

文章编号: 1005- 2712(2002) 01- 0031- 04

表面活性剂对液膜破损的影响

倪海勇, 江龙中, 邓佐国, 徐廷华

(南方冶金学院 材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 研究了液膜破损机理, 讨论了某些参数即各种表面活性剂及浓度, 各种载体对提铜液膜体系破损的影响。实验结果表明, 在一定范围内, 随着表面活性剂浓度的增加, 液膜的稳定性增加, 含有阴离子的表面活性剂(LMS- 2)的LIX984的液膜体系最稳定, 其次为含有高分子非离子的表面活性剂(LMA- 1), 而聚胺型的表面活性剂(L113B)稳定性最低。合理选择表面活性剂的种类及用量, 有助于提高液膜体系的稳定性。

关键词: 乳状液膜; 表面活性剂; 破损率; 铜

中图分类号: TF803. 22; TD925. 7 **文献标识码:** A

0 前言

在乳状液膜分离技术中, 影响分离效率的关键问题之一是乳状液膜的稳定性^[1]。乳状液膜的稳定性是一个较复杂的问题, 它与乳液的分子结构和物理性能, 以及操作条件, 表面活性剂种类, 用量等有关, 涉及到表面化学, 物理化学, 有机化学等各种交叉学科。

液膜的稳定性主要包括液膜的溶胀和液膜的破损两方面。溶胀^[2]是指水外相透过膜进入内相, 从而使液膜体积胀大的现象。乳状液膜溶胀后更易破裂, 使稳定性下降, 而且一些实验表明溶胀后的液膜不易破乳。其次乳液破损也是液膜工艺中的重要参数, 它将直接影响液膜提取和分离的效率。在实验中发现表面活性剂与不同的载体形成的乳液体系其稳定性不同, 以表面活性剂LMS- 2对载体LIX984液膜体系稳定性最好。

1.1 实验试剂与仪器

LIX984 工业纯(德国汉高公司); L113B(兰州炼油厂); LMA- 1, LMS- 2(华南理工大学环境科学研究所); 三氯甲烷, HNO₃, Pb(AC)₂分析纯; 二己基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)(上海化学试剂总厂); 阴极铜(铜含量大于99.99%); 二次蒸馏水(自制);

JLL30- A制乳器(广东顺德稀贵电器厂); 721分光光度计(上海分析仪器三厂)。

1.2 实验方法

(1) 制乳: 将含有2%的表面活性剂的不同载体的民用煤油与含有411.19mgCu(NO₃)₂的水溶液按油水比2:1(体积比)混合, 在大于10000r/min下, 高速搅拌2min制成W/O型乳液。

(2) 将制成乳液放入装有20mL蒸馏水的烧杯中, 用10mL蒸馏水洗剂制乳器后液并入烧杯中。分别在0min、5min、15min、30min时, 从烧杯的底液中取1mL底液, 用蒸馏水稀释100倍后, 用Pb- DDTC分光光度法分析铜的含量。

1.3 膜破损率的测定

通过测定外相中铜离子浓度的变化来测定膜的破损率()。

$$\% = m / m_0 \times 100\%$$

式中:

m_0 ——内水相初始的Cu²⁺离子总浓度;

m_t —— t 时刻外相的Cu²⁺离子的浓度。

2 机理探讨

基于以下几点假设:

收稿日期: 2001- 06- 07

作者简介: 倪海勇(1976-), 男, 浙江上虞人, 南方冶金学院材料与化工学院硕士研究生, 主要从事乳状液膜分离技术的研究。

(1) 液膜液滴经历薄化后聚合, 再破裂。如图 1 所示。

(2) 假设乳液形状为球形, 且为弹性小球。

(3) 离子型表面活性剂紧密排列在乳液的表面, 形成 Stern 双电层如图 2 所示。非离子型的表面活性剂对形成双电层能力较弱。

根据 DLVO^[3]理论可知, 乳状液膜稳定性与范德华力位能 V_A 和静电位能 V_R 以及空间力位能 V_R^k 等有关。

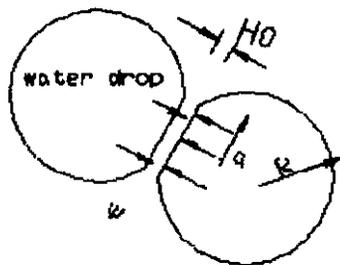


图 1 双滴模型

2.1 表面活性剂对 V_A 和 V_R 的影响

乳液液滴间的范德华力位能 V_A 为^[4]:

$$V_A = \frac{-AR}{12H} \quad (1)$$

式中:

R —— 乳滴半径^[5] = 5.8×10^{-4} m;

A —— Hamaker^[4] 常数 = 6.3×10^{-20} ;

H_0 —— 两乳滴表面的最短距离, m;

H —— 两乳滴的中心距离 $H = H_0 + 2R$, m。

根据文献[5], $H_0 = a^2/R$, 膜半径 $a = 0.1R$, 所以 $H_0 = 10^{-7}$ m。

$$H = H_0 + 2R, H = 10^{-7} + 2 \times 5.8 \times 10^{-4}$$

$$= 0.001161 \text{ m}$$

$$V_A = \frac{-AR}{12H}$$

$$= -6.3 \times 10^{-20} \times 5.8 \times 10^{-4} / 12 \times 0.001161$$

$$= -3.045 \times 10^{-18} \text{ J}$$

两个乳滴间的斥力位能为:

$$V_R = \frac{64\pi R n_0 k T \gamma_0^2}{k^2 \exp(-\kappa H)} \quad (2)$$

其中:

$$\gamma_0 = \frac{\exp(z e \phi_0 / 2kT) - 1}{\exp(z e \phi_0 / 2kT) + 1}$$

$$\kappa = \left[\frac{e^2 N_A \sum c_i z_i^2}{\epsilon k T} \right]^{1/2} \quad (3)$$

其中 e 为基本电子电量, $e = 1.8 \times 10^{-19}$ C, k 为

Bolthsmann 常数 1.38×10^{-23} , 绝对温度 $T = 298$ K, 某种离子的 mol 体积浓度, 在实验的条件下, $c = 4.1 \text{ mol/m}^3$, 离子的化合价 $z = -1$, n_0 为阿佛家德罗常数 6.02×10^{23} , 在双电层厚度 δ 处的电位, 对于 LMS-2 表面活性剂^[6] $\phi_0 = 80 \text{ mV}$ 。乳状液膜的介电常数 ϵ 值为 $\epsilon = 6$, κ 为 Debye-Helk 参数, $1/\kappa$ 为双电层的厚度 (δ), γ_0 为 Stern 层系数, 根据以上已知条件得出, $\kappa = 1814$, $\gamma_0 = 0.2729$ 。所以 $V_R = 5.365 \times 10^{-5}$ J 双电层的厚度为:

$\delta = 1/\kappa = 5.51 \times 10^{-4}$ m。通过上面的初步计算比较 V_R 和 V_A 的大小, 可以发现, 在两小乳滴聚合成大乳滴时, 斥力位能比范德华力位能的影响大得多。

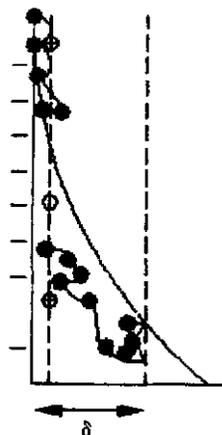


图 2 Stern 层示意图

2.2 表面活性剂对空间斥力能 V_R^k 的影响

两个乳滴间的空间斥力 V_R^k 能^[3] 可以分三部分:

(1) 熵斥力位能 V_R^k 为:

$$V_R^k = N_s k T \theta \propto (1 - H/\delta)^{1/3} \quad (4)$$

式中:

N_s —— 单位面积上的吸附分子数;

θ —— 表面距 $H_0 = \infty$ 时表面被分子所覆盖的程度。

这里假设是弹性小球, 所以可以不考虑熵斥力位能 V_R^k 对液滴的影响作用。

(2) 弹性斥力位能 V_R^k 为

$$V_R^k = 0.75G(\delta - H/2)^2 (R + \delta)^{1/2} \quad (5)$$

其中 G 为弹性模量, 根据以上的已知条件得出

$$V_R^k = 1.789 \times 10^{-10} \text{ J}$$

(3) 渗透斥力位能 V_R^k 为:

$$V_R^k = 4/3\pi\kappa T A_2 C_2 (\delta - H/2)^2 (3R + 2\delta + H/2) \quad (6)$$

其中 C_2 为吸附层表面活性剂的浓度 A_2 为第二维利系数, 从该公式可以得出, V_R^k 值正比与 $C_2 \delta$, 当

C_2, δ 增加时, 渗透斥力位能增加, 根据上面的已知条件, $V_R^0 = 6.06 \times 10^{-29} A_2 J$.

所以总的空间位能为:

$$V_R^{\Sigma} = V_R^0 + V_R^1 + V_R^2$$

$$= 1.789 \times 10^{-10} G + 6.06 \times 10^{-29} A_2 J \quad (7)$$

$$V = V_A + V_R + V_R^{\Sigma} \quad (8)$$

通过以上的计算, 我们可以得出结论是在液膜的薄化过程中, 尽管布朗运动使得乳状液膜液滴相碰, 当液滴靠近双电层时, 即发生排斥作用, 这时 V_R 的影响远大于其它两项, 如果某些原因(高压静电场作用)使得足以抵消排斥作用时, 那么将破坏乳液的稳定性。在实验中发现, 在乳液中加入极性溶剂后, 可以增加破乳的效率。这是由于添加极性溶剂后, 乳液的双电层减小, 从而使 V_R 值下降, 使得乳液不稳定, 变得容易破乳。

2.3 粘度对液膜稳定性的影响

例如 $LMS-2^{[6-7]}$ 是阴离子表面活性剂, 在形成液膜时会形成双电层, 使得斥力位能 V_R 加大, 再者由于乳液带电后, 由于电粘滞效应的存在, 乳液带电后使得粘度增加, 也使得乳液的稳定性增加, 这一点在李明玉^[8]等人的实验中得到证实。

3 实验结果与讨论

3.1 载体种类对液膜破损的影响

为考察各种载体对液膜破损率()的影响, 本实验选用了 P204, P507, C272, LIX984 做载体, 表面活性剂采用 $LMS-2$, 实验结果见图 3。由图 3 可见,

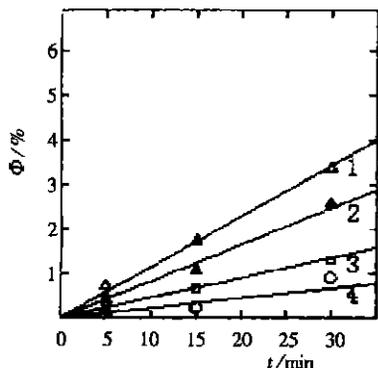


图 3 载体种类对液膜破损的影响

- 1 $LMS-2(2\%) + 3\%P507 + 煤油$;
- 2 $LMS-2(2\%) + 3\%P204 + 煤油$;
- 3 $LMS-2(2\%) + 3\%LIX984 + 煤油$;
- 4 $LMS-2(2\%) + 3\%C272 + 煤油$

$LMS-2$ 与 C272 组成液膜体系最稳定, 稳定顺序为 $P507 < P204 < LIX984 < C272$ 。

3.2 不同的表面活性剂对液膜破损的影响

图 4 表示各种表面活性剂和载体 LIX984 与液膜破损率()的关系。由图 4 可见 $LMS-2$ 的破损率

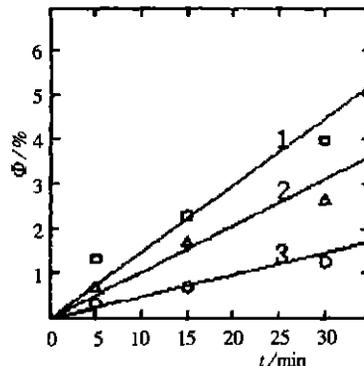


图 4 表面活性剂对液膜破损的影响

- 1 $L113B(2\%) + 3\%LIX984 + 煤油$;
- 2 $LMA-1(2\%) + 3\%LIX984 + 煤油$;
- 3 $LMS-2(2\%) + 3\%LIX984 + 煤油$

最小, 而 L113B 的破损率最大, $LMA-1$ 居中。

由于 $LMS-2$ 是阴离子表面活性剂, 在形成液膜时会形成双电层, 使得斥力位能 V_R 加大, 再者乳液带电后, 由于电粘滞效应的存在, 可知乳液带电后使得粘度增加, 也使得乳液的稳定性增加, 这一点在李明玉^[8]等人的实验中得到证实。此外, 由于 $LMS-2$ 是 $R-SO_3H$ 型表面活性剂, $-SO_3H$ 基团与水强烈的作用, 通过氢键、离子雾结构, 大大增强了膜强度。对于非离子型表面活性剂 L113B 和 $LMA-1$, 由于 $LMA-1$ 具有较大分子量, 大约为 8000, 并且它较长的直链基团, 在液膜的表面产生较大的空间位阻, 使得两个乳液聚合困难, 从而使得乳液稳定。对于 L113B, 与 $LMA-1$, $LMS-2$ 相比, 在形成油水界面吸附时, 由于它的分子量小, 约为 900, 亲油基小, 在界面上, 多个分子的吸附作用才相当于一个 $LMA-1$, $LMS-2$ 分子的吸附(如图 5 所示), 由于多个分子间

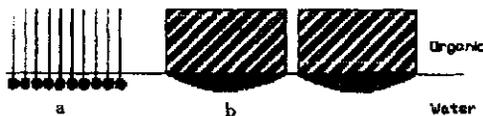


图 5 表面活性剂分子在油水界面上紧密排列

- a. Span80 聚胺类; b. $LMA-1$, $LMS-2$ 高分子量聚合物

的吸附作用力是范德华力, 而高分子聚合物的各个单体分子间的作用是化学键, 因此其界面膜不如

LMA-1, LMS-2 等高分子形成的界面膜致密, 强度也低, 从而影响了液膜的稳定性。

3.3 表面活性剂浓度对液膜稳定性的影响

由图 6 可见, 在一定浓度范围内, 随着表面活性剂浓度的增加, 液膜的稳定性也随之增加。这是由于随着表面活性剂浓度的增加, 使表面活性剂分子在乳液的表面紧密排列, 不仅使得乳液的粘度增加, 而且它也使乳液的膜厚度增加, 由公式 (5) 可知, δ 增加弹性斥力也增加, 从而使液膜的稳定性增加。

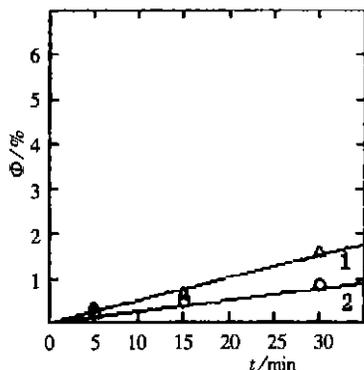


图 6 表面活性剂浓度对液膜破损的影响

- 1 LMS-2(2%) + 3%LIX984 + 煤油;
2 LMS-2(5%) + 3%LIX984 + 煤油

4 结 论

从以上的实验可以看出, LMS-2 表面活性剂具

有优良的乳化性能, 能与 LIX984 很好匹配, 与传统表面活性剂 L113B, Span80^[9-10]相比, 更具有稳定的效果。

参考文献:

- [1] 李明玉, 严忠, 吴子生. 液膜稳定性的研究[J]. 膜科学与技术, 1995, 15(2): 58-64.
- [2] 曹汉瑾, 褚莹, 何彦涛等. 液膜夹带溶胀发生的机理[J]. 膜科学与技术, 1995, 15(3): 57-60.
- [3] 郑忠, 胡纪华. 表面活性剂的物理化学原理[M], 广州: 华南理工大学出版社, 1995.
- [4] 侯万国, 孙德军, 应用胶体化学[M], 北京: 科学出版社, 1998.
- [5] 阎军. 静电场和离心场联合分离水/油型乳液[J]. 化工学报, 1998, 49(1): 17-26.
- [6] 丁喧才, 谢富泉, 丁萃等. 乳状液膜溶胀性质的研究[J]. 膜科学与技术, 1990, 10(2): 21-25.
- [7] 万印华, 王向德, 张秀娟等. 乳状液膜用表面活性剂研究进展[J]. 化工进展, 1998, 17(5): 26-32.
- [8] 李明玉, 严忠, 孙德功等. 双电层表面活性剂液膜的研究[J]. 河南大学学报, 1991, 20(3): 13-16.
- [9] 黄万抚, 王淀佐, 胡永平. 乳状液膜提取堆浸液中 Cu²⁺ 的络合-扩散传质过程实验研究[J]. 南方冶金学院学报, 2000, 21(1): 14-17.
- [10] 舒万良, 梁刚. 乳状液膜法分离提取 Cu²⁺ [J]. 膜科学与技术, 1998, 2(1): 14-18.

The Effects of Surfactant on Breakage of Emulsion Membrane

NI Hai-yong, JIANG Long-zhong, DENG Zuo-guo, XU Ting-hua

(Southern Institute of Metallurgy, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: The effects of surfactants and their concentration on breakage of emulsion membrane have been examined in experiment. The result show that the breakage ratio will increase as the concentration of surfactants in membrane phase increases. The emulsion membrane containing negative ionic (LMS-2) is not the easiest to break, and membrane contain high molecular nonionic (LMA-1). The breakage of membrane containing polyamine type nonionic (L113B) is largest. Reasonable selection of surfactant and its concentration in membrane is helpful for improving the stability of emulsion membrane.

Key words: emulsion membrane; surfactant; breakage ratio; copper