



# 胶体与界面化学 在石油工业中的应用

辛寅昌 王彦玲 编著

JIAOTI YU JIEMIANHUAXUE  
ZAI SHIYUOGONGYE ZHONG DE YINGYONG

石油工业出版社



# 胶体与界面化学在石油 工业中的应用

辛寅昌 王彦玲 编著

石油工业出版社

## 内 容 提 要

本书介绍了胶体及界面化学理论的基本概念以及各类表面活性剂和聚电解质的应用,在此基础上介绍了胶体及界面化学在石油工业中钻井、采油、原油后处理、原油集输等领域的应用,并列举了一些研究和实际应用中的实例。

本书可作为高等院校相关专业学生的教材,也可供从事化学、应用化学、环境科学、油田化学等工业领域工作的科技人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

胶体与界面化学在石油工业中的应用 / 辛寅昌, 王彦玲编著.  
北京: 石油工业出版社, 2014.7  
ISBN 978-7-5183-0058-7

- I . 胶…
- II . ①辛…②王…
- III . ①胶体化学 - 应用 - 石油工业 - 研究  
②表面化学 - 应用 - 石油工业 - 研究
- IV . TE

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 057820 号

---

出版发行: 石油工业出版社  
(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)  
网 址: [www.petropub.com.cn](http://www.petropub.com.cn)  
编辑部: (010) 64523735  
发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店  
印 刷: 北京中石油彩色印刷有限责任公司

---

2014 年 7 月第 1 版 2014 年 7 月第 1 次印刷  
787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 17.25  
字数: 440 千字

---

定价: 68.00 元  
(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)  
版权所有, 翻印必究

# 前 言

所有的物质都有界面，“界面”的改变与热力学、动力学、流体力学、界面吸附、界面膜性质、界面电性质、界面形态等有关。胶体界面化学是研究胶体分散和界面现象应用性极强的一门学科，与化学化工、石油钻探、采油工艺、石油炼制、物理学、生物学、医学、天文学等专业领域中的关键技术都息息相关。尤其在石油工业中，石油钻探、井下作业、采油、原油后处理、原油集输、采出污水处理、原油炼制过程中都与胶体界面化学密不可分。应用胶体界面化学知识可以在使钻井液稳定的前提下，不伤害地层、避免水敏引起的地层坍塌；可以在使十分黏稠的原油变稀薄的前提下，使原油容易采出；对采出的含水原油在不加热的情况下，可使油水分离；在原油输送时，可使原油凝点降低，使原油输送温度降低，减少能耗；在原油炼制时，催化剂表面积的大小、催化能力的改变也离不开胶体界面化学。因此，胶体界面化学是重要的理论基础知识。

本书分为两部分：第一部分为基础理论部分，第二部分为石油工业中的应用部分。第一部分是侧重于基本概念的理解；第二部分介绍胶体与界面化学在钻井、采油、原油后处理、原油集输中的应用。同时，笔者对应用胶体界面化学的知识解决石油工业中出现的问题以及自身在研究和实践应用中的许多实例（包括在石油工业的应用性论文）作了介绍。

在编写本书的理论基础部分时，参考了青岛科技大学陈宗淇教授，山东大学王光信、徐桂英教授，中国科学院江龙教授，北京大学赵国玺、朱步瑶、马季铭教授，四川大学吴大诚教授和中国石油大学（华东）赵福麟教授等与胶体界面化学相关的专著和有关院校的资料，在此表示感谢。

感谢中国石油大学（华东）和山东师范大学的同仁们给予我们的帮助；感谢中国石油天然气集团公司西部钻探工程公司的赵明方先生、中国石油天然气集团公司勘探开发公司陈曙东先生、南京德美世创化工有限公司的孙宇先生在专业应用上强有力的支持；感谢为本书做过大量实验工作和文字打印整理工作的山东油化化工科技有限公司的侯尔群老师及中国石油大学（华东）的研究生徐超、宋奇、金家锋以及山东师范大学的孙其刚、秦娟、孙浩洋和马德华等的帮助。

由于水平有限，书中难免有疏漏和不当之处，敬请广大读者批评指正。

辛寅昌

2012年5月28日于山东师范大学

# 目 录

## 第一部分 胶体与界面化学理论

第一章 绪论	3
第二章 液体表(界)面张力与吸附	9
第一节 液体的表面张力	9
第二节 表面过剩与 Gibbs 吸附公式	14
第三节 不溶性膜	18
第三章 表面活性剂和 高分子溶液	21
第一节 表面活性剂分子结构特点与分类	21
第二节 高分子溶液	56
第四章 固—气表面的吸附作用	67
第一节 固体表面的吸附	67
第二节 物理吸附的主要理论	68
第三节 化学吸附	73
第五章 固体自溶液中的吸附	75
第一节 固体自溶液中吸附的基本概念	75
第二节 固体自稀溶液中吸附的一般规律	76
第三节 固体对不同溶质的吸附	77
第四节 常用的吸附剂参数	79
第五节 常用的几种吸附剂	83
第六章 润湿作用	85
第一节 润湿过程	85
第二节 接触角与润湿方程	87
第三节 浸湿热	91
第四节 固体表面的润湿性质	92
第五节 低能固体表面的吸附量与接触角	94
第七章 分散体系的分类及电动现象	96
第一节 分散体系的分类和制备	96
第二节 分散体系的电动现象	97
第三节 质点表面电荷的来源	99
第四节 双电层结构模型和电动电位	100
第五节 扩散双电层的数学计算	102

<b>第八章 分散体系的动力学性质</b> .....	105
第一节 扩散作用与布朗运动.....	105
第二节 重力场中的沉降作用和沉降分析原理.....	107
第三节 由沉降曲线构筑质点大小分布曲线.....	109
第四节 离心力场中的沉降作用.....	112
第五节 渗透压与 Donnan 平衡.....	114
<b>第九章 分散体系的稳定性及流变性质</b> .....	116
第一节 分散体系的稳定性.....	116
第二节 分散体系的流变性质.....	127
<b>第十章 乳状液、泡沫与凝胶</b> .....	134
第一节 乳状液.....	134
第二节 泡沫.....	140
第三节 凝胶.....	142
<b>第二部分 胶体与界面化学在石油工业中的应用</b>	
<b>第十一章 胶体与界面化学在油田钻井中的应用</b> .....	149
第一节 液体钻井液的特点、应用及其添加剂.....	149
第二节 泡沫钻井液的特点和使用.....	160
第三节 钻井液制备举例.....	166
<b>第十二章 胶体与界面化学在油田采油中的应用</b> .....	176
第一节 提高采收率.....	176
第二节 稠油降黏.....	182
第三节 修井作业.....	193
第四节 调剖堵水.....	195
第五节 油田污水处理.....	199
第六节 油田采油添加剂的研究机理和制备举例.....	212
<b>第十三章 胶体与界面化学在原油后处理中的应用</b> .....	225
第一节 原油脱水.....	225
第二节 原油脱盐.....	234
第三节 原油脱水和脱盐添加剂的制备举例.....	239
<b>第十四章 胶体与界面化学在原油集输中的应用</b> .....	253
第一节 原油的降凝输送与减阻输送.....	253
第二节 油气集输中降摩阻举例.....	260
<b>参考文献</b> .....	265

# 第一部分 胶体与界面化学理论





# 第一章 绪 论

## 一、胶体

胶体与界面化学是近年来发展起来的一门新的学科，也是应用性很强的学科。随着科学技术的发展和工业、农业、日常生活等各个领域的需要以及整体自然科学水平的提高，世界各国对胶体与界面化学的研究日趋深入。

胶体化学，狭义地说，是研究微小颗粒分散体系的科学。例如，将一把泥土放入水中，或将一些水不溶性的物质放在水中，大颗粒的物质会沉下去，但是有一些小的颗粒不溶解也不聚沉，我们把这种不聚沉的颗粒叫做胶体颗粒或胶粒。把一滴不溶于水的非极性原油放在水中加热搅拌，水变浑浊，这是由于原油在水中形成了 O/W（水包油）乳状液。而含有这种胶体颗粒的体系称为胶体体系。这种例子很多，例如氯化钠是典型的晶体，它在水中溶解成为真溶液；若用适当方法使其分散于苯或醚中，则形成胶体溶液，所以盐分散在原油中也能形成胶体溶液，使原油变稠，这也是含盐的原油会变得特别稠的原因。同样，硫黄分散在乙醇中为真溶液，若分散在水中则为硫黄水溶胶。胶体体系是有一定粒径颗粒的分散相。分散相粒子所处的介质称为分散介质，故胶粒本身与分散介质之间必有一明显的物理分界面。这意味着胶体体系必然是两相或多相的不均匀分散体系。这种不均匀分散体系也被称为憎液胶体，是一种热力学不稳定体系。

憎液胶体和亲液胶体有着本质上的区别。亲液胶体又称为高分子溶液。由于两者之间的分散体系颗粒基本相同，都具有分散性和组成的不确定性，导致它们有许多共同的物理性质。特别是近年来发现高分子化合物能强烈影响胶体的稳定和絮凝以及流变性等，还可以与表面活性剂相互作用，因此开拓了新的应用领域，所以高分子溶液也应作为胶体化学重要内容之一。

胶体体系分为以下三大类。

(1) 分散体系，包括粗分散体系和胶体分散体系。由于体系有很高的表面自由能，属于热力学不稳定体系。这种被称为互不相溶疏液胶体的形成通常是通过减小或细化粗粒子至所需尺寸，或使小分子或离子在溶液中生长（结晶或浓缩等）来制备的。

(2) 高分子亲液胶体（亲溶剂）。亲液胶体是以高分子溶液或以可逆缔合或聚集结构（缔合胶体）的溶液形成的。高分子（通常相对分子质量为 5000 至几百万）胶体主要包括天然蛋白质、聚电解质、树脂和其他生物胶体；改性的生物高分子，如明胶和人造丝。因为没有界面，体系无界面能存在，所以是热力学稳定体系，与上述分散体系不同，它能自动形成高分子溶液。

(3) 缔合胶体，即胶体电解质。它也是热力学稳定体系。现在工业上用得很多的表面活性剂和与高分子复合体，都属于缔合胶体。在油田已成功将这种表面活性剂和与高分子复合体作为无伤害压裂液。

## 二、分散体系及其分类

最简单的分散体系总是由两相组成，其中形成粒子的相称为分散相，是不连续相，分散粒子所处的介质称为分散介质，即连续相。分散的粒子越小，则分散程度越高，体系内的表面积也越大，从热力学观点来看，此类体系也就越不稳定。这表明粒子的大小，直接影响体系的物理化学性质。

通常以单位体积（或质量）物体的表面积来表示该物质分散程度，也称为比面积（或比表面）。如以  $V$  代表总体积（或以  $m$  代表总质量），以  $S$  代表总表面积，以  $S_0$  代表比面积（比表面），则

$$S_0 = S/V \quad (1-1)$$

或

$$S_0 = S/m \quad (1-2)$$

对于一个立方体，若每边长为  $L$ ，其体积为  $L^3$ ，表面积为  $6L^2$ ，所以比面积是

$$S_0 = S/V = 6L^2/L^3 = 6/L \quad (1-3)$$

因此， $L$  越短则  $S_0$  越大。以一个  $1\text{cm}^3$  的水的分割为例，由表 1-1 可以看出，分割得越细，则总表面积越大，表面能也就越高。例如，边长为  $0.001\mu\text{m}$  的小粒子，总表面积已达  $6000\text{m}^2$ ，体系的表面能为  $460\text{J}$ 。显然，这样大的表面能，必然会对体系的物理化学性质有着重要的影响。

表 1-1 立方体形的粒子在分割时表面大小的变化

边长 $L/\text{cm}$	分割后的 立方体数	总表面积 $S/\text{m}^2$	比面积 $S_0/\text{cm}^{-1}$	$0^\circ\text{C}$ 时水的单 位体积表面能 $/\text{J}$
1	1	$6 \times 10^{-4}$	6	$4.6 \times 10^{-5}$
$1 \times 10^{-1}$	$10^3$	$60 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^1$	$4.6 \times 10^{-4}$
$1 \times 10^{-2}$	$10^6$	$6 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^2$	$4.6 \times 10^{-3}$
$1 \times 10^{-3}$	$10^9$	$60 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^3$	$4.6 \times 10^{-2}$
$1 \times 10^{-4}$ ( $1\mu\text{m}$ )	$10^{12}$	6	$6 \times 10^4$	$4.6 \times 10^{-1}$
$1 \times 10^{-5}$ ( $0.1\mu\text{m}$ )	$10^{15}$	60	$6 \times 10^5$	$4.6 \times 10^{-5}$
$1 \times 10^{-6}$ ( $0.01\mu\text{m}$ )	$10^{18}$	600	$6 \times 10^6$	46
$1 \times 10^{-7}$ ( $1\text{nm}$ )	$10^{21}$	6000	$6 \times 10^7$	460

根据以上分析可知，分散程度的大小是表征分散体系特性的重要依据，所以通常可以按分散程度的不同把分散体系分成三类：粗分散体系、胶体分散体系和分子分散体系，如表 1-2 所示。

这种分类法在讨论体系粒子大小时颇为方便，但对实际体系的状态的描述却比较含糊。同时，将真溶液作为分子分散体系来对待也是不很合理，因为它不存在界面，与胶体分散体系有着本质上的差别。

表 1-2 分散体系按分散相粒子的大小分类

类型	颗粒大小	特 性
粗分散体系	$> 0.1\mu\text{m}$ ( $> 1 \times 10^{-7}\text{m}$ )	粒子不能通过滤纸, 不扩散, 不渗析, 在显微镜下可以看见
胶体分散体系 (溶胶)	$0.1\mu\text{m} \sim 1\text{nm}$ ( $10^{-7} \sim 10^{-9}\text{m}$ )	粒子能通过滤纸, 扩散极慢, 在普通显微镜下看不见, 在超显微镜下可以看见
分子分散体系 (溶液)	$< 1\text{nm}$ ( $1 \times 10^{-9}\text{m}$ )	粒子能通过滤纸, 扩散很快, 能渗析, 在超显微镜下也看不见

分散体系也可以按分散相和分散介质的聚集状态的不同来分类, 如表 1-3 所示。这种分类法所包括的范围很广, 在这八大类中, 有些体系在胶体化学范围内很少讨论, 甚至不予研究。而研究得最多的是 4、5 两类中的乳状液和溶胶, 这是两种最重要的类型。其中溶胶和悬浮体虽然都是固体分散在液体介质中, 但两者粒子大小相差很悬殊, 物理化学性质差别极大, 因而需要分别讨论它们的性质。

表 1-3 分散体系的类型

类型	分散相	分散介质	名 称	实 例
1	液	气	气—液溶胶	雾
2	固	气	气—固溶胶	烟、尘
3	气	液	泡沫	洗衣泡沫、灭火泡沫
4	液	液	乳状液	牛奶
5	固	液	溶胶、悬浮体	金溶胶、油漆、牙膏
6	气	固	凝胶(固态泡沫)	面包、泡沫塑料
7	液	固	凝胶(固态乳状液)	珍珠
8	固	固	凝胶(固态悬浮体)	合金、有色玻璃

胶体粒子的尺寸范围在  $10^{-7} \sim 10^{-3}\text{cm}$ 。当然这个范围也不是绝对的(通常一些常见乳液平均尺寸更大), 但此尺寸可作为区分各种均相体系的一个好的参考值。所以, 以此特征尺寸作为唯一的标准。

自然界中所有的物质都有界面, 通常与气体接触的面叫表面, 其他物质之间的接触面统称为界面, 而胶体体系的研究离不开物质界面性质。所以人们通常又认为, 物质界面是胶体化学必不可少的研究内容之一, 而胶体体系是胶体界面化学研究的主要内容。这就是人们把胶体与界面化学简称为胶体界面化学的原因, 因此把这门学科称作胶体化学或界面化学也是可行的。

### 三、胶体与界面化学研究对象和应用

通过显微镜观察在水中的不溶性物质的分散状态发现, 分散在水中的颗粒物质不仅有球型, 还有各种各样的几何形状。这种不同的分散状态不仅与不同介质和不同的分散相有关, 而且与分散相的界面强度、界面物质的分散状态有关。而分散颗粒的大小决定了外观

的透明度，一般来说，分散颗粒在 50nm 以下的胶体体系呈半透明状或透明状，而一般胶体体系的分散颗粒远远大于 50nm，所以一般胶体体系外观不透明。胶体体系与工农业生产和人们的日常生活有着十分密切的联系。在石油工业中，从原油钻探、采油、原油输送及原油炼制等过程都离不开胶体界面化学的知识，例如原油钻探需要的水基钻井液，就是水和固体物质在表面活性剂和高分子聚电解质的作用下形成的一种相对稳定的胶体分散体系。原油开采过程中加入的降黏剂可以使油和水形成相对稳定的水包油 (O/W) 乳状液。原油采出后，则需要把原油中的水除掉，而油水分离则是把比较稳定的原油乳状液变成不稳定。原油的本体降黏和降凝是把原油的凝点温度条件下的有序状态变成无序，所用的降黏降凝剂通常是具有极性和活性的油溶性有机质。从界面化学讨论，所有的非极性物质统称为油，所有的极性物质统称为水，所以降凝后的原油颗粒表面由于吸附了极性物质，形成了“O/W”，所以凝点降低，黏度降低。

以上所说的胶体分散体系是两种或两种以上互不相溶的物质均匀的分散在一起，另外还有一大类高分子物质（如纤维素、蛋白质、橡胶等高聚物），它们与上述所说的互不相溶的物质形成的胶体分散体系不同，它们可以形成真溶液。但是它们的相对分子质量很大，因此表现出的溶液的依数性、黏度、电导与低相对分子质量的物质有所不同，却有类似胶体体系的性质。所以高分子溶液一直也被纳入胶体化学讨论。因此胶体界面化学研究的是物质存在的一种特殊状态，而不是一种特殊物质。

胶体与界面化学研究的对象是自然界中所有物质的界面、表面性质，以及由这些性质所引发的一系列微观的和宏观的变化。目的是为了解决科学研究和工业、农业生产及日常生活中相关的实际问题。

#### 1. 直接应用

如合成物的催化，物质间之间的润滑、黏结，液体和固体发泡，物质表面的润湿，物质表面的防水，流体的流变性控制，两种互不相溶物质的乳化，化学合成中的悬浮聚合，膜材料制备，分别利用表面活性剂和聚合物电解质以及其他有机无机材料共同配合使用制备泡沫体系等。

#### 2. 间接应用

如石油工业中作为钻井润滑、携砂作用并具有防塌防滤失的钻井液，就是利用胶体界面化学知识配制的一种液体分散体系。原油开采中原油的本体降黏、降凝以及原油的乳化降黏是利用两亲性表面活性剂通过改变物质之间的界面性质达到降低输送阻力和开采阻力。原油脱水是通过改变界面强度和乳化稳定性而达到油水分离的目的。污水和污泥的处理是在表面活性剂和聚电解质的作用下，利用桥联作用改变界面稳定性，使油、泥、水、机械杂质分离。利用泡沫的黏性进行泡沫钻井、泡沫驱油以及泡沫调剖堵水在油田已经有了很成功的例子。

### 四、胶体与界面化学的发展和前景

胶体作为一门学科是从 1861 年开始的，英国科学家 Thomas Graham 提出了晶体和胶体 (colloid) 的概念。胶体化学上的有些名词如溶胶 (sol)、凝胶 (gel)、胶溶 (preptization)、渗析 (dialysis)、离浆 (syneresis) 都是由 Graham 提出来的。而真正确定界面化学是胶体化学的研究内容是在 1903 年提出的。1907 年《胶体化学和工业杂志》正式出版。研究胶体化学的科学家把 1907 年视为胶体化学正式成为一门独立学科的一年，从那以后，胶体化

学也被称为胶体与界面化学。

胶体与界面化学是一门古老而又年轻的科学，从古至今的陶器制造、纤维造纸、研制造墨，豆腐、糕点等制作，到现在在工业上的应用，例如化合物合成时催化剂的表面改性，矿石的浮选，石油开采中使原油降黏降摩阻，原油中脱盐脱水，发电场的粉煤灰利用管道输送，煤的液化开采，纸张表面改性，岩石表面改性和土壤改良等都离不开胶体与界面化学的知识。

2007年诺贝尔化学奖授予在表面化学研究领域作出开拓性贡献的德国科学家格哈德·埃特尔，这是首位胶体界面化学家获此殊荣。表面化学评审委员会在公告中对埃特尔的科研成就给出了如此评价，他涉及化学反应如何在（固体）表面上发生，格哈德·埃特尔成功地观察氮气和氢气在铁的催化作用下如何形成氨，继而再观察这一化学反应的逆向过程，即氨如何在铁的作用下还原为氮气和氢气。而当人们对合成氨的机理还没有完全弄清楚时，埃特尔的研究是最接近于真实情况的。事实上，对作为化肥的氨作“表面”研究不仅仅只是停留在科学这一“表面”上，除此还有着重要的经济意义。从1997年起，埃特尔被应聘为中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室国际顾问委员会委员，并同时应邀开始担任大连化物所《催化学报》的顾问。在此届诺贝尔奖获得者中，他被称为“与中国关系最密切的一位科学家”。

具有重要应用意义的胶体界面化学具有重要的应用前景。2012年，国家把开采油页岩（oil shale）作为一种页岩气（油）的新型能源，十分重视，而开采油页岩的最环保最廉价的方法是，利用化学原位开采或者水平井压裂生热开采，该开采过程中所用的压裂液是在具有一定黏度和强度的同时，还必须在一定时间完全降解，使用时和返排后不仅对环境无污染，而且返排时完全降解。

表面活性剂胶束体系是最有前景的最需要深入研究的并且与应用结合更紧密的体系，它具有可控的黏度。而原位化学开采所需要的“生热剂”则需要利用耐盐耐温的具有超低界面张力的活性剂把“生热剂”有效地带到地下，增大处理半径，对油页岩的钻探需要对地层无伤害的钻井液，原因是因为，油页岩属于“盖岩”，渗透率极低，所以要求钻井液不能伤害地层。从而避免钻井液伤害地层而引起的钻井的失败。这就需要胶体界面化学家研究一种环保有效的钻井液。

## 五、胶体与界面化学的发展远景

利用现代物理与化学理论可解决胶体与界面化学中的基本理论问题，如用量子化学研究吸附与催化，用分形理论研究胶粒形貌，用统计力学研究高分子等；应用现代的分析手段解决胶体与界面化学中悬而未决的实际问题，如用不同力（学）显微镜研究胶粒间的力（大小）及表面上分子（或原子）的形态，用不同能谱仪综合研究胶团表面分子相互作用细节；将胶体化学的知识用于解决石油开采、土壤、环境、大气、海洋、湖泊和医学等诸多领域之中，既丰富了这些学科内容，也促进了对胶体与界面化学更深层次知识的探索。

工农业的发展对胶体化学提出了很多高而新的要求：固体表面能、双电层的改进理论、表面能与本体性质之间的关系、胶体体系的热力学、平衡的动态润湿和散布过程、表面的光谱和光学研究等都是目前理论研究的重要方向。

石油开采中的问题有待利用胶体与界面化学来解决。例如，从分子设计入手研究制备

一种适用于地层环境的耐温耐盐具有超低界面张力的表面活性剂和耐温耐盐聚电解质，使用这种高性能的活性剂和聚合物把原油顺利开采出来。所以，将来非常规原油的开采量越来越大，鉴于非常规原油的黏度和复杂的地下环境，必须采用非常规的表面活性剂和耐温耐盐聚电解质。该类物质的分子设计、制备方法、使用方法就是胶体与界面化学家所研究的内容。

## 第二章 液体表（界）面张力与吸附

### 第一节 液体的表面张力

两相间的接触表面称为界面，两相中的一相为气相时的界面一般称为表面。胶体化学上所说的界面现象不仅要讨论物体表面上会发生怎样的物理化学变化以及物质表面分子与物质内部有什么不同，而且要讨论物质经高度分散后，表/界面能猛烈增大给体系的性质带来的影响。粉尘为什么爆炸？小水珠为什么凝固？原油为什么能降黏？含水的油为什么能降低黏度也能增加黏度？水溶性表面活性剂水溶液产生的泡沫为什么是憎水的？这些问题都与界面现象有关。其界面现象的性质和界面类型由胶体分散体系的聚集状态所决定。由于物质的聚集态有三种：固、液、气，故物质的界面有固—固、液—液、液—固三种界面和液—气、固—气两种表面共计五种类型。

互不相溶的两个相混在一起，这两相边界为了稳定必须具有一个界面自由能，以便做功使界面延伸式扩大，如果界面自由能是负值它就不能作为一个稳定的界面存在于两相中间。

在表面和胶体化学中，稳定是相对的。如果一个体系在热力学上是不稳定的，在动力学上有可能是稳定的（例如金刚石）。

本章仅就热力学讨论表面张力和表/界面自由能。

自然界中总是力图维持体系总自由能极小的状态。例如原油在高矿化度的水中形成乳状液是很难的。如果能让原油在高矿化度的海水中形成稳定的乳状液，使原油降黏，就能用海水驱动原油。只有利用降低海水的表面张力的表面活性剂才能控制界面面积（原油表面积）的大小，原油表面积越大，体系越稳定，原油表面积越小，体系越不稳定。

#### 一、液体表现出表面张力的原因——净吸力

处于液体内部的任一分子受到四面八方的作用力是相等的，可以相互抵消，故液体内部分子的移动不需做功。处在液体表面上的分子（图 2-1），受到液体内部分子的引力远大于另一侧气体（或蒸气）分子对它的引力，因而液体表面上的分子有自动向液体内部迁移的趋势，遵守能量最低原则，其宏观表现为液体表面自动缩小，这是自然形成的液滴总是球形的或类似于球形的道理。

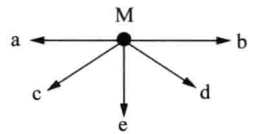


图 2-1 表面分子的处境

#### 二、表面张力和表面自由能

外力对液滴做功，如图 2-2 所示。当球形液滴被拉成扁平后，液滴表面积  $S$  变大，这就意味着液体内部的某些分子被拉到表面上，需要克服分子的内部的吸引力 ( $F$ ) 而消耗功—— $W_{可}$ 。

为进一步理解力学定义的表面张力，以下面的例子进行说明。

将金属丝弯成一个一边可以自由活动的方框（图 2-3），边长为  $L$ 。将金属丝框上蘸上肥皂水后缓慢拉动金属丝框。

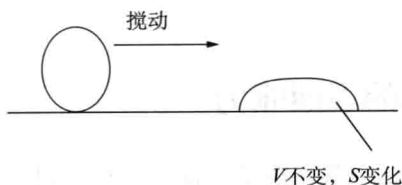


图 2-2 球形液滴变形

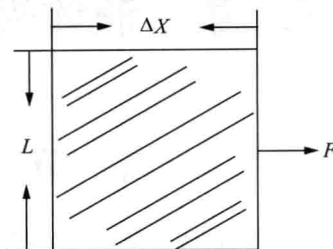


图 2-3 可自由活动的金属丝方框

设移动的距离为  $\Delta X$ ，则形成面积为  $2L\Delta X$  的肥皂水膜（因为金属丝框上的肥皂水膜有两个表面，所以乘以 2）。在此过程中环境所消耗的功为  $-W_{\text{可}}=F\Delta X$ ，又因为

$$\Delta A=2L\Delta X, \text{ 所以表面张力 } \gamma = \frac{-W_{\text{可}}}{\Delta A} = \frac{F\Delta X}{2L\Delta X} = \frac{F}{2L}$$

在活动金属丝收缩时，有垂直作用在金属丝框架边缘上的力，表面张力也可以认为是作用在金属丝框单位长度上的力（指液体）。液体用张力仪测定，而固体用强度仪测定，其单位均是  $\text{N/m}$ 。

从力学定义表面张力：外力对体系做功，就是对两个体系长度所加的力。而从热力学角度定义表面张力：外界消耗的功存储在表面，体系的自由能增加。体系表面多出的自由能，即体系表面所具有的一种势能，也称为比表面自由能或叫过剩自由能，它代表了体系热力学强度性质。

### 三、决定和影响表面张力的因素

表面张力是液体（或固体）表面的一种性质，而且是强度性质。有许多因素可以影响物质的表面张力。

#### 1. 物质本性

表面张力起源于净吸力，而净吸力取决于分子间的相互作用力，因此表面张力与物质本性有关。例如水是极性分子，分子间有很强的吸引力，常压下  $20^\circ\text{C}$  时水的表面张力高达  $72.5\text{mN/m}$ ，而非极性分子的正己烷在同温下其表面张力只有  $18.4\text{mN/m}$ 。水银有极大的内聚力，故在室温下是所有液体中表面张力最高的物质（ $\gamma_{\text{Hg}}=485\text{mN/m}$ ）。当然其他熔态金属的表面张力也很高，例如  $1100^\circ\text{C}$  熔态铜的表面张力为  $879\text{mN/m}$ 。

#### 2. 温度

一般来说，温度升高，液体互溶度增加，但原油与水的分离是随温度升高，而互溶度减少，表面张力增加；而水、苯体系温度升高，互溶度则增高，表面张力下降。如果液体中加入第三种物质，液体的互溶度增加，表面张力就降低。

温度升高使分子热运动加剧，分子间引力减弱，因而表面张力降低。在温度变化范围不大时，纯液体表面张力的温度系数（ $d\gamma/dT$ ）约为定值。



表面张力与温度的经验或半经验关系式：

$$\gamma V^{2/3} = k(T_c - T); \quad \gamma V^{2/3} = k(T_c - T - 6); \quad \gamma = \gamma^0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (2-1)$$

式中  $V$ ——液体摩尔体积；

$T_c$ ——临界温度；

$k$ ——常数，对非极性液体约为  $0.21\mu\text{J/K}$ ，醇类为  $0.095 \sim 0.15\mu\text{J/K}$ ，酸类为  $0.090 \sim 0.17\mu\text{J/K}$ ；

$n$ ——常数，液态金属时  $n$  为 1，有机物的  $n$  约为 11/9；

$\gamma^0$ ——常数。

原油随温度升高黏度降低，其体系温度的变化符合以下热力学公式：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,p} = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,p} \quad (2-2)$$

式中  $\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,p}$  ——等温等压下单位表面积的热量改变；

$\gamma$ ——表面张力；

$T$ ——热力学温度；

$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,p}$  ——等表面积等压下表面张力随温度的变化。

由以上公式可见，原油表面积增大是吸热过程。稠油被分散稀释过程也是稠油表面积增大的过程，所以掺入的稀油、溶剂和活性水的温度要比地层温度高，才不至于使地层温度下降。

### 3. 溶液的组成及杂质的影响

纯液体在温度和压力一定时，表面张力为定值。纯液体中含有杂质常能明显影响液体表面张力，甚至在与液体接触的气相成分的变化也可引起表面张力的变化。溶液的表面张力常与溶质的性质、浓度有关。例如两亲性有机物的加入可大大降低水的表面张力。

## 四、弯曲液面内外差与曲率半径的关系——Laplace 公式

所谓弯曲液面是指液体毛细作用产生的现象。毛细作用是液体在各自表面张力和界面张力作用下的宏观运动。静止状态是平衡状态，平衡状态时产生的凹凸液面的大小与压差有关，压差大小与驱动大小有关特别是在石油开采中广泛应用，而压差大小决定了表面张力的大小。因此研究液体弯曲液面的意义是很重大的，它可以指导物体表面改性、三次采油、洗涤等。

现在分析处于平衡态下的一个液滴受力状况（图 2-4）。

设液滴的曲率半径为  $R$ ，液面上某分子因受净吸力的作用而产生一个指向液体内部的压力  $p_{收}$  通常称为收缩压，也称附加压力；液滴的外部压力（即大气压，也就是凸面的压力）为  $p_{凸}$ 。

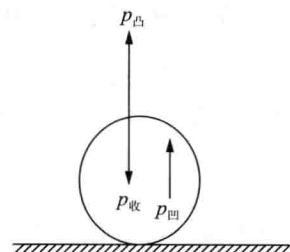


图 2-4 液滴所受到的压力