

# 三次采油用表面活性剂的制备与应用及其进展

隋智慧<sup>1,2</sup>, 林冠发<sup>3</sup>, 朱友益<sup>4</sup>, 王国房<sup>5</sup>, 卢寿慈<sup>1</sup>

- (1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083; 2 齐齐哈尔大学 轻纺系, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;  
3. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049; 4. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;  
5. 中国矿业大学 化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 概述了石油磺酸盐、烷基苯磺酸盐、石油羧酸盐和木质素磺酸盐等的制备方法。阴离子型表面活性剂可用于各种表面活性剂驱中, 在三次采油中应用最为普遍, 其中以磺酸盐型最多。非离子表面活性剂也大量用于三次采油中, 其优点是抗盐能力强, 耐多价阳离子的性能好。但其在地层中的稳定性差, 吸附量比阴离子表面活性剂高等缺点限制了其使用。两性表面活性剂可用于高矿化度、较高温度的油层驱油, 但价格高。三次采油用表面活性剂的研究趋向主要是耐高含盐量、耐高温、吸附损失低及成本低等方面。

**关键词:** 表面活性剂; 复合驱; 采收率; 制备; 应用

**中图分类号:** TQ423.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1803(2003)02-0105-05

常规的一、二次采油 (POR 和 SOR) 总采油率不很高, 一般仅能达到 20%~40%, 最高达到 50%, 还有 50%~80% 的原油未能采出<sup>[1,2]</sup>。在能源日趋紧张的情况下, 提高采油率已成为石油开采研究的重大课题, 三次采油则是一种特别有效的提高采油率的方法。

三次采油的方法很多, 主要有 4 大类<sup>[3,4]</sup>: ①热力驱, 包括蒸气驱和火烧油层等; ②混相驱, 包括 CO<sub>2</sub> 混相、烃混相及其他惰性气体混相驱; ③化学驱, 包括聚合物驱、表面活性剂驱、碱水驱和注浓硫酸驱等; ④微生物采油, 包括生物聚合物、微生物表面活性剂驱。目前, 三次采油研究尤其以表面活性剂和微生物采油得到人们的普遍重视, 而表面活性剂驱则显示出明显的优越性。

## 1 表面活性剂的制备

三次采油用表面活性剂和一些助剂绝大部分是阴离子磺酸盐及羧酸盐, 而且其提高采油率最为显著, 因此这里主要讨论阴离子磺酸盐及羧酸盐的合成与制备。对于磺酸盐制备的磺化反应所用的磺化剂, 常用的有浓硫酸、发烟硫酸、三氧化硫和氯磺酸。对于大规模工业生产, 综合比较来看, 以三氧化硫磺化工艺为最优。

### 1.1 石油磺酸盐的制备<sup>[2,5]</sup>

石油磺酸盐是以富芳烃原油或馏分磺化得到的产物, 其主要成分是芳烃化合物的单磺酸盐, 其余的则为脂肪烃和脂环烃的磺化物或氧化物。目前主要有以

下 3 种制备方法: ①白油生产副产物法: 在提炼白油的生产中利用磺化工艺, 除掉原料油中的芳烃及其他活性组分, 得到的主要产物是白油或黄矿油, 在水相中则主要是石油磺酸盐; ②原油磺化法: 一般用沸点 210℃~500℃ 的减二线馏分油为原料, 直接用三氧化硫或发烟硫酸磺化, 再用碱中和得到烷基苯磺酸盐。这种制备石油磺酸盐的产品随磺化原油性质不同而有很大差别; ③两步磺化法: 该法首先使原油在催化剂作用下与 SO<sub>2</sub> 和 Cl<sub>2</sub> 发生反应, 使原油中的烷烃生成磺酰氯, 再用 SO<sub>3</sub> 磺化使原油中的芳烃磺化生成芳基磺酸盐, 经 NaOH 中和后得到烷基磺酸盐和芳基磺酸盐。

### 1.2 烷基苯磺酸盐的制备<sup>[2,6-8]</sup>

合成的烷基 (苯) 磺酸盐包括烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐和重烷基苯磺酸盐等, 其中烷基碳数为 C<sub>14</sub>~C<sub>16</sub> 的重烷基苯磺酸盐可与我国大多数油田的原油形成超低界面张力体系, 因而成为重要的驱油用表面活性剂。重烷基苯磺酸盐的生产方法依原料的不同主要有 3 种: 烷烃氯化法、UOP 脱氢法和蜡油裂解法。

### 1.3 石油羧酸盐的制备

石油羧酸盐由石油馏分经高温氧化后, 再经皂化、萃取分离制得。石油羧酸盐属饱和烃氧化裂解产物, 组成复杂, 主要含有烷基羧酸盐及芳基羧酸盐。生产石油羧酸盐的主要原料为常四线及二线馏分, 以气相氧化或液相氧化法生产。气相氧化工艺以空气中的氧为氧化剂, 在 325℃ 下, 以油酸镉为催化剂氧

收稿日期: 2002-06-18; 修回日期: 2002-10-28

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (973 规划项目 G19990225)

作者简介: 隋智慧 (1971-), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 讲师, 北京科技大学博士生, 联系电话: (010) 62348450。

化, 氧/烃摩尔比值为 2.20, 水/烃摩尔比值为 25~50。反应产物用 NaOH 皂化后, 除去油相, 得到石油羧酸盐产品, 有效物含量为 10% 左右。液相氧化工艺是在气相氧化工艺基础上发展起来的新方法, 采用液相氧化剂在 180℃ 下进行反应, 石油羧酸盐的收率可以提高至 20%。

石油羧酸盐是一种重要的辅助表面活性剂, 与合成烷基苯磺酸盐一起使用, 可以增加表面活性剂体系的稳定性、抗稀释性和与碱的配伍性。

#### 1.4 木质素磺酸盐及改性产品

木质素是自然界唯一能提供可再生芳基化合物的非石油资源。木质素主要来源于造纸业和纤维水解业。以碱法造纸得到的是碱性木质素, 以亚硫酸法造纸得到的是木质素磺酸盐。木质素的分子结构非常复杂, 但构成木质素分子的基本单元是苯丙烷。此外, 木质素分子中还含有芳环、酚羟基、羧基和羰基等反应能力较强的官能团, 能够与不同的化合物作用生成改性物质, 拓宽应用领域。木质素磺酸盐有较强的亲水性, 缺乏长链亲油基, 因而单独使用效果不佳, 但因来源丰富, 价格低廉, 成为人们开展改性研究的焦点。改性研究主要集中在增加木质素的亲油基方面, 包括对碱性木质素进行烷基化, 再用高硫酸钠及高锰酸钾进行氧化以及利用醚化或取代反应, 在木质素磺酸盐分子中引入烷烃得到改性产品。

#### 1.5 聚丙烯酰胺和烷醇酰胺型表面活性剂

聚丙烯酰胺的制备只需将制备好的丙烯酰胺单体在一定条件进行聚合即可。脂肪酸烷醇酰胺的制备方法有直接法和交酯法, 前者是将脂肪酸直接与二乙醇胺缩合, 此工艺简单, 但产品纯度低, 品质甚差; 后者将脂肪酸甲酯与二乙醇胺反应, 此法工艺较复杂, 原料消耗较多, 故成本高, 但由于它的产品纯度高而得到应用; 随后产生了二步法及其改进的方法<sup>[9]</sup>。

## 2 表面活性剂在三次采油中的应用

目前三次采油研究中所用表面活性剂的种类以阴离子型最多, 其次是非离子型和两性离子型, 应用最少的是阳离子型。

### 2.1 EOR 中用表面活性剂的类型及特点<sup>[2]</sup>

#### 2.1.1 阴离子表面活性剂

三次采油中阴离子表面活性剂, 其分子结构中离子性亲水基为阴离子, 这类阴离子亲水基组成的盐有磺酸盐、羧酸盐、硫酸(酯)盐、磷酸(酯)盐。在表面活性剂的分子中阴离子基的数量可为 1 个, 也可为 2 个或 2 个以上; 也可含有非离子性亲水基的嵌段结构, 且种类也可不局限一种, 其长度或嵌段结构的分子质量也可互不相同, 这些都取决于表面活性剂的

功能、使用环境和驱油工艺参数等因素。

常用的有磺酸(硫酸)盐、石油磺酸盐、烷基苯磺酸盐、木质素磺酸盐、 $\alpha$ -烯烴磺酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐、烷基酚聚氧乙烯醚硫酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐、烷基聚氧乙烯聚氧丙烯醚硫酸盐和烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚硫酸盐等。阴离子表面活性剂可用于各种表面活性剂驱中, 其中应用磺酸盐型最多, 而在磺酸盐型阴离子表面活性剂中, 以石油磺酸盐型最为普遍。石油磺酸盐成本较低, 界面活性高, 耐温性能好, 但抗盐能力差, 临界胶束浓度(cmc)较高, 在地层中的吸附、滞流和与多价离子的作用, 导致了在驱油过程中的损耗<sup>[10]</sup>。

#### 2.1.2 非离子表面活性剂

亲水基为非离子性基团。由于非离子性基团的亲水性要比离子性基团差得多, 因此非离子性表面活性剂要保持较强的乳化作用, 其分子结构中一般含有多个非离子性亲水基, 形成含许多醚键、酯键、酰胺键或羟基、或者它们相互两两组合或多种组合的结构, 常用品种有脂肪醇系列聚氧乙烯醚、烷基酚系列聚氧乙烯醚、烷基酚系列聚氧乙烯醚甲醛缩合物、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物、烷基酰胺型、聚氧乙烯聚氧丙烯醚亚砷、烷基(聚)配糖物和油酸聚氧乙烯酯等。此类表面活性剂的优点是抗盐能力强、耐多价阳离子的性能好, cmc 低, 但在地层中稳定性差, 吸附量比阴离子表面活性剂高, 而且不耐高温, 价格高。

#### 2.1.3 两性表面活性剂

这类表面活性剂分子中既有阴离子亲水基又有阳离子亲水基而呈现两性, 常用的有甜菜碱型两性表面活性剂等。由于该种表面活性剂对金属离子有螯合作用, 因而大多数都可用于高矿化度、较高温度的油层驱油, 且能大大降低非离子型与阴离子型活性剂复配时的色谱分离效应, 但同样有价格高的缺点<sup>[11]</sup>。

## 2.2 助表面活性剂和其他助剂

强化采油用的驱油液以表面活性剂为主要添加剂, 同时还需要少量其他助剂, 如助表面活性剂和牺牲剂等。

### 2.2.1 助表面活性剂

它的作用是弥补表面活性剂在使用性能上的不足, 如增加溶解性, 抑制表面活性剂氧化和水解等。使用离子型表面活性剂制备微乳液时, 通常要加入一定的助表面活性剂。作为助表面活性剂的常与主表面活性剂具有不同类型(结构或离子型不同)的表面活性剂(用量同主表面活性剂相比少得多)以及具有极性的中等链长的双亲有机物, 如醇、酸、酚、酮、胺和磺等, 有的甚至还加增塑剂、超塑剂和脂肪酸皂类

等<sup>[12]</sup>, 其中以醇最为常用, 研究得最多。

### 2.2.2 牺牲剂

为了避免表面活性剂在强化采油过程中被岩层吸附, 在加入主表面活性剂驱油液之前先加入廉价的牺牲剂表面活性剂, 使之先被岩层吸附, 以减少表面活性剂的损耗。如可加入木质素及其改性产品、石油羧酸盐等<sup>[13]</sup>。

## 3 三次采油用表面活性剂的研究趋向

三次采油技术的发展对表面活性剂的要求越来越高, 不仅要求它具有低的油水界面张力和低吸附值, 而且要求它与油藏流体配伍和廉价。三次采油用表面活性剂的研究趋向主要有以下几个方面。

### 3.1 普通表面活性剂采油性能的强化

对普通表面活性剂采油性能的强化措施有多种表面活性剂的复配、辅助性能较好的助表面活性剂和其他化学助剂的添加和牺牲剂的加入等。

(1) 表面活性剂的复配混合。由于合适的表面活性剂复配体系不仅能产生很好的协同效应而降低体系的界面张力, 而且还能降低主表面活性剂的用量, 甚至驱油液表面活性剂的总浓度也有可能降低。同时表面活性剂的其他性能如耐盐能力、耐温性能或吸附损耗减少等得到强化。因此通过多种表面活性剂的合适复配混合, 可使各自优点充分发挥, 相互取长补短。复配混合表面活性剂的种类多种多样, 可有阴离子型之间、阴离子型与非离子型、两性离子型、生物表面活性剂和氟表面活性剂之间等的复配混合。只要选配适当, 都可有效降低油水界面张力, 提高采收率。这方面报道很多<sup>[2, 11, 14-17]</sup>。

(2) 多种驱油方法的组合。由于各种驱油法都有各自的优缺点, 很难完全满足不同环境下油层的驱油。因此近年来, 提出了各种驱油法组合的新型采油技术, 有二元复合驱和三元复合驱。

二元复合驱目前研究较多的是碱/聚合物复合驱、表面活性剂/聚合物复合驱。对于碱/聚合物复合驱, 其中的碱与原油中的环烷酸类可形成皂类而自生出主要是羧酸盐类表面活性剂, 不但除去原油中的酸类, 而且形成表面活性剂/聚合物驱的驱油体系。由于它利用的表面活性剂是自生的, 因此成本较低, 而且与原油的配伍性好, 相溶性强。这两种二元复合驱中的聚合物可改变驱油体系的流度比和黏度, 改善了波及系数, 特别是前者工艺简单、方法成熟和成本较低等, 具有大面积推广的条件<sup>[3]</sup>。三元复合驱就是表面活性剂驱、聚合物驱和碱水驱 3 种方法复合的新型技术。这是目前较为先进的采油方法, 有许多的三元复合驱油体系已在各种油田试验区取得了显著效果, 提

高采收率在 20%~35%<sup>[12, 15, 18, 19]</sup>。

(3) 选择合适的助表面活性剂和其他助剂<sup>[20, 27, 28]</sup>。可根据助表面活性剂和其他助剂所发挥的作用、主表面活性剂的类型、介质环境、油层类型、驱油工艺等综合合理地选择, 有助于驱油液各种性能的增强, 提高驱油效率。牺牲剂的加入还可降低驱替液中主表面活性剂的使用成本。

### 3.2 新型多功能表面活性剂的开发和选用

现在单组分表面活性剂, 在其分子结构中已不再是单一亲水基团或单一的亲油基团, 而是包含有多种亲水基或亲油基的复杂分子结构。

(1) 提高抗盐能力。可在分子结构中引入非离子聚氧烷基, 或在阴离子型分子中引入阳离子型亲水基, 或引入同种或异种的另一个或多个的阴离子亲水基。如烷基酚聚氧乙烯醚硫酸盐和烷基酚聚氧乙烯醚二硫酸盐, 是两类新型高效的采油用表面活性剂, 它们无需助表面活性剂即可形成稳定的微乳液, 可用于盐度为 4%~30% 油层驱油<sup>[21-24, 29-31]</sup>。

(2) 增强耐温性能。在分子结构中可引入非离子性基团(如聚氧乙基或聚氧丙基、氧乙基化的烷基酚基等)的特征结构, 辅以其他合适的助剂, 都将有效地提高驱油时的耐温性能<sup>[25]</sup>。

(3) 降低成本。首先是选用廉价的表面活性剂, 然后将其改性。成本较低的表面活性剂主要有 3 类<sup>[13]</sup>: 本质素磺酸盐类、不需加助表面活性剂的面活性剂类和羧酸盐表面活性剂类。

最近报道的非石油磺酸盐类的高效、价廉的表面活性剂有妥尔油沥青、鼠李糖酯等<sup>[18]</sup>。

(4) 特种表面活性剂的研究: ①氟表面活性剂<sup>[26]</sup>。氟表面活性剂在三次采油中的应用也是一个重要研究方向。氟表面活性剂的优异特性(即“三高”——高表面活性、高热稳定性、高化学惰性和“二憎”——憎水憎油)以及复配性能好和用量少(复配时只需很少量的, 就能显著提高采收率), 毒性较低或极低等优点, 使得其在石油工业特别是在三次采油中的应用日益受到重视; ②生物表面活性剂<sup>[2, 16]</sup>。生物表面活性剂是一种很有潜力的驱油体系, 已得到了很快发展。目前, 生物表面活性剂在采油中的应用已扩展到小规模成片油田, 对地面法和地下法均进行了尝试, 即用已生产好的生物表面活性剂注入地下或在岩层中就地培养微生物产生生物表面活性剂用于强化采油。用 *Coryneform* sp 生产的生物表面活性剂可将油/水界面张力降至  $2 \times 10^{-2}$  mN/m, 与戊醇配合可降至  $6 \times 10^{-5}$  mN/m。由 *Nocardiasp* (诺卡氏菌) 生产的海藻糖酯可使石油采收率增大 30%。生

物表面活性剂在大规模油田三次采油中效果到底怎样? 地下法是否会对油田地况条件造成永久性影响等问题目前仍很难给出准确答案, 但对采油用表面活性剂结构/性能要求的专一性以及适用条件的粗放性使生物表面活性剂在采油中的应用前景令人乐观。鼠李糖酯是生物表面活性剂的一种。鼠李糖酯由生物发酵法制得。经“八五”、“九五”国家重点科技攻关, 其工艺路线日趋成熟, 是一种性能优良的复合驱用表面活性剂。因其生产工艺简单、成本低、原料来源广而具有竞争力。目前已有工业产品; ③孪生表面活性剂。孪生表面活性剂是一类带有两个疏水链、两个离子基团和一个桥联基团的特殊结构的化合物, 类似两个普通表面活性剂通过一个桥梁联结在一起, 其桥联基团常见的是柔性基团, 有双氧或长链醇类和烃基类, 如  $-O-$ 、 $-O(CH_2CH_2O)_n-$  ( $n=1\sim 3$ )、 $-CH_2C_6H_4CH_2-$  和  $CH_2CH(OH)CH_2-$  及其类似结构。孪生表面活性剂特点是不仅具有极高的表面活性, 而且具有很低的 Krafft 点和很好的水溶性, 这是普通表面活性剂难以比拟的, 因而引起人们的极大关注。

### 3.3 三元复合驱油体系的研究动态

对三元复合驱油体系, 机理研究表明<sup>[2]</sup>: 表面活性剂、碱和聚合物联合驱替效果最佳; 碱与聚合物可改善表面活性剂的界面张力, 而表面活性剂和碱的存在又可增强聚合物的黏度; 3种成分在低浓度下大都相互匹配, 可同时增强整体效果。配方试验表明<sup>[2]</sup>: 在驱油体系中加入低碳醇, 可降低石油磺酸盐在驱油过程中的损耗, 但地层的色谱分离效应使其丧失驱油能力; 以木质素为牺牲剂, 在驱油体系中加入尿素、六偏磷酸盐可增强抗盐能力和减少吸附损失;  $Na_2CO_3$  和  $NaHCO_3$  可代替  $NaOH$  等强碱剂, 降低碱耗, 提高采收率; 聚合物以 PAA (部分水解聚丙烯酰胺) 使用最多, 与 PAA 相比生物黄原胶增稠、耐盐、抗热性及抗剪切力能力较好, 但成本高, 抗生物降解力差。

## 4 结束语

综上所述, 三次采油用表面活性剂及其驱油体系的研究已有很多, 但不论在广度上还是深度上都显薄弱, 难以满足实际应用的需要。对合成工艺、原料及表面活性剂的结构和组成深入、正确的了解及对界面作用性能等 (超低界面张力、乳化、吸附和复配等) 多方面机理的细致研究必将为合成性能优良表面活性剂提供重要的指导, 加强这方面的研究必将对复合驱技术的工业化应用产生极大的推动作用。为此, 必须尽快开展如下几项值得注意的研究工作: ①深入开展室内合成增溶、抗盐、耐温和驱油性能最佳的各种

表面活性剂的研究。对于氟表面活性剂, 虽然我国在开发、表面化学性质研究和扩大应用范围等方面发展很快, 但与国外尚有较大差距, 当务之急是设法解决降低其应用成本和优化复配技术两大课题。对生物表面活性剂和孪生表面活性剂的研究也应加快研究步伐; ②探索廉价、无污染的原料路线与合成方法的研究; ③进行综合的合成条件摸索, 为实现工业化生产提供各种工艺设计参数。我国油田多数已进入高含水中后期开发阶段, 水驱采收率不高 (平均只有 33%), 因此, 研制出高效、廉价、无环境污染的表面活性剂和驱油体系迫在眉睫, 以适应注水后期老油田进一步提高采收率的形势。这是当今世界的前沿技术, 只有这些技术的突破, 才能冲破三次采油几十年徘徊不前的局面, 将油田开发技术达到更高的水平。

### 参考文献:

- [1] 李干佐. 表面活性剂在能源和选矿工业中的应用 [M]. 北京: 轻工业出版社, 2002
- [2] 韩冬, 沈平平. 表面活性剂驱油原理及应用 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2001.
- [3] 刘继德, 牛亚斌. 油田化学品 [M]. 北京: 中国物资出版社, 2001.
- [4] 刘方, 高正松, 缪鑫才. 表面活性剂在石油开采中的应用 [J]. 精细化工, 2000, 17 (12): 696-699
- [5] 李淑华, 孙冬梅, 王则臻. 三次采油用石油磺酸盐的合成与性能研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报, 2001, 17 (4): 25-26.
- [6] 谢湘华, 张谊华, 俞稼镛, 等. 从石油中间产品合成表面活性剂 AS-4 [J]. 华东理工大学学报, 1999, 25 (6): 618-620
- [7] 陈国庆. 三次采油用表面活性剂的工业化生产 [J]. 化学工程师, 1999, 74 (5): 50-51.
- [8] 张国印, 伍晓林, 廖广志, 等. 三次采油烷基苯磺酸盐类表面活性剂研究 [J]. 大庆石油地质与开发, 2001, 20 (2): 26-27.
- [9] 单希林, 康万利, 孙洪彦, 等. 烷基酰胺表面活性剂的合成及在 EOR 中的应用 [J]. 大庆石油学院学报, 1999, 23 (1): 32-34
- [10] 赵立艳, 樊西惊. 表面活性剂驱油体系的新发展 [J]. 西安石油学院学报, 2000, 15 (2): 55-58.
- [11] 赵福麟. 羧甲基型的非离子-阴离子表面活性剂与石油磺酸盐的混合 [J]. 石油大学学报, 1996, 20 (4): 52-55.
- [12] 李政. 表面活性剂在强化采油中的应用 [J]. 精细化工, 1994, 11 (5): 4-7.
- [13] 李之平, 谢天英, 李庆莹. 表面活性剂驱油体系 [P]. CN: 86107891, 1987-05-20.
- [14] Kalpakci, Bayram, Jeans, et al. Surfactant combinations and enhanced oil recovery method employing same [P]. US: 4811788, 1989-03-14.
- [15] 张逢玉, 卢艳, 韩建斌. 表面活性剂及其复配体系在三次采油中的应用 [J]. 1999, 28 (2): 130-132
- [16] 杨林, 李茜秋, 杨振宇, 等. 生物表面活性剂复合体系在强化采油中的应用研究 [J]. 日用化学品科学, 2000, 23 (1): 136-138.
- [17] 张路, 罗澜, 赵滩, 等. 油相性质对水相中混合表面活性剂同效应的影 响 [J]. 油田化学, 2000, 17 (3): 268-271.
- [18] 张巧莲. 应用碱-表面活性剂-聚合物复合驱体系提高石油采收率 [J]. 胶体与聚合物, 1994, 17 (1): 46-47.

- [19] 王景良. 三元复合驱用石油磺酸盐表面活性剂的研究进展 [J]. 国外油田工程, 2000, 16 (12): 1- 5.
- [20] Burdyn R F, Chang H L, Cook E L, et al. Oil recovery by alkaline-surfactant waterflood [P]. DF: 3822834, 1990- 04- 23.
- [21] Eimund G, Soness Clas, pererik H, et al. Branched ether surfactant and their use in an enhanced oil recovery process [P]. WO: 9115290A1, 1991- 10- 17.
- [22] Maerker J M. Process for recovering oil from an underground deposit [J]. Spe Reservior Eng, 1992, 7 (1): 36- 44.
- [23] Danzik, Mitchell, Wall, et al. Miscible gas enhanced oil recovery method using dihydroxylated alkylphenol sulfonate [P]. WO: 8912158A1, 1989- 03- 14.
- [24] Telatzke, Ashcraft, Reed, et al. Oil recovery process using alkyl hydroxyaromatic dianionic surfactant as mobility control agents [P]. US: 4828032, 1989- 05- 09.
- [25] Kazan Chem Tech Inst. Compounds for forcing oil out of stratum [P]. RU: 1773100C, 1995- 04- 10.
- [26] 费逸伟, 杜占和, 于贤福, 等. 氟表面活性剂及其在石油工业中的应用 [J]. 精细石油化工, 2000, (1): 44- 47.
- [27] Turk menipindft Oil Ind Res Des Inst. Compounds for pressing out oil from stratum [P]. SU: 1668642A, 1991- 08- 19.
- [28] As, Sibe Oil Chem Inst. Intensification of oil extn from injection wells [P]. SU: 1440978A1, 1991- 03- 16.
- [29] Chevron Research Co. Enhanced oil recovery from subteranean formation [P]. US: 4819729, 1989- 04- 11.
- [30] Eimund G, Soness Clas, pererik H, et al. Branched ether surfactant and their use in an enhanced oil recovery process [P]. WO: 9115289, 1991- 10- 17.
- [31] Huang Hongdi. Ultralow oil- water IFTs using neutralized oxidized hydrocarbons as surfactants [J]. JAOCS, 1990, 67 (6): 406- 441.

## Prospect of preparation and application of surfactant in EOR

SUI Zhi-hui<sup>1,2</sup>, LIN Guan-fa<sup>3</sup>, ZHU You-yi<sup>4</sup>, WANG Guo-fang<sup>5</sup>, LU Shou-ci<sup>1</sup>

(1. School of Civil & Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Dept. of Light Industry and Textile, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 4. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Petro China, Beijing 100083, China; 5. College of Chemical & Environmental Engineering, China University of Ming and Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The most surfactants and additives used in EOR are anionic sulfonates and carboxylates. The manufacturing methods of petroleum sulfonates, petroleum carboxylates, alkylbenzene sulfonates and lignin sulfonates were summarized. Anionic surfactants are widely used in EOR, in which sulfonate surfactants is the most type. Nonionic surfactants can also be used in EOR, which have the virtues of high anti-salt ability and anti-multivalent ions property. But the shortcomings of poor stability in stratum and higher adsorption than anionic surfactants limit their application. Amphoteric surfactants can serve as oil flooding in the conditions of higher salinity and higher temperature, but they cost too much. Studies on the surfactants in EOR tend to the aspects of high temperature, high salt concentration, low surfactants loss and low cost.

**Key words:** surfactant; combinational flooding; oil recovery rate; preparation; application

(上接第 90 页)

## Interaction between different detergent assistants ( I ) the effect of polycarboxylates on the crystallization of calcium carbonate

CHEN Zhi-ping, WANG Hong-xia, LU Yong-hai

( China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

**Abstract:** The effect of PAA, CP5 and STPP on the crystallization of calcium carbonate was investigated with the methods of ion selective electrode and turbidity measurement. The results show that these additives can all inhibit the growth of CaCO<sub>3</sub> dramatically, and there are four stages in the process of the crystallization of CaCO<sub>3</sub> (fast forming core crystal nucleus, aging of crystals without any more growing). The CaCO<sub>3</sub> inhibition ability of PAA is better than STPP, and PAA with low molecular weight is more effective. Moreover, the test of washing power shows that the high Ca<sup>2+</sup> concentration caused by the inhibition of PAA effects anionic surfactant's washing power.

**Key words:** detergent assistants; polycarbonates; crystallization of calcium carbonate