

Zeta 电位和界面膜强度对水包油乳状液稳定性影响

徐明进* 李明远 彭勃 吴肇亮 林梅钦 郭继香 董朝霞

(中国石油大学提高采收率中心 北京 102249)

摘 要 通过对表面活性剂、聚合物溶液和煤油体系油水界面剪切黏度和油珠的 Zeta 电位的测定,考察了界面膜强度和 Zeta 电位对水包油乳状液稳定性的影响。在煤油、表面活性剂、聚合物聚丙烯酰胺(3530S)或其氧化降解聚合物体系中,含有 3530S 时,界面膜强度值最大,最大值大于 0.10 mN/m, Zeta 电位为 -18.4 mV,绝对值最大,乳状液最稳定。结果表明,油水界面膜强度和油珠表面的 Zeta 电位对水包油乳状液稳定性影响较大。界面膜强度和 Zeta 电位绝对值较大时,乳状液最稳定;当界面膜强度相差不大时, Zeta 电位绝对值大的乳状液较稳定,此时双电层对乳状液稳定性起主要作用;当 Zeta 电位相差不大时,界面膜强度大的乳状液较稳定,此时界面膜强度对乳状液稳定性起主要作用。研究还表明,机械或氧化降解后的聚合物体系,界面剪切黏度和 Zeta 电位绝对值变小,乳状液稳定性变差。

关键词 界面剪切黏度, Zeta 电位, 聚合物, 降解, 乳状液

中图分类号: O648.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)06-0623-05

一般认为油包水乳状液以界面膜稳定为主^[1~3],而水包油乳状液以双电层稳定为主^[4,5]。我们近期研究发现,界面膜强度对水包油乳状液的稳定性也有重要影响。本文研究了界面膜强度和 Zeta 电位对水包油乳状液稳定性的影响,为进一步研究水包油乳状液的稳定机理与聚合物驱采出液稳定机理的研究提供理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

SVR-S 型界面粘弹性仪(日本协和株式会社); zeta Plus 电位分析仪(英国 Brookhaven 公司); SCAT21 型表面张力和接触角仪(德国 Ataphysic 公司)。

部分水解聚丙烯酰胺为法国产 3530S 剪切降解聚合物是在转速 6390 r/min 剪切 5 min 后得到的产物;氧化降解聚合物是在含氧量 8 g/L、温度 90℃,分别氧化 24 和 48 h 得到的产物;煤油为经过硅胶处理过的精制煤油;十二烷基苯磺酸钠 DBAS(百灵威化学公司); OPE-100(北京化学试剂公司)。溶液的配制全部用 5 mmol/L 氯化钠水溶液配制。实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 界面剪切黏度测定 采用日本协和 SVR-S 型界面黏弹性仪,在 30℃ 下平衡 30 min 后分别测定各组分不同转速下的界面剪切黏度。

实验用双锥摆旋转法测定界面剪切黏度(也称扭矩法),根据样品池的转动角速度(ω)和锥形测头转角(θ),由式(1)可求出 η_s 。

$$\eta_s = K(\theta - \theta_0) \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) / 4\pi\omega \quad (1)$$

式中, ω 为样品池转动角速度 ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$), K 为钢丝的扭力系数 $10.3090 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, θ_0 为测定空白样品时锥形测头的偏转角度, θ 为加入待测样品后锥形测头的偏转角度, R_1 为锥形测头半径 (2.528 cm), R_2 为样品池的内半径 (7.358 cm), π 值为 3.14 界面剪切黏度 ($\text{mN} \cdot \text{s}/\text{m}$)。

1.2.2 Zeta 电位测定 用 Zetasizer Nano-ZS 纳米粒度及电位分析仪测定。

2006-10-03 收稿, 2007-02-08 修回

国家“九七三”项目(2005 CB221300)资助

通讯联系人: 徐明进, 男, 博士研究生, 工程师; E-mail: mingjinb@126.com 研究方向: 胶体与界面化学

1.2.3 乳状液稳定性实验 在乳化器中将不同体系的一定量的模型油和水在约 1 200 r/min 的转速下进行搅拌乳化 3 min 再将得到的 O/W 乳状液倒入具塞试管中,在 40℃ 恒温水浴中静置并开始计时,记录不同时间的浓相体积。根据时刻各相体积的变化,由浓相体积 V_t 计算浓相体积变化分数 $(V_t - V_0)/V_0$ 与时间 t 的关系曲线。式中, V_0 为加入试管中的煤油体积。 $(V_t - V_0)/V_0$ 最大值越大,说明水包油乳状液乳化体积越大; $(V_t - V_0)/V_0$ 值随时间下降的越快,水包油乳状液越不稳定;当 $(V_t - V_0)/V_0$ 值达到平衡时的值越大,则形成的水包油乳状液越稳定。

2 结果与讨论

2.1 煤油与表面活性剂溶液体系

质量浓度为 300 mg/k 的表面活性剂与煤油体系的界面剪切粘度如图 1 所示。含表面活性剂 OPE-100、DBAS 和 Tween20 乳状液滴的 Zeta 电位分别是 -12.1、-82.5 和 -38.5 mV。

从图 1 可以看出,各种表面活性剂的界面剪切粘度不同,OPE-100 的界面剪切粘度较大,界面膜强度最大,DBAS 的界面剪切粘度最小,界面膜强度最弱,Tween20 的界面剪切粘度大小介于二者之间。界面剪切黏度与表面活性剂的结构和分子量大小有一定的关系^[6]。OPE-100 中有刚性的芳环结构,并且其分子量也较大,因而其界面剪切黏度最大;DBAS 的分子量最小,在油水界面形成的界面膜强度小。从图 1 还可看到,界面粘度随剪切速率的增加而下降,说明界面膜不仅具有一定的结构强度,而且随着界面粘弹仪转速的增加,界面膜结构逐渐破坏,强度逐渐减弱,油水界面粘度随剪切速率的增加而降低。从 Zeta 电位数据可以看出,OPE-100 的 Zeta 电位绝对值最小,DBAS 的 Zeta 电位绝对值最大,Tween20 的 Zeta 电位居中。从图 2 乳状液的稳定性实验可知,OPE-100 的乳状液最稳定,含 DBAS 的乳状液稳定性最差,而含有 Tween20 的乳状液稳定性居中。由此可以看出,由于不同表面活性剂在油水界面形成的界面膜结构不同,界面膜强度、Zeta 电位存在明显差异。由于 OPE-100 形成的界面膜强度最大,即使油珠的 Zeta 电位绝对值较小,水包油乳状液也最稳定,这说明对含 OPE-100 的水包油乳状液,界面膜强度起主要稳定作用,而 Zeta 电位的影响较弱;DBAS 形成的界面膜强度较差,即使油珠的 Zeta 电位绝对值较大,相对其它 2 种表面活性剂形成的乳状液,其稳定性较差;而 Tween20 界面膜强度和 Zeta 电位值居中,因而其乳状液稳定性居中。由以上实验数据可以看出,界面膜强度是水包油乳状液稳定性的重要因素之一。为了便于比较,在后面的实验中选取 OPE-100 和 DBAS 作为体系的表面活性剂。

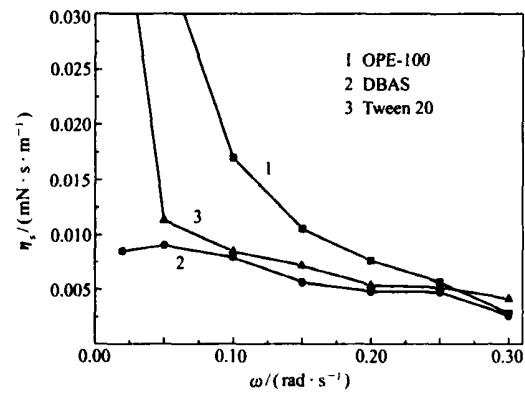


图 1 煤油/表面活性剂油水界面剪切粘度随剪切速率的变化

Fig 1 Interfacial shear viscosities of systems between kerosene and surfactant solutions

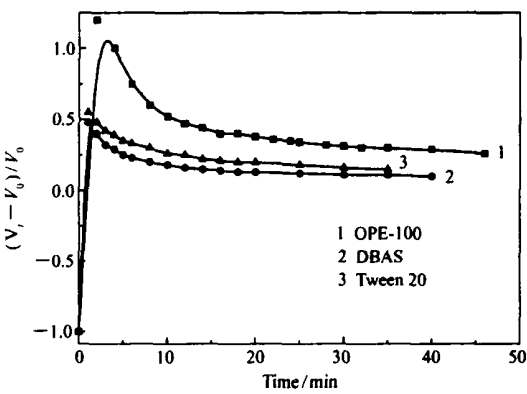


图 2 乳状液浓相体积分数随时间的变化

Fig 2 Stabilities of emulsions of kerosene and surfactant solutions

2.2 煤油与表面活性剂、氧化降解后的聚合物溶液体系

当 OPE-100 为乳化剂,降解 0.24 和 48 h 的聚合物与煤油体系的油水界面剪切粘度随剪切速率的变化如图 3 所示,乳状液稳定性如图 4 所示,Zeta 电位分别是 -18.4、-5.9 和 -7.1 mV。当 DBAS 为乳化剂时,结果分别见图 5 和图 6。Zeta 电位分别是 -102.2、-93.7 和 -104.4 mV。表面活性剂质量浓度

为 100 mg/kg 聚合物质量浓度为 50 mg/kg

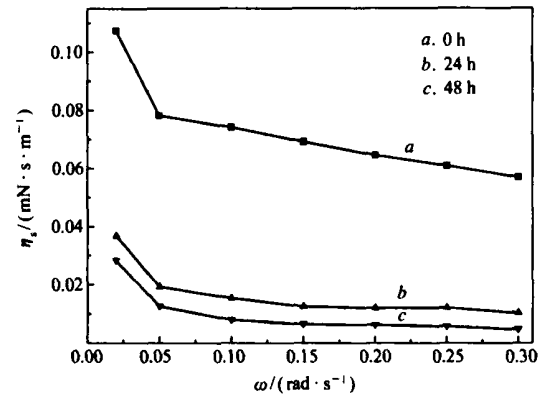


图 3 含氧化降解聚合物体系的界面剪切粘度
Fig 3 Interfacial shear viscosities of kerosene and surfactant (OPE-100) solution with 3530S and its oxidation degradation polymer at different degradation time

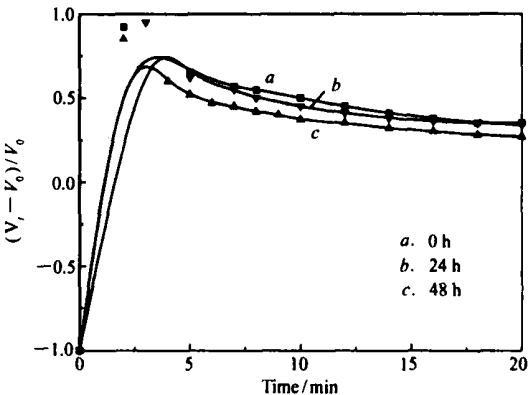


图 4 含氧化降解聚合物体系的乳状液稳定性
Fig 4 Stabilities of the emulsion of kerosene and surfactant (OPE-100) solution with 3530S and its oxidation degradation polymer at different degradation time

由图 3 图 4 OPE-100 做乳化剂时, 含 3530 S 氧化降解前后聚合物的乳状液稳定性实验结果可知, 其稳定性顺序依次为未降解聚合物、氧化降解 48 h 聚合物、氧化降解 24 h 聚合物体系。对于界面剪切粘度, 氧化降解 48 h 后的比降解 24 h 的小, 但相差不大, 未降解的聚合物则远远大于氧化降解的聚合物。对于 Zeta 电位, 结果表明, 未降解的聚合物绝对值最大, 氧化降解的聚合物 Zeta 电位相差不大, 降解 48 h 后的绝对值较大。此结果说明, 对于含未降解的 3530 S 的乳状液, 由于其界面剪切粘度和 Zeta 电位绝对值均较大, 因此最稳定; 含氧化降解聚合物的乳状液, 其界面剪切粘度相差不大, 但氧化降解 48 h 的 Zeta 电位绝对值较大, 因而其乳状液比含氧化降解 24 h 的稳定。含氧化降解聚合物体系比含未降解的 3530 S 的界面剪切粘度低的原因是 3530 S 氧化降解后分子量变小, 其形成的界面膜强度变弱。含氧化降解 48 h 的体系比 24 h 的体系的 Zeta 电位绝对值大, 这是因为 3530 S 氧化降解是氧自由基反应, 氧化时间越长, 分子量越小, 相对来说分子中的含氧量增多, 更容易吸附到界面上, 吸附到油水界面后会使 Zeta 电位绝对值增大。此结果表明, 界面膜强度和 Zeta 电位^[7-8]的大小, 对水包油乳状液的稳定性均有明显影响。界面膜强度和 Zeta 电位较大时, 乳状液最稳定; 当界面膜强度相差不大时, Zeta 电位绝对值大的较稳定, 此时双电层对乳状液稳定性起主要作用; 当 Zeta 电位相差不大时, 界面膜强度大的较稳定, 此时界面膜强度对乳状液稳定性起主要作用。

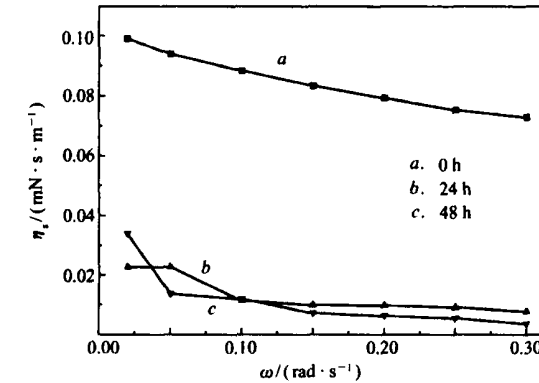


图 5 含氧化降解聚合物体系的界面剪切粘度
Fig 5 Interfacial shear viscosities of kerosene and surfactant (DBAS) solution with 3530S and its oxidation degradation polymer at different degradation time

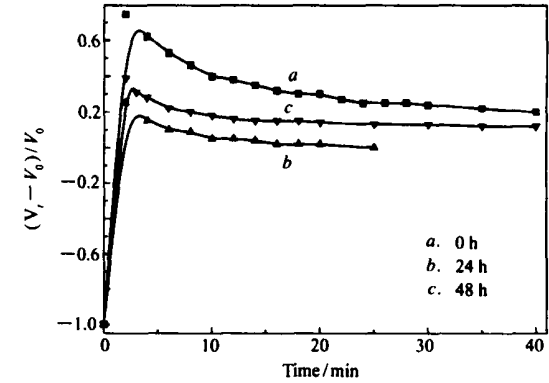


图 6 含 3530S 及其氧化降解聚合物体系的乳状液稳定性
Fig 6 Stabilities of the emulsion of kerosene and surfactant (DBAS) solution with 3530S and its oxidation degradation polymer at different degradation time

图 5、图 6 和 Zeta 电位结果表明,当含有 DBAS 乳化剂时,其规律和含有乳化剂 OPE-100 时一致,只是含有 DBAS 时, Zeta 电位绝对值更大。

2.3 煤油与表面活性剂、剪切降解聚合物溶液体系

在剪切速率 0 和 6 390 r/min 下剪切得到的聚合物溶液与煤油体系, OPE-100 为乳化剂时油水界面剪切粘度随剪切速率的变化如图 7 所示, 乳状液稳定性如图 8 所示。 Zeta 电位分别为 -18.4 和 -6.4 mV, DBAS 为乳化剂时则分别见图 9、图 10, Zeta 电位分别为 -102.2 和 -101.5 mV。

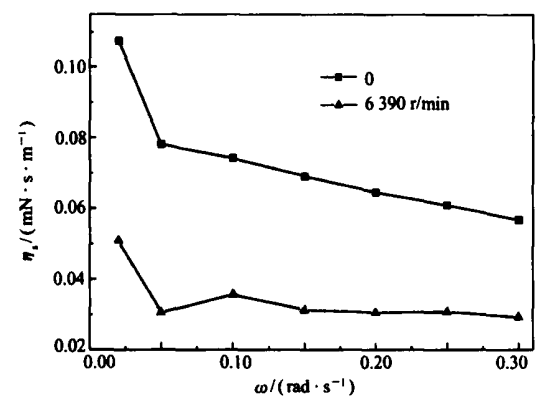


图 7 剪切降解前后聚合物体系的界面剪切粘度
Fig 7 Interfacial shear viscosities of kerosene and surfactant (OPE-100) solution with 3530 S and its shear degradation polymer at different degradation time

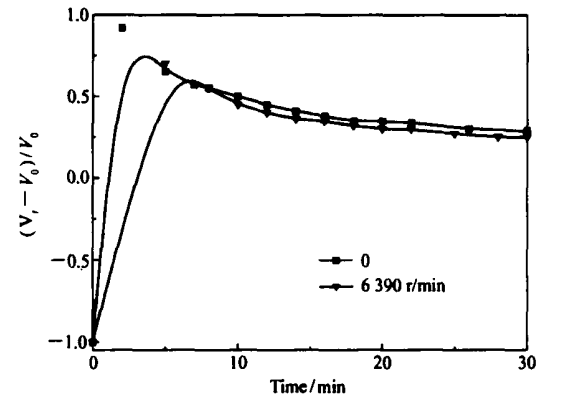


图 8 剪切降解前后聚合物体系的乳状液稳定性
Fig 8 Stabilities of the emulsion of kerosene and surfactant (OPE-100) solution with 3530 S and its shear degradation polymer at different shear rates

由图 7、图 8 及 Zeta 实验可见,未剪切的 3530 S 的界面剪切粘度和 Zeta 电位绝对值均最大,因而乳状液最稳定;而在 6 390 r/min 剪切条件下得到的聚合物界面剪切粘度较小, Zeta 电位绝对值较小,因而其乳状液稳定性较差。聚合物剪切后的体系的界面剪切粘度变小的原因是由于剪切使聚合物分子断链,分子量变小,因此,分子带的负电荷变少,吸附到界面上后,形成的界面膜较弱, Zeta 电位的绝对值也较小^[9-10]。由此可以看出,水包油乳状液的稳定性与界面膜强度和 Zeta 电位的大小有关。界面膜强度和 Zeta 电位较大时,乳状液最稳定。

图 9、图 10 和 Zeta 电位结果表明,含有乳化剂 DBAS 时,与含有乳化剂 OPE-100 有相似的规律,只是 Zeta 电位绝对值相差不大,这是因为 DBAS 是阴离子型乳化剂,因而乳状液滴的 Zeta 电位大小主要由 DBAS 决定。

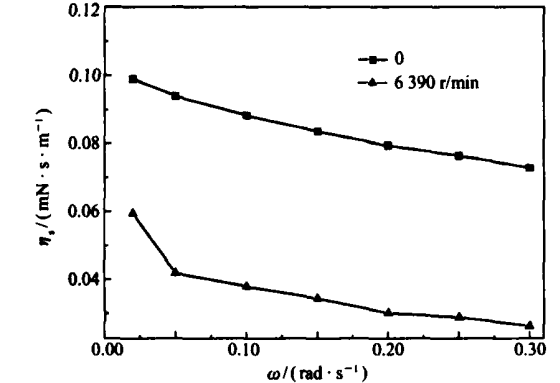


图 9 剪切降解前后聚合物体系的界面剪切粘度
Fig 9 Interfacial shear viscosities of kerosene and surfactant (DBAS) solution with polymer 3530 S and its shear degradation polymer before and after shear degradation

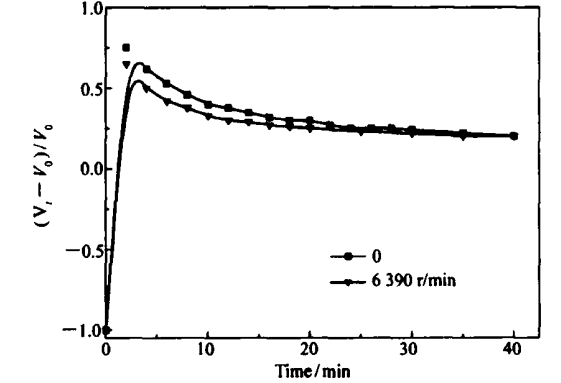


图 10 剪切降解前后聚合物体系的乳状液稳定性
Fig 10 Stabilities of the emulsion of kerosene and surfactant (DBAS) solution with 3530 S and its shear degradation polymer before and after shear degradation

参 考 文 献

1 GUO Ji-Xiang(郭继香), WU Zhao-Liang(吴肇亮), LIMing-Yuan(李明远), LINMei-Qin(林梅钦). Fine Chem(精细化工)[J], 2003 20(11): 660

2 Pefferkom E. J Colloid Interf Sci. J., 1999 216 197

3 Li M Y, Xu M J, Ma Y. Fuel. J., 2002 81 1 847

4 Maja Lazarz Emil Chibowski. Colloids and Surfaces. J., 1997 127 163

5 WANG Hui-Yun(王慧云), LIMing-Yuan(李明远), WU Zhao-Liang(吴肇亮), LINMei-Qin(林梅钦), DONG Zhao-Xia(董朝霞). Chinese J Appl Chem(应用化学)[J], 2005 22(8): 915

6 Li M Y, Xu M J, Ma Y. Colloids and Surfaces. J., 2002 197 193

7 Arroyo F J, Carrique F, Jimenez Olivas M L, De Gado A V. J Colloid Interf Sci. J., 2000 229 118

8 GAO Mang-Lai(高芒来), TONG Qing-Xiao(佟庆笑), MENG Xiu-Xia(孟秀霞). Oilfield Chem(油田化学)[J], 2003 20(3): 266

9 WU Di(吴迪), WANG Shi-Chang(王世昌), MENG Xiang-Chun(孟祥春), SUN Fu-Xiang(孙福祥), ZHAO Feng-Ling(赵凤铃), WANG Qing-Sheng(王庆生), LIANG Hui-Cheng(梁辉成). Oilfield Chem(油田化学)[J], 2002 19(1): 54

10 MENG Jian(孟江), XANG Yang(向阳), WEI Xiao-Lin(魏小林), WANG Xiao-Shan(王小尚). J Southwest Petroleum Institute(西南石油学院学报)[J], 2006 28(5): 90

E ffects of Strength of Interfacial Film and Zeta potential
on Oil in water Emulsion Stability

XU Ming-Jin*, LIMing-Yuan, PENG Bo, WU Zhao-Liang, LINMei-Qin,
GUO Ji-Xiang, DONG Zhao-Xiao

(^a Enhanced Oil Recovery Research Center in China University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract The effects of interfacial film's strength and Zeta potential on the stability of O/W emulsion have been investigated by measuring the interfacial shear viscosity, zeta potential and emulsion stability of a system with surfactant, polymer and kerosene. In the system of kerosene and OPE-100 with polymer 3530 S or its degradation polymer, the maximum of interfacial shear viscosity is more than 0.1 mN/m, the zeta potential is -18.4 mV. The stability of the emulsion is high. The results show that the stability of the O/W emulsion is mainly affected by both the strength of the interfacial film and the zeta potential of the oil droplets. The higher the interfacial film's strength and the zeta potential are, the higher the stability of the O/W emulsion is. At the same level of interfacial film's strength, the stability of the emulsion is dominated by the zeta potential. In this case, the stability of the O/W emulsion is enhanced by electric double layer. On the other hand, interfacial film's strength plays an important role in keeping the stability of the emulsion at the same level of zeta potential. The study also shows that the interfacial shear viscosity, zeta potential and stability of the emulsion are decreased after the polymer have been degraded both mechanically and thermochemically.

Keywords interfacial shear viscosity, zeta potential, polymer degradation, emulsion