

表面活性剂及其在油气田中的应用

表面活性剂及其 在油气田中的应用



王云峰

张春光 等编著

侯万国

石油工

大学(北京)

E3

041

石油工业出版社

表面活性剂及其在油气田 中的应用

王云峰 张春光 侯万国 等 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

全书共分三篇,第一篇表面活性剂概论,重点阐述表面活性剂的基本性质,表面活性剂复配“协同效应”以及表面活性剂结构与性能的关系。第二篇表面活性剂分论,分别介绍阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂、高分子表面活性剂以及特殊类型表面活性剂的基本性质及主要品种。第三篇表面活性剂在油气田中的应用,重点介绍表面活性剂在各类钻井液、修井液、各种激产液、地层化学改造、油气水处理、原油输送过程中的应用及其作用机理。

此书既可作为石油院校钻井、采油、油田化学等专业师生的教学参考,还可供从事石油开发、开采、油田化学、日用化工等工程技术人员和科研人员学习参考。

DP36/17

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂及其在油气田中的应用 / 王云峰等编著

北京:石油工业出版社,1995.6

ISBN 7-5021-1251-0

I.表…

II.王…

III.表面活性剂-应用-油气田

IV.TE357·46

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里2区1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 16开本 19印张 469千字 印1—2000

1995年6月北京第1版 1995年6月北京第1次印刷

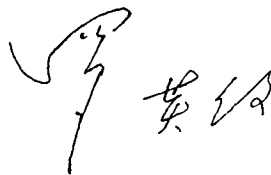
定价:20.00元

序 言

随着石油和天然气工业的发展,“油田化学”应运而生,当前正处于方兴未艾之势。油田化学剂应用的数量、范围和水平已成为衡量一个油田以至一个国家石油天然气工业技术水平的标志之一。在油田化学剂中应用数量之多、范围之广、成效之显著应首推表面活性剂。也就是说,当今石油天然气工业的发展已离不开表面活性剂的应用,表面活性剂与油气田的开发,更有着十分密切的关系。

作为世界产油大国之一的中国,油田化学剂的应用正已较高速度增长。其中表面活性剂的应用已在油气田开发的各个领域发挥着重要的作用。在应用表面活性剂的实践中,广大油气田技术人员和管理干部热切盼望出版专门介绍表面活性剂性能、使用方法、实用配方及其作用机理等知识的书籍,以便在生产中参考借鉴,作为技术指南。《表面活性剂及其在油气田的应用》一书的出版,正好填补了这个空缺,相信会受到油气田广大技术人员和管理干部的欢迎。

《表面活性剂及其在油气田的应用》一书,第一篇比较系统地介绍了表面活性剂的基本知识、基本性质、结构与性能的关系,第二篇论述了各种表面活性剂的分类;第三篇以较大的篇幅和丰富的资料详细介绍了表面活性剂在钻井液、原油开采、油气集输、油田水处理、提高采收率中的应用。这本专著具有较强的参考性和借鉴性,突出了理论和实践的结合。是一本重要的应用技术参考书。可以预计本书的出版将更有助于表面活性剂在油气田的扩大应用。这里我要对著作者们的辛勤劳动和奉献表示真诚的感谢。



1993年10月

前 言

随着科学技术的进步和石油化学工业的崛起,表面活性剂工业应运而生,并得到了蓬勃发展,到目前为止,表面活性剂在国内外已开发 5000 余种,广泛应用于民用洗涤、纺织、农药、机械、建筑、航空、食品、造纸等各个领域。然而,在石油开发和开采中的应用,还仅仅是开始。未来表面活性剂在钻井、采油、提高原油采收率、油气处理、集输以及油田水处理等方面的应用,潜力之大,前景之广是不可估量的。

这是一本全面介绍表面活性剂及其在油气田应用方面的专门书籍,本书是在大庆石油学院油田化学专业基础课《表面活性剂化学》讲义的基础上,归纳了多年教学、科研和现场实践经验,参考了国内外油田化学方面的有关资料,采纳了一些学者的研究成果,征集了有关专家的意见,本着理论紧密联系实际,择善而取的原则,对原讲义的内容进行了修改、调整,对表面活性剂定义进行了扩充,并着重增加了表面活性剂在油气田应用的章节,最后完成了此书的编写。

本书旨在启迪应用者的思路,拓宽应用者的视野,以便更好地应用表面活性剂,使其在油田高产、稳产、降低消耗、节约能源、提高经济效益中充分发挥作用。如能达此目的,作者也就如愿以偿了。

本书共分表面活性剂概论、分论以及油气田应用三篇,共十四章。第一、二、三、四、五、六、七、九章,第十一章第三节,第十二章第一节,第十三章第三节由华北石油勘探二部华源实业总公司王云峰编著。第八、十章由山东大学张春光编著。第十一章第一、二、四、五、六节由中国石油天然气总公司勘探开发科学研究院王彪编著。第十二章第二节第十三章第一、二、四节,第十四章由山东大学侯万国编著。本书由王云峰拟定大纲、组织编写、负责统稿、定稿及主编工作。山东大学王果庭教授对本书进行了认真细致地推敲与审阅,提出了详尽的修改意见。中国石油天然气总公司勘探开发科学研究院郑远渭、李宇乡、杨贵珍三位同志为本书大纲拟定提出了宝贵意见,并提供了部分资料。

在编写过程中,中国石油天然气总公司罗英俊同志给予了大力支持,并为本书写了序言;中国石油天然气总公司高维宝高级工程师、总公司勘探开发科学研究院陈立滇高级工程师、石油大学赵福麟教授、华北石油管理局钻井工艺研究所陈乐亮高级工程师给予热忱指导;华北石油职工大学崔良范、陈乃江和华北石油管理局勘探设计院周家琴等同志为书稿誉清、描图给予了热情帮助,在此一并谢忱。

由于此书涉及到学科很多,作者学识水平有限,书中难免有疏漏与谬误之处,敬请读者给予批评指正。

目 录

第一篇 表面活性剂概论

第一章 表面活性剂的基本知识	(1)
第一节 表面活性剂	(1)
第二节 表面活性剂的分类	(2)
第二章 表面活性剂的基本性质	(8)
第一节 表(界)面现象	(8)
第二节 表面活性剂稀溶液性质与作用	(9)
第三节 表面活性剂浓溶液性质与作用	(19)
第四节 表面活性剂的其它性质与作用	(23)
第三章 表面活性剂结构与性能的关系	(27)
第一节 表面活性剂亲油基对性能的影响	(27)
第二节 表面活性剂亲水基对性能的影响	(28)
第三节 表面活性剂两亲结构对性能影响的定量描述	(30)

第二篇 各类表面活性剂分论

第四章 阴离子表面活性剂	(36)
第一节 羧酸盐型阴离子表面活性剂	(36)
第二节 磺酸盐型阴离子表面活性剂	(38)
第三节 硫酸(酯)盐型阴离子表面活性剂	(47)
第四节 磷酸(酯)盐型阴离子表面活性剂	(50)
第五章 阳离子表面活性剂	(53)
第一节 阳离子表面活性剂的基本性质	(53)
第二节 胺盐型阳离子表面活性剂	(54)
第三节 季胺盐型阳离子表面活性剂	(56)
第六章 两性离子表面活性剂	(61)
第一节 氨基酸型两性表面活性剂	(62)
第二节 甜菜碱型两性表面活性剂	(63)
第三节 咪唑啉型两性表面活性剂	(65)
第七章 非离子表面活性剂	(67)
第一节 非离子表面活性剂的特性	(67)
第二节 醚型非离子表面活性剂	(69)
第三节 酯型非离子表面活性剂	(75)
第四节 酯醚型非离子表面活性剂	(78)
第五节 胺类非离子表面活性剂	(79)
第六节 酰胺型非离子表面活性剂	(81)

第八章 高分子表面活性剂	(83)
第一节 高分子表面活性剂的特点和类型	(83)
第二节 高分子表面活性剂的性质	(86)
第三节 常用的高分子表面活性剂	(92)
第九章 特殊类型的表面活性剂	(105)
第一节 含氟表面活性剂	(105)
第二节 含硅表面活性剂	(107)
第三节 氧化胺与其它表面活性剂	(109)

第三篇 表面活性剂在油田中的应用

第十章 表面活性剂在钻井液中的应用	(111)
第一节 概述	(111)
第二节 降滤失剂兼论泥浆处理剂的耐温、耐盐性	(113)
第三节 降粘剂、增粘剂与流型调节剂	(127)
第四节 乳化剂和乳化钻井液	(136)
第五节 起泡剂、消泡剂及泡沫钻井液	(140)
第六节 润滑剂与解卡液	(144)
第七节 其它	(146)
第八节 水泥外加剂	(152)
第十一章 表面活性剂在原油开采中的应用	(155)
第一节 在稠油开采中应用	(155)
第二节 油井的清蜡和防蜡	(169)
第三节 在酸化中的应用	(177)
第四节 在压裂液中的应用	(196)
第五节 堵水和调剖中的应用	(202)
第六节 在采油其它方面的应用	(206)
第十二章 表面活性剂在油气集输中的应用	(208)
第一节 原油破乳脱水	(208)
第二节 原油的降凝降粘输送	(210)
第十三章 表面活性剂在油田水处理中的应用	(222)
第一节 概述	(222)
第二节 注入水防垢处理	(225)
第三节 油田注水腐蚀与缓蚀剂防腐	(236)
第四节 注入水的杀菌处理	(248)
第十四章 表面活性剂在提高原油采收率中的应用	(258)
第一节 概述	(258)
第二节 活性水驱	(261)
第三节 泡沫驱	(263)
第四节 胶束—微乳液驱	(265)
第五节 表面活性剂与聚合物的配伍性	(274)

第六节	驱油用表面活性剂	(278)
第七节	表面活性剂的损失和抑制	(281)
第八节	碱驱	(283)
第九节	注硫酸提高原油采收率	(286)
第十节	微生物采油法	(287)
参考文献		(290)

第一篇 表面活性剂概论

第一章 表面活性剂的基本知识

第一节 表面活性剂

什么叫表面活性剂物质？凡是在低浓度下吸附于体系的两相表（界）面上，改变界面性质，显著降低表（界）面张力，并通过改变体系界面状态，从而产生润湿反润湿、乳化与破乳、起泡与消泡、以及在较高浓度下产生增溶的物质，称之为表面活性剂。例如，浓度很稀的 0.1%（约 0.0033mol/L ）油酸钠的水溶液即可将水的表面张力自 72mN/m 降至 25mN/m 左右。又如十二烷基苯磺酸钠，十二烷基磺酸钠以及十二烷基硫酸钠等的稀溶液，也同样具有显著降低表面张力的性能，因此它们均属于表面活性剂之列。

表面活性剂之所以能在界面上吸附，改变界面性质，降低表（界）面张力，主要是因为分子结构是由非极性的亲油基和极性的亲水基两部分所组成。亲油基一般是碳氢链、聚氧丙烯链 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、碳氟链和硅烷链等；而亲水基一般则是 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 和聚氧乙烯链 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ 等。这样在一个分子中既具有亲油基，又具有亲水基，即构成了表面活性剂分子的“两亲性”。人们经常以图 1-1 形象地描述表面活性剂的分子结构：

虽然表面活性剂的分子都具有两亲性，但亲油性、亲水性随着表面活性剂分子组成和结构的不同而有差异。有的分子亲油亲水性是平衡的；有的则不平衡。当表面活性剂的亲水性强于亲油性，即亲水性占优势时，为水溶性表面活性剂；当表面活性剂分子中亲油性占主导时，为油溶性表面活性剂。

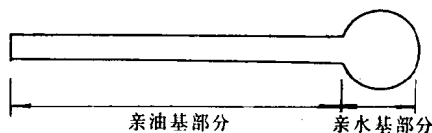


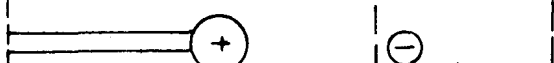
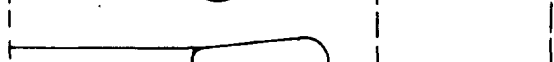
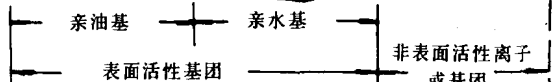
图 1-1 表面活性剂的分子结构示意图

应该指出：具有两亲性结构的分子不一定是表面活性剂。例如有机酸钠盐中烃链较短的甲酸钠、乙酸钠和丙酸钠，它们分子中均有亲油基团—烃链和亲水基团—羧基（ $-\text{COONa}$ ），但由于亲油的烃链过短，亲油能力很差，所以没有表面活性。如果烃链过长大于 C_{20} ，由于亲油性强，而几乎不溶于水，则表面活性也变差，只有烃链长度在 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ 范围内的肥皂才是性能较好的表面活性剂。又如烷基苯磺酸钠烃链长度短于 C_6 或者长于 C_{18} 者，基本上没有降低表面张力的活性，只有 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 之间者才有明显降低表面张力的性能，这就是目前十二烷基苯磺酸钠在工业中得到广泛应用的重要原因。

二节 表面活性剂的分类

从上节知道凡属表面活性剂在化学结构上均具有两亲性，而且亲油基部分和亲水基部分同处于一个分子之中。但由于亲油基团和亲水基团结构、种类不同以及连接的方式多种多样，因此表面活性剂的种类目前有数千种之多。表面活性剂可按用途、性质和化学结构进行分类。目前国际上通常以表面活性剂在水溶液中离解出的表面活性离子的类型进行分类，这就是 ISO 分类法，见表 1-1 所示：

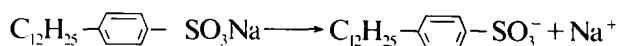
表 1-1 表面活性剂分类（按离子类型分类）

I 阴离子表面活性剂	
II 阳离子表面活性剂	
III 两性表面活性剂	
IV 非离子表面活性剂	
	

除上述四大类外，还有含氟、含硅表面活性剂以及高分子表面活性剂等。下面予以分述。

一、阴离子表面活性剂

此类表面活性剂在水溶液中可离解出表面活性阴离子。这种表面活性阴离子是由亲油基和亲水基两部分构成，所以它具有表面活性剂两亲的结构特点。例如十二烷基苯磺酸钠在水溶液中按下式离解：



离解出的阴离子为十二烷基苯磺酸基($\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$)，其结构中既有亲油基($\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-$)，又有亲水基($-\text{SO}_3^-$)，所以它是一个很好的阴离子表面活性剂。

阴离子表面活性剂可细分为如下几类：

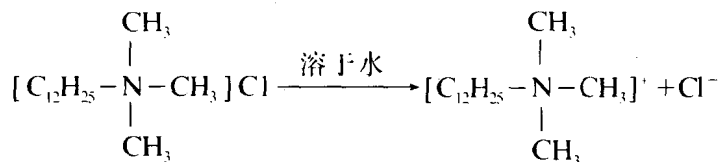
1. 羧酸盐型如 $\text{R}-\text{COOM}$ (皂类)
2. 磺酸盐型如 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{M}$ (ABS 或 LAS)
3. 硫酸酯盐型如 ROSO_3M (AS)
4. 磷酸酯盐型如 ROPO_3M_2

上述分子式中 R 一般为 $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ 的烃链，M 为 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等金属离子。

目前，阴离子表面活性剂用途广、用量大，它们大都是工业、民用洗涤剂或工业助剂的主要成分。在油田应用中，阴离子表面活性剂已用于钻井、修井、完井、试油以及提高原油采收率等方面。

二、阳离子表面活性剂

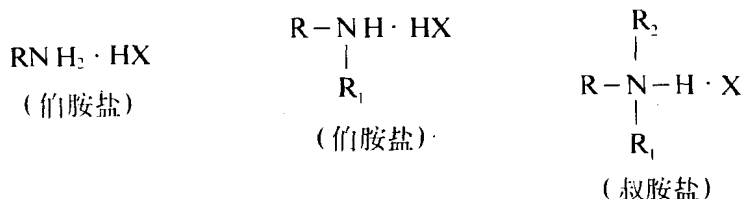
这类物质通常是那些具有表面活性的含氮化合物。即有机胺衍生出来的盐类，它们在水溶液中能离解出表面活性阳离子。所以称之为阳离子表面活性剂。例如十二烷基三甲基氯化铵在水溶液中按下式离解：



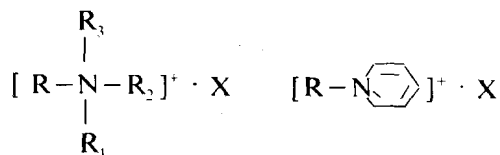
离解出的表面活性阳离子($\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$)，其亲油基团是($\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3$)，而亲水基团是季铵离子($-\text{N}^+-$)，所以十二烷基三甲基季铵阳离子是一个具有两亲性的表面活性阳离子，因此十二烷基三甲基氯化铵是一个阳离子型表面活性剂。

此类表面活性剂包括：

1) 胺盐类：



2) 季铵盐：



3) 多乙烯多胺盐：[$\text{RNH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{H}$] · mHX

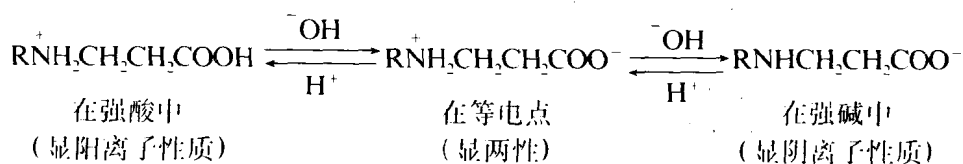
式中 R 为 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ 的烃链， R_1 、 R_2 、 R_3 、为 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{C}_2\text{H}_5$ ，X 可以是 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 等。

由于阳离子活性剂分子中的表面活性阳离子与肥皂中表面活性剂阴离子相反，所以俗有“逆性皂”之称。在通常情况下虽然它不适于作洗涤剂，但它可广泛用于杀菌消毒、防粘土膨胀、破乳、缓蚀以及矿物浮选等方面。

三、两性表面活性剂

这类表面活性剂在水溶液中离解出的表面活性离子是一个既带有阳离子又带有阴离子的两性离子，而且此两性离子随着 pH 值变化而变化。通常在碱性条件下它显阴离子性质；在等电点时显非离子性质；在酸性条件下显阳离子性质。例如氨基酸盐类就是如此。如下

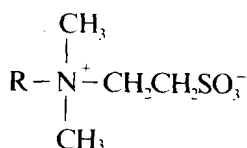
式:



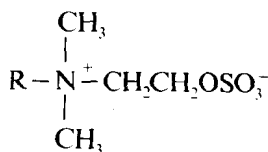
这类表面活性剂根据阴离子部分的不同可分为如下几种:

1) 氨基酸型: $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

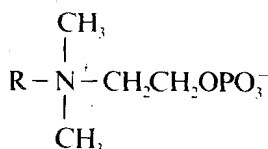
2) 磺化甜菜碱型:



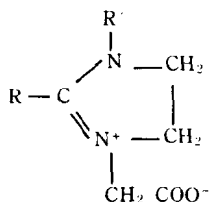
3) 硫酸化甜菜碱型:



4) 磷酸化甜菜碱型:



5) 咪唑啉型:

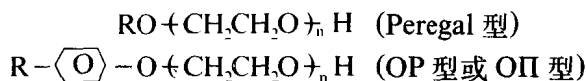


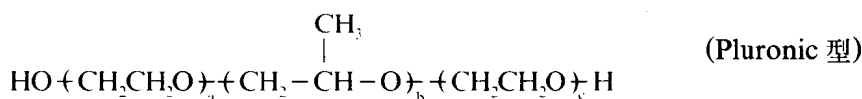
此类表面活性剂毒性甚低, 生物降解性能好, 而且具有优良的洗涤、乳化、缓蚀、杀菌以及抗静电等作用, 目前虽成本高, 用量少, 但未来将是一个十分有发展前途的产品。

四、非离子表面活性剂

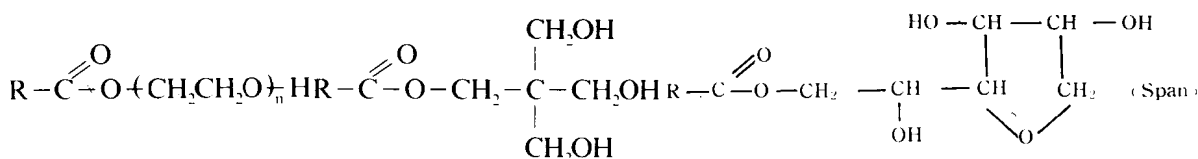
这种表面活性剂在水溶液中不解离为离子态, 而是以分子或胶束态存在于溶液中, 所以称为非离子表面活性剂。它的亲油基一般是烃链或聚氧丙烯链, 亲水基大部分是聚氧乙烯链、羟基或醚键等。根据非离子表面活性剂的官能基的不同可分为下述几种:

1) 醚型非离子表面活性剂:

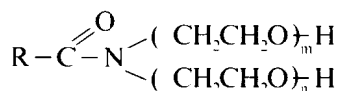




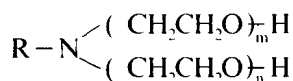
2) 酯型非离子表面活性剂:



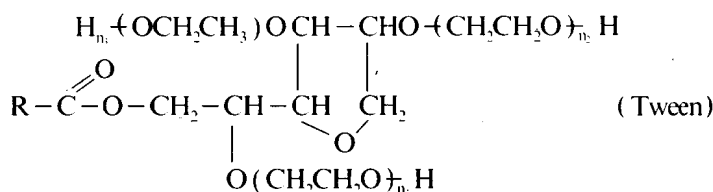
3) 酰胺型非离子表面活性剂:



4) 胺型非离子表面活性剂:



5) 酯醚型非离子表面活性剂:

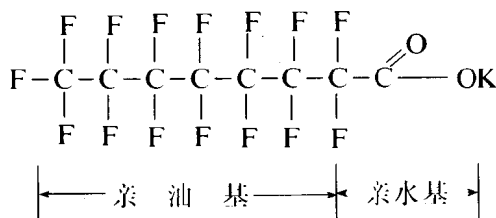


非离子表面活性剂在中性、酸性、弱碱性以及硬水中都较稳定。广泛用于纺织、印染、金属清洗、食品以及农药乳化等方面。在石油工业中用作泥浆处理剂、原油破乳剂以及提高采收率等方面。

五、其它类型的表面活性剂

1. 含氟表面活性剂

这类表面活性剂的亲油基部分是碳氟链，而不是碳氢链，可把它看成是一般表面活性剂中的烃链内的氢全部或部分地被氟所取代的产物，全被氟取代的产物称为全氟表面活性剂，如全氟辛酸钾分子结构如下所示:

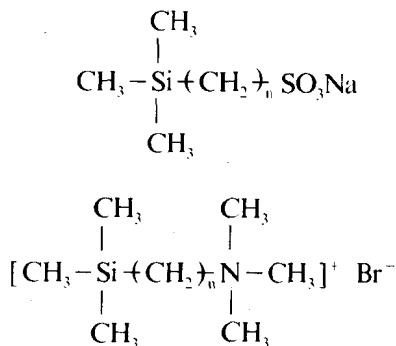


全氟辛酸钾是一个阴离子表面活性剂，如果亲水基用阳离子或聚氧乙烯链取代即可得到相应的含氟阳离子表面活性剂或含氟非离子表面活性剂。

这类表面活性剂性能优异，但价格比较昂贵，一般不用作洗涤剂，仅用于某些特殊场合。近年来，国外将其用作油田酸化液、压裂液的助排剂，并作了一些现场试验，取得了令人满意的效果。

2. 含硅表面活性剂

这类表面活性剂在亲油链中含有硅氧烷基或硅烷基。依据亲水基团离子类型的不同可分为如下几类：

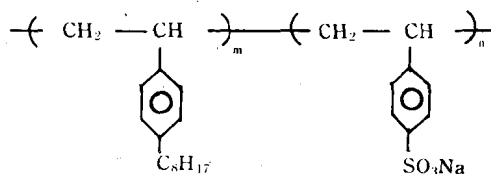


这类表面活性剂具有优良的乳化、分散、润湿、破乳、稳定泡沫以及消泡等作用。虽然目前价格昂贵，产量很小。但应用却比较广泛，在油田中已用作泥浆消泡剂，原油破乳剂等。

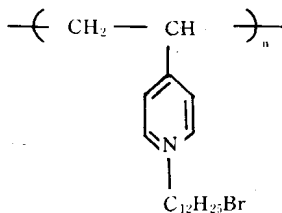
3. 高分子表面活性剂

这类表面活性剂是指那些分子量较大（分子量高达几千、几万甚至几百万）。而且具有一定表面活性的物质，按照分子结构中官能基的不同可分为下述几类：

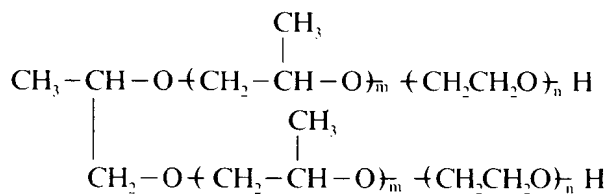
阴离子型 如辛基苯乙烯与苯乙烯磺酸钠的共聚物：



阳离子型 如 聚-4-乙烯十二烷基溴化吡啶：



非离子型 如 聚氧丙烯聚氧乙烯丙二醇醚：



蛋白质、明胶等物质属于两性高分子表面活性剂。此外褐藻酸钠、钠羧甲基纤维素、部分水解聚丙烯酰胺、聚乙烯醇等也可归于高分子表面活性剂的范畴。

上述是按表面活性剂亲水基团的性质进行分类，然而随着生产的需要出现了许多新型的表面活性剂，有的却按亲油的特性归类，至于较详尽的分类还需要参考其它有关专著。

第二章 表面活性剂的基本性质

从表面活性剂定义中，人们很容易领会到表面活性剂是在表面和界面上起重要作用的一类物质，所以有些学者也称其为界面活性剂。为了搞清楚表面活性剂的表（界）面效应，必须首先了解表（界）面现象。

第一节 表（界）面现象

讨论表（界）面现象，首先涉及到表面和界面这两个概念。何谓表面和界面呢？即物质相与相之间的接触面。例如，天然气与地层油之间存在着气-液界面；地层油与地层水之间存在着液-液界面；地层、油、天然气之间存在着液-固和气-固界面等。人们通常把气-液、气-固界面称为表面，而其余称为界面。

相界面并不是一个简单的分界面，而是从一个相到另一个相的过渡层，它具有几个分子的厚度，通常称为表面相，它的性质与相邻的两个体相的性质不同、状态也不同，这种表面状态与体相内部状态的差异，通常用表（界）面自由能或表（界）面张力给予定量的描述。

一、表（界）面自由能与表（界）面张力

表面自由能严格的讲应称为表面过剩自由能，它是由物质体相内部的分子和表面层的分子处境不同而产生的。如图 2-1 所示，在液体内部的分子 B 受到周围其它分子的吸引力是对称的，彼此相互抵消，所受的合力等于零（如图中箭头所示）。因此液体内部的分子在其内部移动无需作功。但是处于表面层的分子 A 则不同，它受到周围分子的吸引力是不对称的，因为表面层内分子的密度是从液体的密度转变为气体密度，所以液体内部分子对它的吸引力要比气体分子对它的吸引力大得多，结果表面层分子 A 所受的合力不等于零，其合力是指向垂直于表面的液体内部（如图箭头所示）。

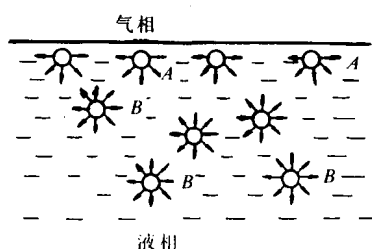


图 2-1 分子在液相内部和在表面所受不同引力的示意图

由此可见，凡位于界面的分子都要受到液体内部分子向下的拉力，故有向液体内部迁移的倾向，所以液体表面积有自动缩小的趋势。欲使表面增大，相当于将液体内部更多的分子迁移至表面层，就需要反抗内部分子的引力，即需要外界对表面作功，这种因增加表面所消耗的功，称为表面功。

从热力学观点来看，对于纯液体而言，在恒温恒压可逆条件下，表面积增量 dA 与所作功 $\delta W'$ 成正比。设比例常数为 σ ，则

$$-\delta W_{\text{可逆}} = \sigma dA \quad (2-1)$$

如果扩大液体表面积所作的功完全转化为表面自由能。即有

$$\delta W_{\text{可逆}} = (dG)_{T, P} \quad (2-2)$$

将式 2—1 和式 2—2 合并得

$$\sigma = (dG / dA)_{T, P} \quad (2-3)$$

式 2—3 中 G 代表自由能，而赋予 σ 的物理意义是在温度、压力和组成一定的条件下，表面扩大一个单位面积 (1cm^2) 时，体系表面自由能的增量，称为比表（界）面自由能。其单位为 J/m^2 ①。而 $1\text{J}=1\text{N}\cdot\text{m}$ ，故 σ 的单位可写成 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{m}^2=\text{N}/\text{m}$ 或 mN/m 。从而又可把比表（界）面过剩自由能称为表（界）面张力，其物理涵义是表面层分子作用于表（界）面的单位长度上使表（界）面收缩的力。很显然对某种液体而言，其表面张力与表面过剩自由能为同量纲、同数值。

然而，不同组成的液体，不同温度条件下其体系的表面过剩自由能（表面张力）则不同。但是对固体而言，由于许多固体是各向异性的，不同方向的表面张力不等同，亦即表面过剩自由能是不同的。

目前，测定液体表面张力方法有铂环法、吊片法、最大气泡压力法、滴体积（滴重）法以及滴外形法（停滴法及悬滴法）等。

二、表（界）面吸附

如上所述，任何两相界面均存在着界面过剩自由能，这种过剩的能量总是要从高能状态（不稳定状态）向着低能状态（稳定态）转化，从而常伴随着表面对某些物质的吸附，以达到降低表面过剩自由能（表面张力）的目的。例如某些工业过程中常用活性炭对带色物质的吸附达到脱色；在油田激产酸化液中加入缓蚀剂吸附于金属表面上，减少酸液与金属设备接触，达到防腐蚀的目的；为防止原油结蜡，加入防蜡剂吸附于蜡晶表面，以抑制蜡晶的长大达到防蜡目的；乳化原油中加入破乳剂吸附于油-水乳化膜上降低了膜强度起到破乳作用；在油田增产、增注中加入表面活性剂吸附于地层多孔介质、油、水的相界面上，改变多孔介质的润湿性或油-水界面张力，从而达到增产、增注的目的；多数泥浆处理剂的作用，也是由于它们能吸附于粘土颗粒表面，改变其表面性质。上述这些吸附现象中，吸附于相界面的物质浓度增大的过程，称为正吸附；在另外情况下，如无机酸、碱、盐的水溶液，往往是气-液表面层的浓度低于溶液中的浓度，这种吸附称为负吸附，总之，物质在相界面上的浓度与在相内的浓度不同的现象都称为吸附。在此主要讨论表面活性剂在气-液、液-液、液-固界面上的吸附现象。

第二节 表面活性剂稀溶液性质与作用

一、稀溶液中表面活性剂的吸附

由于表面活性剂是一个两亲性物质，它溶于水后，亲油链有“逃逸”水的倾向，则把表面活性剂分子拉向溶液的表面，产生定向吸附，亲油链朝向气相，亲水头浸没于水相中，如图

①原来表面过剩自由能的单位为 erg/cm^2 ，现在法定单位为 J/m^2 。 $1\text{erg}/\text{cm}^2=1\times 10^{-7}\text{J}/\text{cm}^2=1\times 10^{-3}\text{J}/\text{m}^2$