

微乳液理论及其应用

李干佐 郭 荣 等 编著

(北京)

7.46

8

石 油 工 业 出 版 社

微乳液理论及其应用

李干佐 郭 荣等 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书系统全面地介绍了微乳液的基本原理、基本概念和在三次采油中应用。为便于读者理解和接受,本书在叙述上力求简明,在公式推导上,着重物理意义而不作严密冗长的推导。

全书共分七章,包括表面活性剂溶液性质;微乳液形成的相态、热力学和动力学;微乳液分类、特性、结构和近代仪器测试方法;微乳液在三次采油中应用的理论和方法,以及驱油体系的吸附和流变性能。

本书可供化学、生物学、油田开发、材料科学、日用化工等学科的师生,以及从事表面活性剂、制药、纺织、印染、造纸、萃取等部门科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

微乳液理论及其应用 / 李干佐, 郭荣 等

编著—北京: 石油工业出版社, 1995.10

ISBN 7-5021-1303-7

I. 微…

II. ①李… ②郭…

III. 乳液聚合—概论

IV. ①TE357.46②JQ316.33

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里2区1号楼)

石油工业出版社印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168毫米 32开 $12\frac{1}{2}$ 印张 331千字 印1-1000

1995年10月北京第1版 1995年10月北京第1次印刷

定价: 19.00元

序 言

微乳液属于表面活性剂溶液的一种重要缔合结构，即分子有序体中的一个重要领域。70年代，微乳液体系在三次采油中显示出巨大的潜力，受到人们的青睐。目前微乳液的知识已渗透到油田开发，日用化工，纳米级材料，化学催化，太阳能的储存和医药等学科中。但是，有关这个领域的专著国外较少，在国内实属空白，在中国石油天然气总公司和石油工业出版社的关怀和大力支持下，我们决心写这本书，愿本书能为我国微乳液学科分支的发展，及在应用领域的开拓起到一定的作用。

本书取材较新，以介绍微乳液基础理论知识为主，兼顾到学科的近代发展。为便于读者理解和自学，本书在叙述上力求简明，着重搞清物理意义，尽量列举一些具体例子，配合图表来阐明这些理论。

本书第一、四章由李干佐编写；第二、三章由郭荣编写；第五、六章由金静芷和李干佐编写；第七章由徐桂英编写。全书由李干佐统稿审定。

限于我们的水平，书中不妥甚至错误之外在所难免，如蒙不吝指正，将十分感谢。

作者

1993年1月

目 录

第一章 表面活性剂溶液性质和增溶作用	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 表面活性剂溶液的性质	(8)
1.3 增溶作用及其影响因素	(25)
1.4 表面活性剂在液 / 液界面上的吸附	(33)
第二章 微乳液的形成、相态和临界特性	(47)
2.1 微乳液的定义和形成条件	(47)
2.2 微乳液的稳定理论	(59)
2.3 微乳液的拟三元相图和四元相图	(65)
2.4 微乳液的临界特性	(70)
第三章 微乳液的热力学与动力学	(77)
3.1 表面活性剂溶液的热力学	(77)
3.2 微乳液形成的热力学	(93)
3.3 助表面活性剂对微乳液热力学的影响	(127)
3.4 微乳液的动力学稳定性	(134)
第四章 微乳液分类、特性和结构	(138)
4.1 微乳液分类	(138)
4.2 超低界面张力	(147)
4.3 界面粘度和流动性	(158)
4.4 微乳液拟相模型	(163)
4.5 微乳液结构及其测定	(180)
第五章 微乳液驱油过程中的几个问题	(207)
5.1 提高原油采收率	(207)
5.2 微乳液驱油机理	(217)
5.3 微乳液—聚合物驱的现场试验介绍	(257)

第六章 微乳液驱油体系的确定	(273)
6.1 微乳液驱油的筛选指标	(273)
6.2 微乳液驱油体系筛选方法之一——正交试验设计	(284)
6.3 微乳液驱油体系筛选方法之二——方程系数法	(303)
6.4 微乳液驱油体系筛选方法之三——三参数法	(314)
第七章 吸附与流变性	(330)
7.1 固—液界面上吸附的物理化学概念	(330)
7.2 流型与粘度	(357)
7.3 聚合物溶液的流变性	(375)
7.4 胶束和微乳液的流变性	(386)
参考文献	(392)

第一章 表面活性剂溶液性质和增溶作用

1.1 引言

目前, 石油的开采分三个阶段。一次采油是指原油依靠地层的能量, 自喷到地面的方法。其采收率达蕴藏量的 10%~15% 左右。二次采油是靠人工向地层注水以维持压力^{〔1〕}继续获得原油的方法, 其采收率也达 15%~20%。剩下的原油被吸附在多孔沉积岩介质中, 这些原油的开采难度较高。由于岩石的性质, 渗透性和润湿性的不同, 需要采用不同的物理化学方法。这些方法都称之为三次采油。

三次采油主要分为三类: 热法, 混相驱油法和化学驱油法。

热法用于油层埋藏浅 ($<1500\text{m}$), 油品为重质和高粘度的原油。它靠注入过热蒸汽, 热水或热油到地层, 降低原油的粘度, 使它较容易地向附近的生产井流动。混相驱油法, 通常是指注压力约为 $100\sim110\times10^5\text{Pa}$ 的二氧化碳。它和原油进行混相, 克服了原油滞留于岩石中的吸附, 并使二氧化碳—原油的混和物驱替到生产井。这种混相的溶剂还可以是醇类, 烃类和凝析的碳氢化合物。从文献报道, 只有液体二氧化碳能使残余油浓度降到最低。但是, 我国至今未发现天然的二氧化碳矿床, 使这种技术推广受到限制。

化学驱油法有聚合物驱, 表面活性剂—聚合物驱和表面活性剂—碱—聚合物复合驱。聚合物驱主要是提高注入水的粘度, 改善流度比, 提高扫油系数, 但是对最终残余油饱和度没有实质上的影响。成功的方案可增加采收率约为 5%~15%。表面活性剂—聚合物驱通常分二步进行: 第一步注表面活性剂段塞, 它可以是胶束溶液, 也可以是微乳液, 其作用是降低原油和水的界面张

力，驱替出注水开采无法驱替的原油；第二步注聚合物缓冲带，用来控制驱替体系的流度，实现有效的活塞式驱替。这种方法驱油效率最高，潜力最大，但是成本较高。近几年来又大力开展表面活性剂—碱—聚合物复合驱，利用碱与原油中的石油酸反应生成天然表面活性剂——石油皂，从而大大降低驱油体系的成本。

根据我国石油资源的分析，约有 60% 的油区都可开展表面活性剂驱。因此了解表面活性剂，掌握表面活性剂溶液的性质，对今后开展三次采油的科研和生产都是非常重要的。

1.1.1 表面活性

在烧杯中放入一定比例的油和水，经剧烈搅拌后，使得油分散到水中成为乳状液。但是，静止一会儿，该体系很快分层，成了油和水两相，即油和水难以相互溶解。如果在上述体系中放入肥皂或洗衣粉等物质，情况就大不相同。它们被搅拌后，可形成牛奶状液体，此体系可稳定一段时间而不分层。

由于水和油分子的结构不同，两者相互接触时，存在着排斥力，它使两者的接触总面积有尽可能减小的趋势。若油以微滴分散到水中，则油和水的接触面积显著增加。这种状态是很不稳定的，一旦搅拌停止，其排斥力要求体系的接触面积减少，油和水很快分成两层，恢复到原始状态。

肥皂，洗衣粉这类物质有个特点，即加少量到水中，就可使水的表面张力显著下降。这种能使溶剂的表面张力降低的性质称之为表面活性。

从测定各种水溶液的浓度与表面张力的关系，可以得到三种类型的曲线（图 1.1）。

肥皂，洗涤剂等物质的表面张力和溶液浓度 C 的关系如曲线 1 所示。该曲线的特点为，在稀浓度时表面张力急剧下降，降到一定数值后，则下降减慢，最后达到平台。醇，有机酸，有机胺等物质属于曲线 2 的类型，其表面张力随浓度增加逐渐下降。属于曲线 3 的物质，有 NaCl ， KNO_3 ， NaOH 和 HCl 等无机物

质，其表面张力随浓度增加而稍稍上升。

上述出现曲线 1 和 2 的物质均具有表面活性，而呈曲线 3 的物质为非表面活性。另外，在具有表面活性的两类物质中，属于曲线 1 型的物质称之为表面活性剂。

1.1.2 表面活性分子结构的特点

表面活性剂分子在结构上的特点是具有两亲性，即有亲水基和疏水基两部分组成。下面以十二烷基硫酸钠为例（图 1.2）加以说明。

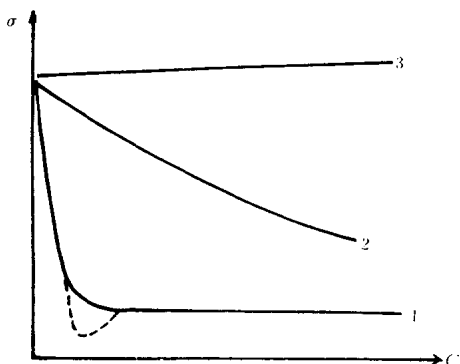


图 1.1 三种类型物质的表面张力
/ 与浓度曲线

1—表面活性剂；2—极性有机物；

3—无机盐类

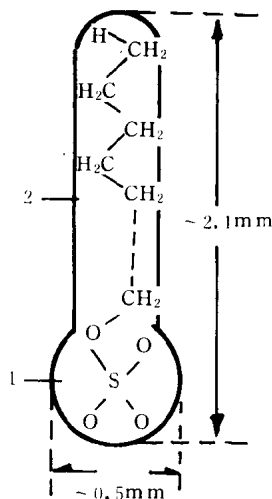


图 1.2 十二烷基硫酸钠分子
的结构示意图

1—亲水基；2—疏水基

疏水基，一种与油分子有亲和性的基团。例如：肥皂（硬脂酸钠），它的疏水基与石蜡分子的结构相同。前者分子式为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COONa}$ ，含有烃基 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\cdots-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ；后者为 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\cdots-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，即烷烃结构。当两者彼此接触时，不仅不会排斥，相反还会紧密地相互吸

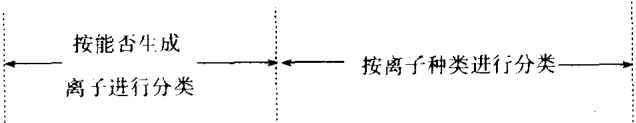
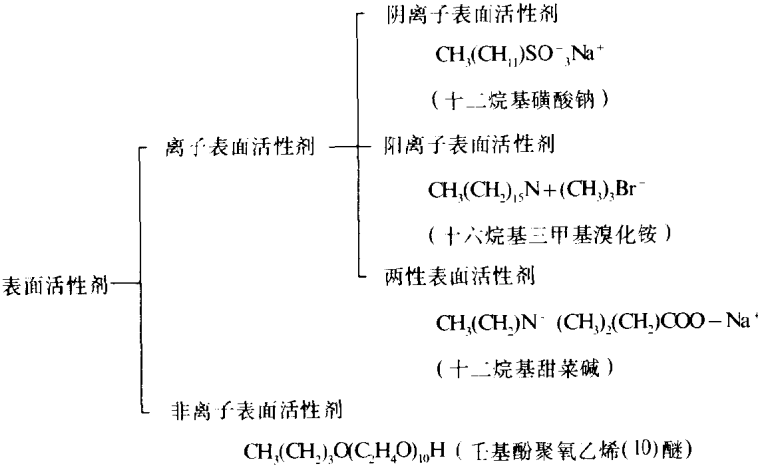
引。除了直链型疏水基外，还有支链型疏水基。疏水基又称之亲油基或憎水基。

亲水基，一种能溶于水或易被水化的极性基团。如肥皂中的羧酸根（ $-\text{COO}^-$ ）和洗涤剂中的磺酸根（ $-\text{SO}_3^-$ ）等。

1.1.3 表面活性剂分类

表面活性剂的分类，虽然有种种方法，但是最常用的分类是按离子类型进行。即表面活性剂溶解于水时，凡能电离生成离子的称之为离子型表面活性剂。反之，溶解于水后，不能电离的称作非离子型表面活性剂。详见表 1.1。

表 1.1 表面活性剂分类（按离子类型分）



这种分类的优点是与表面活性剂的化学组成直接关联。只要记住阴离子型，阳离子型，两性离子型和非离子型表面活性剂的各自特点和特性，就能了解许多表面活性剂的大体性质，推测其应用范围，便于在使用时进行选择。在油田中提高采收率，为了

考虑减少地层吸附损失，以及钙、镁离子的沉淀，最好选用非离子型，其次是带磺酸根的阴离子型。

1.1.4 表面张力和表面过剩自由能

在液体中内部，分子间的距离很小，它们之间范德华引力较大。因此绝大多数分子处于液相之中，而只有极小部分可以逸出到气相。在液体内部的分子，它受到周围分子的范德华引力彼此抵消；相反，处在表面层的分子，却没有被其他分子完全包围，故范德华引力不能抵消，结果使这些分子净受到一种垂直指向液体内部的引力（图 1.3）。这种引力正比于体系的表面积，因此液体的表面积有自发缩小的趋势，使体系的能量处于尽可能低的状态。

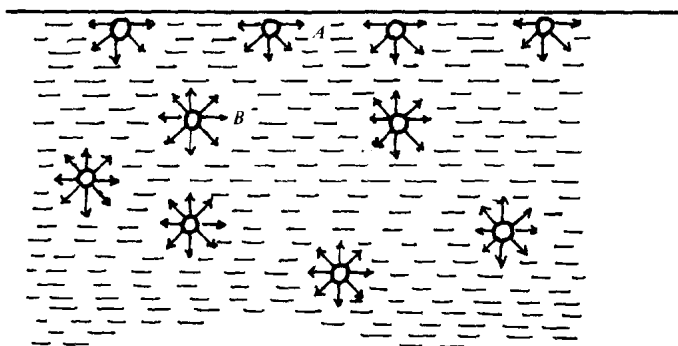


图 1.3 在液体表面层和内部分子受力的情况

A—表面分子；B—内部分子

将一根金属细丝弯成长方形 ABCD，其一边 CD 可以自由移动（图 1.4）。把液体铺于方框内形成薄膜，其面积为 $2Ld$ 。（一个膜有两个面）。

设一力为 F ，使活动边从 CD 位置移到 $C'D'$ ，则对液面所作的功为：

$$W = F \cdot \Delta d \quad (1.1)$$

此时液面上有一个与 F 抗衡的力。设液面对 CD 单位长度所施的力为 σ ，则抗衡液膜扩大的力是 $2\sigma L$ ，将其代入 (1.1) 式，

$$W = 2\sigma L \cdot \Delta d = \sigma \cdot \Delta S$$

式中 $\Delta S = 2L \cdot \Delta d$ ，即所增加的表面积。由此可得：

$$\sigma = W / \Delta S \quad (1.2)$$

从 (1.2) 式可知， σ 表示该体系表面积增加 1m^2 时所需之功。

表面张力单位是 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。由于 1 焦耳 (J) 等于 1 牛顿米 ($\text{N} \cdot \text{m}$)，所以表面张力的单位也可用 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 或 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 表示。于是，表面张力也可定义为沿着表面上单位长度所施之力。无论选择 Jm^{-2} 或 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，其数值是相同的。

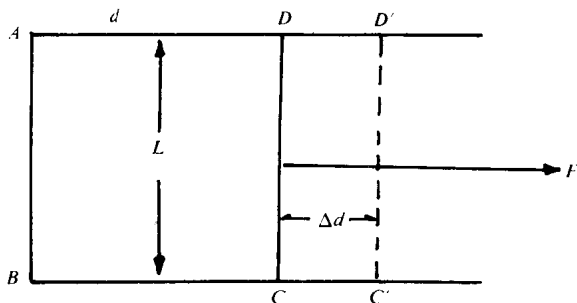


图 1.4 表面张力的物理意义示意图

d —膜的长度； L —膜的宽度； F —作用力； Δd —移动距离

通常的热力学讨论所涉及的体系，往往忽略了表面部分，但是在讨论具有较大比表面积的胶体化学问题时必须考虑表面部分的贡献。即一个体系的内能应包括体相和表面相两部分，则得：

$$U = U^b + U^s \quad (1.3)$$

式中右端上角标号 b 和 s, 分别表示体相和表面相。当该体系发生一个微小变化时, 其内能的变化为:

$$\begin{aligned} dU &= dU^b + dU^s \\ &= TdS - pdv + \sum u_i dn_i + \sigma dA \end{aligned} \quad (1.4)$$

式中 T ——绝对温度;

n_i ——i 组分的摩尔数;

S ——体系的熵;

σ ——表面张力;

u_i ——i 组分的化学位;

A ——体系的表面积。

当体系处于平衡时, 其表面部分和内部的 T , p , u_i 皆相等。从 (1.4) 式可得表面张力的定义为:

$$\sigma = (\delta U / \delta A)_{s, v, n_i} \quad (1.5)$$

其物理意义是在恒熵, 恒容的封闭体系中, 增加单位表面积时的体系内能的增值。若仅考虑体系的表面部分时, 式 (1.4) 可写为:

$$dU^s = TdS^s - pdv^s + \sum u_i dn_i + \sigma dA \quad (1.6)$$

在恒定 T , p , σ , u_i 的条件下, 将 (1.6) 式积分, 其表面部分内能为:

$$U^s = TS^s - pV^s + \sum u_i n_i + \sigma A \quad (1.7)$$

则表面自由能为:

$$G^s = \sum u_i n_i^s + \sigma A \quad (1.8)$$

若考虑单位面积的自由能,

$$g^s = G^s / A = \sum u_i n_i^s / A + \sigma \quad (1.9)$$

g^s 为单位表面积部分的自由能, 又称表面自由能。由此式可得:

$$\sigma = g^s - \sum u_i n_i^s / A \quad (1.10)$$

故 σ 不是表面自由能, 而是它的一个差值。即表面自由能减去 $\sum u_i n_i^s / A$ 。一般说来, $\sum u_i n_i^s / A$ 为表面分子的化学势, 它与处于内部分子化学势在数值上相等。自式 (1.10) 可知, σ 为这些处于表面上的分子与它们处于内部时相比, 所具有的自由能过剩值。由此, σ 又称之表面过剩自由能。

1.2 表面活性剂溶液的性质

由于表面活性剂分子的两亲性, 它能吸附在油和水互相排斥的界面上, 起到降低其界面张力的作用。图 1.1 中 1 线, 该体系的表面张力随溶液中浓度增加而降低。当浓度达到一定值时, 表面张力不再降低而处于平台。这就提出一个问题, 溶液表面性质变化时, 其溶液内部性质是否有变化? 若有变化, 则两者的变化有何关系? 为此, 我们用下列具体事例进行说明:

当烃链长为 C_8 到 C_{16} 的纯表面活性剂, 测定不同浓度时的表面张力, 得到摩尔浓度的对数和表面张力图 1.5a, 该曲线有个转折点。同样, 在油—水界面张力也有类似的曲线 (图 1.5b)。一般, 以碳氢链的离子型表面活性剂, 在平台时的表面张力约为 $30\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \sim 35\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$; 而以碳氟链为亲油基的离

子型表面活性剂约为 $15\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \sim 20\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。对于单一的表面活性剂，其界面张力值为几个到十几个 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，而表面活性剂复配往往可达到 $10^{-2}\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \sim 10^{-3}\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

当散射角为 90° ，用散射光强度 I_{90} 大小反映表面活性剂溶液内部性质，所得曲线如图 1.5c。在低浓度时具有很弱的散射光，转折点之后，散射光强度迅速增加，反映溶液中有较大的粒子产生。

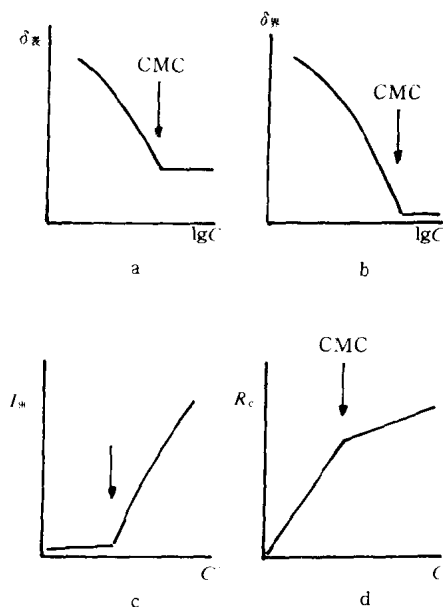


图 1.5 表面活性剂溶液性质与浓度的关系

a—溶液表面张力和浓度对数；b—溶液界面张力和浓度对数；c—溶液的光散射强度 I_{90} 和浓度；d—溶液的电导率 K_e 和浓度

图 1.5d 反映离子表面活性剂的电导率 K_e 和溶液浓度的关系，转折点前后的直线斜率不一样。折点以后溶液电导率上升很慢，反映了溶液中导电粒子的增大。

从上可知，表面活性剂的界面性质和溶液性质是相关的。它们都存在着转折点，转折点的前后溶液性质和界面性质均发生质的变化。

为了进一步说明上述两者的关系，当表面活性剂浓度增加时，表面活性剂分子在体系中分布可按图 1.6 的顺序进行说明。

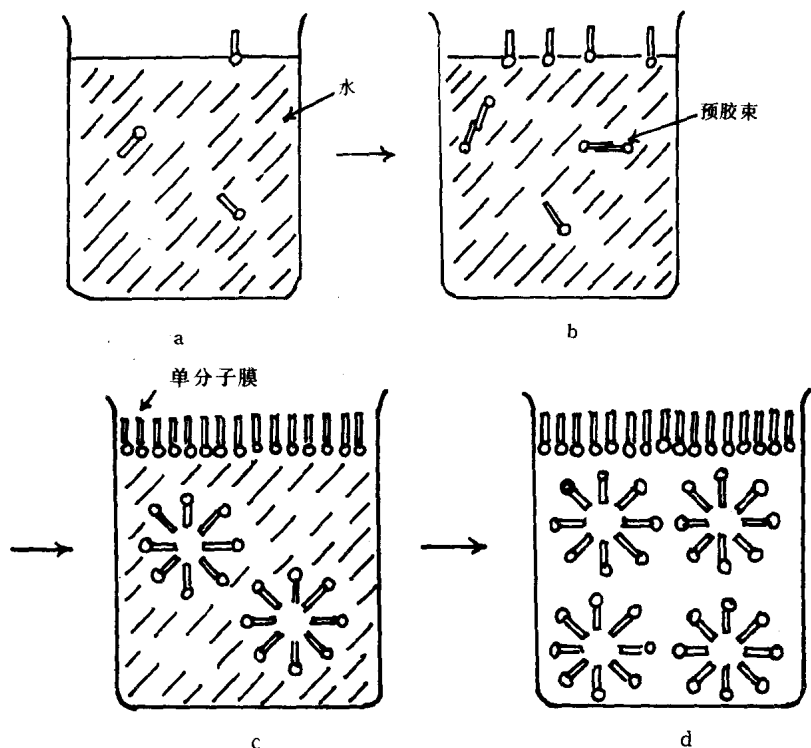


图 1.6 表面活性剂分子在溶液中的分布与其浓度的关系

a—极稀溶液；b—稀溶液；c—CMC 浓度下的溶液，d—大于 CMC 浓度的溶液

图 1.6a 为极稀溶液，表面活性剂的亲油基受到水分子的排斥，使其趋向表面，亲油基伸向气相中，这时表面张力开始下降。图 1.6b，随着表面活性剂浓度的增加，它们渐渐地富集在水的表面，使空气与水相直接接触的面积减少，表面张力按比例下降，相当于图 1.5a 直线下降部分。与此同时，在水中的表面活性剂，则以两个或三个分子聚集在一起，它们的亲油基彼此靠近，减少水分子对它们的斥力，这种结构称为预胶束。图 1.6c

表示表面活性剂溶液的浓度进一步提高后，表面活性剂在水溶液的表面已紧密地排列，达到饱和状态而形成单分子膜。这种状态相当于图 1.5a 的表面张力刚达到平台状态。在溶液内部，表面活性剂分子从数十个到数百个地聚集起来，它们的疏水基朝内，亲水基朝外呈球形胶束。此转折点所对应的浓度称作临界胶束浓度，简称 CMC。图 1.6d 表示表面活性剂浓度已超过 CMC，此时溶液表面已达到饱和吸附，不能再容纳更多的表面活性分子，只能在溶液内部增加胶束的个数，反应其表面张力维持在同一数值，相当图 1.5a 的平台部分。

表面活性剂的浓度低于 CMC，它以分子或离子状态，有时以预胶束状态存在；若浓度超过 CMC，它们聚集在一起形成胶束。图 1.7 为球形胶束示意图，它由胶核，栅栏层，界面层和扩

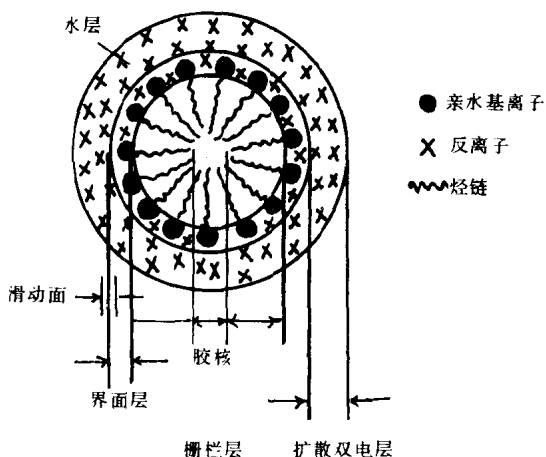


图 1.7 水包油型 O/W 胶束结构的示意图

散双电层等四个部分组成。一般说来，内核和栅栏层厚为 1.0nm ~ 2.8nm；界面层为 0.2nm ~ 0.3nm；扩散双电层约为几十个 nm。因此以 CMC 为界，除溶液的表面张力或界面张力发生质的变化以外，其他物理性质也会发生急剧的变化，如光散射，电