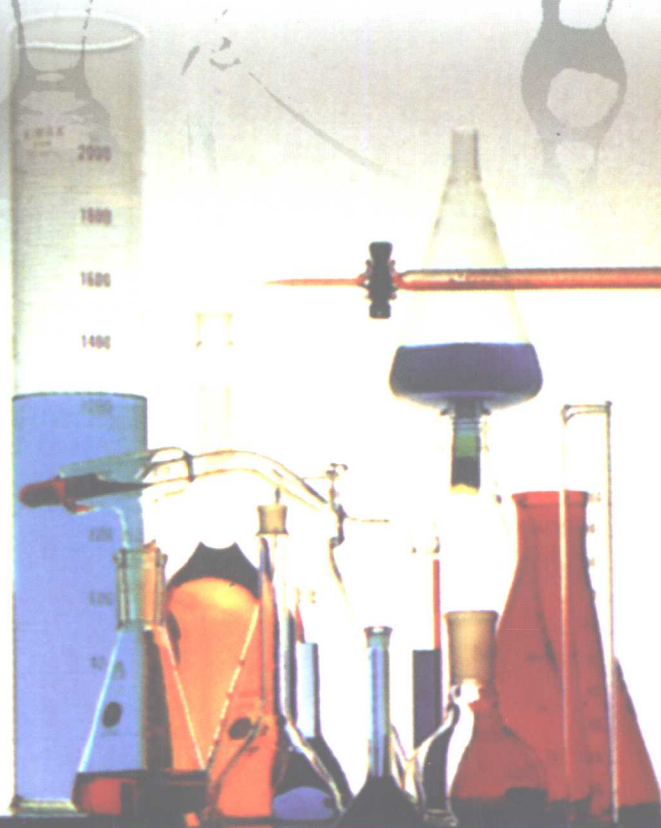


YUETIAN HUAXUEJI

油田化学剂

于涛 丁伟 罗洪君 编著



石油工业出版社

Petroleum Industry Press

油 田 化 学 剂

于 涛 丁 伟 罗洪君 编著

石 油 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书介绍了油田化学剂的基础知识,并根据油田化学剂的分类和应用领域分别介绍了在钻井、提高采收率、油气开采、油气集输、油田水处理等方面使用的化学剂及其作用原理。此外,还介绍了一些常用油田化学剂的生产工艺。本书可供从事油田化学的工程技术人员及石油院校有关专业的师生学习与参考。

图书在版编目(CIP)数据

油田化学剂/于涛等编著.

北京:石油工业出版社,2002.7

ISBN 7-5021-3842-0

I. 油…

II. 于…

III. 油田化学剂

IV. TE3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 049496 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

北京乘设伟业科技排版中心排版

北京密云华都印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 13.25 印张 320 千字 印 1—1000

2002 年 7 月北京第 1 版 2002 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3842-0/TE·2791

定价:22.00 元

前 言

石油是一种重要的战略资源,随着人们对石油的开采与使用,这种不可再生性资源将逐渐减少,最终必然导致枯竭。目前世界每年对石油的需求量达 30 多亿吨,并且以大约每年 1.6% 的速度递增。按照如此的需求量和需求增长速度,并根据目前的石油开采技术估算,世界范围内的石油剩余可采储量尚可开采 50 年左右。因此,如何扩大地质储量和增加可采储量是世界石油界面临的共同课题。国内外各油田的开发经验表明,油田化学剂的开发与应用在增加可采储量方面具有极其重要的作用。

油田化学剂是指在解决油田钻井、完井、采油、注水、提高采收率及集输等过程中的化学问题时所使用的药剂。随着石油工业的发展和科学技术的进步,人们对油田化学剂的质量、数量及应用技术的要求日益提高。由于油藏条件不同,原油、水质、岩石的性质各异,对油田化学剂的结构和性能的要求也不尽相同,即油田化学剂的使用具有很强的针对性。这就要求从事油田化学剂研究的人员不仅要有较好的化学理论知识,还要对原油开采技术有深入的了解。本书在编写过程中注重了这两方面知识的结合,在根据油田化学剂的分类和应用领域阐述其应用原理与结构、性能关系的同时,对原油开采的工艺过程也做了扼要的论述,介绍了在钻井、提高采收率、油气开采、油气集输、油田水处理等方面使用的化学剂及其作用原理,并介绍了一些常用油田化学剂的生产方法。

本书是在作者原编写的教学讲义的基础上,结合作者多年的教学、科研实践以及近年来国内外油田化学剂的发展编著而成的。本书第四章、第五章、第六章由于涛执笔,第一章、第二章由丁伟执笔,第三章、第七章由罗洪君执笔,全书由于涛统稿。

虽然作者力图在油田化学剂的深度和广度上编写得更加全面,但鉴于油田化学剂涉及领域之广泛,其理论和技术发展之迅速,加之作者水平所限,书中难免有不妥或错误之处,敬请读者予以指正。

目 录

第一章 油田化学剂基础知识	(1)
第一节 表面活性剂	(2)
一、表面活性剂的分子结构特点	(2)
二、表面活性剂分类	(4)
三、表面活性剂的一般性质	(7)
四、表面活性剂溶液性质	(9)
五、表面活性剂表面活性的度量	(12)
六、表面活性剂的 HLB 值	(13)
七、表面活性剂的润湿作用	(15)
八、表面活性剂的乳化作用	(18)
九、表面活性剂的起泡作用	(20)
第二节 高分子化合物	(21)
一、高分子化合物的基本概念	(21)
二、高分子化合物的结构特征及多分散性	(23)
三、高分子溶液	(26)
四、高分子浓溶液的流变性质	(29)
参考文献	(30)
第二章 钻井用化学剂	(31)
第一节 钻井液及其功能	(31)
一、钻井液类型	(31)
二、钻井液的主要功能	(32)
第二节 钻井液处理剂	(33)
一、稀释剂	(33)
二、降滤失剂	(38)
三、絮凝剂	(45)
四、页岩抑制剂	(48)
五、其他处理剂	(50)
第三节 固井水泥外加剂	(53)
一、油井水泥	(54)
二、水泥外加剂	(55)
参考文献	(58)
第三章 提高采收率用化学剂	(60)
第一节 聚合物驱油及所用的化学剂	(60)
一、原油采收率及影响因素	(60)
二、聚合物驱油原理	(61)

三、用于提高采收率的聚合物·····	(62)
第二节 表面活性剂驱油及所用的化学剂·····	(67)
一、表面活性剂驱油原理·····	(67)
二、驱油用表面活性剂·····	(69)
第三节 碱驱及所用的化学剂·····	(70)
一、碱驱机理·····	(70)
二、碱驱用化学剂·····	(71)
参考文献·····	(72)
第四章 油气开采用化学剂 ·····	(73)
第一节 酸化用化学剂·····	(73)
一、酸液与酸化原理·····	(73)
二、酸化添加剂·····	(75)
第二节 压裂用化学剂·····	(79)
一、压裂液组成及其基本性能·····	(79)
二、水基压裂液及其添加剂·····	(80)
三、油基压裂液及其添加剂·····	(84)
第三节 油气田开采用其他化学剂·····	(86)
一、防砂用化学剂·····	(86)
二、注水井调剖用化学剂·····	(89)
三、油井堵水剂·····	(93)
四、防蜡剂与清蜡剂·····	(96)
五、粘土稳定剂·····	(99)
六、示踪剂·····	(104)
参考文献·····	(106)
第五章 油气集输用化学剂 ·····	(107)
第一节 原油流动改进剂·····	(107)
一、原油流动改进剂的作用原理·····	(107)
二、油田中常用的原油流动改进剂·····	(109)
第二节 原油破乳剂·····	(110)
一、乳化原油的形成·····	(110)
二、乳化原油破乳脱水方法·····	(111)
三、化学破乳剂破乳脱水基本原理·····	(112)
四、原油破乳剂·····	(112)
参考文献·····	(117)
第六章 油田水处理用化学剂 ·····	(119)
第一节 油田水用缓蚀剂·····	(120)
一、油田水腐蚀及影响因素·····	(120)
二、油田水系统常用的缓蚀剂·····	(123)
第二节 油田水用防垢剂·····	(127)
一、油田水常见的垢型及影响因素·····	(127)

二、油田水系统常用的防垢剂	(131)
第三节 油田水用杀菌剂	(137)
一、油田水中主要微生物及其危害	(137)
二、油田水系统常用的杀菌剂	(140)
第四节 油田水用净化剂	(143)
一、除油剂	(143)
二、絮凝剂	(145)
参考文献	(146)
第七章 常用油田化学剂的生产方法	(148)
第一节 聚糖及其改性产物	(148)
一、单糖与聚糖	(148)
二、羧甲基纤维素	(152)
第二节 木质素及其改性产物	(155)
一、木质素的结构与性质	(156)
二、木质素磺酸盐	(158)
三、铁铬木质素磺酸盐	(159)
第三节 丙烯酰胺类聚合物	(160)
一、丙烯酰胺	(161)
二、聚丙烯酰胺的生产方法	(163)
三、聚丙烯酰胺的性质与应用	(165)
第四节 磺酸盐型表面活性剂	(169)
一、烷基苯磺酸盐	(169)
二、 α -烯烃磺酸盐	(172)
三、烷基磺酸盐	(175)
第五节 聚氧乙烯型非离子表面活性剂	(178)
一、环氧乙烷生产方法	(178)
二、聚氧乙烯化反应	(180)
三、聚氧乙烯型表面活性剂典型产品	(183)
参考文献	(186)
附录:中华人民共和国石油天然气行业标准 SY 5510—92《油田化学常用术语》	(187)

第一章 油田化学剂基础知识

在 20 世纪 50 年代末和 60 年代初,我国玉门、新疆、大庆等油田开始使用油田化学剂来解决油气田生产中遇到的一些技术问题。随着石油工业的发展和科学技术的进步,油田化学剂的品种不断增多,质量也不断提高,并广泛地应用于油田生产的各个环节中。例如钻井液、完井液及其处理剂的开发与应用,不仅提高了钻进速度和钻井、完井质量,降低了钻井、完井成本,而且使钻进复杂地层成为可能;各种驱油体系的研制和应用,提高了水驱油的波及系数和洗油效率,从而使原油采收率大大提高,使三次采油技术成为油田可持续发展的技术保障;各种压裂液添加剂和酸化液添加剂的开发与应用,提高了油井产量和注入井注入量,使酸化和压裂技术成为油田持续稳产的有力措施;新型原油流动改进剂的开发成功,为高凝油和高粘油的开采以及原油的常温输送展示了可喜的前景;各种防砂剂、清防蜡剂、堵水剂和调剖剂的开发与应用,解决了油井出砂、油井出水、油井结蜡等一系列问题;各种水质处理剂的使用,既解决了金属管线和设备的腐蚀和结垢等问题,又提高了注水效率;其他如原油破乳剂、粘土稳定剂、油水井解堵剂、驱油牺牲剂、示踪剂等的使用,提高了各种化学方法的效率,减少了对油水井和地层的伤害。总之,油田化学剂的使用已经成为油田可持续发展的有力措施,油田化学剂的开发与应用在油田生产中的重要性不言而喻。

油田化学剂用途广泛,种类繁多,亦有许多分类方法。按油田化学剂的应用领域,可将油田化学剂分为如下六大类。

①通用化学剂 是指能广泛用于油田不同生产工艺过程的化学剂。它包括生物聚合物、羧甲基纤维素钠盐、粘土稳定剂、天然聚合物、聚丙烯酰胺、表面活性剂和示踪剂七个类型。

②钻井用化学剂 它包括钻井液处理剂和固井水泥外加剂两个亚类。

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。它包括降滤失剂、降粘剂、页岩抑制剂、消泡剂、乳化剂、絮凝剂、起泡剂、杀菌剂、缓蚀剂、润滑剂、解卡剂、pH 控制剂、表面活性剂、除钙剂、温度稳定剂、增粘剂、堵漏材料、加重材料等。

固井水泥外加剂指的是在固井作业中,为保证施工顺利和固井质量在水泥中添加的化学剂。它包括促凝剂、缓凝剂、消泡剂、减阻剂、降滤失剂、防气窜剂、增强剂、减轻外掺料、防漏外掺料、加重外掺料等。

③油气开采用化学剂 它包括酸化、压裂和采油用其他化学剂等三个亚类。

酸化用化学剂是指在酸化作业过程中,为满足工艺要求、提高酸化效果所用的化学剂。它包括缓蚀剂、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、防淤渣剂等。

压裂用化学剂是指在压裂作业过程中,为满足工艺要求、提高压裂效果所用的化学剂。它包括增粘剂、破胶剂、缓蚀剂、助排剂、交联剂、粘土稳定剂、减阻剂、防乳化剂、降滤失剂、起泡剂、pH 控制剂、暂堵剂、杀菌剂、支撑剂等。

采油用其他化学剂指的是除酸化、压裂作业外,用于油、气、水井增产增注的采油化学剂。它包括解堵剂、粘土稳定剂、防蜡剂、清蜡剂、调剖剂、堵水剂、降凝剂、防砂剂、示踪剂等。

④提高采收率用化学剂 是指在提高原油采收率(EOR)过程中所用的化学剂。它包括增

粘剂、表面活性剂、碱剂、助表面活性剂、高温起泡剂、混溶剂、流度控制剂、牺牲剂、增溶剂、薄膜扩展剂等。

⑤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。它包括缓蚀剂、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、海面浮油清净剂、管道清洗剂、降粘剂、降凝剂、抑泡剂等。

⑥油田水处理用化学剂 是指在油田注水(水源水、回注污水)水处理过程中,为保证注水质量、提高注水开发效果所用的化学剂。它包括杀菌剂、缓蚀剂、粘土稳定剂、助滤剂、浮选剂、絮凝剂、除油剂、除氧剂、防垢剂、除垢剂等。

上述六大类油田化学剂按结构可分为无机物、有机物和高分子化合物,但其中最重要的油田化学剂是表面活性剂和高分子这两大类物质。本章扼要介绍这两类物质的性质。

第一节 表面活性剂

表面活性剂以其特殊的物化性质在油田上得到广泛的应用,在油田开发、石油钻采、油气集输方面都显示出优异的作用。它所具有的特殊性质及显示出的优异性能都与其分子结构密切相关。

一、表面活性剂的分子结构特点

1. 表面活性剂的定义

在水中加入某种物质时,会使水溶液的表面张力发生变化。若将各种物质水溶液的表面张力与浓度作图,可得到三种类型的曲线,如图 1-1 所示。一类物质是在浓度很低时,表面张力随浓度的增加而急剧下降,但当表面张力降至一定程度后,便下降缓慢或不再下降,如曲线 a;另一类物质其溶液的表面张力也随着浓度的增加而下降,但下降的程度比较缓慢,如曲线 b;第三类物质溶液的表面张力随浓度的增加而略有上升,如曲线 c。一般肥皂、洗涤剂等物质的水溶液有曲线 a 的性质;乙醇、醋酸等低分子极性有机物具有曲线 b 的性质;而 NaCl、

KNO₃、NaOH 等无机物的水溶液具有曲线 c 的性质。

通常,我们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 类物质称为非表面活性物质。但 a、b 两类物质降低表面张力的程度有所不同,为了有所区别,将具有 a 类曲线性质的表面活性物质称为表面活性剂。a 类除具有较高的表面活性外,同时还具有润湿、乳化、起泡、增容和洗涤等作用,而 b 类物质不具有这些作用。

因此,我们可将表面活性剂定义为:以低浓度存在时就能显著地降低体系表(界)面张力的物质。简称为活性剂。

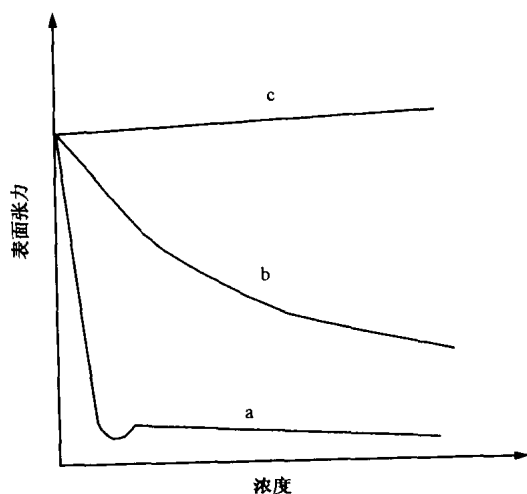


图 1-1 物质水溶液表面张力与浓度的关系

2. 表面活性剂的分子结构特点

表面活性剂之所以能在低浓度下显著地降低体系的表(界)张力,是由其分子结构特点所决定的。

表面活性剂的分子结构均由两部分组成,一部分是非极性基团,另一部分是极性基团。根据极性相近规则,在溶液中非极性基团可以溶于非极性的溶剂(油)中,称为亲油基;而极性基团可以溶于极性的水中,称为亲水基。而且在大部分活性剂中,亲油基和亲水基分处于分子的两端,形成不对称结构。因此表面活性剂分子是一种两亲分子,具有又亲油又亲水的两亲性质。

图 1-2 即为典型的表面活性剂两亲分子的示意结构。两种活性剂的亲油基皆为十二烷基,而亲水基则不同,一为 $-\text{SO}_4^-$, 一为 $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$, 这样的分子结构就使得活性剂分子具有一部分可溶于水而另一部分易自水中逃离的双重性质。因此,活性剂分子就会在水溶液体系中(包括表面和界面)相对于水介质而采取独特的定向排列,并形成一定的组织结构。这种情况若发生在溶液体系,即表现为表面活性剂两种重要的基本性质:溶液表面的吸附与溶液内部的胶束形成。

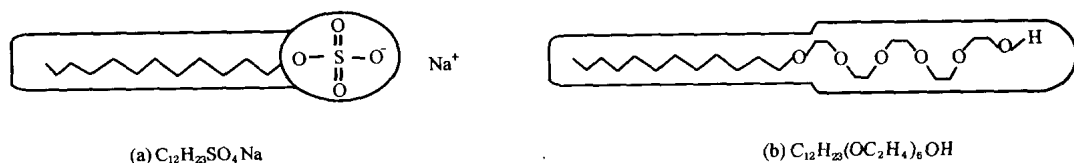


图 1-2 两亲分子示意结构

3. 表面活性剂降低表面张力的原因

在纯液体内部,每个分子受其邻近分子的吸引,来自各个方向的力是一样的,故分子受力是平衡的。处于表面的分子则不同,液体内部的分子对它的吸引力大,而外部气体分子(通常情况下是空气和液相蒸气的混合物)对它的吸引力很小,故液面上的分子受到一个垂直于液面而向着液体内部的合吸引力,称为净吸力的作用,即液面上的分子处于一个不均匀的力场之中。这种净吸力的作用使得液面上的分子具有向液体内部移动的倾向,这就是液体表面有自发收缩倾向即表现出表面张力的原因。由于活性剂分子的两亲结构使其容易在界面上吸附,顶替了液面上的分子(对于水溶液,亲水基溶于水中,亲油基伸到气相),表面活性剂分子受到液体内部分子的引力变小,而受液体外部的的气相分子的吸引力变大,溶液表面上分子所受的净吸力大为降低。所以,表面活性剂溶液的表面张力大大低于纯水的表面张力。

在一定范围内,溶液的表面张力随着表面活性剂浓度的增加而下降,当表面活性剂分子在溶液表面上的吸附达到饱和时,活性剂浓度增加不再使溶液的表面张力下降。在亲水基相同时,活性剂分子的亲油基碳链越长,气相吸引力越大,净吸力越小,溶液表面张力降得越多。所以表面活性剂亲油基的碳原子数一般在 C_8 以上才能表现出明显的活性。一般使用的表面活性剂亲油基的碳原子数在 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{20}$ 之间。也就是说,并不是所有两亲分子都是表面活性剂。如乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)和醋酸(CH_3COOH)都是两亲分子,虽也有一些表面活性,能使水的表面张力降低一些,但不符合低浓度就能显著降低表面张力的要求,故不是表面活性剂。原因是它们的亲油基太小,亲水基的作用占压倒优势,使它们易溶于水相中,而在界面吸附的程度很差。同理,对于碳链较长的脂肪醇和脂肪酸,虽然也具有两亲结构,但亲油基占压倒优势,使其也不具有表面活性。因此,对于表面活性剂分子,亲油基和亲水基应有一定的匹配,才能使其具有较好的表面活性。

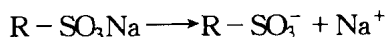
二、表面活性剂分类

表面活性剂种类繁多,性质各异。其性质除与亲油基的长短、支化程度有关外,主要与亲水基团的不同有关。亲油基团的结构变化一般表现在碳链长度的变化上,而亲水基团的结构变化远较亲油基团大,并且表现在种类的变化上。因而表面活性剂的分类一般是以亲水基团的结构为依据的。

目前普遍采用的表面活性剂分类方法是从亲水基团的离子性或非离子性来考虑,也就是看表面活性剂在水中是否解离,以及解离后起活性作用的部分带有何种电荷等等。

1. 阴离子表面活性剂

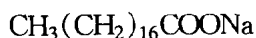
这类活性剂在水中可以解离,解离后起活性作用的部分是阴离子。例如烷基磺酸钠在水中可按下式解离:



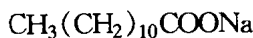
由于烷基磺酸钠解离后,起活性作用的部分是阴离子基团 $\text{R}-\text{SO}_3^-$, 所以称其为阴离子表面活性剂。

阴离子表面活性剂根据亲水基团不同,还可分为四种类型。

(1) 羧酸盐型



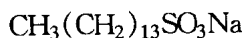
(硬脂酸钠)



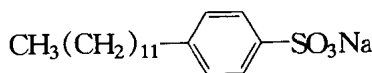
(月桂酸钠)

肥皂即属此类。这类阴离子表面活性剂基本上是以天然动、植物油脂为原料,经加碱皂化而制成。虽然随着石油化工的飞速发展,以石油为原料合成的脂肪酸已经代替了大量的天然油脂,但天然动、植物油脂是可再生资源,使用它们为原料生产表面活性剂符合当代人类对环境可持续发展的要求。

(2) 磺酸盐型



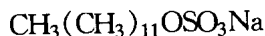
(十四烷基磺酸钠)



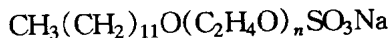
(十二烷基苯磺酸钠)

磺酸盐型活性剂主要用于生产洗涤剂,易溶于水,有良好的乳化作用、起泡作用和洗涤能力,在酸性条件下不水解,有较好的耐盐性。在油田生产中,磺酸盐型表面活性剂主要用于驱油,在适当的配方体系中,其水溶液可与原油形成 $\leq 10^{-3} \text{mN/m}$ 的超低界面张力。

(3) 硫酸(酯)盐型



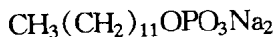
(十二烷基硫酸钠)



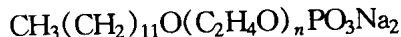
(十二烷基聚氧乙烯醚硫酸钠)

这类活性剂具有良好的起泡能力和洗涤性能,在硬水中稳定,其水溶液呈中性或微碱性,主要用于洗涤剂中。

(4) 磷酸(酯)盐型



(十二烷基磷酸钠)

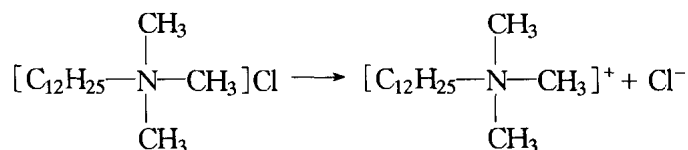


(十二烷基聚氧乙烯醚磷酸钠)

磷酸盐型活性剂对酸碱有良好的稳定性,易生物降解,洗涤性能好,特别是对硬表面的洗净能力更好,又由于它易溶于有机溶剂,故可与溶剂配合作为干洗剂。

2. 阳离子表面活性剂

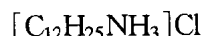
这类活性剂在水中也可解离,但解离后起活性作用的部分是阳离子。例如氯化十二烷基三甲基铵在水中可按下式解离:



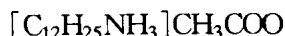
这类活性剂中,绝大部分是含氮的化合物,即有机胺的衍生物。常用的阳离子活性剂有以下两类。

(1) 胺盐型

胺盐型表面活性剂可看作由脂肪胺与酸形成的盐。



(氯化十二烷基铵)

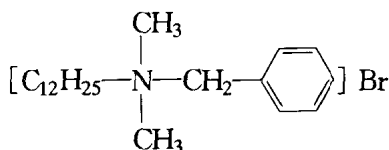


(醋酸十二烷基铵)

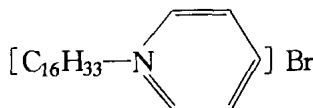
胺盐型活性剂在酸性介质中稳定,可用作乳化剂、分散剂、润湿剂等。当溶液的 pH 值较高时,脂肪胺容易析出,从而失去表面活性。

(2) 季铵盐型

季铵盐型活性剂是最常用的阳离子活性剂。



(溴化十二烷基二甲基苄基铵)



(溴化十六烷基吡啶)

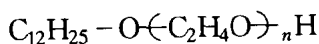
季铵盐与胺盐不同,不受 pH 值变化的影响,不论在酸性、中性或碱性介质中,季铵离子皆无变化。季铵盐型活性剂除具有表面活性外,还具有很强的杀菌能力,因此常作为杀菌剂使用。季铵盐的另一特点是容易吸附于一般的无机固体表面,改变固体表面的润湿性,利用这一特点可作为矿石浮选剂使用。在油田生产中,季铵盐可作为粘土稳定剂和杀菌剂使用。

3. 非离子表面活性剂

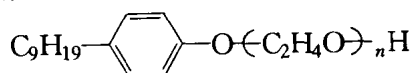
这类活性剂在水中不解离,起活性作用的是整个分子。它又可分为:

(1) 醚型

这类活性剂是由羟基化合物与环氧乙烷在碱性条件下反应而成。



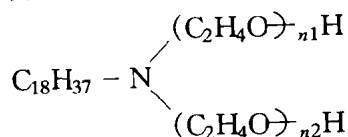
(十二醇聚氧乙烯醚 - n)



(壬基酚聚氧乙烯醚 - n)

(2) 胺型

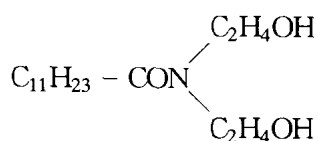
这类活性剂是由脂肪胺与环氧乙烷加成制得的。



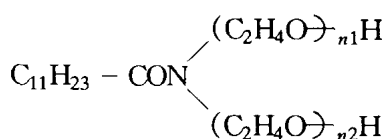
(聚氧乙烯十八胺 - n)

(3) 酰胺型

这类活性剂可由脂肪酸酯与二乙醇胺反应先生成脂肪醇酰胺,然后再与环氧乙烷加成制得。脂肪醇酰胺也是一种非离子表面活性剂。



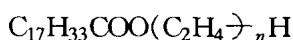
(月桂酰二乙醇胺)



(聚氧乙烯月桂酰胺)

(4)酯型

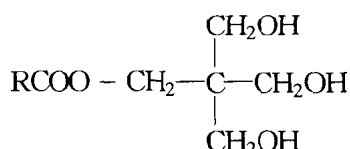
这类活性剂可由脂肪酸与环氧乙烷加成制得,也可由脂肪酸与聚乙二醇通过酯化反应得到。



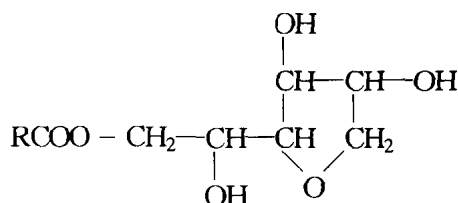
(聚氧乙烯油酸酯 - n)

(5)多元醇型

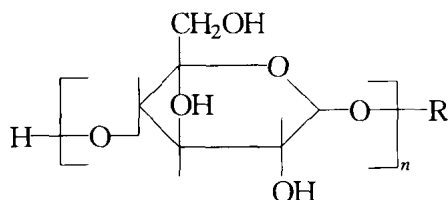
这类活性剂多由脂肪酸与多元醇反应制得,也可由脂肪醇与糖类化合物反应制得,如新型绿色表面活性剂烷基糖苷。



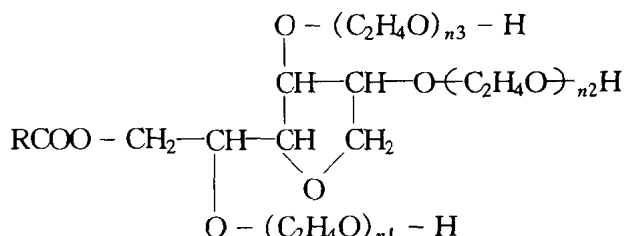
(季戊四醇单脂肪酸酯)



(失水山梨糖醇单脂肪酸酯, Span 型)



(烷基葡萄糖苷)



(失水山梨糖醇单脂肪酸酯聚氧乙烯醚, Tween 型)

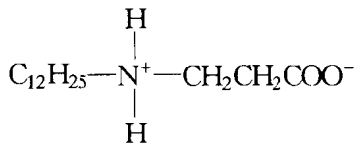
非离子表面活性剂在水溶液中不解离,其亲水基主要是由具有一定数量的含氧基团(聚氧乙烯基或多羟基)构成。正是这一特点决定了非离子活性剂在某些方面比离子型活性剂性能优越:因为在溶液中不是离子状态,所以稳定性好,不易受强电解质存在的影响,也不易受酸、碱的影响;与其他类型活性剂的相容性好,能很好地混合使用;随着结构的变化,在水中及有机溶剂中皆有较好的溶解性能。由于在溶液中不解离,故在一般固体表面上不易发生强烈吸附。但随着温度的升高,很多非离子活性剂在水中变得不溶(存在浊点),这使其在某些方面的应用受到限制。烷基糖苷是近年来开发的新型表面活性剂,它的优点在于:①以天然可再生资源为原料;②在生产过程中无任何废弃物产生;③产品无毒、无刺激,易生物降解,与其他活性剂配伍性能好。这些优点是其他传统表面活性剂不能同时具有的,符合现代及将来人们对环境的要求,因此被专家们称为绿色表面活性剂。

非离子表面活性剂具有良好的洗涤、分散、乳化、破乳、润湿、增溶性能,不仅广泛地用于石油工业,在纺织、造纸、食品、塑料、皮革等许多行业中都有着重要的作用。

4. 两性表面活性剂

这类活性剂的分子中既含有阴离子又含有阳离子基团,且两种基团是通过共价键连接的。其结构可表示为:R-A⁺-B⁻,这里R为非极性基团,可以是烷基、芳基或其他有机基团;A⁺为阳离子基团,常为含氮基团;B⁻为阴离子基团,一般为羧基或磺酸基。一些典型的两性表面活性剂有:

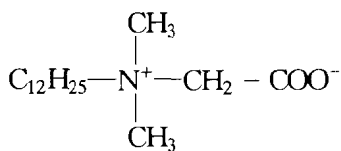
(1) 氨基酸型



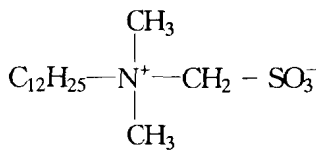
(十二烷基铵基丙酸内盐)

此物质用碱处理时,形成十二烷基氨基丙酸钠,易溶于水呈透明的溶液,与阴离子表面活性剂的性质相似,具有良好的发泡性能和洗涤能力。当pH值较低时,则呈阳离子性。

(2) 甜菜碱型



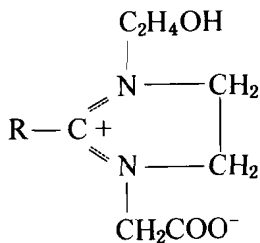
(十二烷基二甲基甜菜碱)



(十二烷基二甲基磺基甜菜碱)

这类两性表面活性剂在结构上可看作是甜菜碱的衍生物,因此而得名。羧基甜菜碱在pH值较低时呈阳离子性;在pH值较高时不显示阴离子性,而以“内盐”形式存在,因其阳离子为强碱性的季铵离子。磺基甜菜碱在任何pH值范围内都以“内盐”形式存在。甜菜碱型活性剂易溶于水,对硬水稳定,具有良好的发泡性能和洗涤能力。

(3) 咪唑啉型



(1-羧甲基-2-烷基-3-羟乙基咪唑啉内盐)

咪唑啉型两性表面活性剂不仅具有较好的表面活性,而且对皮肤和眼睛的刺激性很小,因此适宜作洗发香波和皮肤清洁剂。

三、表面活性剂的一般性质

表面活性剂的一般性质主要是指它的溶解性、化学稳定性、毒性、生物降解性等,这些性质主要依亲水基的性质不同而有所不同。

1. 溶解性

表面活性剂在水中的溶解性,其一般规律是:在一定温度下,溶解度随亲油基的碳链增长而降低,而对亲油基碳链长度一定的表面活性剂,则因表面活性剂的类型不同而异。Krafft 研

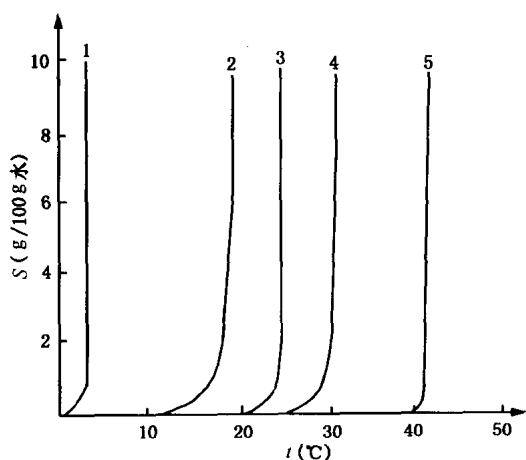


图 1-3 一些季铵盐的溶解度与温度的关系

1— $C_{12}PyBr$; 2— $C_{10}PyCl$; 3— $C_{10}NMe_3Br$;

4— $C_{10}PyBr$; 5— $C_{10}PyI$

在 $0.01mol/LNH_3OH$ 中, Py—吡啶; Me—甲基

究表明肥皂的溶解度随温度升高而增大,当温度上升到某一数值时,溶解度急剧上升,有一个明显的突变点,如图 1-3 所示。这一突变点对应的温度称为 Krafft 点。高于此温度时,由于已经溶解的表面活性剂离子在溶液中形成聚集体(胶束),从而使得其溶解度急剧上升。因此离子型活性剂应在 Krafft 点以上使用。

对于非离子活性剂,特别是聚氧乙烯型非离子活性剂来说,它们在低温时易溶于水,溶液澄清。随着温度的升高,其溶解度降低,当温度升至一定值后(因活性剂不同而异),活性剂溶液由澄清变为浑浊,此时的温度称为该活性剂的“浊点”(Cloud point)。这是因为非离子活性剂在水中不电离,它之所以溶于水,是因为其聚氧乙烷基或羟基与水形成氢键。随着温度的增加,分子热运动

加剧,使得氢键断裂,从而失去水溶性。浊点具有可逆性,即在浊点温度以上时,随着温度的下降,非离子活性剂溶液又可由浑浊变为澄清。

在室温下,聚氧乙烯型非离子表面活性剂在水中的溶解度最大,离子型表面活性剂的溶解度较小。对于碳链长度相同的离子型活性剂来说,季铵盐型阳离子表面活性剂的溶解度较大。两性表面活性剂也是以阳离子部分为季铵盐的溶解度较大。

2. 化学稳定性

在阴离子表面活性剂中,磺酸盐型活性剂在酸、碱条件下都比较稳定;磷酸酯盐在酸、碱条件下也有较好的稳定性;羧酸盐和硫酸盐在碱性条件下都比较稳定,在强酸条件下,羧酸盐易成为游离羧酸而析出,硫酸酯盐则易于发生水解。

在阳离子表面活性剂中,胺盐型活性剂在碱性条件下不稳定,易析出游离脂肪胺,但其耐酸性较强;而季铵盐型活性剂在酸和碱中均有很好的稳定性。

两性表面活性剂其稳定性一般随 pH 值的不同而变化,尤其是氨基酸型两性活性剂,在一定 pH 值(等电点)时,其溶解性和表面活性都有所降低。分子中含季铵离子的两性活性剂较为稳定。

在非离子表面活性剂中,分子中含酯键者最不稳定,在强酸和强碱条件下均易发生水解,含醚键的聚氧乙烯型非离子活性剂最为稳定。

无机盐对离子型表面活性剂的溶解性有较大影响,特别是高价金属离子与阴离子活性剂作用可形成不溶或难溶的盐。无机盐对非离子表面活性剂和两性表面活性剂的影响较小,甚至某些非离子和两性表面活性剂可溶于较浓的无机盐溶液中,表现出良好的相溶性。

3. 毒性和杀菌力

表面活性剂的生物活性表现在毒性和杀菌力方面,一般毒性较小的杀菌力弱,毒性较大的杀菌力强。对生物的毒性大都采用半致死量 $LD_{50}(g \cdot kg^{-1})$ 来表示。表 1-1 列出了一些表面活性剂对小鼠的 LD_{50} 值。

表 1-1 一些表面活性剂对黑鼠的经口服急性毒性

类型	表面活性剂	$LD_{50}(g \cdot kg^{-1})$
阴离子型	直链烷基苯磺酸盐($C_{12} \sim C_{14}$)	1.3~2.5
	十二烷基硫酸钠	1.3
	十二烷基聚氧乙烯(3)硫酸盐	1.8
	烷基磺酸盐	3.0
非离子型	十八烷基聚氧乙烯醚—10	2.9
	失水山梨糖醇单脂肪酸酯聚氧乙烯醚	20.0
	壬基酚聚氧乙烯醚—10	1.6
阳离子型	溴化十六烷基三甲铵	0.4
	氯化十六烷基吡啶	0.2

阳离子活性剂中的季铵盐是常用的杀菌剂,同时对生物也有较大的毒性。阳离子活性剂的杀菌力可达到苯酚的 100 倍以上,如常用的新洁尔灭的杀菌力为苯酚的 150 倍以上。非离子表面活性剂毒性最小,有的甚至无毒,但其杀菌力也相对较弱。阴离子表面活性剂的毒性和杀菌力介于它们两者之间。两性表面活性剂也具有较强的杀菌力,但其毒性较小,如甜菜碱型和咪唑啉型两性表面活性剂都有较强的杀菌力,但毒性不大。

由于表面活性剂常作为洗涤剂和化妆品使用,因此必须考虑到它对皮肤和粘膜的刺激性与损伤。与其毒性大体相似,阳离子活性剂的刺激性大大超过非离子活性剂的刺激性,两性和非离子活性剂的刺激性最小。

4. 生物降解性

生物降解性是指有机化合物在微生物作用下分解转化为二氧化碳和水等物质的性质。表面活性剂在完成其使用功能后,其残余量随工业或民用废水而排放到自然环境中。表面活性剂对环境的污染,主要靠自然界微生物对其分解而得以消除。因此使用表面活性剂时,应尽量选用容易生物降解的表面活性剂。

在各类表面活性剂中,亲油基为直链者较易生物降解,亲油基为支链者不易生物降解,且亲油基支化程度越大越难生物降解。含芳基的表面活性剂比仅含脂肪基的表面活性剂生物降解性差。非离子活性剂的聚氧乙烯链越长,生物降解性越差。两性表面活性剂的生物降解性较好,尤其以咪唑啉两性活性剂生物降解性最好。目前公认的生物降解性最好的是新型的非离子表面活性剂烷基糖苷。

四、表面活性剂溶液性质

1. 表面活性剂在溶液表面的吸附

由溶液表面张力与活性剂浓度关系曲线(如图 1-1 所示)可以看出,在活性剂浓度很低时,随着活性剂浓度的增加,溶液的表面张力急剧下降,当浓度增加至一定值时,表面张力不再随浓度变化。这是由于活性剂分子的两亲结构,使其在溶液表面发生吸附而引起的。如图 1-4 所示,开始时由于活性剂浓度很稀,活性剂分子在溶液表面呈松散状态,随着浓度增加,表面处的分子逐渐由松散过渡到紧密排列状态,吸附达到饱和,即表面张力不再随浓度变化。

表面活性剂在溶液表面的吸附量不易直接测出,通常用 Gibbs 吸附等温式通过测量表面张力随浓度的变化率来计算其吸附量:

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i$$

式中 γ ——溶液的表面张力, mN/m ;

Γ_i ——体系中 i 组分的表面过剩量, mol/m^2 ;

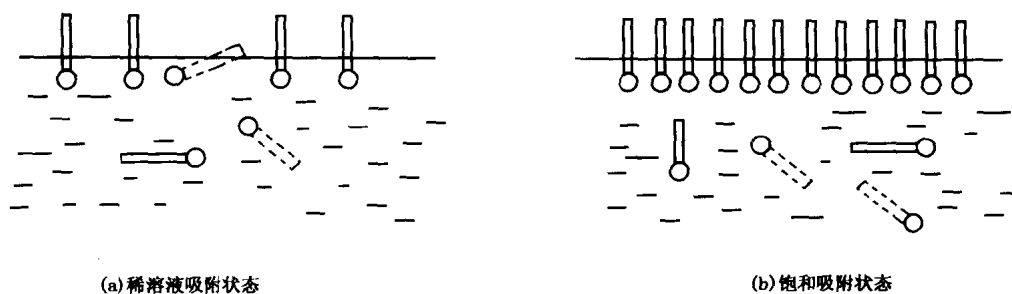


图 1-4 表面活性剂在溶液表面的吸附

μ_i ——体系中 i 组分的化学势。

$$d\mu_i = RTd\ln a_i$$

式中 a_i —— i 组分的活度。

在稀溶液中,可用浓度代替活度。这样,对于二组分体系,Gibbs 公式可近似地写成:

$$d\gamma = -\Gamma RTd\ln c$$

式中 R ——气体普适常数;

Γ ——表面吸附量, mol/m^2 ;

c ——活性剂浓度, mol/L 。

每个活性剂分子在溶液表面吸附时所占的平均面积 A 可用下式表示:

$$A = 10^{16}/N_A\Gamma$$

式中 N_A ——阿佛加得罗常数。

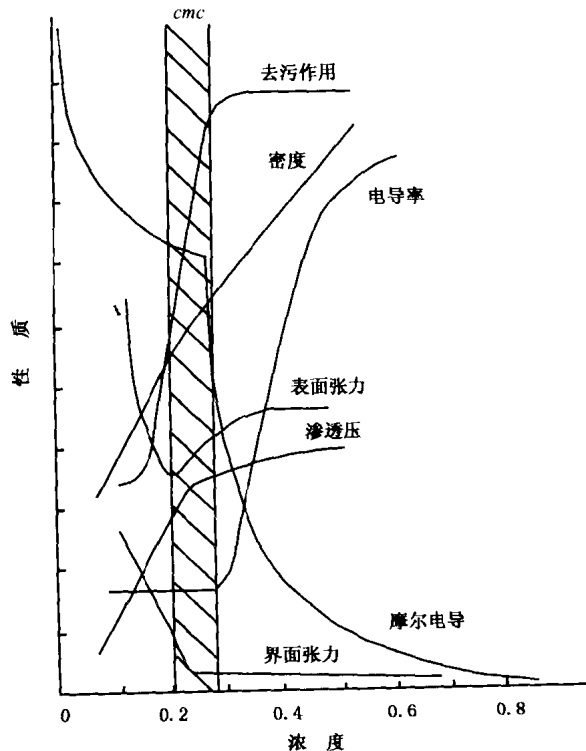


图 1-5 十二烷基硫酸钠水溶液的物化性质与浓度的关系

由面积 A 和分子结构可了解活性剂在溶液表面的吸附排列状态。表面吸附量随活性剂在溶液中浓度增大而增加,活性剂在溶液表面的吸附从平躺状态逐步转向基本直立的定向排列状态。当达到最大吸附量时,每个分子在表面所占的面积基本一致,这时溶液具有最低的表面张力。因此,表面活性好的表面活性剂在浓度较低时就应达到吸附饱和状态。离子型活性剂的同系物随亲油基碳链长度的增加,表面活性增大,易在溶液表面吸附。亲油基相同的聚氧乙烯型非离子表面活性剂,聚氧乙烯链越长,则表面吸附量越小,吸附的表面分子所占的面积越大。

2. 表面活性剂在溶液中的状态

表面活性剂在低浓度时,就有明显的表面活性,溶液的各种性质随浓度增加而变化,溶液浓度增加到某值时,溶液的许多性质发生突变。图 1-5 是十二烷基硫酸钠水溶液的物化性质随浓度变化的曲线。在溶