

表面活性剂

正丁醇和油水体积比对馏分油微乳液体系的影响

陈爽¹, 高盛嵩¹, 康耀明², 李增霞¹, 田晓雯¹, 王婉¹

[1. 中国石油大学(华东) 化学化工学院, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油青海油田格尔木炼油厂, 青海 格尔木 816000]

摘要: 以异构十三烷基聚氧乙烯醚-5 (E1305) 为表面活性剂, 分别以柴油和 350~395、395~450、450~500 °C 馏分油为油相, 考察了正丁醇用量和油水体积比(简称油水比, 下同)对不同油相的微乳液相行为的影响。结果表明, 随正丁醇用量的增加, 微乳液体系相态由 Winsor I 型→Winsor III 型→Winsor II 型转变。油相馏程温度升高, 体系的最佳增溶参数降低而最佳醇度升高。对于正丁醇及 E1305 含量较低体系, 随着油水比的增大, 相态发生由胶团溶液类→类 Winsor II 型→Winsor IV 型→Winsor I 型转变。对于正丁醇含量较低且 E1305 含量较高体系, 随着油水比的增大, 相态由胶团溶液直接转变为 Winsor I 型微乳液。对于正丁醇含量较高体系, 随着油水比的增大, 相态均由 Winsor II 型→Winsor III 型→Winsor I 型转变, 发生相转变所需的油水比与表面活性剂含量和油相的馏程温度相关。

关键词: 表面活性剂; 馏分油; 微乳液; 油水比; 相行为

中图分类号: O648.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 12-2474-07

Effects of *n*-butanol and oil/water volume ratio on the phase behavior of microemulsion

CHEN Shuang¹, GAO Shengsong¹, KANG Yaoming², LI Zengxia¹,
TIAN Xiaowen¹, WANG Mian¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China; 2. Golmud Refinery of Petrochina Qinghai Oilfield, Golmud 816000, Qinghai, China)

Abstract: The effects of *n*-butanol dosage and oil/water volume ratio (oil/water ratio) on the phase behavior of microemulsions, using diesel oil and distillate oil at 350~395, 395~450 and 450~500 °C as oil phase and isoctylpolyoxyethylene ether-5 (E1305) as surfactant, were investigated. The results showed that the phase of microemulsion system changed from Winsor I →Winsor III →Winsor II as *n*-butanol dosage increased. The optimum solubilizing parameter decreased while the optimum alcoholicity increased when the distillation temperature of oil phase increased. When the oil/water volume ratio increased, the phase of system with low content of both *n*-butanol and E1305 changed from micelle solution type→Winsor-like II →Winsor IV →Winsor I, the phase of the system with lower *n*-butanol content but higher E1305 content changed directly from micelle solution to Winsor I microemulsion, and that of system with higher *n*-butanol content changed from Winsor II →Winsor III →Winsor I. The oil/water ratio required for phase transformation was related to the surfactant content and the distillation temperature of the oil phase.

Key words: surfactants; distillate oil; microemulsion; oil/water ratio; phase behavior

微乳液因其热力学稳定、各向同性的特性被广泛用于众多领域, 如化妆品^[1]、食品工业^[2]、三次采

油^[3]、含油土壤处理^[4]等。微乳液作为一种在表面活性剂和助表面活性剂作用下由油和水^[5]混合形成的

收稿日期: 2022-04-19; 定用日期: 2022-07-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220373

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22078366); 山东省自然科学基金(ZR2017MB015)

作者简介: 陈爽(1973—), 女, 副教授, E-mail: chsh1030@163.com。

稳定分散体系^[6], 对其相行为规律的研究在处理含油土壤方面有很大价值^[7]。但在以醇类作为助表面活性剂的体系中, 醇含量和油水比对馏分油微乳液相行为的影响研究仍处于空白, 具有完善的空间。

表面活性剂是微乳液体系中必不可少的组分, 可有效降低油水间的界面张力。从方便易得、环境友好、应用价值方面考虑, 异构十三烷基聚氧乙烯醚-5 (E1305) 是一种良好的表面活性剂。表面活性剂在改变微乳液体系平衡方面的应用, 需要其与助表面活性剂协同作用, 以降低油水之间的界面张力, 改变微乳液体系的亲水亲油平衡^[8]。助表面活性剂以中长链的醇类^[9]、脂肪酸^[10]、胺类^[11]、醚类等较为常用, 其中正丁醇是使用最为广泛的助表面活性剂。不同性质的油相对微乳液相行为规律存在影响, 先前的研究多以正己烷、正辛烷和正十二烷等烷烃纯净物^[12], 或者以汽油、煤油和柴油等混合物为油相^[13-15]。然而, 烷烃纯净物和成品油馏程温度低, 均小于 410 °C。且不同馏分油成分存在差异, 其中沥青质与非烃类化合物等物质会改变含油土壤的润湿性^[16], 故对以馏程温度较高的馏分油为油相的微乳液相行为规律的探究更具有应用价值。

本文以柴油和 350~395、395~450、450~500 °C 馏分油为微乳液的油相, 考察正丁醇、油水体积比 (简称油水比, 下同) 和表面活性剂对微乳液相行为的影响, 以期采用微乳液法进行馏分油增溶与处理含油土壤的研究提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正丁醇, AR, 国药集团化学试剂有限公司; E1305, 质量分数 99%, 山东临沂永泰化工有限公司; 0#柴油, 中国石油加油站; 350~395、395~450、450~500 °C 馏分油, 委内瑞拉。

J-HH-6A 型恒温水浴槽, 上海皓庄仪器有限公司; AL204/00 型梅特勒-托利多天平, 梅特勒-托利多国际贸易 (上海) 有限公司; 50 mL 具塞试管, 天津玻璃仪器厂。

1.2 实验方法

1.2.1 醇度扫描实验

取 10 mL 去离子水、10 mL 柴油或馏分油、含量 (以去离子水质量为基准, 下同) 为 8%~24% 的 E1305、一定用量的正丁醇, 依次加入到 50 mL 具塞试管中, 并以 0.1 mL 为梯度, 取 0~5.0 mL 正丁醇逐渐加入, 混合均匀, 在 20 °C 下恒温水浴稳定 12 h, 在微乳液形成并相态稳定后, 读取并记录各相体积。重复上述操作, 至微乳液相态不变。

1.2.2 油水比对微乳液相态影响实验

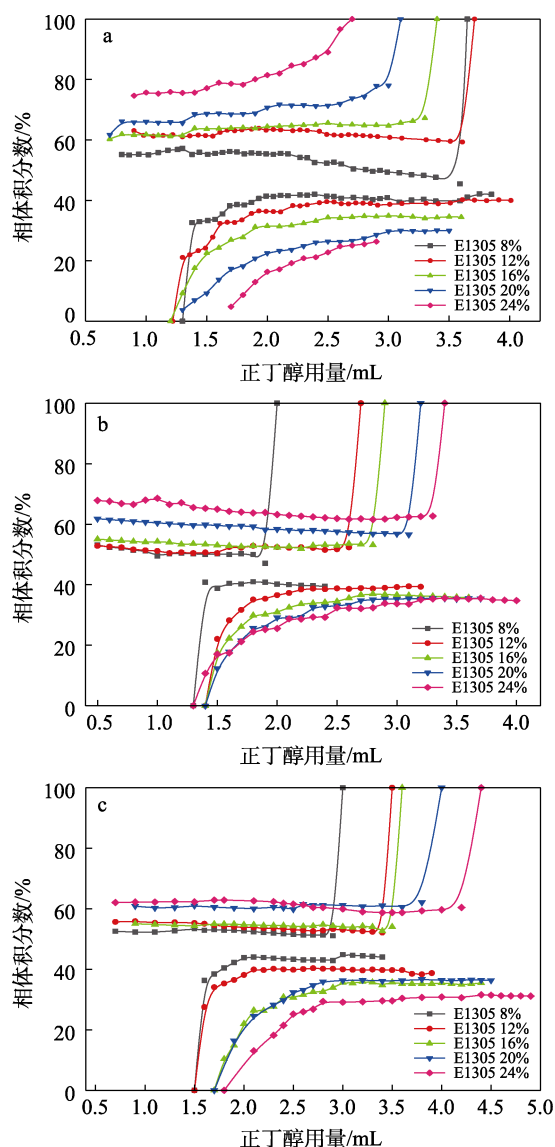
取 10 mL 去离子水、含量为 8%~24% 的 E1305, 并根据 1.2.1 节实验结果, 取含量为 12.15% 的正丁醇, 依次加入到 50 mL 具塞试管中并混合均匀, 将试管置于 25 °C 恒温水浴中。待体系稳定后, 以油水比 0.02 为梯度, 加入一定量的柴油或馏分油, 使体系中油水比为 0~1.6。振荡后在 25 °C 下恒温水浴稳定 12 h, 在相态稳定后读取并记录各相体积。继续向其中加入柴油或馏分油, 至微乳液相态不变。

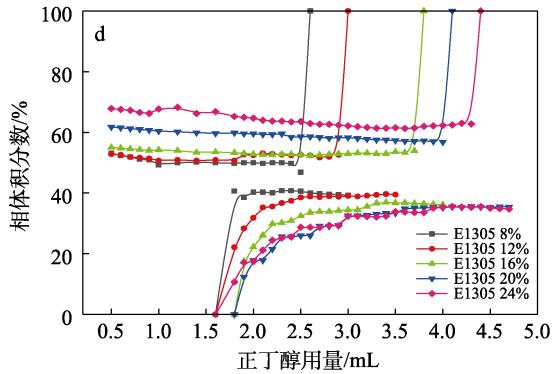
2 结果与讨论

2.1 醇度扫描实验

2.1.1 醇度扫描实验 Winsor 相图

以柴油或馏分油为油相, 按照 1.2.1 节实验方法, 考察正丁醇用量对微乳液相行为的影响, 结果如图 1、2 所示。





a—柴油; b—350~395 °C 馏分油; c—395~450 °C 馏分油; d—450~500 °C 馏分油

图 1 不同馏分油体系醇度扫描 Winsor 相图

Fig. 1 Alcohol scanning Winsor phase diagrams of different distillate systems

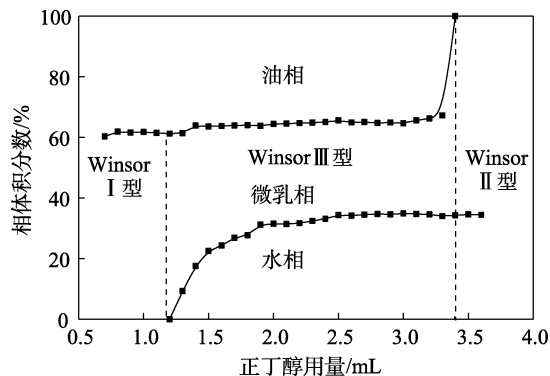


图 2 E1305 含量为 16% 时柴油体系醇度扫描 Winsor 相图
Fig. 2 Alcohol scanning Winsor phase diagram of diesel oil system with 16% E1305 content

从图 1、2 可知, 随着正丁醇用量的增加, 微乳液体系均发生 Winsor I 型→Winsor III 型→Winsor II 型的变化。这是由于体系中正丁醇用量的改变会引起微乳液的油水比 (R) [17] 的变化, 导致微乳液的

相态发生改变。对于仅有醇用量变化的微乳液体系, 微乳液 R 可简化为式 (1):

$$R = \frac{a_{co}^s - (a_{co}^s - a_{co}^a)x_a}{a_{cw}^s - (a_{cw}^s - a_{cw}^a)x_a} \quad (1)$$

式中: a_{co}^s 表示表面活性剂与油相之间的相互作用能, J; a_{co}^a 表示油相与醇分子之间的作用能, J; x_a 表示醇在界面上的摩尔分数, %; a_{cw}^s 表示水相与单个表面活性剂分子之间的作用能, J; a_{cw}^a 表示水相与醇分子之间的作用能, J。实验所用表面活性剂、水相和油相的性质未发生变化, 因而 a_{co}^s 和 a_{cw}^s 为常数, 且一般有 $a_{co}^s > a_{co}^a$ 、 $a_{cw}^s > a_{cw}^a$, 当体系中醇用量增加, 相界面上的醇含量随之增加, 即 x_a 增加, 式 (1) 中分子和分母同时减小。当所用醇的种类确定时, a_{cw}^a 也是常数, 且 a_{co}^a 随醇分子中碳原子数的增加而增加。对于碳链长度 ≥ 4 的醇类, $a_{co}^a > a_{cw}^a$, 增加醇在界面上的比例将导致 R 增大, 促进 Winsor I 型→Winsor III 型→Winsor II 型的转变 [18]。

由图 1 可知, 随着 E1305 含量的增加, Winsor III 型微乳液中微乳相的体积分数增大。这是由于, 表面活性剂含量的增加增大了界面膜的面积, 降低了油水间的界面张力, 微乳相的体积分数增大。对于 E1305 含量不同的微乳液体系, 发生相转变时所需的正丁醇用量不同, 将发生 Winsor I 型→Winsor III 型相转变所需的正丁醇体积记为 A_1 (mL), 将 Winsor III→Winsor II 型相转变所需的正丁醇体积记为 A_2 (mL), 并将 Winsor III 型出现的醇度区间记为 ΔA (mL)。不同 E1305 含量下各体系的相转变正丁醇用量如表 1 所示。

表 1 不同体系的相转变正丁醇用量 (A_1/A_2) 及 ΔA

Table 1 n-Butanol dosage (A_1/A_2) and ΔA of microemulsion phase in different systems

	E1305 含量/%				
	8	12	16	20	24
柴油	1.3/3.7/2.4 ^①	1.2/3.7/2.5	1.2/3.4/2.2	1.3/3.1/1.8	1.3/2.7/1.4
350~395 °C	1.3/2.0/0.7	1.4/2.7/1.3	1.4/2.9/1.5	1.4/3.2/1.8	1.3/3.4/2.1
395~450 °C	1.5/3.0/1.5	1.5/3.5/2.0	1.7/3.6/1.9	1.7/4.0/2.3	1.8/4.4/2.6
450~500 °C	1.6/2.6/1.0	1.6/3.0/1.4	1.8/3.8/2.0	1.8/4.1/2.3	1.6/4.4/2.8

①均为 A_1 (mL) / A_2 (mL) / ΔA (mL)。

由表 1 可知, 对于柴油和馏分油微乳液体系, E1305 含量对 A_1 影响较小。柴油体系的 A_2 和 ΔA 随着 E1305 含量的增大大体呈现先增大后减小的趋势, 而馏分油体系的规律与其相反。这主要是由于 E1305 和柴油的组成有关, 柴油含有大量的支链烷烃, 而芳香烃尤其是多环芳烃含量较低, E1305 的烷基链为异构型十三烷基, 与柴油中的支链烷烃相互作用较强, 使得当表面活性剂含量升高时, 界面

膜亲油性增强, 发生相转变时所需正丁醇用量较低。

由表 1 还发现, 在 E1305 含量 $\geq 16\%$ 后, 随着油相馏程的升高, 体系的 A_1 和 A_2 大体上逐渐增大, ΔA 并没有明显增大。这与油相与界面膜的相互作用相关, 油相的等效烷基数与组成界面膜的表面活性剂烷基数差值越小, 界面膜对油相分子的相互作用越强 [19]。馏程温度升高会增大油相的等效烷基碳数, 导致其与表面活性剂烷基数的差值增加, 相互作用

减小, 发生相转变所需的正丁醇用量增大。

通过醇度扫描实验结果可以得出, 随着正丁醇用量增大, 体系均发生 Winsor I 型→Winsor III 型→Winsor II 型的相变化。随体系 E1305 含量的增大, A_2 和 ΔA 均增大, 而 A_1 没有比较明显的变化。

2.1.2 油相种类对最佳增溶状态的影响

当微乳液相中增溶等体积的油相和水相时, 微乳液体系处于最佳增溶状态, 此时油水界面平均曲率为零, 界面张力最低。最佳增溶参数 (g/mL) 表示此时单位质量表面活性剂增溶油相或水相的体积, 所对应的醇含量称为最佳醇度 (%)。选择 E1305 含量为 16% 的微乳液体系, 考察油相种类对微乳液最佳增溶状态的影响, 结果如图 3 所示。

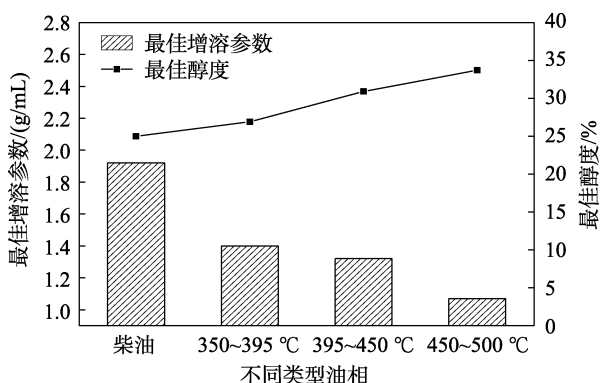


图 3 油相对最佳增溶参数与最佳醇度的影响

Fig. 3 Effects of oil phase type on optimal solubilization parameter and optimum alcohol degree of microemulsion

由图 3 可知, 随着油相馏程的升高, 最佳增溶参数逐渐减小, 最佳醇度逐渐增大。为考察油相组成对微乳液增溶状态的影响, 依据《石油沥青四组分测定法》测定油相的组成, 其中以 300~350 °C 的馏分油代表柴油作为对比实验组, 结果如图 4 所示。

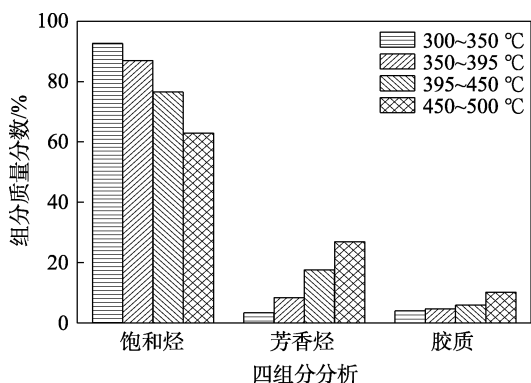


图 4 不同馏分油四组分质量分数

Fig. 4 Mass fraction of four components of different distillates

由图 4 可知, 随着馏程沸点的升高, 馏分油中饱和烃的质量分数逐渐减少, 芳香烃和胶质的质量分数逐渐增加, 油相平均相对分子质量增大, 单环芳烃侧链长度增加, 芳环缩合数量增多^[20], 极性化

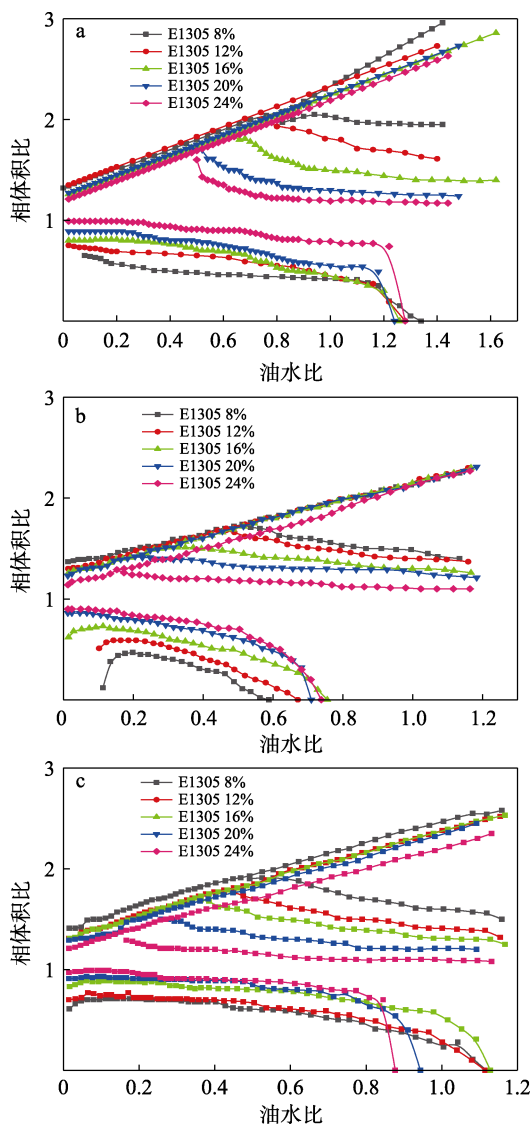
合物含量增加^[21]。苯环的价键结构中含有游离电子, 其会与 E1305 的亲水基形成栅栏层, 导致油相难以溶于微乳相中, 使微乳液的最佳增溶参数逐渐减小。油相长链烷烃的增多, 形成界面膜的柔性降低, 导致其达到平均曲率为零时的醇度增加, 最佳醇度逐渐增大。

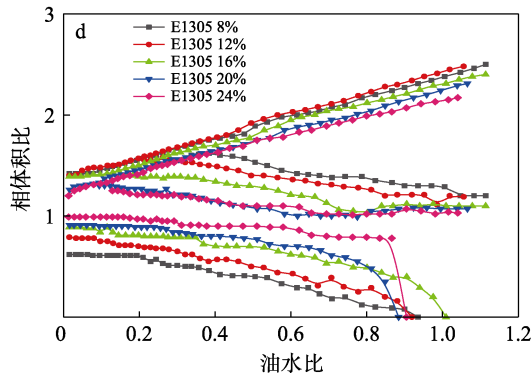
微乳液用于含油土壤处理引起了研究人员的广泛关注, 主要是由于 Winsor I 型微乳液是微乳相与平衡油相共存的体系, 微乳液的增溶性能可以将颗粒表面的烃类增溶到微乳液内部, 在微乳液处理含油土壤后, 最上层为油相, 中间层为微乳相, 下层是处理后的土壤。将上层油相取出即可实现石油资源的回收利用, 同时剩余的微乳相可以重新用于含油土壤处理, 实现循环利用, 降低成本^[22]。

2.2 油水比扫描实验

2.2.1 油水比对微乳液相行为的影响

按照 1.2.2 节实验方法, 考察了油水比对微乳液相行为的影响, 结果如图 5、6 所示。





a—柴油; b—350~395 °C 馏分油; c—395~450 °C 馏分油; d—450~500 °C 馏分油

图 5 不同 E1305 含量下各馏分油微乳体系油水比扫描相图

Fig. 5 Oil/water ratio scanning phase diagrams of microemulsion under different E1305 content

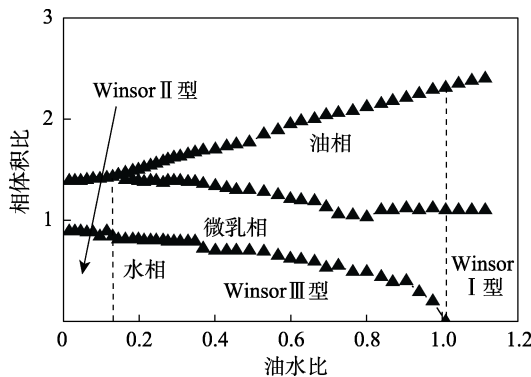


图 6 E1305 含量为 16% 时柴油微乳体系油水比扫描相图
Fig. 6 Scanning phase diagram of oil/water ratio of diesel microemulsion system with 16% E1305 content

由图 5、6 可知，对于不同油相的微乳液体系，随着体系中油水比的增大，均发生 Winsor II 型→Winsor III 型→Winsor I 型的变化。这是由于随着油水比的增大，相界面正丁醇的摩尔分数减小^[23]， R 减小，体系发生 Winsor II 型→Winsor III 型→Winsor I 型变化。将 Winsor II 型→Winsor III 型和 Winsor III 型→Winsor I 型相转变时的油水比记为 R_1 和 R_2 ，两者的差值记为 ΔR 。随着 E1305 含量的增大， R_1 增大， R_2 的变化较小。结合醇度和油水比扫描实验可以说明，E1305 含量对 Winsor II 型和 Winsor III 型相互转变的过程有较大影响，而对 Winsor I 型和 Winsor III 型的相互转变作用不明显。

2.2.2 油相种类对微乳液油水比扫描实验的影响

选取 E1305 含量为 16% 的微乳液，按照 1.2.2 节实验方法，探究了油相种类对油水比扫描实验的影响，结果如图 7 所示。

由图 7 可知，随着油相馏程温度升高时，微乳液中微乳相的体积分数略有减少， R_1 和 R_2 减小， ΔR 增大，说明对于重组质量分数较多的油相，微乳相对其增溶饱和含量和相型转变所需量均较小。

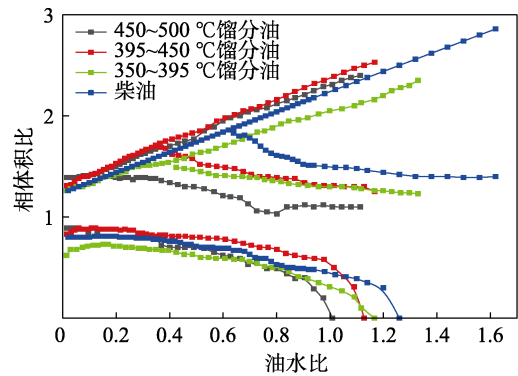
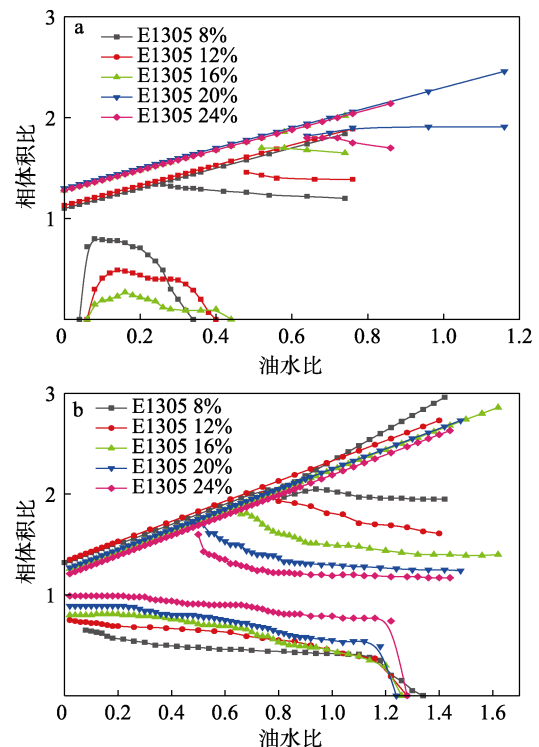


图 7 不同油相种类下油水比扫描相图

Fig. 7 Phase diagram for oil/water ratio under different oil phase types

2.2.3 正丁醇含量对微乳液油水比扫描实验的影响

选取柴油为油相，正丁醇用量为 0.65 mL（含量为 5%）和 1.95 mL（含量为 15%）的微乳液，依据 1.2.2 节实验方案，探究醇含量对油水比扫描实验的影响，结果如图 8 所示。



a—正丁醇用量 0.65 mL; b—正丁醇用量 1.95 mL

图 8 正丁醇含量不同时油水比的相图

Fig. 8 Phase diagram of oil/water ratio change at different *n*-butanol content

由图 8a 可知，在正丁醇（0.65 mL）和 E1305 含量（ $\leq 16\%$ ）较低的低微乳液体系中，随着 E1305 含量的增加，下层水相体积增加。油水比继续增加后，由于体系随着 E1305 含量的增加而，其增溶能力提高，体系柴油不足够满足增溶能力，于是体系增溶了大量水，下层水相随体系中表面活性剂含量增多而减少。当 E1305 含量为 12% 和 16% 时，随着

油水比的增大, 出现了单相微乳液体系, 并最终转变为 Winsor I 型微乳液。这是由于 E1305 含量增大, 界面膜面积增大, 随着柴油的加入, 体系同时增溶油和水, 当正丁醇含量达到一定值, 微乳相增溶全部的油相, 形成单相微乳液。当柴油的加入量超过了体系的增溶能力, 使得体系最终转变为 Winsor I 型。当 E1305 含量为 20% 和 24% 时, 随着油水比的增大, 体系并没有出现水相, 而是由胶团溶液转变为单相微乳液后最终变为 Winsor I 型微乳液。这是由于, E1305 含量较高和正丁醇含量较低的微乳液体系增溶能力增加, 且界面膜亲水性较强, 体系倾向于增溶水相。

由图 8b 可知, 正丁醇含量较高的体系均发生 Winsor II 型→Winsor III 型→Winsor I 型的相转变, 随着 E1305 含量的增大, R_1 增大, R_2 的变化较小, ΔR 减小。

在图 8a 中, 对于 E1305 含量为 16% 的体系来说, 当柴油加入量 >0.6 mL 时 (含量 $>5.66\%$), 体系出现分层, 下层出现透明水相, 上层为半透明均一液体, 从宏观现象判断为 Winsor II 型。然而, Winsor II 型微乳液通常为 W/O 型微乳液, 由于此时柴油添加量较小, 理论上难以支撑形成由图 8a 中所示上层体积较大的 Winsor II 型微乳液。将柴油加入量为 0.8 mL 时的上层液相和 Winsor II 型微乳液的上层液相取出进行 Cryo-TEM 外观表征, 结果如图 9 所示。

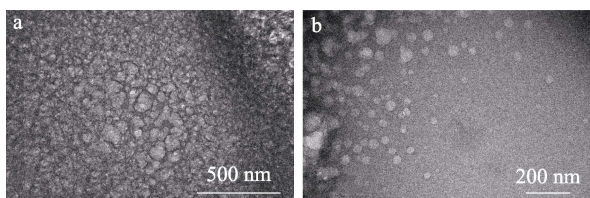


图 9 Winsor II 型微乳液微观状态对比

Fig. 9 Comparison of microstates of Winsor II microemulsion

从图 9a 可以看出, 纳米级的白色自由水密集地分布在油球周围, 分散程度极低, 几乎难以清楚地观察到分散的油球。通过微乳相的微观形貌对比, 低醇低油水比形成的微乳液并不是典型的 Winsor II 型。这是由于体系中 E1305 含量已经超过其临界胶束浓度, 但是体系的柴油和正丁醇含量较低, 导致包裹自由水的油球较少, 且界面膜的柔性较低, 并未形成典型的 Winsor II 型微乳液。随着低醇体系中油水比的增大, 下层水相体积稍有增大, 继续向体系中滴加柴油, 水相体积不断减少, 形成 Winsor IV 型微乳液; 当体系中柴油的加入量过高时, 油相析出, 形成 Winsor I 型微乳液。图 9b 为 Winsor II 型微乳相的微观形貌图, 其中白色部分为自由水, 黑色

部分是包裹自由水的油球, 从图 9b 可以看出, 自由水较为均匀地分散在连续的油球中, 未发生重叠。

通过实验结果分析可以得出, 当正丁醇用量 (0.65 mL) 较低, E1305 含量较高时, 微乳液体系随着油水比的增大由胶团溶液形成 Winsor I 型微乳液。当正丁醇用量与 E1305 含量 ($\leq 16\%$) 均较低时, 微乳液体系随着油水比的增大, 体系由胶团溶液转变为宏观类似 Winsor II 型体系, 再转化为 Winsor I 型微乳液。当正丁醇用量较高时, 微乳液体系随着油水比增大发生 Winsor II 型→Winsor III 型→Winsor I 型的相转变。随着 E1305 含量的增大, R_1 增大而 R_2 减小, ΔR 基本没有变化。

通过以上分析可以发现, 对于实验中的任一微乳液体系, 随着油水比的增加, 最终均变为 Winsor I 型微乳液。在利用微乳液处理含油土壤的过程中, 根据土壤的含油率选择适宜的微乳液配方, 当土壤颗粒表面的原油经微乳液处理从其表面脱离后, 能够自发形成 Winsor I 型微乳液, 便于石油资源的回收和微乳液的循环使用。

3 结论

以柴油和馏分油为油相、E1305 为表面活性剂、正丁醇为助表面活性剂微乳液体系的醇度扫描实验中, 随着正丁醇用量的增大, 体系均发生 Winsor I 型→Winsor III 型→Winsor II 型的相变化。随着体系 E1305 含量的增大, A_2 和 ΔA 均增大, 而 A_1 没有明显变化。

对于馏程温度不同的微乳液体系, 随着油相馏程温度的升高, 体系的相转变 A_1 和 A_2 均升高, ΔA 并没有明显增大, 最佳增溶参数降低, 最佳醇度升高。

对于馏程温度不同的微乳液体系, 随着油水比的增大, 体系均发生 Winsor II 型→Winsor III 型→Winsor I 型转变; 随着油相馏程温度的升高, 体系发生 Winsor II 型→Winsor III 型转变, R_1 降低, 并且 Winsor III 型转变为 Winsor I 型时, R_2 略有降低, 然而 ΔR 随油相馏程温度的升高而升高。

对于正丁醇用量为 0.65 mL、E1305 含量较高时的微乳液体系, 随着油水比的增大, 由胶团溶液形成了 Winsor I 型微乳液; 当 E1305 含量 ($\leq 16\%$) 较低时, 随着油水比的增大, 体系由胶团溶液转变为宏观类似 Winsor II 型的体系, 后转变为单相微乳液, 最终形成 Winsor I 型微乳液。当正丁醇含量较高时, 随着油水比的增大, 体系发生 Winsor II 型→Winsor III 型→Winsor I 型的相转变, 随着 E1305 含量的增大, R_1 增大而 R_2 减小, ΔR 基本没有变化。

通过醇度扫描实验和油水比对微乳液相行为影响实验, 为处理含油土壤的微乳液配方选择提供了基础实验数据。

参考文献:

- [1] SALAGER J L, FORGIARINI A M, BULLÓN J. How to attain ultralow interfacial tension and three-phase behavior with surfactant formulation for enhanced oil recovery: A review. Part I. Optimum formulation for simple surfactant-oil-water ternary systems[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2013, 16(4): 449-472.
- [2] LIU H E, WU Z H, JING J G, *et al.* Partition of *n*-butanol among phases and solubilization ability of Winsor type III microemulsions [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2016, 19: 713-724.
- [3] JAVANBAKHT G, GOUAL L. Mobilization and micellar solubilization of NAPL contaminants in aquifer rocks[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2016, 185/186: 61-73.
- [4] BAI Y Q (白永庆), GONG F Z (龚福忠), LI D (李丹), *et al.* Structure and property of microemulsion and its application progress[J]. *Technology & Development of Chemical Industry (化工技术与开发)*, 2007, 36(11): 26-28.
- [5] RUI X (芮弦). Preparation and pharmacodynamic valuation of natamycin nanoemulsion[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2012.
- [6] HERNANDEZ H W, EHLERT W, TRABEISI S. Removal of crude oil residue from solid surfaces using microemulsions[J]. *Fuel*, 2019, 237: 398-404.
- [7] WANG L (王龙), LIU H E (刘会娥), LIU Y T (刘宇童), *et al.* Emergency treatment of crude oil contaminated soil and resource recovery using microemulsion[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2019, 70(7): 2699-2707.
- [8] AGUBATA C O, NZEKWE I T, OBITTE N C, *et al.* Effect of oil, surfactant and co-surfactant concentrations on the phase behavior, physicochemical properties and drug release from self-emulsifying drug delivery systems[J]. *Journal of Drug Discovery, Development and Delivery*, 2014, 1(1): 2471-2477.
- [9] YUAN Y (袁迎), LIU H E (刘会娥), XU M M (徐明明), *et al.* Effect of inorganic salts on the phase behavior of sodium dodecyl benzenesulfonate microemulsion system[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2014, 43(11): 1277-1283.
- [10] CHAI J L, CHAI H H, SUN H, *et al.* Phase behavior and solubilization of microemulsion systems containing imidazolium type surfactant $C_{12}mimBr$ and butyric acid as cosurfactant[J]. *Tenside Surfactants Detergents: Journal for Theory, Technology and Application of Surfactants*, 2014, 51(5): 421-426.
- [11] RAKSHIT A K, NASKAR B, MOULIK S P. Commemorating 75 years of microemulsion: A journey forward[J]. *Current Ence*, 2019, 116(6): 898-912.
- [12] WANG L (王龙), LIU H E (刘会娥), CHEN S (陈爽), *et al.* Solubilization performance for quaternary ammonium salt cationic surfactants microemulsion systems[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(6): 1091-1096.
- [13] LI X L, MENG D L, ZHAO J. Determination of synthetic phenolic antioxidants in essence perfume by high performance liquid chromatography with vortex-assisted, cloud-point extraction using AEO-9[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2014, (8): 1198-1202.
- [14] LU L (陆玲), SUN Z G (孙志高), ZHOU L C (周麟晨), *et al.* Preparation and properties of paraffin/sodium oleate/hexanol/water microemulsion[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2019, (6): 1004-1656.
- [15] GU Y L, CHEN S, LIU H E, *et al.* Effect of monovalent anions on cationic Gemini micro-emulsion[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, (26): 2636-2640.
- [16] WANG L (王龙), LIU H E (刘会娥), YU Y F (于云飞), *et al.* Treatment of crude oil contaminated sand soil and oil recovery using sophorolipid microemulsion[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 39(5): 1930-1937.
- [17] GU Y L (谷莹露), LIU H E (刘会娥), CHEN S (陈爽), *et al.* Effect of oil/water ratio on phase behavior of anionic micro-emulsion[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2019, 70(7): 2626-2635.
- [18] WANG M (王婉), CHEN S (陈爽), LIU H E (刘会娥), *et al.* Effect of cosurfactant and oil-water ratio on phase behavior of microemulsion [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(8): 1645-1652.
- [19] LUKOWICZ T, ILLOUS E, NARDELLO-RATAJ V, *et al.* Prediction of the equivalent alkane carbon number (EACN) of aprotic polar oils with COSMO-RS sigma-moments[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 536: 53-59.
- [20] CHEN G, LIN J, HU W M, *et al.* Characteristics of a crude oil composition and its *in situ* waxing inhibition behavior[J]. *Fuel*, 2018, 218: 213-217.
- [21] NIYONSABA E, WEHDE K E, YERABOLU R, *et al.* Determination of the chemical compositions of heavy, medium, and light crude oils by using the distillation, precipitation, fractionation mass spectrometry (DPF MS) method[J]. *Fuel*, 2019, 255: 115852.
- [22] WANG L, LIU H E, CHEN S, *et al.* Crude oil-contaminated soil treatment and oil recovery through micro-emulsion washing[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 11486-11493.
- [23] WU Y T (吴雨彤). Effect of water-oil ratio on phase behavior and physicochemical properties of micro-emulsions[D]. Jinan: Shandong Normal University (山东师范大学), 2011.
- [121] ZHANG Z L, LÜ H H, LI X Z, *et al.* Conversion of $CaTi_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ -based photocatalyst for photocatalytic reduction of NO *via* structure-reforming of Ti-bearing blast furnace slag[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, 7(12): 10299-10309.
- [122] JIA J, DU X, ZHANG Q Q, *et al.* Z-scheme $MgFe_2O_4/Bi_2MoO_6$ heterojunction photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity for malachite green removal[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 492: 527-539.
- [123] LI X Z, SHI H Y, WANG T S, *et al.* Photocatalytic removal of NO by Z-scheme mineral based heterojunction intermediated by carbon quantum dots[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456: 835-844.
- [124] BROWN C M, AUVRAY T, DELUCA E E, *et al.* Controlling photocatalytic reduction of CO_2 in Ru (II)/Re (I) dyads *via* linker oxidation state[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(73): 10750-10753.
- [125] LIN F W, SHAO J M, TANG H R, *et al.* Enhancement of NO oxidation activity and SO_2 resistance over $LaMnO_{3+\delta}$ perovskites catalysts with metal substitution and acid treatment[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479: 234-246.
- [126] LI F F, LIU D R, GAO G M, *et al.* Improved visible-light photocatalytic activity of $NaTaO_3$ with perovskite-like structure *via* sulfur anion doping[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 166: 104-111.
- [127] ZHANG Q C, WANG C C. Natural and human factors affect the distribution of soil heavy metal pollution: A review[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2020, 231(7): 1-13.
- [128] KUMAR M, BOLAN N S, HOANG S A, *et al.* Remediation of soils and sediments polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons: To immobilize, mobilize, or degrade?[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126534.
- [129] ARMAN M M. Synthesis, characterization, magnetic properties, and applications of $La_{0.85}Ce_{0.15}FeO_3$ perovskite in heavy metal Pb^{2+} removal[J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2022, 35: 1241-1249.
- [130] HERNÁNDEZ-MORENO E J, DE LA CRUZ A M, HINOJOSA-REYES L, *et al.* Synthesis, characterization, and visible light-induced photocatalytic evaluation of $WO_3/NaNbO_3$ composites for the degradation of 2, 4-D herbicide[J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 19: 100406.

(上接第 2408 页)