出版得到了长江大学教务处的的大力支持。另外,中国石油大学(北京)赵雄虎、中国石油大学(华东)康万利、中国地质大学(北京)范洪富、西安石油大学张洁、延安大学甄延贵、常州大学白金美对本书也提出了宝贵的意见和建议,在此一并致以衷心感谢。

本书在取材上力图做到理论联系实际,增强其实用性。但由于油田化学涉及相关学科较多,在理论和应用方面尚有许多问题需要进一步探讨,加之作者学识水平有限,书中欠妥或错误之处在所难免,敬请读者不吝指正,使之不断完善。

编者

2015年6月

目 录

绪论	(1)
第一章 表面活性剂	(6)
第一节 表面活性剂的定义及分子结构特点	(6)
第二节 表面活性剂的分类	(7)
第三节 表面活性剂的命名	(15)
第四节 表面活性剂的性质和作用	(17)
第五节 表面活性剂化学结构与性质	(23)
第六节 油田常用的几种表面活性剂	(33)
第七节 油田用表面活性剂的发展动向	(46)
练习题	(46)
第二章 油田常用高分子化合物	(50)
第一节 高分子化合物的定义及特点	(50)
第二节 平均相对分子质量和相对分子质量的分布宽度	(51)
第三节 高分子化合物的结构和形态	(53)
第四节 合成高分子化合物的基本反应	(55)
第五节 高分子化合物的分类和命名	(59)
第六节 高分子溶液	(61)
第七节 油田常用的几种高分子化合物	(70)
练习题	(89)
第三章 化学驱油	(91)
第一节 概述	(91)
第二节 聚合物驱油	(92)
第三节 活性剂驱油	(99)
第四节 碱性水驱	(110)
第五节 复合驱	(113)
练习题	(115)
第四章 酸化及酸液添加剂	(116)
第一节 酸化原理	(116)
第二节 酸化用酸	(121)
第三节 酸液添加剂	(129)
练习题	(136)

第五章 压裂液	(137)
第一节 压裂液的组成与性能.....	(137)
第二节 压裂液的种类.....	(139)
第三节 压裂液添加剂.....	(145)
第四节 开发页岩气、煤层气用压裂液	(156)
练习题.....	(163)
第六章 原油流动性改进及清防蜡	(164)
第一节 原油的组成与相互作用.....	(164)
第二节 原油流动性改进方法.....	(168)
第三节 化学降凝、降黏和减阻	(172)
第四节 化学清蜡与防蜡.....	(176)
练习题.....	(184)
第七章 油田化学堵水	(185)
第一节 概述.....	(185)
第二节 水泥浆封堵.....	(188)
第三节 油井非选择性堵剂.....	(191)
第四节 油井选择性堵剂.....	(198)
第五节 水井、气井堵剂	(208)
第六节 弱凝胶调驱提高采收率技术.....	(212)
练习题.....	(222)
第八章 化学防砂	(223)
第一节 油气井出砂的原因及危害.....	(223)
第二节 油气井防砂方法分类.....	(225)
第三节 油气井化学防砂.....	(227)
练习题.....	(236)
第九章 化学排水采气	(237)
第一节 积液预测及影响因素研究.....	(237)
第二节 排水采气工艺技术.....	(244)
第三节 泡沫排水采气工艺机理及流程.....	(257)
第四节 泡排剂及其性能要求.....	(262)
练习题.....	(268)
第十章 油田水处理技术	(269)
第一节 水质标准和油田水的性质.....	(269)
第二节 混凝剂种类和助凝剂.....	(273)
第三节 油田水的防腐蚀技术.....	(276)
第四节 油田水的防垢与除垢.....	(284)

第五节	油田水的杀菌技术·····	(293)
练习题	·····	(300)
第十一章	天然气水合物的形成及防治技术·····	(301)
第一节	天然气水合物发展状况及简介·····	(301)
第二节	天然气水合物形成机理及影响因素·····	(305)
第三节	天然气水合物防治机理及天然气水合物抑制剂·····	(308)
练习题	·····	(313)
第十二章	钻井液及添加剂·····	(314)
第一节	钻井液的基本组成与类别·····	(314)
第二节	钻井液及其理论发展·····	(317)
第三节	钻井液添加剂·····	(320)
练习题	·····	(347)
第十三章	固井水泥浆外加剂·····	(348)
第一节	油井水泥·····	(348)
第二节	水泥浆外加剂·····	(351)
练习题	·····	(362)
第十四章	完井液及添加剂·····	(363)
第一节	油气层伤害机理及保护油气层对钻井液的要求·····	(363)
第二节	完井液的基本类型及作用特点·····	(368)
第三节	完井液添加剂·····	(374)
第四节	国外新型完井液简介·····	(375)
练习题	·····	(377)
参考文献	·····	(379)

绪 论

一、油田化学的范畴

在石油工业中通常将油气田钻探、开采和集输过程中应用化学剂和化学方法的科学技术称为油田化学。它包括：(1)钻井液、完井液的处理剂及其应用技术；(2)酸化液和压裂液的添加剂及其应用技术；(3)注入水和油田污水处理剂及水处理技术；(4)化学堵水剂和调剖剂及其应用技术；(5)化学固砂剂及其应用技术；(6)三次采油化学剂及技术；(7)油气集输过程中的化学处理剂及技术；(8)钻、采、输过程中的化学防腐蚀技术；(9)油气层伤害的化学防治技术；(10)油田化学剂的研制及合成方法，分析、检验与评定等；(11)油田化学所需开展的基础理论及机理研究工作。

二、油田化学的特点

1. 油田化学是一门新兴的边缘学科

随着石油工业的发展和科学技术的进步，化学剂和化学方法在石油工业中的应用日益广泛，油田化学剂新品种的研制和应用技术的研究，在国际上愈来愈受到重视。我国是从 20 世纪 70 年代开始油田化学研究工作的，现已形成科研、生产和应用的完整体系。

2. 油田化学产品种类繁多

若按油田化学剂的用途来分类，油田化学产品主要有钻井液处理剂、油井水泥外加剂、压裂液添加剂、破乳剂、防蜡剂、原油降黏剂、堵水剂、固砂剂、缓蚀剂、污水处理剂、化学驱油剂、黏土防膨剂和堵漏剂等。据不完全统计，仅世界各国的钻井液处理剂就有 18 类，2606 个品种。虽然在油井水泥中，其外加剂的加入量仅小于或等于 5%，但其产品也有 13 类，216 个品种。

近些年来，我国油田化学已有了迅速发展，油田化学产品生产厂已达 300 家，产品品种约有 500 种，如在我国油田目前已采用的 25 种堵水剂和 18 种调剖剂的配制液中，就需要 106 种化工产品，在酸化过程中所需的添加剂也达 40 多种。由于油田化学剂的品种繁多，产量也不够大，故在化学工业中一般将它归入精细化工产品。

3. 油田化学剂的研制和使用具有针对性

由于各油田地层条件的不同和原油组成的差异，给油田化学剂的使用带来了一系列值得重视的问题。因此在研制和使用油田化学剂时，首先应该注意了解各油田的具体条件，否则将会造成很大的失误。当用化学剂胶结防砂时，如果所用液体树脂不能很好地润湿岩石（如酚醛树脂和环氧树脂就不能润湿亲水岩石），凝固的树脂就会在孔道中形成不与砂粒接触的网络状物质，使地层的有效孔隙度减小，由此而容易拦截运移的微粒，造成堵塞使地层受到伤害，从而降低油井的产油能力。由于影响原油破乳脱水的因素较多（如 pH 值、含盐量、温度、石油的组成和性质等），故在选用破乳剂时必须注意其针对性，否则将会造成技术的失败和经济损失。在油气田生产系统中，为了防止对金属设备和管道的腐蚀，一般采用注入缓蚀剂保护的方法，

但由于造成腐蚀的原因不同,在选用缓蚀剂时应特别注意其针对性,对用于注水的缓蚀剂,其在水中的溶解性是极为重要的。如果溶解性很差,就会在过滤过程中被除掉,使其不能起到缓蚀作用,甚至会引起地层的堵塞;若溶解性太好,又会使其在金属表面上的分散太快,降低了防护膜的稳定性,其缓蚀效果并不好。由此可见,在研制和使用油田化学剂时要密切注意针对性。

4. 油田化学技术的风险性大

石油开发投资多、风险大,这是它区别于其他工业部门的重要特点之一,由此对油田化学技术的应用和发展也有直接影响。油田化学技术是一个系统工程,不仅要考虑油田化学剂对地层岩石和黏土矿物的配伍性及针对性,同时地层条件(如温度、压力和地层水的矿化度等)和施工方法也是影响油田化学技术成败的重要因素。如在吐哈油田使用油基压裂液对 2000~3000m 的井进行压裂作业,其总费用为 68 万元/井,由此可见其技术的成败在经济上具有较大的风险性。目前在三次采油中,虽然化学驱油具有显著的优点,可使原油采收率由二次采油的 35%~50% 提高到 90% 以上,但由于当前化学驱油剂(如表面活性剂和高分子聚合物等)的价格较高,致使化学驱油未能在油田现场得到广泛应用。据美国预算,当油价为 30 美元/桶时,用化学驱油法增产的原油仅占三次采油方法增产油量的 17%;当油价为 50 美元/桶时,可使其提高到 40%。因此,在研制和使用油田化学剂时,应以提高原油采收率和降低其成本为前提,只有这样才能不断促进油田化学的发展。

5. 油田化学剂易对地层造成伤害、对环境造成污染

虽然目前已有种类繁多的油田化学剂在石油工业中得到广泛的应用,并在提高原油采收率和降低成本等方面发挥了显著作用。但如果对其使用不当,却会给地层带来伤害,甚至给环境造成污染。油田化学剂对地层造成伤害的原因是多方面的,也是极其复杂的。例如,在钻井过程中,由于油气层本身黏土含量高,在水基钻井液的作用下会引起油气层内膨胀性的黏土矿物(如蒙脱石、伊-蒙混层矿物)水化膨胀、分散、运移,堵塞孔喉,降低油气层的渗透率,使石油不易采出;在酸化作业中,地层中的酸敏性矿物(如含铁绿泥石)与配伍性差的酸溶液作用后会产化学沉淀,使其渗透率显著下降,造成酸化产油量降低的不良后果。由于不少油田化学剂属于有毒物质,若对其使用不当,也会给环境造成危害。例如,我国油田使用的木质素磺酸钠一聚丙烯酰胺堵水剂,其交联剂重铬酸钠是一种有毒化学品,在使用时应特别注意操作人员的劳动防护和防止对环境造成污染。

6. 研制油田化学剂的周期较长

由于油田化学的多学科性,给油田化学剂的研制和使用带来了复杂性,通常研制一种新型油田化学剂,其一般过程如图 0-1 所示。

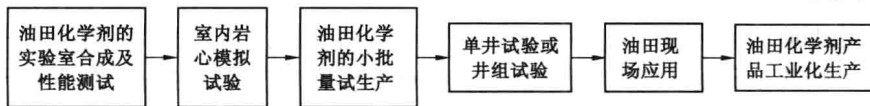


图 0-1 研制新型油田化学剂一般过程

由于影响室内岩心模拟试验和单井试验的因素较多(如油田化学剂的性能和施工方法及工艺条件等),所需费用较大,故对每一个步骤都需作周密的考虑,尽量减少工作中的失误,虽然在工作中是精心的,但要达到预期目的,其所用时间与研制一般化工产品相比较还是较长的。

三、油田化学剂的分类

油田化学剂种类繁多,难以精细分类。美国通常按化学剂结构特点的不同,将其粗略地划分为聚合物(包括人工合成聚合物,天然存在的聚合物如植物胶、纤维素、淀粉、木质素及它们的化学改性产品,以及生物聚合物等)、表面活性剂、其他精细化工产品三大类。俄罗斯将其分为无机化合物、有机化合物、高分子化合物和表面活性剂四大类。美国石油学会出版的油田化学文摘(API Abstracts Oilfield Chemicals)将其分为钻井液类(加重剂、增黏剂、专用化学品、分散剂、降滤失剂、缓蚀剂、其他特种化学品)、完井和增产液类(注水泥材料、酸化液、压裂液、完井和修井液、地层控制剂)、采油用化学品类(破乳剂、腐蚀控制剂、防垢剂、抗生物剂)和提高采收率用化学品类(表面活性剂、增稠剂、助表面活性剂、氢氧化钠、其他化学品)四大类。

为了使油田化学剂的分类方法具有科学性、合理性和实用性,我国制定了石油行业 SY/T 5822—1993《油田化学剂类型代号》标准,按此标准作了如下分类:

1. 通用化学剂

通用化学剂是指同一种化学剂能广泛用于油田不同生产工艺,包括以下七个类型:生物聚合物、羧甲基纤维素钠盐、黏土稳定剂、天然聚合物、聚丙烯酰胺、表面活性剂、示踪剂。

2. 钻井用化学剂

钻井用化学剂分为钻井液处理剂和水泥外加剂两个亚类。

(1)钻井液处理剂是指在钻井液配制和处理过程中所用的化学剂,包括以下 18 种类型:杀菌剂、缓蚀剂、除钙剂、消泡剂、乳化剂、絮凝剂、起泡剂、降滤失剂、堵漏材料、润滑剂、解卡剂、pH 值控制剂、表面活性剂、页岩抑制剂、降黏剂、温度稳定剂、增黏剂、加重材料。

(2)水泥外加剂是指在固井作业中,为保证施工顺利进行和固井质量,在水泥中所添加的化学剂,共有以下 10 种类型:促凝剂、缓凝剂、消泡剂、减阻剂(分散剂)、降滤失剂、防气窜剂、减轻外掺料(减轻剂)、防漏外掺料(防漏剂)、增强剂、加重外掺料(加重剂)。

3. 油气开采用化学剂

油气田开采用化学剂分为酸化用化学剂、压裂用化学剂及采油用其他化学剂三个亚类:

(1)酸化用化学剂,是指酸化作业过程中,为满足工艺要求,提高酸化效果所用的化学剂,共有以下 11 个类型:缓蚀剂、助排剂、乳化剂、防乳化剂、起泡剂、降滤失剂、铁稳定剂、缓速剂、暂堵剂、稠化剂、防淤渣剂。

(2)压裂用化学剂,是指压裂作业过程中,为满足工艺的要求,提高压裂效果所用的化学剂,共有以下 14 种类型:破胶剂、缓蚀剂、助排剂、交联剂、黏土稳定剂、减阻剂、防乳化剂、起泡剂、降滤失剂、pH 值控制剂、暂堵剂、增黏剂、杀菌剂、支撑剂。

(3)采油用其他化学剂,是指除酸化、压裂作业外,用于油气水井增产增注的采油化学剂,包括以下 8 种类型:解堵剂、黏土稳定剂、防蜡剂、清蜡剂、调剂剂、降凝剂、固砂剂、堵水剂。

4. 提高采收率用化学剂

提高采收率用化学剂是指在提高石油采收率(EOR)过程中所用的化学剂,包括如下 10 种类型:碱剂、助表面活性剂、高温起泡剂、混溶剂、流度控制剂、牺牲剂、表面活性剂、增溶剂、薄膜扩展剂、稠化剂。

5. 油气集输用化学剂

油气集输用化学剂是指在油气集输过程中,为保证油气质量,保证生产过程安全可靠和降

低能耗所用的化学剂,包括以下 14 种类型:缓蚀剂、破乳剂、减阻剂、乳化剂、流动性改进剂、天然气净化剂、水合物抑制剂、海水浮油清净剂、防蜡剂、清蜡剂、管道清洗剂、降凝剂、降黏剂、抑泡剂。

6. 水处理用化学剂

水处理用化学剂是指在油田注水(水源水、加注污水)水处理过程中,为保证水质,提高注水开发效果所用的化学剂,包括以下 10 种类型:杀菌剂、缓蚀剂、黏土稳定剂、助滤剂、浮选剂、絮凝剂、除油剂、除氧剂、防垢剂、除垢剂。

四、油田化学技术的发展和应

随着石油勘探开发技术的发展,油田化学在石油工业中的作用也日益重要。1988 年以前,美国油田化学品消费量的年增长率为 5.9%,1993 年增产用化学品消费量年增长率在 10%,钻井和完井用化学品的增长率为 5%,采油用化学品增长比较少。美国 1983 年油田化学品的总用量为 9.4×10^5 t,1993 年达到 1.43×10^7 t,其中生物聚多糖胶、硫化氢脱除剂、中强支撑剂、二氧化碳及氨基泡沫压裂液、油基钻井液、完井液和压裂液的用量增长速度最为突出,在化工产品中仅次于农药,位居第二位。近年来,美国油田受页岩气开采的影响,油田化学品发展迅速,消费速度也快速增长,2013 年已达 107 亿美元,预计 2015 年将达 120 亿美元。

在我国的石油工业生产中,已于 20 世纪五六十年代,在玉门、新疆、大庆等油田开展了一些油田化学工作,随着石油工业的发展,油田化学的重要性日益突出,1972 年成立了我国第一个专门研究机构,部分石油院校设立了油气田应用化学专业,加强了专业人才的培养,1978 年在胜利油田召开了第一次全国油田化学会议,1984 年创办了对国内外公开发行的《油田化学》期刊,1985 年在抚顺召开了第二次全国油田化学会议。在“七五”和“八五”国家科技攻关有关油田化学的项目中,不少高等院校和中国科学院有关研究所均投入了很强的研究力量。随着我国石油技术的不断发展,在“九五”、“十五”、“十一五”及“十二五”期间油田化学技术取得了长足的进步,尤其是在钻井液处理剂、三次采油用油田化学剂、三次采油采出液破乳剂和特殊油气田开采用化学剂等方面。而随着越来越多的油田开采进入后期,预计在“十三五”期间油田化学相关项目及产品会更加受到重视。

1988 年,中国石油天然气总公司成立了中国石油天然气油田化学公司,专管油田化学剂的产品和技术开发。此外,其下属的中国石油物资公司及昆山公司于 1990 年主持建立了全国油田化学剂供应网络,在加强网络建设,提高产品质量,搞好油田化学剂的产需衔接方面,发挥了很好的功能。

截止到 2004 年,我国每年油田化学品的用量达 9×10^5 t,其销售额为 10 亿多元,对降低石油开发成本、提高采收率起到了重要作用,钻井液原材料及处理剂现已发展为 13 类 212 个品种,尤其是近些年来聚合物钻井液体系的不断发展和完善,使我国的钻深井、超深井、定向井和丛式井技术上上了一个新台阶,不仅显著地提高了钻井液的抑制性,有效地防止了井塌,同时达到提高钻速的效果,使钻井深度达到 6000m 以上。随着国内对油田化学技术的不断重视,截止到 2014 年,我国油田化学产品年用量已达到 1.2×10^6 t,其中精细化学品达到可观的 3.5×10^5 t。2014 年,油田化学品品种数也已达 300 多种,其中油井水泥外加剂现已超过 100 种,能基本满足各种地层条件的固井需要,使固井质量和成功率都有显著提高。用于原油脱水的破乳剂,2014 年已工业化生产的产品超过 100 种,用于酸化技术的添加剂达 40 种之

多,目前国外油田广泛应用的四大聚合物——植物胶及其衍生物、纤维素及其衍生物、生物聚合物和合成聚合物,我国均已工业化生产,这些都为我国油田化学技术的进一步发展奠定了良好的基础。

我国油田化学的迅速发展,对提高石油采收率和经济效益发挥了重要作用。但与国外先进水平相比仍有相当大的差距,如 2010 年美国油田化学剂的净耗量为我国的 9 倍,我国每产 1t 原油所消耗的油田化学剂和材料为美国的 34.7%,尤其是油井水泥外加剂的用量仅为美国的 1%。在产品和质量方面,我国还需进一步发展和提高,如 2010 年国外在压裂酸化液中使用的药剂约有 25 大类约 200 余种,而我国只有几十种,从美国引进的压裂液稠化剂羟丙基瓜尔胶,与国内同类产品相比,增稠能力高一倍,用量可减少 30%,且耐高温能力(可耐 160℃)和残渣含量(1%~2%)等性能均明显优于国内产品。我国油田在聚合物驱油中所用部分水解聚丙烯酰胺,现仍依靠从日本和美国进口,尤其是耐盐、耐温的聚合物,国外已有多种产品,而我国尚处于攻关起步阶段。为了促进我国油田化学迅速发展,仍需在加强基础研究、加强油田化学与油层物理和油藏工程研究工作的结合、加强油田化学剂评价方法的研究、加强对国外技术的吸收和改进等方面进行大量深入的工作。

近几年来,随着我国国民经济的快速发展,对石油和天然气的需求量急剧增长,为了适应国民经济发展的需要,使我国的石油和天然气产量进一步持续稳定的增长,我们就必须依靠科技进步。目前,我国东部各主力油田,基本上都已进入开发的中后期,其开采难度将逐步加大,而西部新建油田以及重庆涪陵页岩气,由于自然条件恶劣,地层条件复杂,开发难度很大,这些都对油田化学技术提出了更高、更难、更为迫切的要求。加之我国的油田化学技术与国际先进水平相比还有较大的差距,因此大力发展我国油田化学剂及其技术是势在必行的迫切任务,对推动我国石油工业的发展具有重要的意义。

第一章 表面活性剂

第一节 表面活性剂的定义及分子结构特点

表面活性剂是少量存在就能显著降低溶剂表面张力的物质(surfactant or surface active agent, 简称为 SAA 或 SAa)。

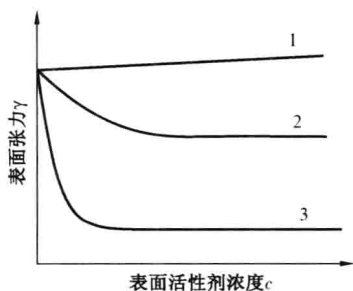


图 1-1 $\gamma-c$ 关系曲线

在生产实验和科学实验中,通常把各种物质的水溶液(浓度不大时)的表面张力和浓度的关系归纳为三种类型(图 1-1):

(1) 表面张力 γ 随浓度 c 上升略有上升的物质(图 1-1 中曲线 1), 如 NaCl、HCl 等。

(2) 表面张力随浓度上升而下降的物质(图 1-1 中曲线 2), 如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等。

(3) 表面张力在稀浓度时急剧下降的物质(图 1-1 中曲线 3), 如 RSO_3Na 等。

按定义只有第三类物质才是表面活性剂。第二类物质能降低一些表面张力, 但不显著, 且溶液浓度比较大, 这类物质只能叫表面活性物质。如聚氧乙烯壬基苯酚醚


C_9H_{19} —— $\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_5\text{H}$ 的 $\gamma-c$ 关系见表 1-1。

表 1-1 聚氧乙烯壬基苯酚醚的 $\gamma-c$ 关系

活性剂浓度(质量分数) $c, \%$	0	0.001	0.01
表面张力 $\gamma, \text{mN/m}$	72.0	30.0	28.6

由表 1-1 可以看出加入 0.001% 表面活性剂, 可使溶剂的表面张力降低一半以上。一般 C_8-20 的两亲分子为表面活性剂, 简称活性剂, 小于 C_8 的两亲分子是表面活性物质。

表面活性剂分子结构有两亲性(即亲水、亲油性), 所以叫两亲分子, 活性剂分子由两部分组成, 即亲水的极性部分和亲油的非极性部分。

十二烷基磺酸钠 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ 两亲性如图 1-2 所示。

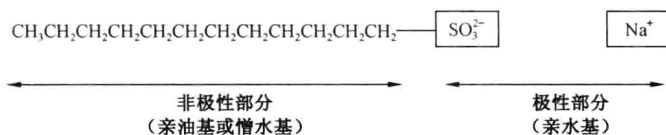
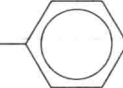


图 1-2 十二烷基磺酸钠的两亲性

聚氧乙烯壬基苯酚醚 C_9H_{19} —— $O-[CH_2CH_2O]_nH$ 的两亲性如图 1-3 所示。

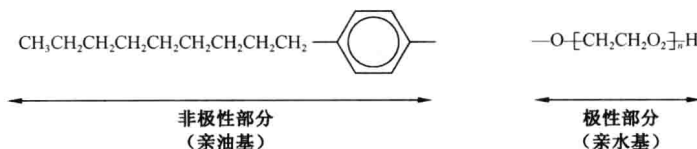


图 1-3 聚氧乙烯壬基苯酚醚的两亲性

第二节 表面活性剂的分类

表面活性剂有很多种分类方法,最常用的是按离子类型及亲水基种类分类。

一、按离子类型分类

表面活性剂按离子类型分类如图 1-4 所示。

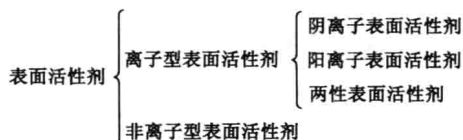


图 1-4 表面活性剂按离子类型分类

(1) 离子型表面活性剂——凡是能在水溶液中电离生成离子的称离子型表面活性剂。

① 阴离子表面活性剂——凡在水中电离后起活性作用的是阴离子的称阴离子表面活性剂。

② 阳离子表面活性剂——凡在水中电离后起活性作用的是阳离子的称阳离子表面活性剂。

③ 两性表面活性剂——同时具有两种离子性质的表面活性剂称两性表面活性剂。

(2) 非离子型表面活性剂——凡是在水溶液中不能电离成为离子的称为非离子型表面活性剂。

二、按亲水基种类分类

表面活性剂性质的差异,除与亲油基大小、形状有关外,主要与亲水基不同有关,因而表面活性剂分类,一般以亲水基结构分类为主(表 1-2)。

表 1-2 按亲水基种类分类

表面活性剂	阴离子表面活性剂	$R-COONa$	羧酸盐
		$R-OSO_3Na$	硫酸酯盐
		$R-SO_3Na$	磺酸盐
		$R-OPO_3Na_2$	磷酸酯盐

表面活性剂	阳离子表面活性剂	$R-NH_2 \cdot HCl$	伯铵盐
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N-HCl \\ \\ H \end{array}$	仲铵盐
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N^+-HCl^- \\ \\ CH_3 \end{array}$	叔铵盐
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N^+-CH_3 \cdot Cl^- \\ \\ CH_3 \end{array}$	季铵盐
		$R-N^+ \text{ (benzene ring) } Cl^-$	吡啶盐类
	两性表面活性剂	$R-NHCH_2-CH_2COOH$	氨基酸型
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N^+-CH_2COO^- \\ \\ CH_3 \end{array}$	甜菜碱型
	非离子型表面活性剂	$R-O-(CH_2CH_2O)_n-H$	聚氧乙烯型, 即醚型
		$R-COOCH_2C \begin{array}{l} \nearrow CH_2OH \\ \searrow CH_2OH \\ \searrow CH_2OH \end{array}$	多元醇型, 也可称酯型
		$R-N \begin{array}{l} \nearrow (CH_2CH_2O)_n-H \\ \searrow (CH_2CH_2O)_n-H \end{array}$	胺型
		$R-CON \begin{array}{l} \nearrow (CH_2CH_2O)_n-H \\ \searrow (CH_2CH_2O)_n-H \end{array}$	酰胺型

注: R 表示亲油基。

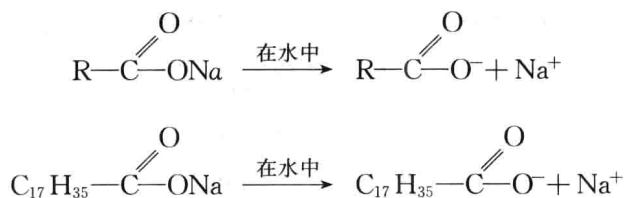
1. 阴离子表面活性剂

此类表面活性剂在水中可以离解, 离解后起活性作用的部分是阴离子。

所谓起活性作用即能大大降低溶剂的表面张力, 改变表面状态, 从而产生润湿及反润湿、乳化及破乳、分散及凝聚、起泡及消泡、加溶等作用。

(1) 羧酸盐。通式为 $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OM$, R 为长碳氢链, M 为一价金属离子 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 。

如烷基羧酸钠 $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-ONa$, 简称为 $R-COONa$ 。其在水中的离解反应式为:



羧酸盐是弱酸和碱形成的盐,在酸性溶液中不稳定,易生成不溶的脂肪酸或其他有机酸而失去活性,其 Ca、Mg、Al 皂不溶于水,所以不适宜在普通硬水中使用。

(2) 磺酸盐。通式为 $\text{R}-\text{SO}_3\text{M}$, M 为 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等。如烷基磺酸钠 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{ONa}$,

简写为 $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$ 。其在水中的离解反应式为:



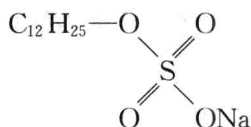
又如,烷基苯磺酸钠 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$, 为日用洗衣粉的主要成分。

磺酸盐是强酸(H_2SO_4 或 SO_3 磺化)和碱生成的盐,能耐一定的酸碱度,少量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 不致发生沉淀。

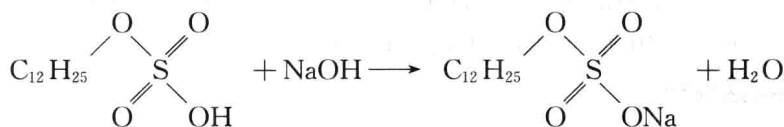
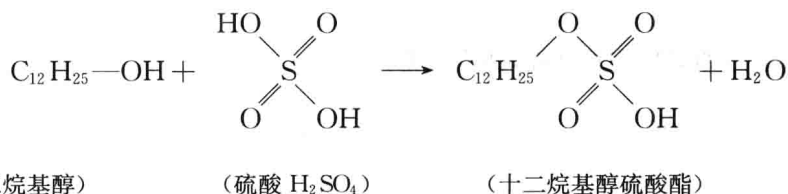
(3) 硫酸酯盐。通式为 ROSO_3M 或 RSO_4M 。如十二烷基硫酸酯钠 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ 。其在水中的离解反应式为:



其结构式为:



合成过程为:



酸中的 H^+ 被金属离子 Na^+ 置换成盐。