

中相微乳液的形成和特性*

——IV. 表面活性剂复配及醇和油的影响

李干佐 郑立强^① 徐桂英 王弘立^① 毛宏志

(山东大学化学学院, 济南250100; ^①中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州730000)

关键词 中相微乳液、相态、界面张力、表面活性剂复配

微乳液可分为单相区微乳液和多相区微乳液^[1]。前者表示微乳液体系是独立的一个相;后者表示微乳液必需与另外一个相(油相或水相),或者二个相(油相和水相)同时共存。在三个相中,微乳液处于中间,称之中相微乳液。

在中相微乳液中,若两种增溶参数相等,即 V_o/W_s (每克活性剂增溶油的毫升数)等于 V_w/W_s (每克活性剂增溶水的毫升数)时,该体系称之最佳中相微乳液。此时体系中所含 NaCl 的量称之最佳含盐量,用 S^* 表示^[2]。表面活性剂 AS(十二烷基磺酸钠)形成中相微乳液的研究已有报道^[3]。本文主要研究 AS 和 AOT (双-2-乙基己基磺化琥珀酸钠)复配时,中相微乳液的形成条件。这对三次采油和日用化工等领域应用是非常重要的。

1 材料和方法

1.1 试剂

AS 和 AOT 提纯分别按文献[4,5]进行。各种醇、烃、NaCl 均为分析纯;水为二次蒸馏水。

1.2 微乳液相态图的测定

见文献[3]。

1.3 超低界面张力的测定

旋滴界面张力仪(美国 Texas-500 型)的测定方法见文献[3]。试验均在 $40 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 下进行。

2 结果与讨论

2.1 各种因素对相态的影响

2.1.1 表面活性剂复配对相态的影响

在 AS-AOT-正丁醇-正辛烷-水体系中,正辛烷和水体积比为1,AS和 AOT 浓度均为2.0%,正丁醇浓度为4.0%,依次改变 NaCl 的浓度,得到图(1)中1和1'两条曲线所示相态图。

从图中可知,当体系中含盐量小于1.0%时,则为单相微乳液。含盐量从1.0—4.0%时,为下相微乳液和剩余油相的二相平衡体系,称之为 Winsor I 型。含盐量从4.0—6.0%时,呈现中相微乳液和剩余油相,剩余水相的三相平衡,称之为 Winsor III 型。含盐量从6.0—11.0%为上相微乳液和剩余水相的二相平衡,称之为 Winsor II 型。

上述相态的变化,NaCl 的浓度起着重要作用。盐量低于4.0%时,为 Winsor I 型。在该体系增加 NaCl 的量时,促使微乳液的聚集数的增加^[6],提高下相微乳液对油的增容量。另

1992-12-25 收稿,1993-06-25 收修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

外 NaCl 的加入,使微乳液滴的双电层不断压缩,降低液滴之间斥力,有利于液滴之间接近和聚结。随着微乳液增溶油量的增加,使得密度差增大,引起在下相微乳液中分离出二相,即微乳液富集相(中相微乳液)和剩余水相。此时 Winsor III 型出现。当上述体系中盐度超过 6.0% 时,进一步逼使表面活性剂进入油相的量越来越多,而转变为 Winsor II 型体系。当以正丁醇为助表面活性剂,AS, AS/AOT 和 AOT 分别在正辛烷和水中形成最佳中相微乳液的 S^* 值,依次为 9.5, 4.8 和 0.50% 的 NaCl 浓度。

2.1.2 醇的浓度对相态的影响

在 AS-AOT-正丁醇-正辛烷-水的体系中,其他条件相同,仅仅改变正丁醇的浓度(该体系含盐量在最佳值为 4.8% NaCl),其相态变化如图 1 中 2 和 2' 两条曲线所示。

从图中可知,当正丁醇浓度小于 2.0% 时,体系发生乳化,很难分相。当其浓度为 2.0% 以上,才能形成多相微乳液,此时正丁醇、AS 和 AOT 三者之间摩尔比为 5.70:1.55:1.0;而醇和活性剂之比为 2.24:1.0。其结果说明,在微乳液的形成中,醇的浓度大于活性剂。

对于 AS 体系^[3],在最佳含盐量条件下,微乳液形成时,正丁醇和 AS 之间摩尔比为 5.5:1。由于衣架式表面活性剂 AOT 的复配,使其对醇的要求量降低一半,即醇和活性剂之间摩尔比为 2.24:1。

2.1.3 表面活性剂浓度对相态的影响

在上述体系中,图 2 中 1 和 1' 两条曲线,表示 AS 浓度等于 2.0%,改变 AOT 浓度(1—5%)所得相态图;2 和 2' 两条曲线,表示 AOT 浓度为 2.0%,改变 AS 浓度(1—5%)所得相态图。由于两种表面活性剂的亲水和亲油性的差别,它们所得相态变化过程正好相反。改变 AOT 的浓度,相态变化过程是 Winsor I $\rightarrow$ Winsor III $\rightarrow$ Winsor II; 改变 AS 的浓度,则是 Winsor II $\rightarrow$ Winsor III $\rightarrow$ Winsor I。

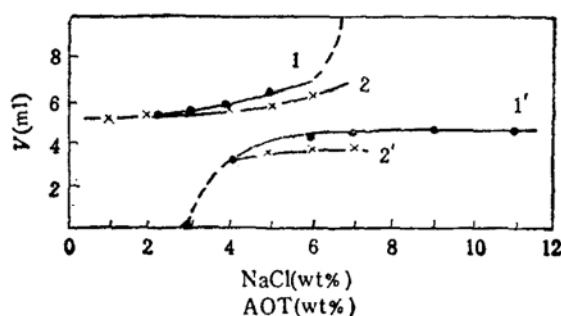


图 1 NaCl 和醇的浓度对相态的影响
1 和 1' 为 NaCl, 2 和 2' 为正丁醇

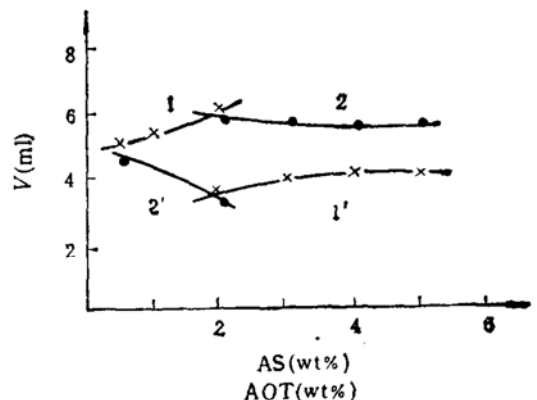


图 2 活性剂的浓度对相态的影响
1 和 1' 为 AOT, 2 和 2' 为 AS

2.1.4 醇和烃的种类对相态的影响

在上述体系中,分别用正丙醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇替代正丁醇。其结果如图 3 中 1 和 1' 线所示。从图中可知,只有正丁醇能形成 Winsor III 型;正丙醇只能得到 Winsor I 型,而正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇只能得到 Winsor II 型。

在上述体系中,分别用正己烷、正癸烷、正十二烷和正十四烷代替正辛烷。其结果如图 3 中 2 和 2' 线所示。从图中可知,只有正辛烷和正癸烷能形成 Winsor III 型;正己烷只

能得到 Winsor I 型,而正十二烷和正十四烷只能得到 Winsor II 型。从图3中还可知,对于中相微乳液的形成,醇的影响大于烃的影响,即在研究体系中,所有醇中只有正丁醇形成 Winsor III 型;而对于各种烃类,正辛烷和正癸烷都能满足条件,形成 Winsor III 型。

2.2 对界面张力影响

众所周知,影响界面张力有两个主要因素:第一,两个相之间极性差异,差值越小,其界面张力越低。通常向体系中加入表面活性剂(醇),它们能起到这方面作用;第二,表面活性剂在两相中分配系数越接近1,其界面张力越低^[7]。

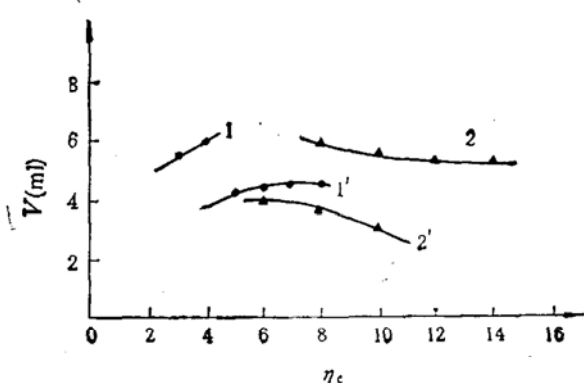


图3 醇和烃种类对相态的影响

1和1'为醇, 2和2'为烃

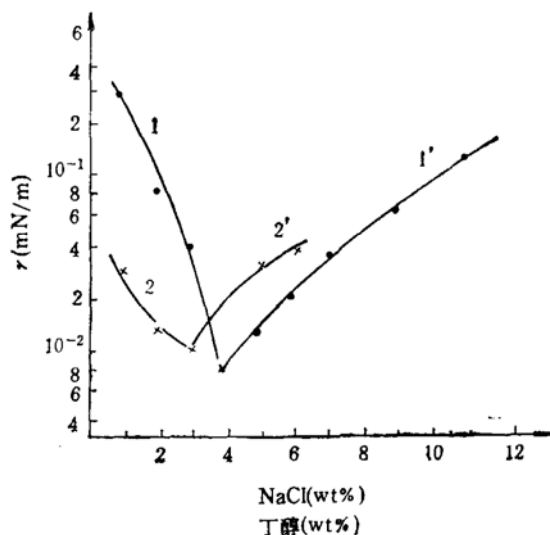


图4 NaCl 和醇的浓度对界面张力的影响

1和1'为 NaCl, 2和2'为正丁醇

2.2.1 NaCl 浓度对界面张力的影响

图4中1和1'线,表示含盐量对上述研究体系的两个界面张力的影响,即 r_{mo} , r_{mw} 分别表示中相微乳液和剩余油相,中相微乳液和剩余水相的界面张力。从图中可知 r_{mo} (1线)随着含盐量的增加而下降,这是表面活性剂受到水相中盐分子排斥而移向油相。当 NaCl 浓度为4.0%时,两个界面张力同时达到最低值 ($r_E = 8.1 \times 10^{-3} \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$),此时分配系数应等于1^[7]。相反, r_{mw} (1'线),随着含盐量增加,在水相中活性剂越来越少,其值上升。

2.2.2 正丁醇浓度对界面张力的影响

图4中2和2'线,表示正丁醇的浓度对两个界面张力的影响。 r_{mo} (图4中2线)随着正丁醇浓度增加而下降。这是由于正丁醇亲油性较强所引起。当正丁醇加入所研究体系中,它较多地分配在油相中,这样引起表面活性剂移入油相,使得 r_{mo} (图4中2'线)下降。反之,随着正丁醇的加入, r_{mw} 上升。

参 考 文 献

- [1] Reed, R.L., Healy, R.N., in *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding* (eds. Shah, D.O., Schechter, R.S.), Academic Press, New York, 1977, 383-385.
- [2] Reed, R.L., Healy, R.N., *Soc. Petro. Eng. J.*, 1977, 4:129.
- [3] 李干佐、宋淑娥、王秀文等, *化学物理学报*, 1991, 4(4): 296; 1992, 5(2): 148.
- [4] 李干佐、杨伟华, *石油学报*, 1983, 4(4): 65.
- [5] Sheu, E.Y., Chen, S.H., *J. Phys. Chem.*, 1988, 92:4466.
- [6] Chan, K.S., Shah, D.O., *SPE*, 1979, 7869.
- [7] Chan, K.S., Shah, D.O., *J. Disp. Sci. Tech.*, 1980, (1):55.