

Marangoni 界面不稳定现象 ——溶质迁移和溶剂溶解的复合影响

胡学铮

(化学工程系)

Vignes-Adler M Bekki S Adler P M

(法国国家科研中心)

摘要 报道了一个复合 Marangoni 界面不稳定现象。实验中对一个滴加在十二烷基三甲基溴化铵水溶液表面、受自发的 Marangoni 界面流控制的确基乙烷液滴的运动进行了动力学分析和研究。结果显示,受界面流控制的确基乙烷液滴的运动可区分为明显不同的四个阶段。这个现象可用本文提出的两个不同起因、方向相反的 Marangoni 界面流影响的线性复合机理进行解释。表征两界面流相互抵消强度的临界频率的计算得到了与实验值一致的结果。

关键词 界面不稳定现象; Marangoni 效应; 界面流

0 前 言

在一个包含有表面活性剂的三组分两相体系从热力学不平衡状态趋于平衡状态的过程中,往往可以观察到自发的界面不稳定现象,这个现象被归因于 Marangoni 效应,更直接地说,被归因于在此过程中,界面(或表面)张力梯度的出现^[1,2]。

该界面(或表面)张力梯度,可起因于在界面区域存在的热不平衡状态,它可以是由于体系中某组分发生蒸发、溶解而释放出潜热或由于外加的温度梯度场等所引起的^[3,4],这类现象被称为热 Marangoni 不稳定现象。

该界面(或表面)张力梯度,也可起因于界面吸附物质分布的不均匀,它可以是由表面活性剂的相间迁移、体系中某组分的溶解或化学反应等所引起的^[5,6,7],这类现象被称为溶质 Marangoni 不稳定现象。

Marangoni 不稳定现象可以表现为两相界面的变形、扰动,界面流,界面邻近区域内的

收稿日期:1993-11-26

对流元、旋涡、液滴的振荡、喷发等^[8,9]。由于上述现象可以明显影响界面稳定性,影响界面扩散层的建立,从而对两相界面区域的物质传递速率产生影响^[2,10,11],所以这方面的研究工作已与多相体系的传质过程如液-液萃取等发生联系^[12,13,14]。

作为对溶质 Marangoni 效应的一个系列研究,我们将一有机相液滴小心滴加在一个含有表面活性剂的水溶液的表面,以构成一个处于热力学非平衡状态的三组分两相体系。根据此体系形成时三种不同的起始状态,在体系向平衡状态的恢复过程中,可以观察到表现出不同动力学特征的界面不稳定现象。

1) 构成此两相体系(有机相和水相)的溶剂是预先被相互饱和的,而表面活性剂溶质在起始时只存在于一相中。在这种情况下,体系平衡状态的恢复,只取决于表面活性剂溶质在两相间的分配平衡。

2) 表面活性剂溶质在两相间已达分配平衡,但构成两相的溶剂尚未相互饱和。在这种情况下,将发生溶剂间的相互溶解,而体系平衡状态的恢复就取决于溶剂在两相间的溶解平衡。

3) 上面提到的表面活性剂的相间迁移和溶剂的溶解现象共存。在这种情况下,体系的平衡状态既取决于表面活性剂溶质的分配平衡,也取决于溶剂的相间平衡。

相应于上述第一种情况,起因于单纯的长链表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)相间迁移而出现的界面张力梯度所导致的液滴周期性振荡运动现象已有报道^[6]。这样一类界面不稳定现象,通常是通过线性分析的方法来研究的。另一类由于单纯溶剂溶解而产生的表面张力梯度所导致的液滴的线性运动现象也已介绍^[7]。上述第三种情况比前两种更为复杂而实际,也正是本文研究的对象。

1 实验部分

本实验的基本原理如下:一个硝基乙烷的液滴(10 μ l)被小心滴加到表面活性剂水溶液的表面,它将在溶液表面少许扩展并形成漂浮的液滴,同时在此液滴和水溶液间形成一个液-液界面。在体系恢复平衡的过程中,此液滴将受制于自发的 Marangoni 界面流而运动。实验中,液滴的运动过程由一个图象记录系统记录在磁带上。该液滴所反映的界面不稳定现象的变化规律则通过一个自动图象分析系统来得到。

1.1 试剂

溶剂硝基乙烷(Carlo Erba 公司产品)纯度大于 99%,使用前用高纯水洗涤两次。

溶剂水使用高纯水。

表面活性剂溶质选用十二烷基三甲基溴化铵(Aldrich Chimie 公司产品) 纯度大于 99%,使用前在甲醇中进行两次重结晶。

经洗涤并在实验温度下被水饱和的硝基乙烷层经分离后,在实验中用以产生液滴。

1.2 实验体系

组成本实验体系的三个组分为:硝基乙烷,水及十二烷基三甲基溴化铵;两相为:水相(溶有硝基乙烷的表面活性剂水溶液)及有机相(被水饱和的硝基乙烷)。

为了研究两种不同起因的 Marangoni 界面流间的复合影响,实验中使用了未被硝基乙烷饱和的表面活性剂水溶液,硝基乙烷浓度的变化范围为 440~590 mol $\cdot$ m⁻³。

水溶液中十二烷基三甲基溴化铵的浓度为 $8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 实验开始前此表面活性剂只存在于水相中。

1.3 实验装置

实验容器由两个重叠的玻璃皿构成(图 1)。小的玻璃皿($\varnothing = 65 \text{ mm}$)用以盛放表面活性剂水溶液, 大的玻璃皿($\varnothing = 200 \text{ mm}$)盛放一薄层硝基乙烷用以饱和容器内的气相以防止硝基乙烷液滴的挥发。整个容器通过一个聚四氟乙烯的环, 借助橡胶密封圈用一块毛玻璃密闭。在聚四氟乙烯环上有一些用橡胶填封闭的孔, 可以用来通过注射器和温度测量线。

这种实验容器的设计是为了使处于水溶液表面的有机相液滴的运动过程可以被记录下来, 并便于对该运动过程的动力学特征进行分析。容器由一束平行光从下面照亮, 运动液滴的影子被投射在毛玻璃上, 并通过 CCD 照相机和录像机将其整个运动过程记录在录像带上(25 幅/s)。

1.4 图象处理

记录在录像带上的图象, 由一个计算机控制的图象分析系统加以分析, 得到运动过程中液滴中心坐标与时间关系的信息, 及液滴(投影面积)大小随时间变化的关系。然后可以进一步确定、并用图形表示出液滴运动的各种动力学特征如运动轨迹, 运动速度及周期运动频率、幅度等随时间的变化关系。

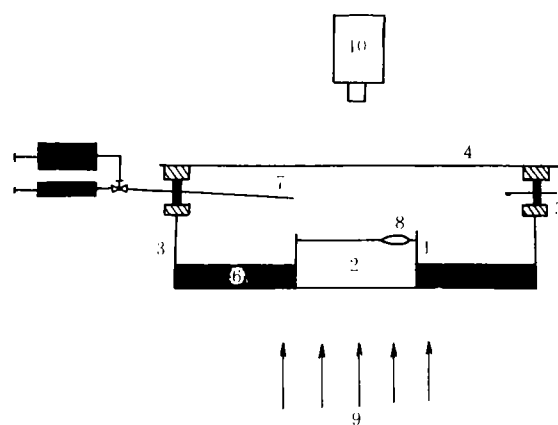


图 1 实验装置示意图

1. 小玻璃皿 2. 水溶液 3. 大玻璃皿
4. 毛玻璃 5. 密封圈 6. 有机液滴 7. 注射器
8. 有机溶剂液滴 9. 平行光束 10. CCD 照相机

2 实验结果及讨论

2.1 静态物理化学性质

十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)是一个阳离子型的表面活性剂, 具有较高的表面活性。实验中测定了 DTAB 的水溶液表面张力与其在溶液中浓度的关系。测定结果与 DTAB 在饱和的硝基乙烷水溶液中的数据^[6]一起显示在图 2 中。结果表明, 上述溶液表面张力与 DTAB 浓度间的关系能较好地符合 Langmuir-Szyszkowski 方程

$$\sigma = \sigma^0 - 2RT \cdot \Gamma_{\infty} \ln\left(1 + \frac{c}{a}\right) \quad (1)$$

式中, σ 为溶液表面张力, σ^0 为表面活性剂浓度为零时溶液的表面张力, Γ_{∞} 为溶液表面极限吸附量, a 为 Langmuir-Szyszkowski 常数, R 为气体常数, T 为温度, c 为溶液中表面活性剂的浓度。

硝基乙烷虽不属于表面活性剂, 但它也具有降低水溶液表面张力的能力。实验中测定了水溶液中硝基乙烷浓度与溶液表面张力的关系, 以及在溶有 DTAB 的水溶液中硝基乙烷

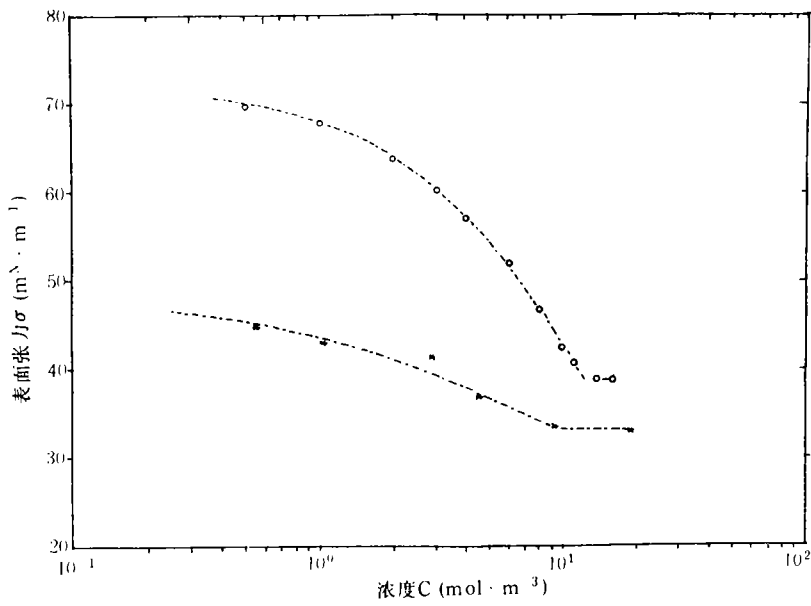


图 2 溶液表面张力与 DTAB 浓度的关系

o, * 实验值 理论曲线

的浓度对溶液表面张力的影响,结果显示在图 3 中。结果表明,上述溶液表面张力与硝基乙

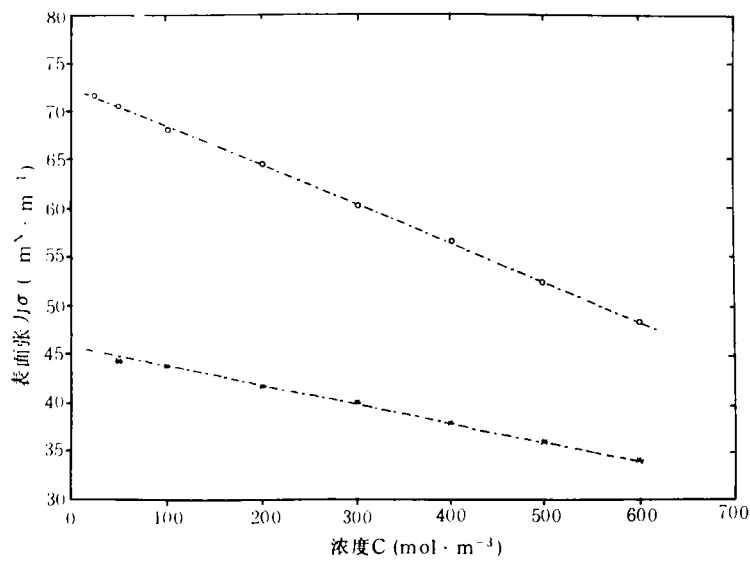


图 3 溶液表面张力与硝基乙烷浓度的关系

o, * 实验值 (* 的 DTAB 浓度为 $8\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) 理论曲线

烷浓度的关系基本上是直线关系,可用一直线方程来表示

$$\sigma_w^n = \sigma_w^\circ + \left(\frac{\sigma_{w, \text{sat}} - \sigma_w^\circ}{C_{w, \text{sat}}} \right) \times C_w \tag{2}$$

式中, σ_w^n 为硝基乙烷水溶液的表面张力, σ_w° 、 $\sigma_{w, \text{sat}}$ 分别为硝基乙烷浓度为零和达到饱和时溶

液的表面张力, C_w 为溶液中硝基乙烷的浓度, $C_{w, \text{sat}}$ 为实验温度下硝基乙烷的溶解度。

2.2 运动的动力学特征及讨论

2.2.1 运动的动力学特征 硝基乙烷($10\mu\text{l}$)被小心滴加到水溶液表面, 少许静止后, 硝基乙烷液滴开始运动, 明显的运动可持续 $6\sim 10\text{min}$ 。图 4 显示了一个液滴运动轨迹的实例,

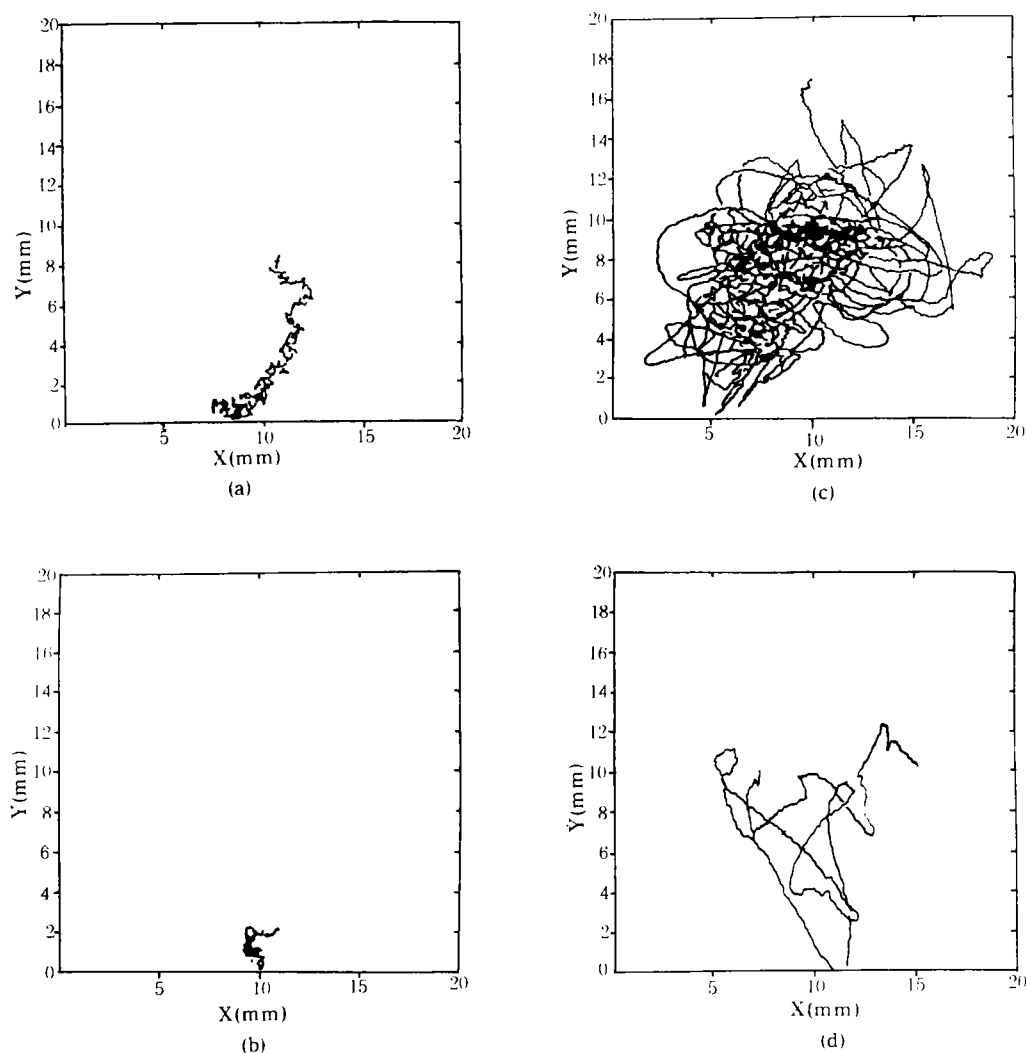


图 4 液滴运动轨迹

($C_D = 8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $C_A = 575 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$) (a) $0\sim 10\text{s}$, (b) $60\sim 150\text{s}$, (c) $150\sim 410\text{s}$, (d) 420s

为了便于比较不同时期运动的特征, 运动轨迹在图中被分解成了四部分, 它们基本上相应于实验中发现的液滴运动的四个阶段。

图 5 显示了通过图象分析得到的液滴运动特征的变化情况。不同于单纯 DTAB 相间迁移所得到的结果^[6], 也不同于单纯硝基乙烷溶解所导致的结果^[7], 本文实验中液滴运动的轨迹不是单一类型的, 速度和幅度也不是随时间单调变化的函数。只有周期运动频率的变化情况与单纯 DTAB 相间迁移相似, 是随时间而下降的。

结合图4和图5,可以明显观察到液滴运动的四个阶段:在第一阶段(0~40s),运动主要表现为有规律的振荡,具有相对比较高的频率(2Hz)和非常小的振幅(0.5mm);第二阶段中(40~150s),液滴几乎是静止的,有时表现为一种随机的无规律的扰动;而在第三阶段(150~420s),液滴又重新开始有规律的运动,速度越来越快,幅度越来越大,并在达到一个最大值后再次下降;在这个阶段中运动的特征是明显不同于第一阶段的,它表现为低的周期频率(~0.5Hz),高的运动速度($6\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)和明显大的运动幅度(4mm);第四阶段是运动的结束阶段,表现为非周期性的,极其缓慢的浮动。

2.2.2 线性复合机理 根据本文实验体系的起始状态,在体系趋于平衡的过程中存在有两类不同的物质迁移过程:一个是表面活性剂溶质 DTAB 从水相向有机相的迁移过程,另一个是硝基乙烷由液滴向水相的溶解过程。结果是一方面由于 DTAB 的相间迁移在水溶液和液滴的界面上形成一个界面张力梯度,另一方面由于硝基乙烷的溶解而在运动液滴前后出现一个硝基乙烷的浓度差并进而导致一个在水溶液表面的表面张力梯度。这两个张力梯度的方向是相反的(图6),由 DTAB 迁移产生的 $\Delta\sigma^D$ 总是与液滴运动方向相反的,而由硝基乙烷溶解所导致的 $\Delta\sigma^R$ 是与液滴运动方向一致的。我们认为,从总体上来说,本实验中液滴的运动就是这两个不同起因的界面(表面)张力梯度所导致的界面流复合影响的结果。

根据这样的复合影响机理,可对四个运动阶段的出现作如下解释:

由 DTAB 迁移所产生的界面张力梯度是与液滴运动方向相反的,因此它所造成的界面流可使受制于它的液滴 180° 地改变方向,而表现为规律性的振荡运动,这是与实验事实相符的^[6]。硝基乙烷溶解所产生的表面张力梯度是与液滴运动方向一致的,它所导致的界面流不会改变液滴运动方向,因而液滴表现出直线运动,这也已得到证实^[7]。

在整个过程中,DTAB 相间迁移的推动力是它在两相间的浓度差。随着 DTAB 从水相

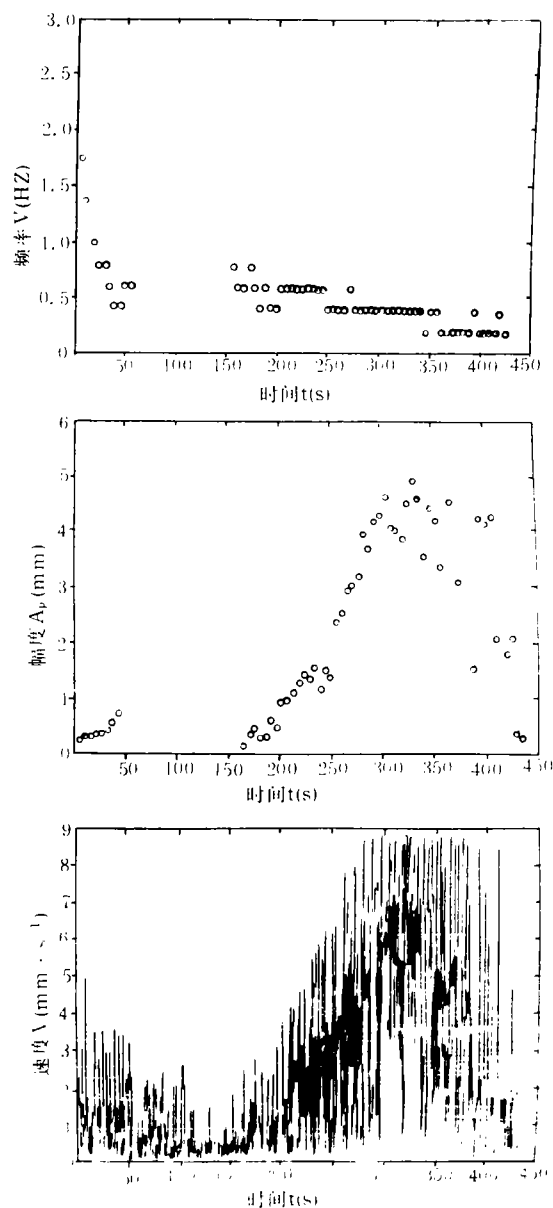


图5 液滴运动特征与时间的关系

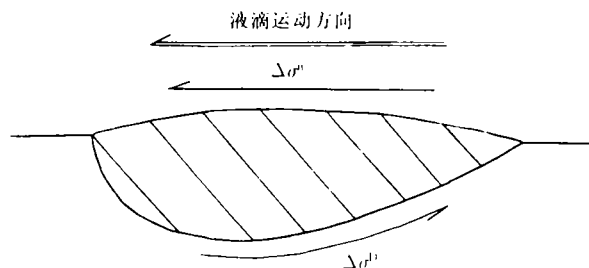


图6 液滴运动方向与界面张力梯度关系图

向有机相的迁移,它在两相间的浓度差将逐渐减小,因而 DTAB 相间迁移所导致的界面流的强度将随时间而减弱。硝基乙烷溶解的推动力正比于水相中硝基乙烷的不饱和度,由于实验中硝基乙烷的溶解量(10 μ l)对于水相(20ml)是微不足道的,水相中硝基乙烷的不饱和度可认为是基本不变的,由硝基乙烷溶解所导致的界面流的强度也可认为是近似不变的。实验中出现的四个具有不同动力学特征的运动阶段正是这两个同时存在的界面流影响的强度相对变化的结果。

第一阶段中,由于在 DTAB 和硝基乙烷间存在的巨大的表面活性差异:

$$\frac{d\sigma'}{dC_w^{DTAB}} = -0.7 \text{ mN} \cdot \text{m}^2 \text{mol}^{-1}, \quad (C_w = C_{w,\text{sat}})$$

$$\frac{d\sigma''}{dC_w} = -0.02 \text{ mN} \cdot \text{m}^2 \text{mol}^{-1}, \quad (C_w^{DTAB} = 8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3})$$

两种不同迁移所产生的界面(表面)张力梯度的大小及相应的 Marangoni 界面流强度的差别也是很明显的。起源于 DTAB 迁移的界面流起着控制作用,因而液滴运动表现出与单纯 DTAB 迁移相类似的动力学特征:振荡运动,相对高的频率和小的振幅。

随着过程的进行,硝基乙烷的溶解影响基本不变,而 DTAB 的迁移影响不断减弱,两个方向相反的界面流的影响将进入一个相持阶段,这就是实验中观察到的第二阶段。液滴在宏观上表现为静止,是两个界面流影响完全抵消的反映。由于这种抵消是一种动态平衡状态,所以液滴运动表现出对外界因素的特别敏感,表现出一种随机的无规律的扰动。

在运动的第三阶段,液滴又重新开始运动,但表现出明显不同于第一阶段的动力学特征——低的周期运动频率,明显大的运动幅度和明显高的运动速度。这表明经过了一个相持阶段(第二阶段)后,由于 DTAB 迁移的继续减弱,起源于硝基乙烷溶解的界面流影响开始占上风。但我们注意到液滴运动在这里表现出的动力学特征也是明显不同于单纯硝基乙烷溶解情况下液滴所表现出的直线运动的。这表明尽管 DTAB 的迁移已相当微弱,但在这个阶段中它的影响还是存在的,正是它的影响使运动表现出周期性。

第四阶段的出现是上述两类影响减弱到一定程度的结果。在这个阶段中,液滴体积的继续减小表明硝基乙烷的溶解还在继续进行。

2.3 临界频率 ν_c

本实验中使用了不同浓度硝基乙烷的 DTAB 水溶液,图 7 列出了四个不同硝基乙烷浓度条件下得到的周期运动频率随时间的变化关系。虽然由于两个界面流影响的完全抵消,在

第二阶段中运动的频率消失了,但这个特定的频率值可以根据第一阶段末和第三阶段初的运动频率加以确定,本文中称为临界频率,它反映了两个相互抵消的界面流的强度。可以看到随着水相中硝基乙烷浓度的降低,即随着硝基乙烷在水相中不饱和程度的提高, ν_c 的值是升高的,由实验确定的这个关系显示在图9中。

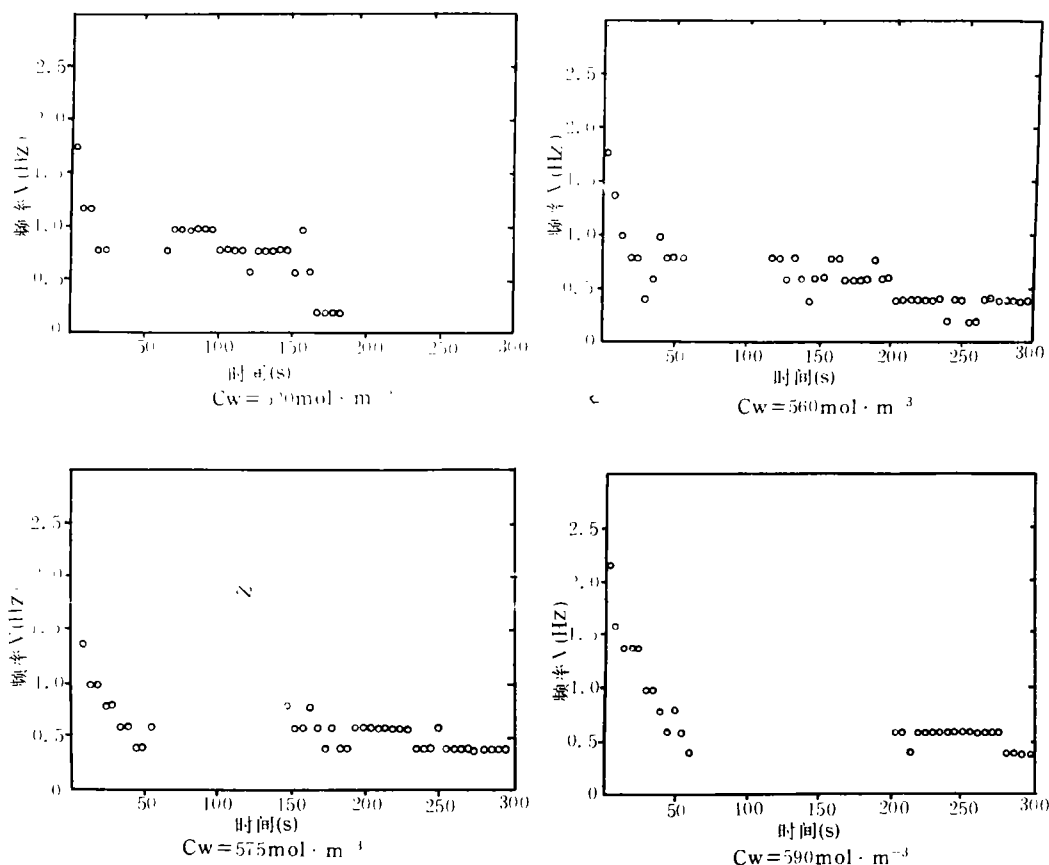


图7 不同浓度硝基乙烷水溶液中液滴运动频率与时间的关系

我们也尝试对 ν_c 进行理论计算,并希望可作为对本文中提出的两个不同起源界面流影响线性复合机理的检验。

起源于单纯DTAB迁移的界面流使液滴表现出周期性的振荡运动,该界面流的平均速度(U_1)可表示为^[6]

$$U_1 = 2LV \quad (3)$$

式中, V 为液滴运动的频率, L 为液滴与水相间界面的子午线长度(图8)。

起源于单纯硝基乙烷溶解的界面流的平均速度(U_2)可基于液滴运动所受流体动力学阻力($F_r = 1/(2C_d \cdot \rho \cdot U_2^2 \cdot A)$)和毛细牵引力($F_c = \Delta\sigma \cdot \Phi$)的平衡进行计算^[7]

$$U_2 = \left(\frac{2 \cdot \Delta\sigma}{\rho \cdot F \cdot \Phi \cdot C_d} \right)^{1/2} \quad (4)$$

式中, $\Delta\sigma$ 为由于硝基乙烷的溶解出现在运动液滴前后的表面张力差, ρ 为硝基乙烷液滴的密度, Φ 为液滴水平截面的直径(图8), F 为液滴形状因子($A = F \cdot \Phi^2$), A 为液滴在垂直于

运动方向上的截面积(图 8), C_d 是与雷诺数有关的流体阻力系数。

在液滴运动的第二阶段, 两个界面流的影响相互抵消, 应该有 $U_1 = U_2$, 结合式(3), (4)和(2)可得到

$$\nu_c = \left(\frac{\sigma_w^\circ - \sigma_{w, \text{sat}}}{2F \cdot \rho \cdot \Phi \cdot L_2 \cdot C_d \cdot C_{w, \text{sat}}} \right)^{1/2} \cdot \Delta C^{1/2} \quad (5)$$

式中的 ν_c 即为临界频率, ΔC 为水相中硝基乙烷的不饱和程度 ($\Delta C = C_{w, \text{sat}} - C_w$)

考虑到本实验中, 温度和水相中 DTAB 的浓度是固定的, 上式中 σ_w° 、 $\sigma_{w, \text{sat}}$ 和 $C_{w, \text{sat}}$ 都为常数; 作为表面活性剂溶质的 DTAB 在水相中的浓度是固定的, 因而在一定的时间范围内液滴的形状是相对稳定的, 上式中的 F 、 Φ 、 L 也可近似作为常数考虑; 此外, 式中的 ρ 及 C_d 也可近似认为是不变的, 因此式(5)可简化为

$$\nu_c = k \cdot \Delta C^{1/2} \quad (6)$$

该结果表明了 ν_c 与 $\Delta C^{1/2}$ 间的正比关系。

式中 k 可看作是一个复合常数, 根据本文

具体实验条件, 由式(6)确定的临界频率与水相中硝基乙烷不饱和程度的关系亦显示在图 9 中。结果表明计算值与实验值的相符是令人满意的。

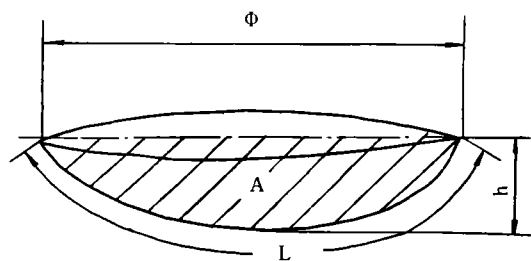


图 8 液滴形状几何参数示意图

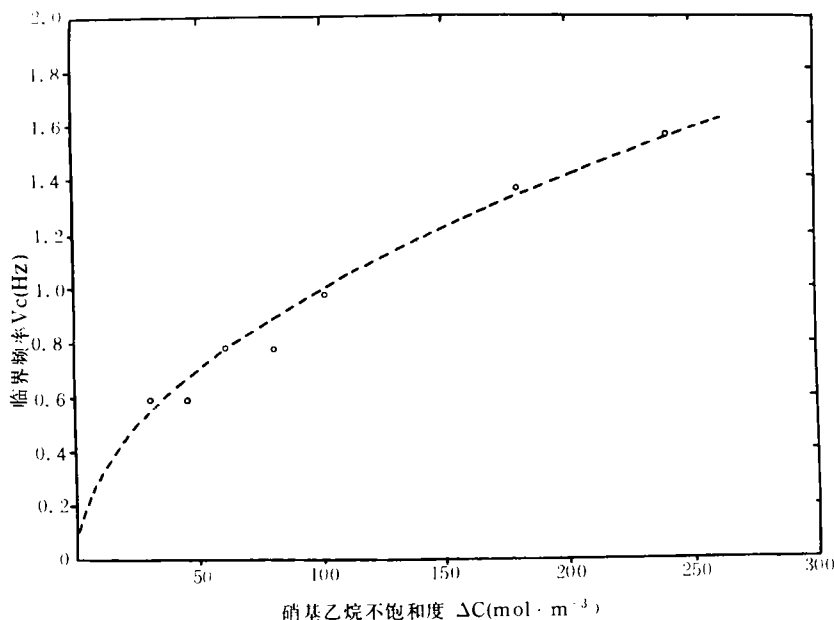


图 9 临界频率与溶液中硝基乙烷不饱和程度的关系

○ 实验值 计算值

3 结 论

本文研究了一个发生在十二烷基三甲基溴化铵,硝基乙烷,水三组分两相体系中的界面不稳定现象。实验结果显示,受界面流控制硝基乙烷液滴的运动表现出四个不同的阶段。这个现象可用两个不同起因、方向相反的 Marangoni 界面流影响的线性复合机理进行解释。由于这两个界面流强弱的相对变化,可在一定阶段表现出其中一个对另一个的控制或两者间的完全抵消。基于这个线性复合机理,对表征两界面流相互抵消强度的临界频率的计算得到了与实验值一致的结果。

参 考 文 献

- 1 Davies T V, Rideal E K. Interfacial Phenomena, Academic Press, New York and London, 1961
- 2 Sternling C V, Scriven L E. Interfacial turbulence; hydrodynamic instability and the Marangoni effect, *AIChE J.*, 1959, 5: 514
- 3 Ortiz E S, Sawistowski H. Interfacial stability of binary liquid-liquid systems, *Chem. Eng. Sci.*, 1973, 28: 2051
- 4 Palmer H J. The hydrodynamic stability of rapidly evaporative liquid at induced pressure, *J. Fluid Mech.*, 1976, 75: 478
- 5 Dupeyrat M, Nakache E, Vignes-Adler M, Nicolis G, Baras F, Reidel D. Chemically driven interfacial instabilities, Eds. Pub. Co, 1984. 233~245
Dupeyrat M. 界面不稳定现象, *无锡轻工业学院学报*, 1985, 4(2): 88
- 6 Bekki S, Vignes-Adler M, Nakache E, Adler P M. Solutal Marangoni effect I: Pure interfacial transfer, *J. C. I. S.*, 110, 1990, (2): 490
- 7 Bekki S, Vignes-Adler M, Nakache E. Solutal Marangoni effect II: Dissolution, *J. C. I. S.*, 152, 1992, (2): 314
- 8 Linde H. Studies on the hydrodynamic instability of fluid phase boundaries during mass and heat transfer, *C. H. I. S. A.*, 1962, 49
- 9 Sawistowski H, Hans C. Recent advances in liquid-liquid extraction, on Pergamon Press, Oxford, 1971
- 10 Ostrovsky M V, Ostrovski R M. *J. C. I. S.*, 1983, 93: 392
- 11 England D C, Berg J C. Transfer of surface-active agents across liquid-liquid interface, *AIChE. J.*, 1971, 17(2): 313
- 12 Dobson S. A J Van der Zeeuw, *Chem. Ind.*, 1976, 5: 176
- 13 Nitsh W, Navazio L. *Proc. Int. Solvent Extraction Conf.*, 1980, 80: 220
- 14 Durrani K, Hanson C, Hugues M A. *Metallurgical Transactions* 1977, 13: 813, 169

Marangoni Interfacial Instability —— Complex Effect of the Transfer and the Dissolution

Hu Xuezheng

(Wuxi Institute of Light Industry)

Vignes-Adler M Bekki S Adler P M

(C. N. R. S. , France)

Abstract The motion of a nitroethane lens located at the surface of an aqueous solution of dodecyltrimethylammonium bromide(DTAB) is studied. this motion is generated by both the transfer of the surface-active agents DTAB and the dissolution of nitroethane. It is found that the motion consisted of four successive phases with different dynamic properties. This phenomena can be explained by a linear complex mechanism considering a competition between two kind of interfacial flux. The calculation of the critical frequency based on this mechanism is in consistent with the experimental data.

Key-words Interfacial instability; Marangoni effect; Interfacial flux