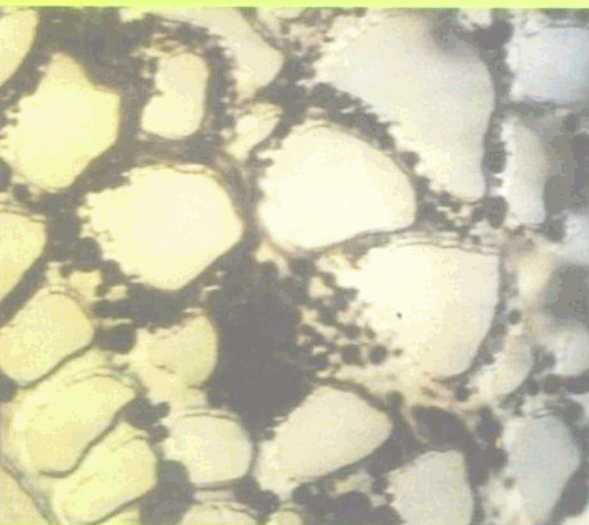




91 国统教材

采油化学

赵福麟



石油大学出版社



前 言

采油化学是油田化学的一部分。

采油化学是采油工艺学与化学之间的一门边缘科学。

采油化学是讲如何用化学方法解决采油过程中遇到的问题。

在采油的问题中,有油层的问题,也有油水井的问题。

油层的问题集中表现在采收率不高。虽然因油田不同,驱油方式不同,采收率也不同,但目前大多数油层采收率超不过 50%。这意味着,有相当数量的原油采不出来。提高采收率的主要方法是使用各种驱油剂。由于驱油剂有各自的性质,使油层采收率得到提高,因此,本书将要讲提高采收率的各种驱油剂。

油水井(包括近井地带)也存在各种问题。油井的问题主要有下面五个,即

油井出砂;

油井结蜡;

油井出水;

稠油井开不起来;

由于种种原因,引起油井产量的降低。

这就是通常讲的油井的砂、蜡、水、稠、低五大问题。

水井的问题类似于油井,也有出砂、注入剖面不均匀或水注不进去等问题。

解决油水井问题,也多用化学方法。例如,针对水井注入剖面不均匀而用各种调剖剂,针对油井出水而用各种堵水剂,针对油水井出砂而用各种防砂胶结剂,针对油井结蜡和清蜡而用各种防蜡剂和清蜡剂,针对稠油井开不起来有降粘、降阻开采法,针对油水

井的低产量、低注入量有各种增产、增注措施等。

可见,在解决油层和油水井问题的化学方法中,要用到各种化学剂。在这些化学剂中,最重要的有两类,即表面活性剂和高分子。本书将对这两类化学剂作重点介绍。

综合上述,本书主要讲表面活性剂和高分子以及解决油层问题和油水井问题的化学方法。后面两个问题,这里分别叫做油层的化学改造和油水井的化学改造。

1969年,我们设立了采油化学课程。本书是在这门课程所讲内容的基础上经历年的补充和修改而写成的。书中的内容仅仅是对目前实践的初步总结,还需要接受实践的进一步检验,并纠正其中的错误。

预 备 知 识

一、配价键

配价键是指由一个原子供给共有电子对而成的键。

二、络合

通过配价键的结合叫络合。

三、氢键

化合物分子中,凡是和电负性较大的原子相连的氢原子,都可能再和同一分子或另一分子内的另一电负性较大的原子相连,这样形成的键叫氢键。

四、分子的极性

分子的极性即分子的带电性,它的大小以偶极矩衡量。所谓偶极矩是指分子中的正电中心与负电中心间的距离与电量的乘积。偶极矩越大,分子的极性越大。

五、极性分子与非极性分子

偶极矩大于零的分子叫极性分子;偶极矩等于零的分子叫非极性分子。

六、极性相近规则

这是一条经验规则。该规则指这样一个事实,即极性相近的物质(或部分)能很好结合(如溶解、吸附等)。如水(极性物质)能溶于乙醇(极性物质)而不溶于石蜡油(非极性物质);而石蜡油能溶于苯(非极性物质)而不溶于水。

七、分子间力

分子间力即分子间作用力。氢键是一种分子间力。此外,还有定向力(由极性分子定向产生)、诱导力(由极性分子诱导另一个分

子产生)、弥散力(由核外电子每一瞬间总偏于一边的不均匀性产生,它的大小随分子量增加而增加)和原子核间、电子云间的排斥力。

八、相

相是指体系中物理性质和化学性质完全相同的均匀部分。

九、相界面

相界面(简称界面)是指相与相间的接触面,如气液界面、液液界面等。

十、表面的净吸引力

表面的净吸引力是指相内部分子对表面分子的吸引力抵消了相外部分子对表面分子的吸引力之后所剩下的吸引力。

十一、表面功

指增加表面所要做的功。

十二、表面能

指表面分子比相内部分子所多出的那部分能量。

十三、表面张力

从力定义:表面张力是作用在单位长度表面上的表面收缩力。

从功定义:表面张力是增加单位表面所做的表面功。

从能定义:表面张力是单位表面所具有的表面能。

十四、表面能趋于减少规律

由于净吸引力的作用,表面分子总倾向于到相内部来,从而使表面总倾向于缩小,即表面能总倾向于减少。这一规律叫表面能趋于减少规律。

十五、吸附

一种物质在相界面上浓集的现象叫吸附。

十六、法扬斯法则

当离子键固体从溶液中吸附离子时,若溶液中的离子能与固体中的异号离子形成难溶物,则这种离子优先被吸附。这条规律叫法扬斯法则。

十七、润湿

润湿是指液体在固体表面是否容易铺开的性质。润湿程度用润湿角(或称接触角)衡量。所谓润湿角是过三相接触线上的一点作界面切面所夹液体的角。润湿角越小,则该液体对该固体表面润湿越好。

十八、气阻效应与液阻效应

气阻效应是指气泡通过毛细孔时需要变形而对液体流动产生的阻力效应。

液阻效应是指液珠(例如油珠)通过毛细孔时对液体(例如水)流动产生的阻力效应。

这两种效应通称为贾敏效应。

十九、胶体

具有特殊性质(多相、大比表面、不稳定)的分散体系叫胶体。高分子溶液虽是均相、稳定体系,但由于许多性质(如扩散、沉降、渗透压力、光学性质等)与胶体类似,故也归胶体研究。

二十、乳状液

乳状液是一种液体以液珠的形式分散在另一种与它不相溶的液体中所形成的分散体系。乳状液是一种胶体。液珠直径大于 10^{-5}cm ,属粗分散体系。

二十一、泡沫

泡沫是气体以气泡的形式分散在液体中所形成的分散体系。泡沫是一种胶体。气泡直径大于 10^{-5}cm ,属粗分散体系。

二十二、溶胶

溶胶是溶解度极小的固体在液体中高度分散所形成的分散体系。溶胶是一种胶体。固体颗粒直径在 $10^{-5}\sim 10^{-7}\text{cm}$ 范围,属细分散体系。

二十三、悬浮体

悬浮体是溶解度极小但颗粒直径较大(大于 10^{-5}cm)的固体分散在液体中所形成的粗分散体系。

二十四、凝胶

凝胶是由溶胶转变而来。当溶胶由于种种原因(如电解质加入引起溶胶粒子部分失去稳定性而产生部分聚结)形成网络结构,将液体包在其中,从而使整个体系失去流动性时就转变为凝胶。

二十五、冻胶

冻胶是由高分子溶液转变而来。当高分子溶液由于种种原因(如加入交联剂使高分子分子间发生交联)形成网络结构,将液体包在其中,从而使整个体系失去流动性时就转变为冻胶。

目 录

预备知识	1-4
第一章 表面活性剂与高分子	1
第一节 表面活性剂	1
第二节 高分子	43
参考文献	82
第二章 油层的化学改造	84
第一节 聚合物驱	85
第二节 活性剂驱	91
第三节 碱驱	101
第四节 混相驱	105
参考文献	109
第三章 油水井的化学改造	111
第一节 注水井调剖法	111
第二节 油井堵水法	117
第三节 油水井防砂法	128
第四节 油井的防蜡法与清蜡法	133
第五节 稠油乳化降粘开采法	144
第六节 油水井的酸处理	147
第七节 压裂液	162
第八节 粘土膨胀与粘土防膨剂	173
第九节 注水井的杀菌与细菌堵塞的解除	179
参考文献	182

附录

附表 1 重要的表面活性剂	187
附表 2 重要的高分子	213

习题

第一章	232
第二章	240
第三章	242
综合题	243

实验

实验一 活性剂类型的鉴别	244
实验二 聚丙烯酰胺的合成与水解	246
实验三 高分子分子量的测定	248
实验四 起泡剂的选择	251
实验五 缓蚀剂的作用	252
实验六 水的净化	254

第一章 表面活性剂与高分子

采油中用到许多化学剂。这些化学剂中有无机物,也有有机物;有低分子物质,也有高分子物质。但这许多化学剂中,最重要的是下面两类,即表面活性剂和高分子。

第一节 表面活性剂

一、什么叫表面活性剂

表面活性剂(简称活性剂)是指那些少量存在就能大大降低表面张力的物质。

聚氧乙烯壬基苯酚醚是一类活性剂,它们的水溶液的表面张力随浓度变化的数据列于表 1-1。

从表 1-1 可以看到,0.01%的活性剂就使水的表面张力降低超过一半。

为什么活性剂能大大降低表面张力?

这是由于活性剂能大大减小表面的净吸引力引起的。所谓净吸引力是指相内部分子与相外部分子对表面分子吸引力的差值。

为什么活性剂能大大减小表面净吸引力?

这决定于活性剂的分子结构。活性剂分子总是由两部分组成:一部分是亲水的极性部分,另一部分是亲油的非极性部分(参考图 1-1)。因此,当将活性剂分子放在相界面替换了原来的表面分子时,净吸引力就发生明显的变化。

表 1-1 聚氧乙烯壬基苯酚醚水溶液的表面张力
与浓度的关系(25°C)

活性剂	浓度(%) 表面张力(mN/m)	0	0.001	0.01	0.1	1
聚氧乙烯壬基苯酚醚-5		72.0	36.0	28.6	28.3	28.3
聚氧乙烯壬基苯酚醚-6		72.0	31.1	28.9	28.7	28.8
聚氧乙烯壬基苯酚醚-8		72.0	37.3	29.2	29.6	29.6
聚氧乙烯壬基苯酚醚-9		72.0	40.0	30.1	30.5	30.8
聚氧乙烯壬基苯酚醚-10		72.0	41.0	29.9	30.6	30.8
聚氧乙烯壬基苯酚醚-12		72.0	45.0	31.9	32.5	32.4

例如,当将活性剂分子替换了水-气表面的水分子时,根据极性相近规则,活性剂的极性部分必在水中,而非极性部分必被排挤露在气相。这时净吸引力将发生如下的变化:

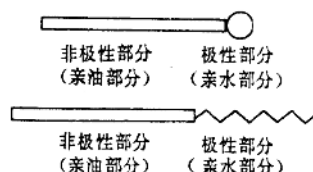


图 1-1 活性剂的分子结构

1. 由于水分子极性较大,当将极性较小的活性剂的极性部分替换了表面的水分子时,相内部对表面的吸引力减小了。

2. 由于活性剂非极性部分与气相的吸引力主要靠弥散力,弥散力是随分子量增加而增加的。因此,当活性剂分子替换了水分子并把非极性部分露在气相时,气相(也即相外部)对表面的吸引力加强了。

综合上面两个方面的变化,显然,表面的净吸引力大大减小

了。净吸引力的大大减小将引起表面收缩力、表面功和表面能的大大减小,从而使表面张力大大降低。

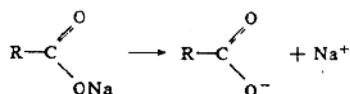
当将活性剂分子替换油-水界面的分子时,情形是类似的,而且,由于油相对非极性部分吸引力比气相对非极性部分吸引力大得多,所以净吸引力减小得更多,因而界面张力比表面张力下降的幅度更大(参考图 1-2)。

二、活性剂的分类

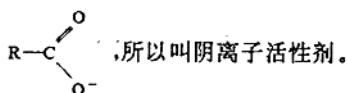
活性剂是一个总称,它包括许多物质。为便于使用,可按其电学性质,分成下面几类:

第一类:阴离子活性剂

这类活性剂在水中可以解离,解离后起活性作用的部分是阴离子。例如羧酸钠盐,它在水中可按下式解离:



由于羧酸钠盐解离后,起活性作用的部分是阴离子



阴离子活性剂还可分为两类:

1. 盐型

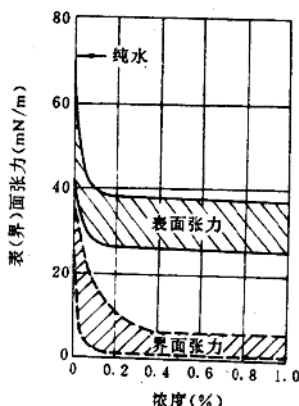


图 1-2 活性剂的表面张力和界面张力随浓度的变化范围(25°C)

羧酸盐型 如 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ONa}}{\text{C}}}$ (简写为 $\text{R}-\text{COONa}$)

磺酸盐型 如 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{ONa}$ (简写为 $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$)。

这类活性剂的分子由有机酸根(如羧酸根、烷基磺酸根)与金属离子(如 Na^+)组成。

2. 酯盐型

硫酸酯盐型 如 $\text{R}-\overset{\cdot}{\text{O}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ONa}}{\text{S}}}$ (简写为 $\text{R}-\text{OSO}_3\text{Na}$);

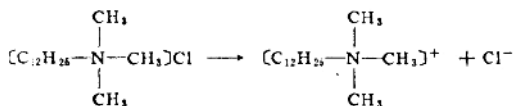
磷酸酯盐型 如 $\text{R}-\overset{\cdot}{\text{O}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ONa}}{\text{P}}}(\text{ONa})$ (简写为 $\text{R}-\text{OPO}_3\text{Na}_2$)。

这类活性剂的分子中有酯的结构(标有 $\cdot$ 的部分),也有盐的结构(标有 $\cdot$ 的部分)。

采油中,阴离子活性剂多用于起泡、乳化、防蜡、油井增产、水井增注、提高油层采收率等,用处是很广泛的。

第二类:阳离子活性剂

这类活性剂在水中可以解离,解离后起活性作用的部分是阳离子。例如十二烷基三甲基氯化铵,它在水中可按下式解离:



由于十二烷基三甲基氯化铵解离后,起活性作用的部分是阳

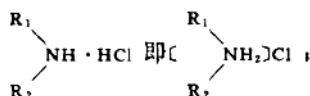
离子 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}-\text{CH}_3]^+$, 所以叫阳离子活性剂。

阳离子活性剂又可分为三类：

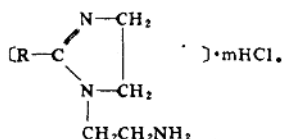
1. 胺盐型

如 $R-NH_2 \cdot HCl$, 即 $[RNH_3]Cl$;

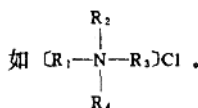
$R-NH_2 \cdot CH_3COOH$, 即 $[RNH_3]CH_3COO$;



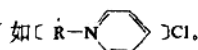
$[R-NH-(CH_2CH_2NH)_m \cdot H] \cdot mHCl$;



2. 季铵盐型



3. 吡啶盐型



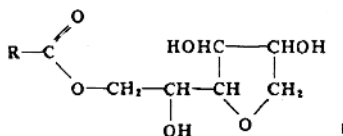
采油中,阳离子活性剂主要用于防蜡、缓蚀、杀菌、乳化、减小油井的水油比、抑制油层的粘土膨胀等,但应用范围目前还不如阴离子活性剂广泛。

第三类:非离子活性剂

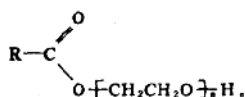
这类活性剂在水中不解离,它又分为下面几类:

1. 酯型

如山梨糖醇酐脂肪酸酯(斯盘型)

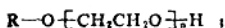


聚氧乙烯脂肪酸酯

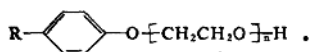


2. 醚型

如聚氧乙烯烷基醇醚(平平加型)

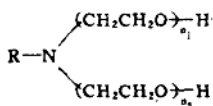


聚氧乙烯烷基苯酚醚



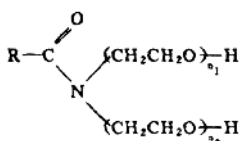
3. 胺型

如聚氧乙烯脂肪胺

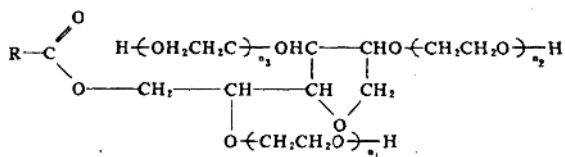


4. 酰胺型

如聚氧乙烯酰胺



此外,还有些非离子活性剂是混合型的,如山梨糖醇酐脂肪酸酯聚氧乙烯醚型(吐温型)活性剂



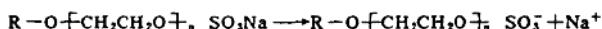
应属酯醚型,因它既属酯型也属醚型。

采油中,非离子活性剂主要用于起泡、乳化、防蜡、缓蚀、油井

增产、水井增注、提高油层的采收率等，用处同阴离子活性剂一样广泛。

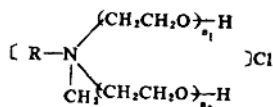
第四类：两性活性剂

这类活性剂起活性作用部分带有两种电学性质。如聚氧乙烯烷基醇醚硫酸酯钠盐，它在水中可按下式解离：

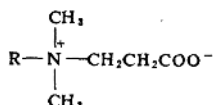


其中起活性作用部分 $R-O-(CH_2CH_2O)_n \cdot SO_3^-$ ，既有非离子性也有阴离子性，故称两性活性剂。

两性活性剂又可分为非离子-阴离子型、非离子-阳离子型和阴离子-阳离子型。上例属非离子-阴离子型，二〔聚氧乙烯基〕烷基甲基氯化铵



属非离子-阳离子型，而烷基二甲胺基丙酸内盐

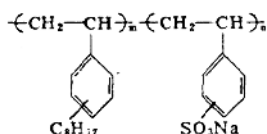


则属阴离子-阳离子型。

目前，在采油中，两性活性剂主要用于缓蚀、杀菌、乳化、抑制粘土膨胀和提高油层的采收率。

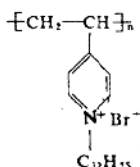
除按电学性质分类外，活性剂还可按分子量分为低分子活性剂和高分子活性剂。前面讲的多是低分子活性剂，因它们分子量都不大。所谓高分子活性剂是指那些分子量较大（例如几千、几万、几十万、几百万）的活性剂。高分子活性剂也象低分子活性剂那样可分为阴离子高分子活性剂、阳离子高分子活性剂、非离子高分子活性剂和两性高分子活性剂等几类。

例如辛基苯乙烯与苯乙烯磺酸钠的共聚物



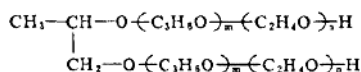
是一种阴离子高分子活性剂。

聚-4-乙烯溴化十二烷基吡啶



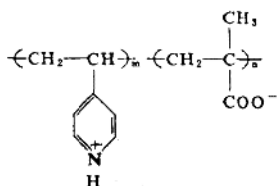
是一种阳离子高分子活性剂。

聚氧乙烯聚氧丙烯丙二醇醚



是一种非离子高分子活性剂。

4-乙烯吡啶与甲基丙烯酸共聚物



是一种两性高分子活性剂。

采油中,高分子活性剂多用于破乳、乳化、稳定泡沫、粘土防膨、水处理和提高油层的采收率等。可见,高分子活性剂也是一类重要的活性剂。

现在,可按上述分类,将采油中重要的活性剂作一整理,得附表 1。