

表面活性剂应用技术丛书

表面活性剂 在油田中的应用

康万利 董喜贵 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

表面活性剂应用技术丛书

表面活性剂在油田中的应用

康万利 董喜贵 编著

化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

表面活性剂在油田中的应用/康万利, 董喜贵编著.
北京: 化学工业出版社, 2004. 11

(表面活性剂应用技术丛书)

ISBN 7-5025-6326-1

I. 表… II. ①康…②董… III. 表面活性剂-应用-
石油开采 IV. TE39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 119435 号

表面活性剂应用技术丛书
表面活性剂在油田中的应用

康万利 董喜贵 编著

责任编辑: 路金辉

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 顾淑云

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京云浩印刷有限责任公司印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11 $\frac{1}{4}$ 字数 296 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6326-1/TQ·2112

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

表面活性剂是精细化工领域的重要产品。由于它具有一系列独特的应用性能，在造纸、皮革、化妆品、洗涤剂、石油化工、金属加工、油田开采、农林和园艺等行业应用非常广泛，对改进生产工艺，提高产品质量，节约能源，降低成本，提高生产率，增加产品附加值等方面发挥了巨大作用。

目前科技图书市场上，有关表面活性剂应用的图书已有一些，但大都是综合性的，分章节介绍表面活性剂在各个行业的应用，论述的并不是很深入，且实际的应用配方讲到的也不多，根据这个市场情况，我们组织了这套《表面活性剂应用技术丛书》，按不同行业、结合具体典型应用配方来论述表面活性剂在各行业的应用，不讲或少讲生产工艺，重点在如何用、效果如何，内容突出实用性。

主要内容应包括以下六个方面：

- (1) 表面活性剂在该领域应用的沿革、意义和重要性；
- (2) 表面活性剂在该领域应用的类型、主要品种和特点；
- (3) 表面活性剂在该领域应用的原理和机理；
- (4) 在该领域有效地选择和使用表面活性剂的原则；
- (5) 在该领域有效地选择和使用表面活性剂的实例及分析；
- (6) 表面活性剂在该领域应用的趋势和进展。

本套丛书第一批推出 8 本，分别是《表面活性剂在皮革工业中的应用》、《表面活性剂在造纸工业中的应用》、《表面活性剂在金属加工中的应用》、《表面活性剂在化妆品中的应用》、《表面活性剂在

洗涤工业中的应用》、《表面活性剂在农林和园艺中的应用》、《表面活性剂在油田中的应用》、《表面活性剂与纳米技术》。随后将陆续出版其他分册。

化学工业出版社

2004 年 11 月

前 言

表面活性剂是从 20 世纪 50 年代开始随着石油化学工业发展与塑料、合成橡胶、合成纤维一并兴起的一种新型化学工业品。表面活性剂具有乳化、增溶、起泡、消泡、防腐等多方面的功能，能够降低消耗、节约能源、提高质量，因而在食品、纺织、制药、化妆品、造船、土建、采矿及洗涤等工业领域得到广泛应用。

随着石油工业发展的需要，表面活性剂作为一种化学助剂，在钻井、采油、原油破乳脱水、集输、炼油等各个生产环节中应用广泛，对于保证钻井安全、提高原油采收率、提高油品质量、节省运输、设备防腐和防止环境污染等方面起着极其重要的作用，是油田开发中不可替代的化学助剂。

我国石油工业应用表面活性剂始于 20 世纪 60 年代末，目前已能生产上百种石油工业用表面活性剂，其中原油破乳剂每降低 1% 的含水量，我国每年可以节约铁路或输油管几十万吨的运输量，其经济效益是可观的。20 世纪 90 年代末大庆油田在充分利用国内科研院所技术力量和研究成果的基础上，结合油田近 20 年的科技攻关，通过对油田一套闲置白油生产装置的技术改造，成功地生产出了合格的表面活性剂中间产品——磺酸，并经复配形成了稳定产品——磺酸盐，其各类性能达到国外同类产品水平，且在界面张力性能上优于进口产品。国内第一个千吨级油田三次采油用表面活性剂装置的主体部分，在大庆油田技术开发实业公司投料试车一次成功，使大庆油田三次采油用表面活性剂国产化取得突破性进展。

为促进表面活性剂在石油工业中的发展，本书详细介绍了表面活性剂在油田各个生产环节中的应用。全书共分 7 章。第 1 章首先介绍表面活性剂的基础知识。第 2 章介绍表面活性剂在钻井中的应用，表面活性剂对安全钻井和防止钻井事故的发生起着重要的作

用。第3章介绍表面活性剂在油水井处理中的应用,包括表面活性剂在调剖堵水、酸化压裂和清防蜡中的应用。第4章介绍表面活性剂在化学驱中的应用,分别论述了表面活性剂在一元驱、二元复合驱、三元复合驱和泡沫复合驱中的应用。第5章介绍表面活性剂在乳化原油破乳中的应用,论述作为破乳剂表面活性剂的性质及合成方法等。第6章介绍表面活性剂在油田污水处理中的应用;磺酸盐类表面活性剂是油田中应用量最大、应用范围最广的一类表面活性剂,为此,在第7章中介绍了磺酸盐类表面活性剂的制备及应用,详细介绍了四种磺酸盐类表面活性剂的制备方法等。

本书部分章节内容得到了黑龙江省杰出青年科学基金的资助,第2章由范洪富撰写,在编写过程中得到了马一玫、刘桂范、张红艳、李金环、贾红兵等人的大力帮助。在此一并致谢。同时,借本书出版之机,对王德民院士多年来对作者的悉心指导和帮助表示衷心感谢。

由于编写时间仓促,书中难免有不当甚至错误之处,敬请各位读者批评指正。

作者

2004年11月

目 录

第 1 章 表面活性剂基础知识	1
1.1 界面和表面	1
1.2 表面张力	1
1.3 表面活性与表面活性剂	2
1.4 表面活性剂的分子结构特点与分类	4
1.5 表面活性剂水溶液的性质	7
1.6 表面活性剂在界面上的吸附	10
1.6.1 吸附	10
1.6.2 Gibbs 吸附	11
1.6.3 吸附层结构	14
1.6.4 表面张力最低值现象	22
1.6.5 表面张力的时间效应	23
1.6.6 表面活性剂在固-液界面上的吸附	23
1.7 表面活性剂的亲水亲油平衡值及表面活性剂的溶解度	31
1.7.1 亲水亲油平衡值	31
1.7.2 表面活性剂的溶解度	35
1.8 表面活性剂的作用	36
1.8.1 润湿作用和渗透作用	36
1.8.2 乳化作用	38
1.8.3 增溶作用	39
1.8.4 起泡和消泡作用	39
1.8.5 洗涤作用	40
1.8.6 其他作用	41
1.9 表面活性剂的用途	41
参考文献	42

第2章 表面活性剂在钻井中的应用	44
2.1 钻井液化学	45
2.1.1 钻井液的作用	45
2.1.2 钻井液的组成	45
2.1.3 钻井液体系的分类	51
2.1.4 钻井液体系的选择	57
2.2 钻井液降滤失剂	59
2.2.1 降滤失剂的作用机理	60
2.2.2 降滤失剂的分子结构	63
2.2.3 降滤失剂的选择	64
2.2.4 降滤失剂的耐盐性	67
2.2.5 常用的降滤失剂	68
2.3 降黏剂、增黏剂与流型调节剂	71
2.3.1 常用的降黏剂	71
2.3.2 降黏剂的作用机理	75
2.3.3 增黏剂与流型改进剂	77
2.4 乳化剂和乳化钻井液	80
2.4.1 钻井液中乳化剂的类型	80
2.4.2 钻井液用乳化剂	82
2.5 起泡剂、泡沫钻井液和消泡剂	84
2.5.1 起泡剂和泡沫钻井液	84
2.5.2 消泡剂	88
2.6 润滑剂与解卡液	89
2.6.1 钻井液用润滑剂	89
2.6.2 解卡液	91
2.7 其他处理剂	91
2.7.1 絮凝剂	91
2.7.2 页岩、泥岩抑制剂	93
2.8 水泥外加剂	93
2.8.1 缓凝剂	94

2.8.2 分散剂	94
2.8.3 降失水剂	94
2.8.4 防气窜水泥外加剂	95
2.8.5 隔离液和冲洗液	95
参考文献	95
第3章 表面活性剂在油水井处理中的应用	96
3.1 表面活性剂在调剖堵水中应用	96
3.1.1 水井调剖剂	96
3.1.2 油井堵水剂	99
3.1.3 表面活性剂在油水井处理中的应用	101
3.1.4 堵水用新型表面活性剂	104
3.2 表面活性剂在酸化中的应用	105
3.2.1 酸液	105
3.2.2 酸化用表面活性剂	106
3.2.3 酸化用黏弹性表面活性剂	108
3.3 表面活性剂在压裂中的应用	110
3.3.1 压裂液	110
3.3.2 压裂用表面活性剂	111
3.3.3 压裂用黏弹性表面活性剂	112
3.4 表面活性剂在油井清防蜡中的应用	114
3.4.1 蜡与结蜡	114
3.4.2 油井防蜡方法	114
3.4.3 表面活性剂型防蜡剂	115
3.4.4 稠环芳香烃型防蜡剂	118
3.4.5 聚合物型防蜡剂	119
3.4.6 防蜡剂的使用方法和发展趋势	123
3.4.7 表面活性剂在油井清蜡中的作用	124
3.4.8 清蜡剂的发展趋势	127
参考文献	128
第4章 表面活性剂在化学驱中的应用	130

4.1 表面活性剂在一元驱中的应用	131
4.1.1 在表面活性剂驱中的应用	132
4.1.2 在碱水驱中的应用	156
4.1.3 在聚合物驱中的应用	160
4.2 表面活性剂在二元驱中的应用	176
4.2.1 在表面活性剂/碱复合驱中的应用	177
4.2.2 在表面活性剂/聚合物复合驱中的应用	181
4.2.3 在碱/聚合物复合驱中的应用	184
4.3 表面活性剂在三元复合驱中的应用	191
4.3.1 ASP 三元复合驱机理	191
4.3.2 表面活性剂对界面张力和界面膜的影响	203
4.3.3 低浓度体系相行为及中间混合层结构	208
4.3.4 低碱三元体系对驱油的影响	213
4.3.5 ASP 三元复合驱矿场试验实例	218
4.4 表面活性剂在泡沫复合驱中的应用	222
4.4.1 泡沫	223
4.4.2 泡沫驱机理	224
4.4.3 泡沫复合驱矿场试验实例	226
参考文献	231
第5章 表面活性剂在原油乳状液破乳中的应用	236
5.1 原油乳状液	236
5.1.1 原油乳状液的形成	236
5.1.2 原油乳状液中的成膜物质	238
5.1.3 原油乳状液的稳定性	242
5.1.4 原油乳状液的性质	253
5.2 破乳方法及破乳机理	254
5.2.1 破乳方法	255
5.2.2 破乳机理	257
5.3 原油破乳剂	272
5.3.1 原油破乳剂的性质	273

5.3.2 国内外破乳剂发展现状	274
5.3.3 原油破乳剂研制进展	282
参考文献	295
第6章 表面活性剂在油田污水处理中的应用	297
6.1 油田污水	299
6.2 表面活性剂在油田污水缓蚀中的应用	300
6.2.1 缓蚀剂的分类	301
6.2.2 缓蚀用表面活性剂	301
6.3 表面活性剂在油田污水杀菌中的应用	303
6.3.1 油田水中常见的细菌类型	303
6.3.2 油田污水常用的杀菌剂	304
6.4 表面活性剂在油田污水除油中应用	308
6.5 表面活性剂在油田污水防垢中的应用	310
6.5.1 油田常见水垢	310
6.5.2 油田常用防垢剂	311
6.6 表面活性剂在油田污水絮凝中的应用	312
6.6.1 阳离子高分子絮凝剂	313
6.6.2 两性有机高分子絮凝剂	313
6.6.3 非离子型絮凝剂	313
参考文献	314
第7章 磺酸盐类表面活性剂的制备及应用	315
7.1 烷基芳基磺酸盐的制备方法	318
7.1.1 7-十八烷基苯磺酸钠的合成	318
7.1.2 烯烃缩合法制烷基苯从而制备烷基芳基磺酸盐	322
7.2 重烷基苯磺酸盐	328
7.2.1 空气干燥	329
7.2.2 三氧化硫体发生	330
7.2.3 磺化反应部分	330
7.2.4 老化、水解	331
7.2.5 中和部分	331

7.2.6	重烷基苯磺酸盐的分析	331
7.2.7	重烷基苯磺酸盐界面张力	331
7.3	烷基萘磺酸盐的合成	332
7.3.1	萘的烷基化	333
7.3.2	烷基萘的磺化	334
7.3.3	烷基萘的表征	335
7.4	芳基烷基磺酸盐	336
7.4.1	不同种类的新型烷基芳基磺酸(盐)的化学式	336
7.4.2	新型表面活性剂的界面张力	338
	参考文献	339

第 1 章 表面活性剂基础知识

1.1 界面和表面

所谓界面是指物质相与相的分界面。

人们周围的各种物质，在一定条件下可以形成气、液、固三种聚集状态。界面类型取决于相互接触的两相物质的聚集状态。一般有：液-气、液-液、液-固、固-气、固-固等五种类型的界面。由于人的眼睛通常看不见气相，所以经常把有气相组成的界面（即液-气、固-气界面）叫做表面。两相组成的系统有一个界面（或表面）；两相以上的系统可以有多个界面（或表面）。

界面不是一个简单的几何面，而是从一个相到另一个相的过渡层，具有一定的厚度，约几个分子厚。界面的性质与相邻的两个体相的性质不同，是由两个相邻体相所含物质的性质决定的。表面自由能或表面张力是描述表面状态的主要物理量。

1.2 表面张力

界面上的分子所处的状态与各相内部的分子所处的状态不同。体相内部分子受到周围分子的作用力，从统计学方面平均来说是对称的。界面上的分子，由于两相性质的差异，所受到的作用力是不对称的。

图 1-1 所示，液相分子 B 受到其周围分子的作用力是对称的，B 分子在液相内移动不需要做功。液-气两相界面即液体表面的分子 A 所受的液相分子对它的引力要比气相分子对它的引力强，它所受的力是不对称的，结果产生了表面分子受到指向液体内部并垂直于界面的引力。单位面积上的引力称为内压。由于内压的存在，表面分子比液相内的分子相对地不稳定，它有向液相

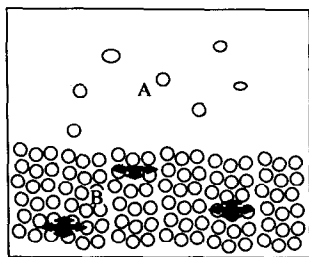


图 1-1 液-气两相界面

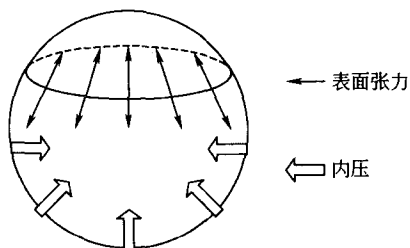


图 1-2 内压和表面张力

内迁移的趋势，所以液体表面总有自动缩小的趋势。从能量上看，要将液相分子移到表面需要对它做功。这就说明要使体系的表面积增加，就必须对体系做功，也就是增加了体系的能量，体系就变得比较不稳定。为了使体系处于稳定状态，其表面积要取可能的最小值。所以水滴、汞滴在不受外力的影响下，它的形状总是以球形最为稳定。

液体表面上的这种收缩倾向，犹如液体表面有一张绷紧的薄膜，这个膜的表面存在着使膜收缩的张力。图 1-2 中画出一个球形液滴，在液滴上画一圆周作分界面边缘，将表面分成上下两部分。由于表面有缩小的趋势，在边缘两边沿着表面的切线方向应有垂直于边缘的收缩力作用，它们各自指向使表面收缩的方向。这种收缩张力的与边缘长度成正比。单位长度上的收缩张力称为表面张力，或界面张力。内压与表面张力产生的原因相同，但表现形式不一样。内压垂直作用于界面，表面张力是沿表面的切线方向，垂直作用于分界的边缘。

因此，表面张力可以定义为：垂直通过液体表面上任一单位长度，与液面相切的、收缩表面的力叫做表面张力，它的单位是 mN/m 。

1.3 表面活性与表面活性剂

水与绝大多数液体有机物质相比有较大的表面张力。在水中加

入某种物质时，水溶液的表面张力会发生变化。根据大量实验结果，可以把各种物质水溶液的表面张力与浓度的关系归结为三种类型，如图 1-3 所示，以溶液浓度为横坐标，以表面张力为纵坐标，得到三种类型的曲线。一类是在溶液浓度很低时，表面张力随浓度的增加而急剧下降，表面张力下降到一定程度后，便下降缓慢或不再下降；当溶液中含有某些杂质时，表面张力可能出现最低点（图 1-3 曲线 a）；另一类是表面张力随浓度的增加逐渐下降（图 1-3 曲线 b）；第三类为表面张力随浓度的增加稍有上升（图 1-3 曲线 c）。一般肥皂、洗涤剂、油酸钠等物质的水溶液有图 1-3 曲线 a 的性质；乙醇、丁醇、乙酸等物质的水溶液有图 1-3 曲线 b 的性质；而 KNO_3 、 NaCl 、 HCl 、 NaOH 等无机物水溶液有图 1-3 曲线 c 的性质。

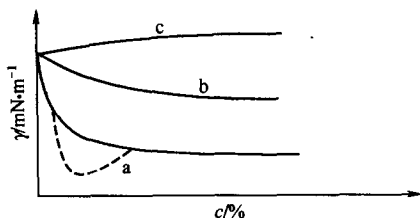


图 1-3 各类物质水溶液的表面张力

就降低表面张力这一特性而言，把能使溶剂的表面张力降低的性质称为表面活性。对于水这一广泛使用的极重要的溶剂，上述 a、b 两类物质称为表面活性物质，c 类称为非表面活性物质。但 a、b 两类物质又有不同的特点，具有 a 型曲线的表面活性物质称为表面活性剂（surfactant），以使其与具有 b 型曲线的表面活性物质相区别。这种区别有一定的实际意义和理论意义。就实际意义而言，a 类物质即一般广泛应用的肥皂、洗涤剂、石油磺酸盐、乳化剂、破乳剂等，一贯被称为表面活性剂，b 类物质则否。就理论意义而言，两者的溶液结构有根本区别：a 类物质在水溶液中，分子能发生缔合而生成“胶束”，b 类物质则否；a 类物质除具有较高的表面活性外，同时还具有润湿、起泡、乳化、洗涤、加溶等作用，

而 b 类物质则不具备这些作用。

综上所述，表面活性剂就是这样一类物质，当它的加入量很小时，就能使溶剂（一般是水）的表面张力或液-液界面张力大大降低，改变体系的界面状态；当它达到一定浓度时，在溶液中缔合成胶束，因而产生润湿或反润湿、乳化或破乳、起泡或消泡、加溶、洗涤等作用。表面活性剂这类物质是具有一定功能特性的化合物或化合物的混合物，是一类特制专用化学品。它通常作为最终制品或某种商品的一个重要组分加以应用。

1.4 表面活性剂的分子结构特点与分类

表面活性剂的种类很多，作用不同，应用的方面和范围不同，但它们的分子结构有一个共同特点，即表面活性剂都是两亲分子 (amphiphilic molecules)。分子具有不对称结构，由两部分组成，一部分易溶于水，具有亲水性质的叫亲水基 (hydrophilic group)；另一部分不溶于水而易溶于油，叫做亲油基，亦叫疏水基 (hydrophobic group)，如图 1-4 所示。

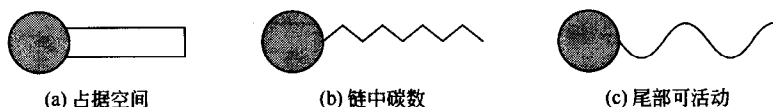


图 1-4 表面活性剂分子示意图

圆形头基是极性的，尾是非极性的，尾部可围绕 C—C 键活动

它的亲油基一般是由长链烃基构成，结构上的差别较小。一般包括下列结构：

- ① 直链烷基（烷基碳原子数为 8~20）；
- ② 支链烷基（烷基碳原子数为 8~20）；
- ③ 烷基苯基（烷基碳原子数为 8~16）；
- ④ 烷基萘基（烷基碳原子数在 3 以上，烷基数目一般为 2 个，即二烷基萘）；
- ⑤ 松香衍生物；