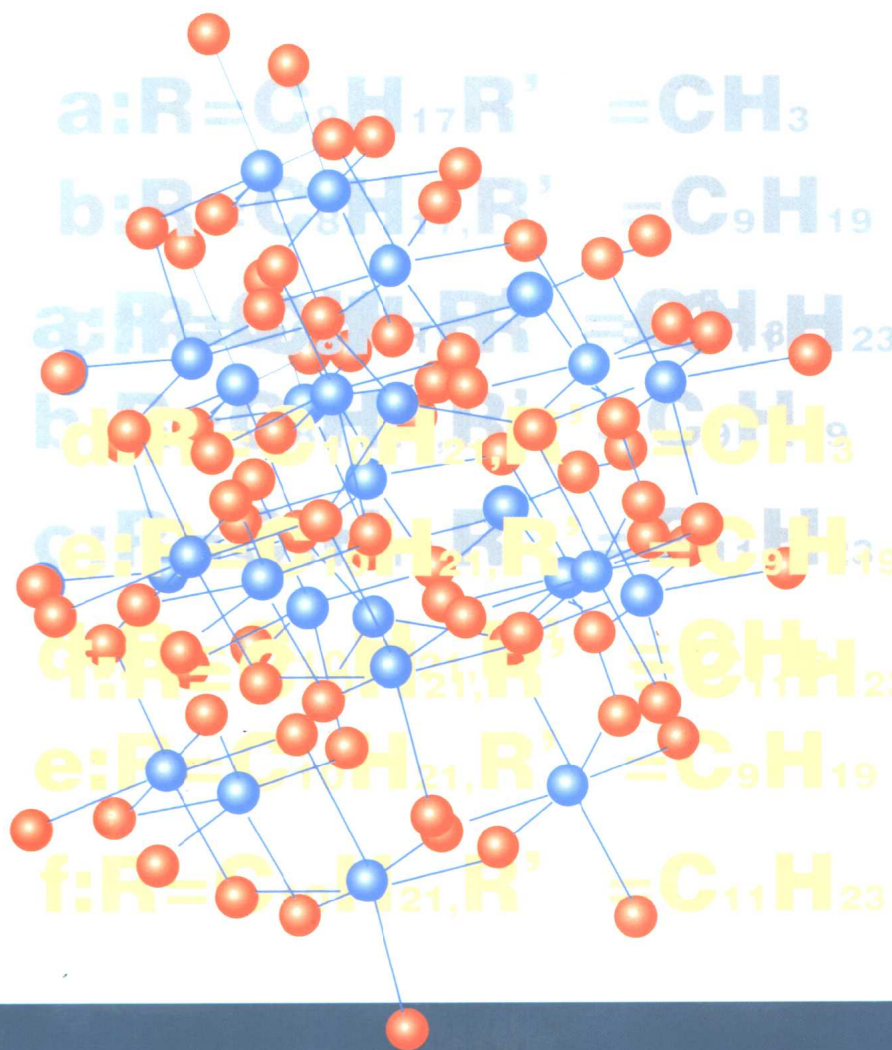


石油工业出版社

表面活性剂驱油原理及应用



表面活性剂驱油原理及应用

韩 冬 沈平平 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了化学驱技术中表面活性剂驱油技术的原理、表面活性剂的种类及合成方法、各种表面活性剂驱油体系的形成与性质以及在油田开发矿场实践中的一些实例。着重介绍了近年来有关指导表面活性剂选择的理论方法及研究的最新成果,对于从事表面活性剂应用、油田化学剂合成和三次采油技术等领域的研究人员有参考价值。

本书可供有关从事表面活性剂研究、三次采油技术研究的专业技术人员和有关专业的研究生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂驱油原理及应用/韩冬,沈平平编著.
北京:石油工业出版社,2001.8
ISBN 7-5021-3434-4

I.表…

II.①韩…②沈…

III.表面活性剂-化学驱油

IV.TE357.46

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 040974 号

石油工业出版社出版
(100011 北京安定门外安华里二区-1号楼)
北京乘设伟业科技排版中心排版
石油工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 18.5 印张 473 千字 印 1—1500
2001 年 8 月北京第 1 版 2001 年 8 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5021-3434-4/TE·2555
定价:46.00 元

前 言

表面活性剂驱油技术能够提高驱油效率,从而大幅度提高油田开发的最终采收率,是三次采油中最具吸引力的技术之一。自 60 年代以来,表面活性剂驱油技术发展得很快,已从最初的低张力表面活性剂溶液体系驱油发展到微乳液体系和表面活性剂—碱—聚合物复合驱油体系。表面活性剂在油田开发中的应用带动了表面活性剂的合成及表面活性剂溶液行为的研究。在研究表面活性剂乳状液的过程中引出了微乳液的概念,并给出了乳液、微乳液概念的严格界定;在研究界面行为的同时提出了超低界面张力的理论。通过这些研究,加深了对表面活性剂及其界面行为的认识,极大地促进了表面活性剂与界面科学的发展。近些年来,对表面活性剂与油、水两相界面的研究发展到界面粘度、界面电荷等新领域,推动了表面活性剂与胶体界面的研究进一步向更深层次发展。

在表面活性剂驱油的过程中,会涉及到很多表面活性剂界面性质与溶液性质的问题。本书仅从应用表面活性剂驱油的角度,论述表面活性剂的结构与性质、表面活性剂溶液的界面行为、表面活性剂的复配规律等,以期引起读者对表面活性剂驱油技术的关注,并对该项技术有一些基本的了解。

全书共分六章。第一章主要论述石油开采中的一些界面现象和表面活性剂在油田开发中起到的作用;第二章论述化学驱油技术中主要应用的表面活性剂类型及其合成方法;第三章至第五章分别论述了低张力表面活性剂驱油体系、微乳液驱油体系、三元复合驱油体系的性质及其驱油原理;第六章着重介绍国内外近几年来实施的三元复合驱的矿场试验。

本书的出版受到了国家“973”重大基础研究项目“大幅度提高石油采收率的基础研究”的资助;在编写过程中得到了廖广志博士、王红庄高级工程师的大力帮助。作者在此表示衷心的感谢。

表面活性剂驱油技术涉及到诸多学科,由于作者水平有限,在成书的过程中难免会出现疏漏和谬误,敬请读者批评、指正。

作者
2001 年 6 月

目 录

第一章 石油开采中的一些界面现象	(1)
第一节 表面张力与表面自由能	(2)
一、表面张力和表面自由能的产生	(2)
二、影响表面张力的因素	(4)
第二节 弯曲液体表面的现象	(5)
一、弯曲液体表面下的附加压力	(5)
二、液体的附加压力与表面曲率半径的关系——Young - Laplace 公式	(5)
三、毛细现象	(6)
四、液体的蒸气压与表面曲率的关系——Kelvin 公式	(7)
第三节 表面张力的测定方法	(9)
一、毛细上升法	(9)
二、吊片法	(10)
三、环法	(10)
四、泡压法	(11)
五、悬滴法	(11)
第四节 液—液界面	(14)
一、粘附过程	(14)
二、液—液铺展过程	(16)
第五节 界面张力的近代理论	(18)
第二章 表面活性剂概述	(21)
第一节 表面活性与特劳贝 (Traube) 规则	(21)
一、表面活性	(21)
二、表面活性的产生和特劳贝规则	(22)
第二节 表面活性剂的化学结构特点	(23)
第三节 用于提高采收率的表面活性剂种类及合成方法	(24)
一、石油磺酸盐	(24)
二、合成烷基苯磺酸盐	(26)
三、石油羧酸盐	(27)
四、木质素磺酸盐及改性产品	(27)
五、生物表面活性剂	(27)
六、季铵表面活性剂	(29)
第四节 重烷基苯磺酸盐磺化的基本原理与工艺	(32)
一、重烷基苯磺酸盐磺化常用的磺化剂及磺化方法	(32)

二、磺化反应机理·····	(33)
三、三氧化硫(SO_3)磺化工艺·····	(35)
四、烷基苯磺酸的中和·····	(37)
第三章 低张力表面活性剂溶液驱油体系 ·····	(44)
第一节 表面活性剂溶液的性质·····	(45)
一、表面活性剂的溶解能力与克拉夫特点(Krafft Point)·····	(45)
二、表面活性剂的浊点·····	(47)
三、表面活性剂在非水溶剂中的溶解性·····	(50)
第二节 表面活性剂溶液的胶团化与增溶性·····	(51)
一、临界胶团浓度(CMC)·····	(51)
二、胶团的结构与形态·····	(52)
三、临界胶团浓度及其测定·····	(55)
四、影响临界胶团浓度的因素·····	(58)
五、加溶作用·····	(61)
六、胶团形成的热力学·····	(62)
七、混合胶团·····	(70)
第三节 表面活性剂在界面上的吸附·····	(72)
一、表面过剩和 Gibbs 公式·····	(72)
二、表面活性剂在气—液界面上的吸附·····	(74)
三、表面活性剂在油—水界面上的吸附·····	(77)
四、表面活性剂在固—液界面上的吸附·····	(78)
第四节 影响驱油效率的因素·····	(82)
一、表面活性剂平均分子量·····	(82)
二、电解质浓度及类型·····	(84)
三、油链长度与等效烷烃碳数理论·····	(85)
四、表面活性剂浓度与表面电荷密度·····	(87)
五、表面活性剂结构·····	(89)
六、界面粘度·····	(90)
第四章 微乳液驱油体系 ·····	(94)
第一节 乳液及微乳液的一般性质·····	(94)
一、乳液与微乳液的区分·····	(94)
二、微乳体系的结构测定·····	(95)
三、微乳液的形成、结构和稳定性·····	(100)
第二节 描述微乳液的几种理论·····	(102)
一、双重膜理论·····	(102)
二、几何排列理论·····	(104)
三、 R 比理论·····	(106)
第三节 微乳液形成热力学·····	(110)

第四节 微乳体系的相行为	(114)
一、多相共轭与相图	(114)
二、微乳体系的微结构	(125)
三、相转变所伴随的物理化学性质变化	(131)
四、最佳状态	(141)
第五节 影响微乳液驱油体系的因素	(142)
一、最佳含盐度	(143)
二、表面活性剂的结构	(145)
三、助表面活性剂	(147)
四、温度变化	(155)
五、驱油效率	(156)
第五章 碱/表面活性剂/聚合物三元复合驱油体系	(159)
第一节 概述	(159)
一、碱/表面活性剂/聚合物三元复合驱的发展历程	(159)
二、碱/表面活性剂/聚合物三元复合驱的特点	(160)
第二节 碱/表面活性剂/聚合物溶液流变性及界面性质	(162)
一、三元复合体系流变性	(162)
二、碱/表面活性剂/聚合物复合体系与原油的动态界面张力	(169)
三、超低界面张力形成机理	(174)
四、复合驱油体系的协同效应	(181)
第三节 碱/表面活性剂/聚合物驱油机理及主要影响因素分析	(192)
一、碱/表面活性剂/聚合物驱油机理	(192)
二、影响碱/表面活性剂/聚合物驱油的因素分析	(194)
三、化学驱中动态界面张力现象对驱油效率的影响	(194)
四、粘度等因素对驱油效率的影响	(200)
五、乳化和聚并对驱油效率的影响	(201)
六、膜形成对驱油效率的影响	(205)
七、界面流变性对驱油效率的影响	(206)
八、界面电荷对驱油效率的影响	(208)
九、碱、表面活性剂和聚合物的吸附	(208)
第六章 表面活性剂驱油矿场应用实例	(213)
第一节 美国怀俄明州 Kichl 油田三元复合驱矿场试验	(213)
一、油田概况	(213)
二、实验室研究	(214)
三、数值模拟	(217)
四、经济评价	(219)
五、生产概况	(220)
六、结论	(221)

第二节 美国怀俄明州 Sublette 地区 Isenhour 开发单元聚合物增效碱驱试验	(222)
一、油藏概况	(222)
二、化学驱方案	(222)
三、开发动态	(224)
四、经济评价	(224)
五、结论	(225)
第三节 加拿大 David Lioyminster 和 Wainwright Sparky 油田化学复合驱试验	(226)
一、配方筛选	(227)
二、岩心驱替试验	(230)
三、结论	(238)
第四节 大庆油田复合驱矿场试验	(240)
一、中区西部三元复合驱先导性矿场试验	(240)
二、杏五区中块三元复合驱先导性矿场试验	(250)
三、杏二西三元复合驱矿场试验	(257)
第五节 中国胜利油田三元复合驱试验	(259)
一、油藏概况	(259)
二、实验室研究	(260)
三、数值模拟研究	(265)
四、矿场试验	(268)
五、结论	(268)
第六节 克拉玛依油田三元复合驱先导试验	(269)
一、油藏概况	(269)
二、复合驱方案	(270)
三、数值模拟	(271)
四、驱油效果	(272)
五、结论	(272)
第七节 辽河油田兴 28 块二元复合驱先导试验	(272)
一、油藏简况	(272)
二、水驱采收率与剩余油分布	(273)
三、试验井组的设计	(278)
四、驱油配方体系	(278)
五、指标预测	(285)
六、经济效益评价	(288)
参考文献	(289)

第一章 石油开采中的一些界面现象

石油是一种自然界中存在的复杂混合物,主要由有机碳氢化合物组成,并且含有一定的氮、硫和氧以及少量的重金属微量元素。它在油藏中分别以气态、液态及固态存在,是一种非极性、化学性质稳定的物质。关于石油的成因有许多不同的观点,但油藏的形成基本上分为石油生成——运移——聚集三个阶段,并最终储存在一定渗透率、孔隙度的储集岩石中。因此,从石油形成时起就伴随着复杂的油、气、水三相流动。砂岩储集层是由不同粒径的颗粒组成的多孔介质,颗粒直径一般为 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ 。颗粒间以粘土矿物胶结,形成不同的孔隙。砂岩颗粒的组成主要是石英、长石及粘土矿物和高岭土、蒙脱土等,大部分储集砂岩的表面是亲水的。由于岩性及原油极性化合物存在的原因,使某些储集砂岩的表面发生变化,在原油存在的区域,岩石表面呈亲油性,而在束缚水存在的区域,岩石表面呈亲水性。当石油开采时,油藏中流体的流动不仅受储集砂岩孔隙结构的影响,也受润湿性、油水界面、油气表面力的影响。原油在油藏中的状态见图 1—1a 和 1—1b。图 1—1a 是石油的捕集状态,图 1—1b 为计算模型。由图 1—1b 可以计算出毛细管两端的压差,即 Laplace 方程

$$\Delta p = (p_2 - p_1) = 2\sigma \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (1-1)$$

式中 p_1 ——孔隙前端压力,MPa;
 p_2 ——孔隙后端压力,MPa;
 σ ——界面张力,mN/m;
 R_1, R_2 ——液滴两端主曲率半径。

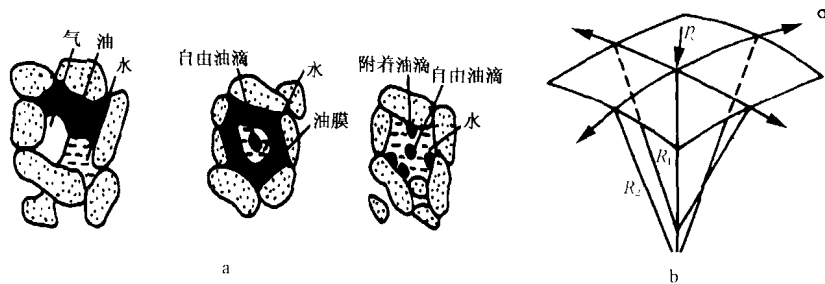


图 1—1 原油在油藏中的状态

综合毛管压力及界面张力等因素对油藏流体的影响,流体在油藏多孔介质中的流动能力,即流出量,可以用一个驱动力与毛管力的比值的无量纲函数来描述,称之为毛细管数,对于水—油运动体系

$$N_c = \frac{l_w v_w}{\phi \sigma_{ow}} \quad (1-2)$$

式中 N_c ——毛细管数;

v_w ——渗流速度,定义为单位面积上的流速;

σ_{ow} ——油水界面张力。

由式(1—2)看出,流体在多孔介质中的流动能力与流体的粘度、油水界面张力、渗流速度有关,降低油水界面张力或改善毛细管力均可以提高流体的流动能力,但由于多孔介质固有性质的限制,以及矿场实际操作的条件,渗流速度不可能大幅度提高。因此流体的界面、表面现象对于石油开采有重要的影响,通过改变界面性质,可以获得提高石油采收率的途径。下面详细介绍与石油开采过程相关的毛细现象、表面张力、界面性质等重要性质。

第一节 表面张力与表面自由能

在恒温恒压下,纯液体因只有一种分子,其液体表面最基本的特性是倾向于收缩。这种现象表现在当外力的影响很小时,所有液体在惰性表面都趋于球形,如雨滴和树叶上的水珠一样。液体表面的这种现象可以由液膜自动收缩实验来定量描述。在用细金属丝弯成的一个一边可以活动的方框内,见图 1—2。使液体在此框上形成液膜 $abcd$,其中 cd 为活动边,长度为 l ,若活动边与框架之间的摩擦力很小, cd 边将自动移向 ab 边,若欲保持液膜就必须施加一个适当大小的外力于活动边上。当活动边与框间的摩擦力可以忽略不计时,为保持液膜所施加的外力与活动边的长度 l 成正比,可以表示为:

$$f = 2\gamma l \quad (1-3)$$

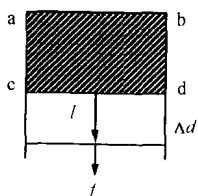


图 1—2 液体的表面张力

其中 γ 代表液体的表面张力系数,是垂直通过液体表面上任一单位长度与液面相切的收缩表面力,简称表面张力。公式(1—3)中的系数 2 表明液膜有两个表面。一定成分的液体在一定温度、压力下有一定的表面张力值,单位为 mN/m 。

液体表面自动收缩的现象也可以从能量的角度来研究。考虑液膜面积变化过程的能量变化,在图 1—2 所示的体系中,当作用于活动边上的外力大于总表面张力 $2\gamma l$ 时,活动边沿合力方向运动。于是,液膜扩大,外力对体系做功。此功属于有用功之列。在可逆情况下 $f = 2\gamma l$ 。活动边位移距离为 Δd 时,体系自由能增量 ΔG 为

$$\Delta G = 2\gamma l \Delta d = \gamma \Delta A \quad (1-4)$$

其中 $\Delta A = 2l\Delta d$,是体系表面积的改变量,于是

$$\gamma = \Delta G / \Delta A \quad (1-5)$$

由此说明: γ 为恒温恒压下增加单位表面积时体系自由能的增量,称作比表面自由能,简称为表面自由能。常用单位为 mJ/m^2 。总之,表面张力和表面自由能分别是用力学方法和热力学方法研究液体表面现象时采用的物理量,具有不同的物理意义,却有相同的量纲。当采用适合的单位时二者同值。

一、表面张力和表面自由能的产生

众所周知,在分子间存在着范德华引力。物质以液态存在时,范德华力起重要作用。如图 1—3 所示,在液体内部的分子,受到来自邻近分子间的吸引力,平均来说是相等的,即受到邻近分子的吸引力的合力为零。处于液体表面的那些分子,却因气相中分子的密度小,对液体表

面分子的吸引力很小以至于可忽略不计,而使液体表面分子受到一个指向液体内部的不平衡的净拉力。这个不平衡的净拉力有使液体表面分子尽可能地离开液体表面进入液体内部的趋势。从而使液体表面具有张力,有自发收缩的趋势。这就是在重力可忽略的情况下小液珠和气泡总是趋向于呈球形的原因。

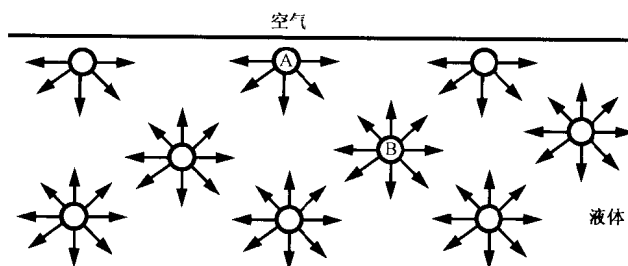


图 1—3 分子在液体内部和表面所受引力场的不同

从另一角度来看,液体内部的分子 B 因受到邻近分子对它的净拉力为零。若将 B 分子移至液体表面(增加新表面)就必须克服净拉力对 B 分子做功,才能将 B 分子移至液体表面。由于对 B 分子做功所以移至液体表面后, B 分子具有的能量就比在液体内部时高。因此表面自由能是一种过剩量,即与正常体相内部相比较时,表面多出的那部分自由能,因此也称表面过剩自由能。

从分子的相互作用来看,增加液体表面所作的功就是将分子由液体内部移至表面所需之功,这个功就是为了克服周围分子的吸引而引起的。由此可见,表面张力也是分子间吸引力强弱的一种量度。

表面过剩自由能 γ 也是一个特定的热力学函数。

对于只有一种表面的多组分体系,在可逆过程中有如下相应的关系式

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-6a)$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-6b)$$

$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-6c)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-6d)$$

式中 γ 被定义为

$$\gamma \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S, p, n_i} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_i} \quad (1-7)$$

由于我们常用的过程为恒温恒压过程,因此

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_i}$$

若只考虑表面时, γ 的热力学定义可写成

$$\gamma = \left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial A} \right)_{T, p, n_i^\sigma} \quad (1-8)$$

式中 σ 代表表面相,式(1-8)表示在恒温、恒压,表面相组分恒定时,增加单位表面积体系表

面自由能的增加值,因此 γ 是一个特定的热力学函数。

表 1—1 是一些液体在不同温度下的表面张力。

表 1—1 一些液体的表面张力

液体	温度,℃	表面张力, $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	液体	温度,℃	表面张力, $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
全氟戊烷	20	9.89	三氯甲烷	25	26.67
全氟庚烷	20	13.19	乙醚	25	20.14
全氟环己烷	20	15.70	甲醇	20	22.50
正己烷	20	18.43	乙醇	20	22.39
正庚烷	20	20.30	硝基苯	20	43.35
正辛烷	20	21.8	环己烷	20	24.95
水	20	72.8	二甲基亚砷	20	43.54
丙酮	20	23.32	汞	20	486.5
异丁酸	30	25.2	铁	熔点	1880
苯	20	28.88	铂	熔点	1800
苯乙酮	20	39.8	铜	熔点	1300
甲苯	20	28.52	银	1100	878.5
四氯化碳	22	26.76	硝酸钠	308	116.6

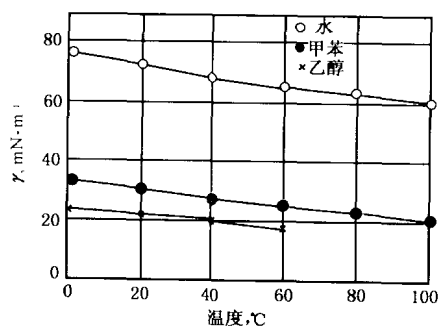


图 1—4 液体的表面张力与温度的关系曲线

逐渐消失,表面张力最终降为零。温度升高,液体的表面张力下降主要是由于随温度升高液体的饱和蒸气压增大,气相中分子密度增加,因此气相分子对液体表面分子的吸引力增加。反之,温度升高会使液相的体积膨胀,液相分子间距增大,分子间相互作用减小。这两种效应均使液体的表面张力减小。

表面张力和温度的关系常可用 Ramsay 和 Shields 的经验公式表示:

$$\gamma(M/\rho)^{2/3} = K(T_c - T - 6) \quad (1-9)$$

式中 K ——常数,对于不缔合的液体,其值约为 $2.1 \times 10^{-4} \text{mJ} \cdot \text{K}^{-1}$;

M ——摩尔质量;

ρ ——液体密度。

$(M/\rho)^{2/3}$ 是摩尔面积的一种量度。式(1—9)表明摩尔面积自由能与温度成线性关系。这也可以从图 1—4 中水、甲苯和乙醇的表面张力与温度的关系曲线图中得到验证。

二、影响表面张力的因素

表面张力是分子间吸引力强弱的一种量度。因此,引起分子间吸引力变化的因素都会引起表面张力的变化。

1. 温度对表面张力的影响

随温度的升高,液体的表面张力一般都会下降,如图 1—4 所示。

当温度接近临界温度 T_c 时,液相和气相的界线逐渐消失,表面张力最终降为零。温度升高,液体的表面张力下降主要是由于随温度升高液体的饱和蒸

2. 压力对表面张力的影响

气相的压力对液体的表面张力影响的因素要比温度对液体表面张力的影响复杂得多。首先,气相压力的增加使气相分子的密度增加,有更多的气体分子与液面接触,从而使液体表面分子所受到的两相分子的吸引力不同程度地减小,导致液体表面张力下降。但液体表面张力随气相压力变化并不太大,大约气相压力增加 10 个大气压液体的表面张力才下降约 $1\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。例如在 101.33kPa 下,水和四氯化碳的 γ 分别是 $72.8\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $26.8\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。而在 10.13kPa 时分别是 $71.8\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $25.8\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。另外气相压力增加,气相分子有可能被液面吸收,溶解于液体中改变液相成分使液体表面张力发生变化,这些因素均会导致液体表面张力降低。

第二节 弯曲液体表面的现象

一、弯曲液体表面下的附加压力

大面积的水面看起来总是平坦,而一些小面积的液面却都是曲面。如毛细管中的液面,气泡、露珠的液面等。造成这种现象的原因是液体表面存在着表面张力,它总是力图收缩液体的表面。在体积相同的条件下球形的表面积最小,所以小液面往往成弯曲状。弯曲液面下的压力与平液面下的压力是不同的。如图 1—5 (a) 所示,对于凸液面,由于表面张力的方向是切于液面且垂直于作用线,而且是指向液面缩小的方向,因此凸液面产生的附加压力 Δp 是指向液体内部的,凸液面下的压力 $p_{\text{凸}}$ 是附加压力 Δp 和气相压力 p_0 之和,即 $p_{\text{凸}} = p_0 + \Delta p$ 。

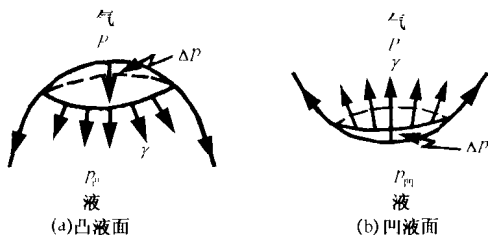


图 1—5 弯曲液面下的附加压力

图 1—5(b) 所示凹液面内的压力 $p_{\text{凹}}$ 则与凸液面的相反,液体的表面张力有力图将凹液面拉平的趋势。因此凹液面下的压力 $p_{\text{凹}}$ 小于气相压力即 $p_{\text{凹}} = p_0 - \Delta p$ 。对于平液面,由于表面张力都处于平面上,表面收缩力是沿平面作用,所以附加压力为零。

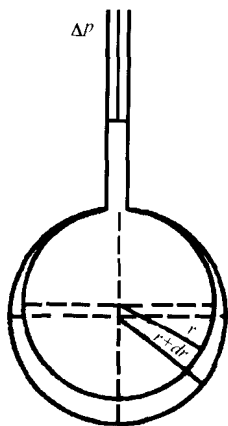


图 1—6 液体的附加压力与曲率半径的关系

综上所述,由于液体表面存在着表面张力,在表面张力的作用下弯曲液面的两边存在着压力差;在曲面的曲率中心这边的体相因受到附加压力的影响,而在曲率中心这一边,体相的压力比曲面另一边体相的压力大。

二、液体的附加压力与表面曲率半径的关系——Young-Laplace 公式

如图 1—6 所示,设一毛细管,管内充满液体,管端有半径为 r 的球状液滴与之平衡,此时液滴的表面积、体积、表面自由能分别为

$$A = 4\pi r^2 \quad V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad G = 4\pi r^2 \gamma$$

若对活塞施加一个很小的压力 Δp , 此时液滴的半径、表面积、体积及表面能的增量分别为

$$dA = 8\pi r dr \quad (1-10)$$

$$dV = 4\pi r^2 dr \quad (1-11)$$

$$dG = 8\pi r \gamma dr \quad (1-12)$$

当液滴的半径由 r 增至 $r + dr$ 时, 环境对体系所作的膨胀功为:

$$\Delta W = \Delta p \cdot dV \quad (1-13)$$

此功转变为体系的表面能即

$$\Delta W = \Delta G \quad (1-14)$$

将式(1-11)和式(1-12)分别代入式(1-14)得

$$\begin{aligned} \Delta p \cdot 4\pi r^2 dr &= 8\pi r \gamma dr \\ \Delta p &= \frac{2\gamma}{r} \end{aligned} \quad (1-15)$$

式(1-15)表明:

(a) 液珠内的压力大于液珠外的, 即 Δp 为正值;

(b) 液珠越小(即 r 越小), 液珠内外压力差越大;

(c) 对于平液面($r = \infty$) $\Delta p = 0$;

(d) 对于凹液面(r 为负值), Δp 为负值。

若液面不是球面, 而是曲面, 可得曲面内外两边的压力差是

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1-16)$$

式中 r_1 和 r_2 是曲面的两个主曲率半径。

式(1-16)就是 Laplace 公式, 这是适用任意曲面的一般公式, 它表示了附加压力与表面张力成正比, 与曲率半径成反比; 即曲率半径越小, 附加压力越大。

如果曲面是球面的一部分, 则任意的曲率半径都相等, 即 $r_1 = r_2$ 。因此, Laplace 方程式就还原为式(1-15)。

如果曲面是圆柱面, 那么曲面上一个曲率半径是圆的半径, 另一个曲率半径是 ∞ , 所以 Laplace 方程式可以写成

$$\Delta p = \frac{\gamma}{r} \quad (1-17)$$

对于肥皂泡有两个气—液表面, 若两个球形界面的半径基本相等则气泡内外的压差为

$$\Delta p = \frac{4\gamma}{r} \quad (1-18)$$

这表明一个肥皂泡, 它的泡内压力比外压力大, 因此吹出肥皂泡后, 若不堵住吹管口, 肥皂泡很快就会缩小。

三、毛细现象

若液体能很好地润湿管壁, 接触角 $\theta = 0^\circ$, 液体在毛细管内的液面将呈现凹液面。如图 1-7(a)所示, 凹液面上方气相为大气压 p_0 , 而凹液面下方液相的压力 $p_{\text{凹}}$ 小于大气压。若毛细管半径较小, 且横截面为圆形, 则弯月面近于半球面, 此时凹液面的半径等于毛细管半径, 其

界面两边的压力差 $\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$ 。为了维持管内、外液体在同一水平上,如图 1—7(a)中 a、a' 两处的压力相等,毛细管内的液柱会上升至高度为 h 处,使毛细管中的静压降与附加压力 Δp 相等,即:

$$\Delta p = \Delta \rho g h$$

式中 $\Delta \rho$ ——液相与气相的密度差;

g ——重力加速度。

附加压力与毛细管上升高度 h 成正比即

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \Delta \rho g h \quad (1-19)$$

$$\frac{2\gamma}{\Delta \rho g} = r h = a^2 \quad (1-20)$$

式中 a^2 ——毛细管常数。

若液体不能润湿毛细管壁即接触角 $\theta = 180^\circ$ 时,液体在管内的液面呈现凸液面(凸半球面)如图 1—7(b),由于凸液面下方液相的压力大于液面上方气相压力,因此毛细管内的液柱下降,下降的深度 h 也与附加压力成正比。

如果毛细管内的液体与管壁形成的接触角在 $0^\circ < \theta < 180^\circ$ 范围内,液面是圆球面的一部分(见图 1—8),且两个主曲率半径相等即

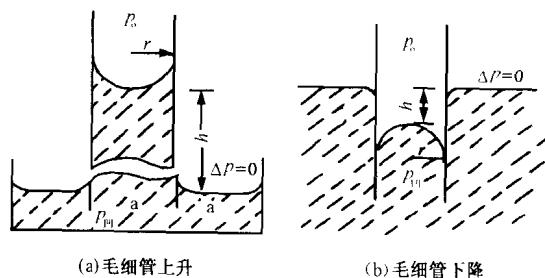


图 1—7 毛细管现象

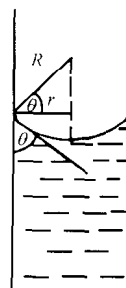


图 1—8 $0^\circ < \theta < 180^\circ$ 时的毛细管上升现象

$$R_1 = R_2 = R$$

由于

$$\frac{r}{R} = \cos \theta$$

$$R = \frac{r}{\cos \theta}$$

所以式(1—19)可以改写为

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (1-21)$$

四、液体的蒸气压与表面曲率的关系——Kelvin 公式

在一定温度下,当气—液两相达到平衡时,液体的饱和蒸气压是一恒定值,这是对液面为

平液面而言。当液面为曲面时,由于表面张力的影响,使弯曲液面两侧存在着压力差,因此造成弯曲液面的饱和蒸气压与平液面不一样。

当液体的表面由平液面变为曲率半径为 r 的微小液滴时,液体内部受到的压力由平液面时的 p 变至 $p + \Delta p$ (Δp 为附加压力),其自由能的改变为

$$\Delta G_L = V_L \Delta p = \frac{2\gamma M}{r \rho} \quad (1-22)$$

式中 M ——液体的摩尔质量;

ρ ——液体的密度;

V_L ——液体的摩尔体积。

液体的饱和蒸气压也由平液面时的 p_o 变为微小液滴时的 p_r ,当蒸气相为理想气体时其自由能 ΔG_v 的变化为

$$\Delta G_v = RT \ln(p_r/p_o) \quad (1-23)$$

在气—液两相达到平衡时 $\Delta G_L = \Delta G_v$ 则

或

$$\begin{aligned} V_L \frac{2\gamma}{r} &= RT \ln(p_r/p_o) \\ \frac{2\gamma}{r} \cdot \frac{M}{\rho} &= RT \ln(p_r/p_o) \end{aligned} \quad (1-24)$$

式(1-24)称为 Kelvin 公式。它表明液面为凸液面的小液滴的平衡蒸气压比平液面的平衡蒸气压高,且液滴的曲率半径越小,平衡蒸气压越大。反之若液面为凹液面,如玻璃毛细管中,当形成凹液面时,与液面平衡的蒸气压 p_r 比平液面的平衡蒸气压 p_o 小。此 Kelvin 方程式为

$$\frac{2\gamma \cos \theta}{r} \cdot \frac{M}{\rho} = RT \ln(p_o/p_r) \quad (1-25)$$

式中 θ ——接触角;

r ——毛细管半径。

当接触角 $\theta < 90^\circ$, $\cos \theta > 0$ 时,液体在毛细管中呈凹液面,毛细管越细则液体的平衡蒸气压就越低。这就是毛细凝聚现象产生的原因。

由表 1—2 可以看出,在洁净的空气中水蒸气即使达到很高的过饱和程度也不会凝聚成水珠。这是由于水珠的半径小到 10^{-6} cm 时,其蒸汽压就比正常的高 11%,水珠中约有 14 万个水分子。即使空气中的水蒸气能达到 11% 的过饱和度,要将这么多水分子聚集在一起形成小水珠也是不太可能的。只有存在一些曲率半径足够大的粒子作为水蒸气聚集的核,才可能使水蒸气凝结成液体。空气中的尘埃往往就充当了水蒸气凝结的核的作用。人工降雨正是这一原理的具体应用,将 AgI 小晶粒撒在水蒸气过饱和的空气中作为水蒸气凝结的核,从而使水蒸气在其上凝结而形成雨。

表 1—2 20℃ 时水珠半径(r)与水的蒸气压的关系

r, cm	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
p_r/p_o	1.001	1.011	1.114	2.95

Kelvin 公式也可应用到乳状液体系中,说明油(水)珠的溶解度,随油(水)珠的半径减小而在水(油)中的溶解度增大的原因。将油(水)在水(油)中的溶解度 S 代入式(1—24)中代替平衡压力 p 可得到乳状液中油(水)在水(油)中的溶解度与液珠曲率半径的关系式分别为

$$V_o \frac{2\gamma}{r} = RT \ln \frac{S_r}{S_o} \quad (1-26)$$

和

$$V_w \frac{2\gamma}{r} = RT \ln \frac{S_r}{S_w} \quad (1-27)$$

式中 γ ——油水界面张力;

V_o 和 V_w ——油和水的摩尔体积;

S_o 和 S_w ——油和水在水和油中的正常溶解度;

S_r ——液珠半径为 r 时油和水在水油中的溶解度。

从式(1—26)和(1—27)可以看出油(水)在水(油)中的溶解度随液珠曲率半径的减小而增加。

用同样的方法也可得到固体在水中的溶解度与固体颗粒大小的关系式。

$$V_s \frac{2\gamma}{r} = RT \ln \frac{S_r}{S_s} \quad (1-28)$$

式中 V_s ——固体的摩尔体积;

S_s ——大块固体的溶解度;

S_r ——固体粒子其半径为 r 时的溶解度;

γ ——固—液界面能。

由式(1—28)可知固体粒子越小其溶解度越大。

第三节 表面张力的测定方法

一、毛细上升法

毛细上升法是现有测定表面张力的方法中研究得最早,在理论和实验上都比较成熟而完善的方法。但由于这种方法不扰动液面,有可能产生滞后效应。

实验时将玻璃毛细管垂直插进液体,管中的弯月面就会上升到一定高度 h ,如图 1—9 所示。液体的表面张力 γ 与液体在毛细管中上升的高度间的关系为

$$\gamma = \frac{rh \Delta \rho g}{2 \cos \theta} \quad (1-29)$$

当 $\theta = 0^\circ$ 时(液体的毛细管壁润湿性好)

$$\gamma = \frac{1}{2} rh \Delta \rho g \quad (1-30)$$

式中 $\Delta \rho$ ——液—气两相的密度差。

对于精确的测定,需对弯月面部分加以校正。倘若毛细管很细,弯月面近于半球形表面张力 γ 可按式计算。