

新领域精细化工丛书

油田化学品

XINLINGYU JINGXI HUAGONG CONGSHU

郑晓宇 吴肇亮 主编



化学工业出版社

精细化工出版中心



新领域精细化工丛书

油田化学品

郑晓宇 吴肇亮 主编

化学工业出版社

精细化工出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

油田化学品/郑晓宇,吴肇亮主编. —北京:化学工业出版社,2001.1
(新领域精细化工丛书)
ISBN 7-5025-3029-0

I. 油… II. ①郑…②吴… III. 油田开发-化工产品 IV. TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 75634 号

新领域精细化工丛书

油田化学品

郑晓宇 吴肇亮 主编

责任编辑:丁尚林

责任校对:陈静

封面设计:蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
精细化工出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982511

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

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 11 $\frac{1}{4}$ 字数 314 千字

2001年1月第1版 2001年1月北京第1次印刷

印数:1—4000

ISBN 7-5025-3029-0/TQ·1320

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

前 言

石油是重要的战略资源。如何发现新的储量，经济、有效地开采现有油田是石油工业面临的重大课题，其中油田化学品的应用具有不可替代的作用。

油田化学品，系指在石油勘探、开发、集输等过程中使用的化工产品 & 天然化学物质。油田化学品的种类繁多，按其结构特点可以分为三大类：①简单化合物；②功能性高分子聚合物；③表面活性剂。油田化学品与其他精细化学品相比，一般使用量大，针对性强。除原材料直接应用外，油田化学品中精细化工产品占 1/4，占总价值的 50% 以上。

油田化学品的研究、开发，不仅要求研究人员具备较强的精细化工基础，还要对其应用对象，诸如地质条件的复杂性、油藏构造的特殊性、油层的物性等有更比较深入的了解，同时关注油田生产技术的发展，才能适应油田的需要进行开发和应用。本书编写过程中点面结合，力图对此有所介绍。

本书应化学工业出版社之约，由石油大学多位长期从事石油化学、精细化工领域的工作者执笔编写。编者首先通过对石油化学品中表面活性剂、功能性高分子涉及的基本概念、合成工艺和原油乳状液稳定性的简单介绍，使读者对石油化学品的合成及其应用对象有所了解。进一步通过对钻井液处理剂、采油化学剂的应用范围、作用原理、典型结构及合成工艺的介绍，加深对油田化学品的认识。

本书各章节分别由鄢捷年、蒋庆哲、李明远、吴肇亮和郑晓宇执笔，郑晓宇、吴肇亮主编。李平、王涛、宋磊、魏桃树等同学参加部分图文输入及编排。

本书编写过程中，得到了重质油加工国家重点实验室的大力支持，在此表示感谢。

由于油田化学品是一类新型精细化学品，其所涉及的理论和应用方面不断发展，加之编者水平有限，书中难免出现一些不妥甚至谬误之处，敬请读者批评指正。

编者

2000年9月

内 容 提 要

本书介绍在石油勘探、开发、集输等过程中使用的油田化学品的种类、合成和应用等方面的知识。主要包括油田化学品中表面活性剂、功能性高分子涉及的基本概念、合成工艺,以及原油乳状液稳定性、钻井液处理剂、采油化学剂的应用范围、作用原理、典型结构、合成工艺和最新进展。本书根据油田化学品与应用结合紧密的特点,点面结合地介绍两方面的情况,有利于读者的理解。

本书可供从事精细化工、油田生产的研究和工程技术人员的参考使用,也可作为大专院校有关专业的教学用书。

目 录

第一章 表面活性剂基础	1
1.1 绪论	1
1.1.1 表面活性剂的定义、性质及作用	1
1.1.2 表面活性剂的分类	7
1.1.3 表面活性剂工业发展现状	9
1.2 阴离子表面活性剂	10
1.2.1 结构特征及分类	11
1.2.2 羧酸盐类表面活性剂	11
1.2.3 磺酸盐类表面活性剂	14
1.2.4 硫酸酯盐类表面活性剂	23
1.2.5 磷酸酯(盐)类表面活性剂	27
1.3 非离子表面活性剂	29
1.3.1 结构特征及分类	29
1.3.2 非离子表面活性剂的特性	31
1.3.3 聚氧乙烯烷基苯基醚(聚氧乙烯烷基酚)	33
1.3.4 匀质聚氧乙烯型表面活性剂的合成	35
1.3.5 多元醇型非离子表面活性剂——聚甘油脂肪酸酯	36
1.4 阳离子表面活性剂	37
1.4.1 结构特征及分类	37
1.4.2 铵盐型阳离子表面活性剂	39
1.4.3 季铵盐型阳离子表面活性剂	40
1.5 两性表面活性剂	42
1.5.1 结构特点及分类	42
1.5.2 两性表面活性剂的特性	43
1.5.3 两性表面活性剂合成方法示例	44
1.6 高分子表面活性剂	45
1.6.1 高分子表面活性剂的特性	45

1.6.2 高分子表面活性剂的合成	46
参考文献	47
第二章 聚合物基础	49
2.1 概论	49
2.1.1 聚合物的基本概念	49
2.1.2 聚合物和聚合反应类型	50
2.1.3 聚合物的命名	53
2.1.4 聚合物的结构原理	55
2.1.5 聚合物的物理状态和主要性能	60
2.2 自由基聚合	63
2.2.1 单体及聚合反应的特征	63
2.2.2 自由基聚合反应的历程	64
2.2.3 引发体系	66
2.2.4 分子量和链转移反应	77
2.2.5 自由基聚合实施方法	80
2.3 缩聚反应	101
2.3.1 缩聚反应特点及分类	101
2.3.2 缩聚反应的单体	102
2.3.3 缩聚反应的实施	105
2.4 聚合物的化学反应	106
2.4.1 聚合物化学反应特性	107
2.4.2 高聚物侧基反应	109
2.4.3 聚合度增大的反应	110
2.4.4 聚合物降解	116
参考文献	124
第三章 乳状液与化学剂	126
3.1 分散体系与界面能	126
3.2 乳状液	128
3.2.1 乳状液的形成	128
3.2.2 乳状液类型	132
3.2.3 乳状液稳定性	138
3.2.4 乳状液的性质	153
3.3 原油乳状液	157

3.3.1	原油的化学组成及特性	157
3.3.2	原油的非烃组成	161
3.3.3	原油的类型	164
3.3.4	原油乳状液中水的性质	165
3.3.5	原油乳状液的形成	166
3.3.6	原油乳状液的稳定性及影响因素	169
3.4	原油破乳剂	177
3.4.1	破乳剂对原油乳状液界面性质的影响	177
3.4.2	破乳剂组成、结构等理化性质与破乳脱水的关系	180
3.4.3	W/O型破乳剂的类型及其应用	182
3.4.4	O/W型原油乳状液破乳剂	185
	参考文献	189
第四章	钻井液处理剂	193
4.1	钻井液处理剂的分类及发展概况	193
4.1.1	国内处理剂的分类情况	193
4.1.2	国外处理剂的分类情况	194
4.1.3	钻井液处理剂的发展概况	197
4.2	钻井液配浆原材料	205
4.2.1	粘土类	205
4.2.2	加重材料	207
4.2.3	配浆水和油	210
4.3	钻井液无机处理剂	213
4.3.1	常用的无机处理剂	213
4.3.2	无机处理剂在钻井液中的作用原理	224
4.4	钻井液有机处理剂	226
4.4.1	降粘剂	226
4.4.2	降滤失剂	233
4.4.3	絮凝剂	247
4.4.4	增粘剂	250
4.4.5	页岩抑制剂	251
4.4.6	润滑剂	255
4.4.7	乳化剂和润湿剂	258
4.4.8	堵漏剂	261

4.4.9 高分子有机处理剂的作用机理	263
参考文献	270
第五章 采油用化学剂	271
5.1 引言	271
5.2 提高水驱采收率用化学剂	273
5.2.1 聚合物驱油用剂	274
5.2.2 深部液流改向用剂	308
5.3 强化采油用化学剂	313
5.3.1 化学驱油用化学剂	313
5.3.2 热力采油用化学剂	321
5.4 油层改造用化学剂	324
5.4.1 注水井调剂剂	324
5.4.2 生产井堵水剂	325
5.4.3 防砂用剂	329
5.4.4 防蜡、清蜡用剂	330
5.4.5 防垢、清垢用剂	333
5.4.6 粘土稳定剂	336
5.4.7 酸化用剂	338
5.4.8 压裂用剂	343
参考文献	346

第一章 表面活性剂基础

1.1 绪 论

1.1.1 表面活性剂的定义、性质及作用

在多相系统中，界面（表面）问题非常重要，自然界无处不存在界面（表面）问题。表面活性剂依靠其本身的性能在两种不混溶的相间降低界面（表面）能，因此广泛应用于工业生产和人民日常生活中，下面以石油工业为例。

钻井：钻井时，使用泥浆，其作用是保证优质快速钻井，保护油气层的渗透性，提高原油和天然气的产量。无论水基泥浆还是油基泥浆均为多相系统，表面活性剂在钻井泥浆中用作乳化剂、泡沫剂和缓蚀剂等。

采油：石油早期开采主要依靠自然能量称为一次采油，以美国为例，采收率只有15%左右；尔后补充油田能量，如常用的注水，恢复和提高油藏的压力称为二次采油，采收率可提高到40%~50%或更高；进一步提高油藏采收率的三次采油，此时油藏中的石油已处于不连续的高度分散状态，分散在多孔介质中，加入表面活性剂降低油水界面张力（降低至 10^{-3}mN/m ），此时残余油可在通常的注水压差下被驱出。

原油破乳：在石油生产初期，原油一般不含水。随着油田不断开采，原油会很快含水，并且含水量逐渐升高，形成稳定的乳状液，需经破乳脱水才送至炼厂，所用的破乳剂为表面活性剂。

炼制：油品中往往只需加入少量添加剂就能显著改善性能。绝大多数的油品添加剂是各种类型的有机化合物，如一种用于发动机油的重要添加剂——清净分散剂，它是表面活性剂，其作用是使氧化的、缩合的固体颗粒物稳定地分散在油中，以避免由于它们附着在发

动机部件上导致磨损、密封不严等问题；还有其他添加剂如抗磨添加剂、防锈剂等也是表面活性剂。

(1) 表面活性剂的定义 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。

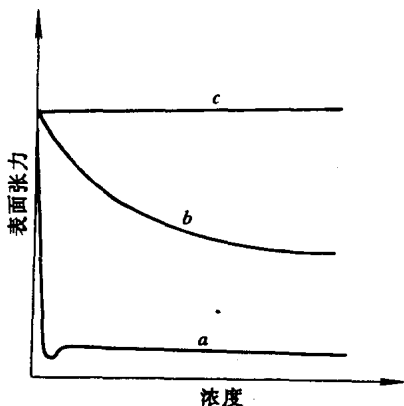


图 1-1 物质水溶液的表面张力与浓度的关系

据大量实验结果，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 1-1 所示。一类是在溶液中溶质浓度很低时，表面张力随浓度的增加而急骤下降，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（如曲线 *a*）。另一类是表面张力随溶质浓度的增加比较缓慢地逐渐下降（如曲线 *b*），第三类为表面张力随溶质浓度的增加稍有上升（如曲线 *c*）。一般肥皂、洗涤剂、油酸钠等物质的水溶液有曲线 *a* 的性质；

乙醇、丁醇、乙酸等物质的水溶液有曲线 *b* 的性质；而 KNO_3 、 NaCl 、 HCl 、 NaOH 等无机物的水溶液有曲线 *c* 的性质。

将物质能使溶剂的表面张力降低的性质称为表面活性。对于水溶液，图 1-1 中 *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。为与具有 *b* 类曲线的表面活性物质相区别，具有 *a* 类曲线的表面活性物质称为表面活性剂。*a* 类物质在水溶液中，分子能发生缔合而生成“胶束”，*b* 类物质则不能。*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* 类物质不具备这些作用。

综上所述，当加入很小量，就能使溶剂（一般为水）的表面张力或液-液界面张力大大降低的物质称为表面活性剂，当它达到一定浓度时，在溶液中可形成胶束。因而表面活性剂产生润湿反转、乳化或破

乳、起泡或消泡、加溶、洗涤等作用，以达到实际应用的要求。

表面活性剂能在表（界）面起作用主要是由其结构决定。表面活性剂分子中含有亲油基团和亲水基团，这种既含亲油基团（oleophilic group, 或称疏水基团, hydrophobic group）、又含亲水基团（hydrophilic group）的分子称为两亲分子（amphiphilic molecule）。表面活性剂是一种两亲分子，具有亲水基团和疏水基团，吸附在表（界）面上，具有较强的表面活性。

(2) 表面活性剂的性质 现以表面活性剂的水溶液为例（如图 1-2），当表面活性剂溶解于水中，其疏水基团或本身相缔合、或逃离至水面，以降低体系自由能，其亲水基团溶于水达到一定浓度，表面活性剂吸附在表面，并定向排列形成单分子吸附层，恰似一层“涂料”覆盖在物质表面，改变其表面性质。

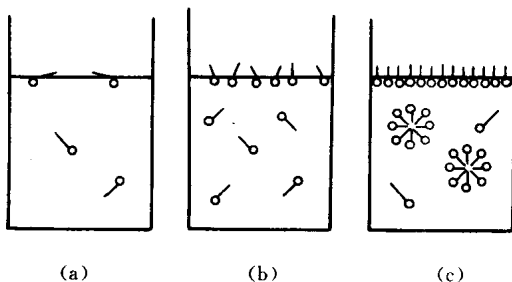


图 1-2 表面活性物质的分子在溶液本体及表面层中的分布

(a) 极稀溶液；(b) 稀溶液；(c) 浓溶液

随着表面活性剂浓度增加，其分子在溶液内部的数量也增加，亲水基团向外、疏水基团向内，分子相互靠近形成结合体（逃离水的另一种方式），这种结合体很小，直径小于 100 nm），因其直径在胶体粒子范围内，故称为胶束。表面活性剂开始形成胶束的浓度叫临界胶束浓度（CMC, critical micelle concentration）。在相同的条件下（温度、溶剂），不同的表面活性剂具有不同的临界胶束浓度，一般表面活性剂的 CMC 约为 $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$ ；而胶束中包含的表面活性剂分子数，离子型表面活性剂约为数十到百余个，非离子型表面活性剂约为 2000~5000 个。

以临界胶束浓度为界限，在高于或低于 CMC 时，溶液的一些性质

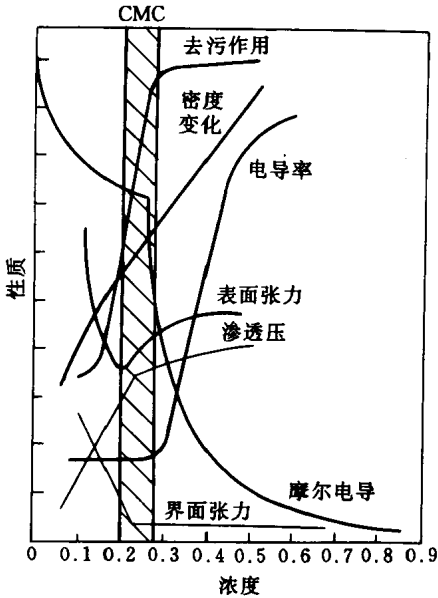


图 1-3 十二烷基硫酸钠水溶液的一些物理化学性质

有显著的变化，如图 1-3 所示。

概括起来表面活性剂的基本性质为：(a) 能定向排列；(b) 能表（界）面吸附；(c) 能形成胶束。这是两亲分子结构所决定的，此基本性质使表面活性剂具有特殊的作用。

(3) 表面活性剂的重要作用

① 乳化作用 乳状液是一种液体分子分散于另一种互不相混溶的液体中形成分散体系，分散液滴大小的大致范围为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。组成乳状液的两相，一般有一相为水或水溶液，统称水相，另一相是与水不相混溶的非极性液体，常称油相。根据两者在乳状液中所

处位置的不同，乳状液分为两类：一类是水包油乳状液 (O/W)，油作内相，即非连续相或分散相，水作外相，即连续相或分散介质；另一类是油包水乳状液 (W/O)。乳状液中分散相成细小的液滴分散在介质中，相界面积很大，分散的液滴有自发聚并趋向，是热力学不稳定的体系。

凡能使油、水两相发生乳化，形成稳定乳状液的物质称为乳化剂 (emulsifier)。作为乳化剂的表面活性剂作用是：(i) 吸附在两相界面上形成吸附层，亲水基向水，亲油基向油，油-水界面张力降低；(ii) 形成具有一定机械强度、较坚固的保护膜。

加入某些表面活性剂可使乳状液破坏，这种表面活性剂称为破乳剂。破乳剂的作用：(i) 能将促使乳状液中的乳化剂从油水界面上顶替

出来，而加入的表面活性剂又不能形成牢固的界面保护膜；(ii) 若在乳状液的界面上有微小粒子，例如原油乳状液的油水界面上有沥青质等的胶态粒子、微晶蜡等，它们起着稳定乳状液的作用，起破乳作用的表面活性剂使这些固体粒子被水或油完全润湿、脱离界面而进入水或油中，破坏了保护膜，从而达到了破乳的目的。

② 分散作用 原理与乳化有相似之处，分散作用是使固体物质以微小颗粒悬浮在分散介质中并保持稳定。应用实例有颜料、染料和煤浆液等。

絮凝作用：使悬浮有固体颗粒的悬浮液，迅速地积聚并沉淀下来。实例有污水处理等。

③ 起泡作用 气泡分散于液体中产生泡沫，这也是不稳定的分散体系。由于气体和液体密度相差很大，且生成泡沫时，伴随着液体表面积增加，纯液体不能形成稳定的泡沫。在一定条件下（如搅拌、吹气），添加具有良好起泡能力的表面活性剂，则可得到比较稳定的泡沫，这些表面活性剂称为起泡剂。在生产实际中泡沫问题多种多样，如选矿中的泡沫浮选、泡沫灭火等。

消泡：有时不希望产生泡沫，需要消泡。消泡的方法可以加入一些化学剂，与界面上起泡剂发生化学反应，或使起泡剂部分被顶替，界面保护层被破坏，泡沫消失。这类化学剂被称为消泡剂，某些表面活性剂可作为消泡剂。

④ 加溶作用 使难溶物质（液体或固体）的溶解度显著增加称为加溶作用（或称增溶作用）。如室温下 100 ml 水仅能溶解 0.09 ml 的苯，而 10% 的油酸钠水溶液中苯的溶解度达到 10 ml。能自发地形成热力学稳定的均相体系是加溶作用区别于乳化作用的特征。此现象只有在大于临界胶束浓度（CMC）的条件才能存在。它是由于表面活性剂分子在溶液中形成胶束所致。

至于表面活性剂的胶束如何起加溶作用、按哪种方式加溶取决于被加溶物质的分子结构与表面活性剂的结构。例如烷烃、环烷烃以及其他极化率较小的化合物，一般被加溶于胶束内核，按图 1-4 (a) 方式加溶；长链醇、胺等加溶于胶束的“栅栏”之间，非极性碳氢链插

入胶束内部，而极性头则处于表面活性剂极性基之间，按 (b) 方式加溶；对于一些较小的极性分子如苯二甲酸二甲酯，它既不溶于水，也不溶于非极性溶剂，加溶时吸着于胶束“表面”的亲水基部分，按 (c) 方式加溶。至于极化率较大的烃化合物如苯、乙苯等，开始加溶时可能被吸着于胶束-水的界面 [按 (c) 方式加溶]，加溶量增多后可能插入表面活性剂“栅栏”中 [按 (b) 方式加溶]，甚至可能溶入到胶束内核 [按 (a) 方式加溶]，所以某一种物质的加溶方式不一定是唯一的。在聚氧乙烯型非离子表面活性剂胶束溶液中，酚类化合物按 (d) 方式加溶于胶束的聚氧乙烯外壳中（即聚氧乙烯链之间）。

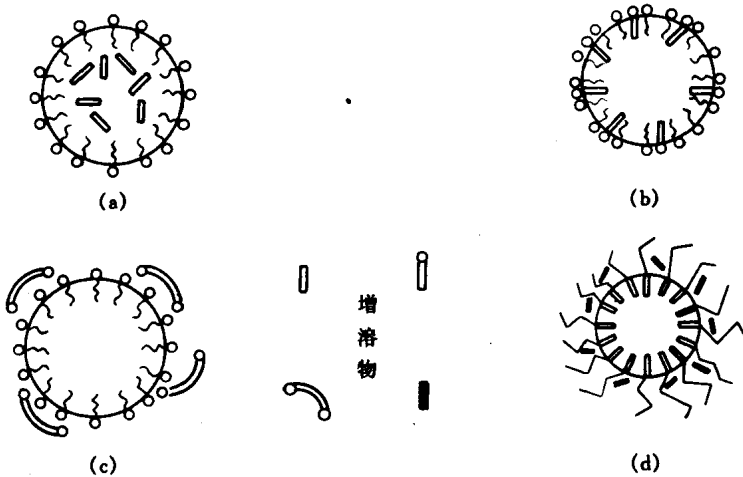


图 1-1 几种加溶作用方式

- (a) 加溶于胶束内核；
- (b) 加溶于胶束定向的表面活性剂分子之间，形成栅栏结构；
- (c) 加溶于胶束表面；
- (d) 加溶于非离子表面活性剂聚氧乙烯亲水基之间

⑤ 润湿作用 固体表面上的空气被液体置换的现象称为润湿；固、液、气三相交接处固液界面与气液界面的夹角 θ 称做接触角（如图 1-5）。

$\theta > 90^\circ$ 不润湿；

$\theta < 90^\circ$ 润湿, θ 越小润湿性能越好。

例如水滴在矿物表面上润湿, 在石蜡表面上则不润湿。润湿剂是改善润湿性能所用的表面活性剂, 其作用为: (i) 吸附于固体表面, 改变其性质, 使其从疏液固体表面变为亲液表面固体, 或从亲液固体表面变为疏液表面固体; (ii) 降低固液和气液界面张力。

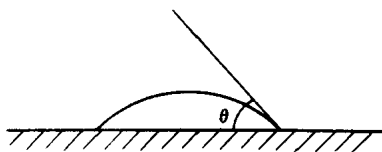


图 1-5 接触角与润湿的关系

1.1.2 表面活性剂的分类

表面活性剂可按其结构、作用、应用等多种方法分类, 通常按化学结构分类可将表面活性剂纳入完整体系。结构相似具有相似的性质, 也具有相似的合成方法。

按结构特征, 表面活性剂的分类见表 1-1。

表 1-1 表面活性剂的分类

类 别		例
离子型表面活性剂	阴离子表面活性剂	羧酸类 $R-COO^- Na^+$ 磺酸类 $R-SO_3^- Na^+$ 硫酸酯类 $R-OSO_3^- Na^+$ 磷酸酯类 $R-OPO_3^- Na^+$
	阳离子表面活性剂	伯胺盐 $R-NH_2 \cdot HCl$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-NH-HCl \end{array}$ 仲胺盐 $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N-HCl \end{array}$ 叔胺盐 $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N-HCl \end{array}$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N-CH_3Cl \end{array}$ 季铵盐