



应用型本科院校“十三五”规划教材/石油工程类

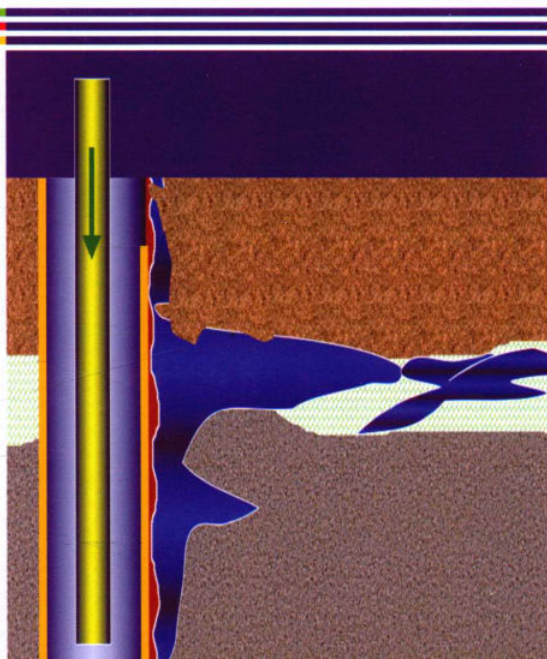
主编 杨昭 李岳祥

油田化学

(第2版)

Oilfield Chemistry

- 适用面广
- 应用性强
- 促进教学
- 面向就业



哈尔滨工业大学出版社

策划编辑 杜 燕
责任编辑 杜 燕
封面设计 卞秉利



应用型本科院校“十三五”规划教材

- 经济管理类
- 计算机类
- 机械工程类
- 控制工程类
- 通信工程类
- 电工电子类
- 材料工程类
- 土木 交通 建筑类
- 数学
- 物理
- 化学
- 外语类
- 生物工程类
- 食品工程类
- 石油工程类
- 艺术类
- 体育类
- 就业指导类

ISBN 978-7-5603-7856-5



9 787560 378565 >

定价 38.00元



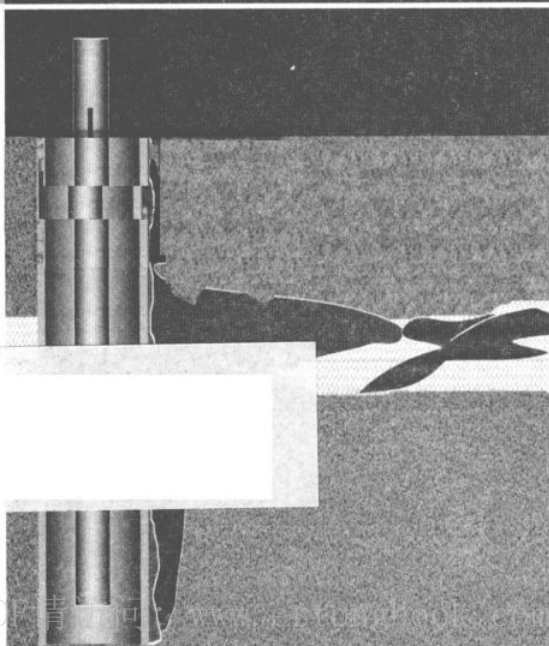
应用型本科院校“十三五”规划教材/石油工程类

主编 杨昭 李岳祥

油田化学

(第2版)

Oilfield Chemistry



哈尔滨工业大学出版社

此为试读, 需要完整PDF请点击<http://www.cnki.com.cn>

内 容 简 介

本书由胶体化学、钻井化学和采油化学3部分组成,共9章,第1篇为胶体化学,分4章,主要介绍胶体与胶体的性质、界面现象和吸附、表面活性剂和乳状液;第2篇为钻井化学,分3章,主要介绍黏土矿物、钻井液化学和水泥浆化学;第3篇为采油化学,分两章,主要介绍油层的化学改造及油水井的化学改造。

本书立足于培养石油专业人才,注重理论联系实际,重点阐明应用基本原理解决实际问题时的思路与方法,可作为石油院校的本科生教学用书,也可作为工程技术人员和研究人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

油田化学/杨昭,李岳祥主编.—2版.—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2019.1

ISBN 978-7-5603-7856-5

I. ①油… II. ①杨… ②李… III. ①油田化学
IV. ①TE39

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第272535号

策划编辑 杜 燕

责任编辑 杜 燕

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 邮编150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张18.25 字数470千字

版 次 2016年1月第1版 2019年1月第2版

2019年1月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-7856-5

定 价 38.00元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

《应用型本科院校“十三五”规划教材》编委会

主 任 修朋月 竺培国

副主任 王玉文 吕其诚 线恒录 李敬来

委 员 (按姓氏笔画排序)

丁福庆 于长福 马志民 王庄严 王建华

王德章 刘金祺 刘宝华 刘通学 刘福荣

关晓冬 李云波 杨玉顺 吴知丰 张幸刚

陈江波 林 艳 林文华 周方圆 姜思政

庾 莉 韩毓洁 蔡柏岩 臧玉英 霍 琳

杜 燕

序

哈尔滨工业大学出版社策划的《应用型本科院校“十三五”规划教材》即将付梓,诚可贺也。

该系列教材卷帙浩繁,凡百余种,涉及众多学科门类,定位准确,内容新颖,体系完整,实用性强,突出实践能力培养。不仅便于教师教学和学生学学习,而且满足就业市场对应用型人才的迫切需求。

应用型本科院校的人才培养目标是面对现代社会生产、建设、管理、服务等一线岗位,培养能直接从事实际工作、解决具体问题、维持工作有效运行的高等应用型人才。应用型本科与研究型本科和高职高专院校在人才培养上有着明显的区别,其培养的人才特征是:①就业导向与社会需求高度吻合;②扎实的理论基础和过硬的实践能力紧密结合;③具备良好的人文素质和科学技术素质;④富于面对职业应用的创新精神。因此,应用型本科院校只有着力培养“进入角色快、业务水平高、动手能力强、综合素质好”的人才,才能在激烈的就业市场竞争中站稳脚跟。

目前国内应用型本科院校所采用的教材往往只是对理论性较强的本科院校教材的简单删减,针对性、应用性不够突出,因材施教的目的难以达到。因此亟须既有一定的理论深度又注重实践能力培养的系列教材,以满足应用型本科院校教学目标、培养方向和办学特色的需要。

哈尔滨工业大学出版社出版的《应用型本科院校“十三五”规划教材》,在选题设计思路上认真贯彻教育部关于培养适应地方、区域经济和社会发展需要的“本科应用型高级专门人才”精神,根据前黑龙江省委书记吉炳轩同志提出的关于加强应用型本科院校建设的意见,在应用型本科试点院校成功经验总结的基础上,特邀请黑龙江省9所知名的应用型本科院校的专家、学者联合编写。

本系列教材突出与办学定位、教学目标的一致性和适应性,既严格遵照学科体系的知识构成和教材编写的一般规律,又针对应用型本科人才培养目标

及与之相适应的教学特点,精心设计写作体例,科学安排知识内容,围绕应用讲授理论,做到“基础知识够用、实践技能实用、专业理论管用”。同时注意适当融入新理论、新技术、新工艺、新成果,并且制作了与本书配套的PPT多媒体教学课件,形成立体化教材,供教师参考使用。

《应用型本科院校“十三五”规划教材》的编辑出版,是适应“科教兴国”战略对复合型、应用型人才的需求,是推动相对滞后的应用型本科院校教材建设的一种有益尝试,在应用型创新人才培养方面是一件具有开创意义的工作,为应用型人才的培养提供了及时、可靠、坚实的保证。

希望本系列教材在使用过程中,通过编者、作者和读者的共同努力,厚积薄发、推陈出新、细上加细、精益求精,不断丰富、不断完善、不断创新,力争成为同类教材中的精品。



第 2 版前言

《油田化学》是哈尔滨石油学院石油工程学院针对本院学生设置的一门专业基础必修课程。为了结合独立本科院校学生的知识结构、接受能力,培养学生的兴趣,提高学生独立思考的能力,并使学生及相关读者容易理解、掌握,在本书架构知识结构中,做到由浅入深、由简单到复杂、由基础到综合;在撰写专业内容方面,加强油田钻井和采油的实际应用性,其目的是通过本课程的学习,使学生学会运用化学方法来解决油田中遇到的一些实际问题及工程上不易解决的问题,培养学生的现场实践技能。

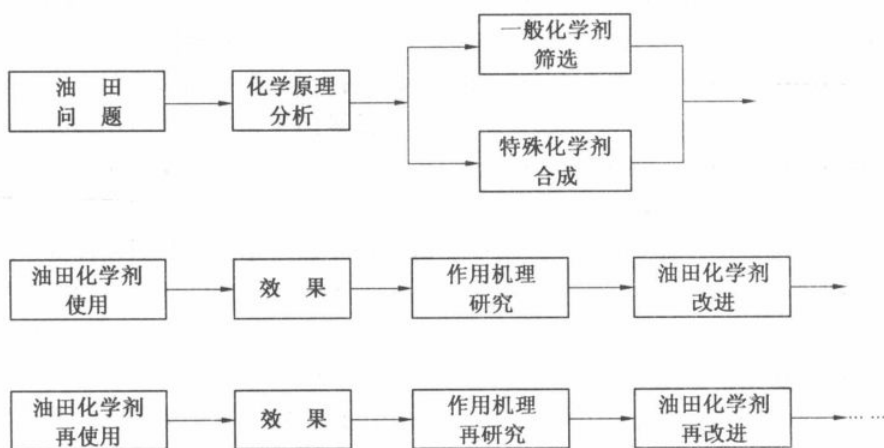
胶体化学主要介绍胶体与胶体的性质、界面现象和吸附、表面活性剂和乳状液。

钻井化学主要介绍钻井液和水泥浆的性能及其控制与调整。

采油化学主要介绍提高原油采收率的各种化学方法和调剖、堵水、油水井防砂、油井防蜡清蜡、稠油降黏、酸液性能调整、压裂液性能调整等化学方法。

油田化学在解决其问题时,所应用的油田化学剂有许多是相同的,表面活性剂和高分子是它们最常用的两类化学剂。

油田化学是按下列顺序进行研究的:



从上面顺序可以看出,油田化学的研究按实践-理论-实践的规律展开,循环向上,使油田化学不断发展。

考虑到油田化学知识对培养石油工程专业学生的重要性,设立了油田化学课程,并为此课程编写了本书。

本书是在哈尔滨石油学院教务处和石油工程学院协助下编写的,第1章~第3章由杨昭编写;第4章、第5章由李岳祥编写;第6章、第7章由郑洲编写;第8章、第9章由王勇编写;最后由杨昭负责统稿。

本书在编写过程中得到东北石油大学的专家及哈尔滨石油学院的领导的大力支持和指导,在此一并表示感谢!

由于编者水平有限,书中不妥之处在所难免,恳请同行和读者不吝指正,以便再版修改,使之更臻完善。

编者
2018年10月

目 录

第 1 篇 胶体化学	1
第 1 章 胶体与胶体的性质	3
1.1 什么是胶体	3
1.2 溶胶的运动性质和光学性质	12
1.3 溶胶的电学性质和胶团结构	20
1.4 胶体的稳定性	28
第 2 章 界面现象和吸附	35
2.1 表面张力和表面能	36
2.2 弯曲界面的一些现象	39
2.3 润湿和铺展	45
2.4 固体表面的吸附作用	49
2.5 吸附等温方程式	52
2.6 固-气界面吸附的影响因素	53
2.7 固-液界面吸附	54
第 3 章 表面活性剂	57
3.1 表面活性剂概述	57
3.2 表面活性剂的分类、结构特点和应用	60
3.3 表面活性剂在界面上的吸附	68
3.4 表面活性剂溶液的体相性质	74
3.5 胶束理论	76
3.6 表面活性剂的亲水亲油平衡问题	81
3.7 表面活性剂的作用及应用	85
第 4 章 乳状液	93
4.1 概述	93
4.2 乳状液的制备和物理性质	94
4.3 乳状液类型的鉴别和影响乳状液稳定性的因素	96
4.4 乳化剂的分类与选择	98
4.5 乳状液的变型和破乳	99
4.6 微乳状液	102
第 2 篇 钻井化学	107
第 5 章 黏土矿物的晶体构造与性质	109
5.1 黏土矿物的基本构造	109
5.2 黏土矿物	111

5.3	黏土矿物的性质	114
第6章	钻井液化学	119
6.1	钻井液的功能与组成	119
6.2	钻井液密度及其调整	121
6.3	钻井液的酸碱性及其控制	124
6.4	钻井液的滤失性及其控制	127
6.5	钻井液的流变性及其调整	135
6.6	钻井液中的固相及其含量的控制	145
6.7	钻井液的润滑性及其改善	149
6.8	井壁稳定性及其控制	152
6.9	卡钻与解卡	156
6.10	钻井液的漏失与地层的堵漏	158
6.11	钻井液体系	160
第7章	水泥浆化学	165
7.1	水泥浆的功能与组成	165
7.2	水泥浆的密度及其调整	168
7.3	水泥浆的稠化及稠化时间的调整	170
7.4	水泥浆的流变性及其调整	176
7.5	水泥浆的滤失性及其控制	177
7.6	气窜及其控制	180
7.7	水泥浆的漏失及其处理	181
7.8	水泥浆体系	181
第3篇	采油化学	185
第8章	油层的化学改造	187
8.1	聚合物驱	188
8.2	表面活性剂驱	192
8.3	碱驱	201
8.4	复合驱	205
8.5	混相驱	208
第9章	油水井的化学改造	214
9.1	注水井调剖	214
9.2	油井堵水	224
9.3	油水井防砂	238
9.4	油井的防蜡与清蜡	243
9.5	稠油降黏	252
9.6	油水井的酸处理及所用添加剂	255
9.7	压裂液及压裂用添加剂	267
	参考文献	280

第 1 篇 胶体化学

胶体化学(Colloid Chemistry)是研究胶体体系的科学。传统的胶体化学研究的对象是溶胶(也称憎液溶胶)和高分子真溶液(也称亲液溶胶),近年 Shaw 还把在表面活性剂中讨论的以肥皂为代表的皂类视为第三类胶体体系,现称其为缔合胶体。

胶体体系的重要特点之一是具有很大的表面积,任何表面在通常情况下实际上都是界面,界面现象是石油开采过程中常见的普遍现象之一。原油开发涉及的钻井液、完井液、调剖堵水液、酸化液、压裂液及提高采收率的驱替液等工作液无不与胶体体系有关。

原油其实是油和水的乳状液可归为胶体,而油藏则是巨大而复杂的高度分散体系。要特别提及的是,胶体化学与石油化工的关系尤为密切,从油、气的地质勘探、钻井、采油、储运,一直到石油炼制和油品的二次加工和三次加工等各个方面,都要用到大量的胶体化学原理和方法。

因此,现代胶体科学的研究对象主要是分散体系、界面现象、有序组合体。

胶体与胶体的性质

1.1 什么是胶体

1.1.1 分散体系

由一种(或多种)物质以粒子形式分散在另一种(或多种)物质中所形成的体系称为分散体系(disperse system),也称为分散系统。其中被分散的物质称为分散相(disperse phase),即以颗粒分散状态存在的不连续相,相当于溶液中的溶质;而起容纳分散相作用的物质称为分散介质(disperse medium),即有分散相在其中的均匀介质,或称为连续相,相当于溶液中的溶剂。油田中所涉及的聚合物溶液、表面活性剂溶液、钻井液、压裂液等都是分散体系。

根据被分散物质的分散程度(分散相粒子大小)可将分散体系分为分子分散体系(亦称为分子或离子分散体系)、胶体分散体系和粗分散体系(见表 1.1)。

表 1.1 按被分散物质的分散程度大小对分散体系的分类

分散体系	分散相粒子大小(直径)	分散体系特性及实例
分子分散体系(molecular disperse system)	<1 nm	分散相与分散介质以分子或离子形式彼此混溶,没有界面,是均匀的单相,通常把这种体系称为真溶液,如 CuSO_4 溶液
胶体分散体系(colloid disperse system)	1 ~ 100 nm(或 1 000 nm)	目测是均匀的,但实际是多相不均匀的体系,如 AgBr 溶胶
粗分散体系(coarse disperse system)	>1 000 nm	目测是混浊不均匀的体系,放置后会沉淀或分层,如黄河水

按分散相和分散介质的聚集状态对分散体系的分类见表 1.2。

表 1.2 按分散相和分散介质的聚集状态对分散体系的分类

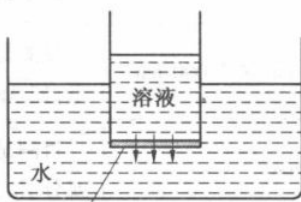
分散介质	分散相	分散体系名称	实例
气态	液态	气溶胶	云、雾
	固态	悬浮体	烟、高空灰尘、沙尘暴
液态	气态	泡沫	肥皂泡沫、灭火泡沫
	液态	乳状液	牛奶、含水原油
	固态	溶胶或悬浮液	泥浆、墨水、油漆、牙膏
固态	气态	固体泡沫	泡沫塑料、冰淇淋
	液态	凝胶	豆腐、珍珠
	固态	固溶胶	有色玻璃、合金

只要不同聚集状态分散相的颗粒大小在胶体粒子范围内,则在不同状态的分散介质中均可形成胶体体系。例如,除了分散相与分散介质都是气体不能形成胶体体系外,其余的 8 种分散体系均可形成胶体体系。

1.1.2 胶体

一提起胶体,有不少人就觉得应该是一种黏黏糊糊的液体,其实胶体的范围十分广泛,比如人们吃的馒头,喝的稀粥、豆浆,用的墨水、牙膏,早晨的雾,烟囱里冒出的黑烟,名贵的珍珠、玛瑙、烟水晶等都属于胶体的范畴。毫不夸张地说,我们所处的世界就是一个胶体世界。

胶体这个名词是英国科学家 Thomas Graham(胶体化学之父)于 1861 年提出来的,他将一块羊皮纸缚在一个玻璃筒上,筒里装着要试验的溶液,并把筒浸在水中(图 1.1)。Thomas Graham用此种装置研究许多种物质的扩散速度,发现有些物质,如糖、无机盐、尿素等扩散快,很容易从羊皮纸渗析出来;另一些物质,如明矾、氢氧化铝、硅胶等扩散很慢,不能或很难透过羊皮纸。前一类物质当溶剂蒸发时易于成晶体析出,后一类物质则不能结晶,大都成无定形胶状物质,于是,Thomas Graham 把后一类物质称为胶体。他所定义的胶体与今天所说的胶体是不一样的,他认为晶体的溶液是真溶液,胶体物质的溶液是溶胶,也就是说他认为胶体是一类物质。



半透膜(如羊皮纸)

图 1.1 试验装置示意图

1905年(在 Thomas Graham 提出胶体概念 40 多年后),俄国化学家鲍依马林(Веймарн)对 200 多种物质进行了试验,用降低其溶解度或选用适当分散介质的方法,证明了任何物质既可制成晶体状态,也可制成胶体状态。例如,NaCl 是典型的晶体,在水中可形成真溶液,在乙醇中却可形成胶体。许多表现出胶体性质的物质在适当的条件下也可制成晶体,如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。因此胶体和晶体不是不同的两类物质,而是物质的两种不同的存在形态。从“扩散慢”和“不能通过半透膜”这些性质来推断,鲍依马林认为:胶体溶液中的粒子不是以单个的小分子存在,而是以许许多多的小分子聚集成的大粒子形式分散在介质中。所以胶体不是一种特殊的物质,而是物质以某种分散程度分散在介质中形成的一种分散体系。那么,究竟什么是胶体呢?

为了回答什么是胶体这一问题,做如下实验:将一把泥土放入水中,大粒的泥沙很快下沉,浑浊的细小土粒因受重力影响最后也沉降于容器底部,而土中的盐类则溶解成真溶液。但是,混杂在真溶液中还有一些极为微小的土壤粒子,它们既不下沉,也不溶解,人们把这些即使在显微镜下也观察不到的微小颗粒称为胶体颗粒,含有胶体颗粒的体系称为胶体体系,因此当分散体系中的质点足够大(1 ~ 100 nm,也有人将此范围放宽至 1 000 nm),与分散介质之间有明确的界面存在时,称此分散体系为胶体分散体系,或胶体体系,或胶体。

习惯上,把分散介质为液体的胶体体系称为液溶胶或溶胶(sol);分散介质为水的胶体体系称为水溶胶,如油气田开发中常用的水基钻井液体系就是一种将黏土分散在水中形成的胶体悬浮体系;分散介质为气体的胶体体系称为气溶胶,如烟尘、低压油气田开发用的气基钻井液等;分散介质为固体的胶体体系称为固溶胶。

虽然胶体质点可以由许多分子组成,但这并不意味着质点中不能只有一个分子。将明胶溶于水或将橡胶溶于甲苯,皆分散成单独的分子,这些分子的大小符合胶体质点的标准,由于大小相近,这些大分子溶液与胶体溶液有许多相似的性质和相同的研究方法,例如运动性质、光学性质、流变性质等,因为这些性质往往只和质点的大小、形状有关,与相界面存在与否无关,所以在历史上大分子溶液(高分子溶液)一直被纳入胶体化学进行讨论。因此,胶体体系按溶液的稳定性可分为如下 3 类:

1. 憎液溶胶 (lyophobic sol)

直径在 1 ~ 100 nm 之间的难溶物固体粒子分散在液体介质中,有很大的相界面,易聚沉,分散相与分散介质不同相,是热力学上的不稳定体系。一旦将介质蒸发掉,再加入介质就无法再形成溶胶,是一个不可逆体系,如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶、AgI 溶胶等。

憎液溶胶是胶体分散体系中主要研究的内容,它与真溶液有许多不同之处,其特征主要体现在以下 4 个方面:

(1) 高度分散性

胶体粒子是由大量分子或离子组成,而每个胶体粒子所含的分子或离子数量是不同的,也就是说胶体粒子的大小不同。用粒子量来表示每个胶体粒子所含的物质质量:

$$\text{粒子量} = n \times M (\text{分子数} \times \text{相对分子质量})$$

粒子量是变化的,可从几万到几百万(类似高分子的相对分子质量)。而对于大多数真溶液(不含高分子)来说,溶质就是单个分子或离子,大小是不变的(相对分子质量固定),称为单分散。胶体溶液的这种性质称为多分散性(多级分散)。

(2) 多相不均匀性

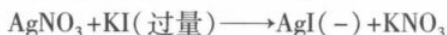
胶体粒子与周围介质之间存在物理界面,至少是两相共存,而真溶液的溶质质点与溶剂之间不存在界面。

(3) 热力学不稳定性

由于高度分散且不均相,所以体系的界面能很高,有自发聚结沉降的趋势。有的体系几秒或几分内就聚沉了,有的体系可稳定几小时、几天、甚至几年,如 Faraday 1858 年制备的金溶胶稳定了 30 年(亦有说 60 年),但不管稳定多久,终会聚沉。这是由热力学不稳定性所决定的,而真溶液无论放多久,也不会聚结沉降,因为它是热力学稳定体系。

(4) 结构组成不确定性

胶体粒子的结构和组成受外加物质和制备方法的影响较大,例如 AgI 溶胶随制备方法不同,带电符号不同:



再如制备乳状液,随乳化剂不同、油水比例不同、制备方法不同,可得 O/W 或 W/O 乳状液,而真溶液的溶质组成和结构均固定不变。

2. 亲液溶胶 (lyphilic sol)

直径在胶体粒子范围内的大分子(高分子)溶解在合适的溶剂中,一旦将溶剂蒸发,大分子(高分子)化合物凝聚,再加入溶剂又可形成溶胶,分散相与分散介质同相,亲液溶胶是热力学上稳定、可逆的体系。

3. 缔合胶体(有时也称为胶体电解质)

在液体介质中,胶体质点也可以由许多比较小的两亲分子缔合而成,即胶团。胶团有正胶团(里面为烃核,外层为极性基团,分散在水中)和逆胶团(里面为极性基团,外层为碳氢链,分散在非极性介质中)之分,此类胶体称为缔合胶体,是一类均相的热力学稳定体系。

在有些场合人们希望得到稳定的分散体系,在另一些场合却希望有效地破坏它。例如天空有大雾,轻则引起飞机飞行晚点,重则可能造成撞机事故,而采用喷雾型药剂可提高治愈呼吸道疾病的疗效;不少食品和化妆品要求制成稳定的乳状液,但原油在炼制前必须有效地破乳,以除去其中的水分。因此,这里可以领会到学习胶体化学的重要性。

1.1.3 胶体制备的一般条件

既然胶体颗粒的大小在 1 ~ 100 nm 之间,故原则上可由分子或离子凝聚而成胶体,当然也可由大块物质分散成胶体,方法虽不一样,但最终均可形成胶体体系(图 1.2)。用第一种方法制备胶体称为凝聚法,用第二种方法制备胶体称为分散法。