

C₄醇-油-水双液系中的界面不稳定现象

胡学铮 张景尧 陈焯璞 虞学俊

(无锡轻工大学化学工程系,无锡 214036)

摘要 研究了 C₄醇-油-水两相部分互溶和不互溶双液系中起因于溶质界面吸附不平衡的界面不稳定现象。通过对滴加在 C₄醇水溶液表面的示踪液滴的运动特征的分析,揭示了该现象的动力学规律。对两类不同体系中不稳定现象动态表现差异的对比研究,进一步显示了多相体系相平衡对溶质 Marangoni 现象的影响及双因素自耦合的复合机理。

关键词 界面不稳定现象; Marangoni 效应; 界面张力梯度

中图分类号 O647.31

0 前 言

界面不稳定现象的直接起因是体系中存在有界面(表面)张力梯度,并因其对界面及界面临近区域的稳定性和两相界面区域物质传递速率的显著影响而受到广泛研究^[1,2]。

界面不稳定现象可以表现为两相间界面的变形、扰动,自发界面流,界面邻近区域内的对流元、旋涡、液滴的振荡、喷发等^[3]。两相界面上出现的界面张力梯度可起因于溶质相间迁移所导致的溶质界面吸附不平衡,并因此而称为溶质 Marangoni 效应,可以是单起因的,也可以是多起因的^[4-6]。

界面不稳定现象对具体的工业过程可以产生正的或负的影响。它们可以促进界面区域液体层间的充分混合,发生自乳化现象,可以显著影响界面区域的物质传递过程。自发界面流的这种作用与不少领域有联系,如稀有金属的水法提纯、医药工业中药品的生产、石油三采等^[7-9]。

在受到表面活性物质污染的体系中,蒸发、溶解等现象的发生都可能导致界面的不规则性,并进而产生界面不稳定现象。这种情况可能有损于工业产品的质量。因此,研究界面不稳定现象的规律和发生条件,对于调整体系的物理化学性质、改进实际过程有重要意义。

作为对弱表面活性物质 Marangoni 效应研究的一部分,作者对比介绍了 C₄醇在硝基乙烷-水部分互溶和正癸烷-水不互溶双液系中的界面不稳定现象。进一步验证了溶质相间迁移和溶剂相间溶解的双因素自耦合机理和多相体系相平衡对溶质 Marangoni 现象的影响。

1 实验

1.1 试剂

正丁醇、异丁醇、正癸烷 Aldrich Chimie公司产品,纯度均大于99%;硝基乙烷 Carlo Erba公司产品,纯度大于99%,使用前以高纯水洗涤两次;溶剂水 使用高纯水。

1.2 实验装置和实验原理

实验装置同前工作^[6]。实验中,一微小量的有机液滴($10\mu\text{l}$)被小心滴加到表面活性物质水溶液表面,它在溶液表面形成一漂浮的液滴,并与水溶液形成一液-液界面。在体系趋于平衡的过程中,溶质的相间迁移导致自发界面流,此液滴受制于自发界面流而运动,并因此而表现为示踪液滴,液滴的运动过程由一光成象和多媒体图象系统进行实时记录。

1.3 图象处理

记录下的图象信息经计算机图象系统处理和分析,可重现液滴运动轨迹,并得到各种动力学特征(频率、振幅、速度)随时间变化的规律。

2 实验结果及讨论

2.1 实验现象及动力学特征

2.1.1 异-醇、硝基乙烷/水三组分部分互溶双液系 实验记录了异丁醇、硝基乙烷和水三组分部分互溶双液系中一次长达50 min的界面不稳定现象的全过程。起始时异丁醇作为溶质只存在于水相,该水相为硝基乙烷所饱和。实验开始,硝基乙烷($10\mu\text{l}$)被小心滴加到水溶液表面。稍微静止后,液滴即开始运动,明显的运动可持续50 min。图1由6幅典型的运动轨迹图组成,反映了不同时期示踪液滴受不同起因界面流复合影响所表现出的运动轨迹。

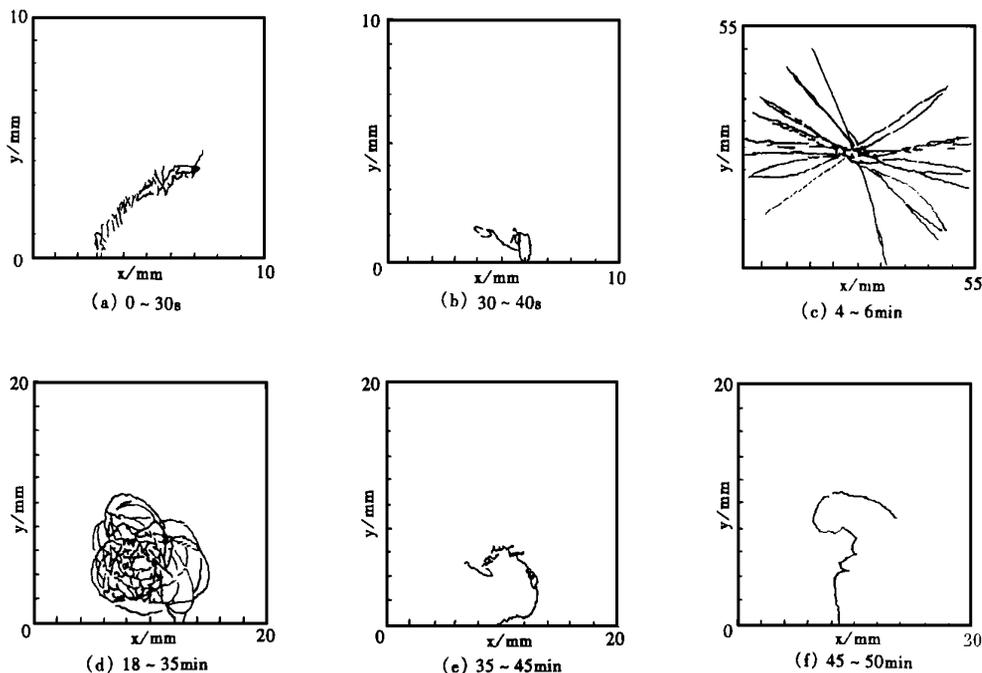


图1 液滴运动轨迹 ($C_{2\text{-butanol}} = 0.3 \text{ mol/L}$)

图 2 显示了通过图象分析得到的液滴运动速度 v 随时间变化的情况。类似于长链表面活性剂 DTAB 体系中的多起因复合界面不稳定现象^[6], 液滴运动速度不是随时间单调变化的函数。结合图 1 和图 2, 可区分出实验中复合现象的 4 个阶段:

1) 最初 30 s 左右, 液滴运动受起因于表面活性物质相间迁移的界面流影响, 表现出规律性的振荡 (图 1a)。

2) 液滴在 30~ 40 s 期间呈准静止状态 (图 1b), 这是不同起因界面流影响相互抵消的反映。

3) 液滴在 45 s 至 35 min, 约 30 min 内的两类典型的运动轨迹 (图 1c, 1d)。在此期间液滴重新运动, 速度越来越快, 经过一最高点后再次下降。运动速度比第一阶段有明显提高, 最高达 12 mm/s。运动轨迹呈多样性。

4) 液滴运动最后阶段, 运动趋停 (图 1c, 1d)。

2.1.2 正 醇、正 癸烷 / 水 三 组 分 完 全 不 互 溶 双 液 系 研 究 了 4 个 不 同 正 丁 醇 浓 度 的 体 系, 浓 度 范 围 为 0.30~ 1.00 mol/L。实验 中 观 察 到 了 类 似 于 硝 基 乙 烷 / 水 双 液 系 中 起 因 于 单 纯 表 面 活 性 物 质 相 间 迁 移 的 典 型 的 周 期 性 振 荡 运 动; 但 在 4 个 浓 度 下 均 未 曾 观 察 到 有 明 显 的 类 似 2.1.1 中 所 介 绍 的 多 阶 段 运 动。液 滴 运 动 仅 持 续 约 1 min, 运 动 强 度 随 时 间 单 调 下 降。典 型 的 振 荡 运 动 轨 迹 示 于 图 3。表 征 不 稳 定 现 象 强 度 的 周 期 性 振 荡 运 动 频 率 随 时 间 而 下 降, 不 同 浓 度 体 系 中 的 变 化 关 系 见 图 4。

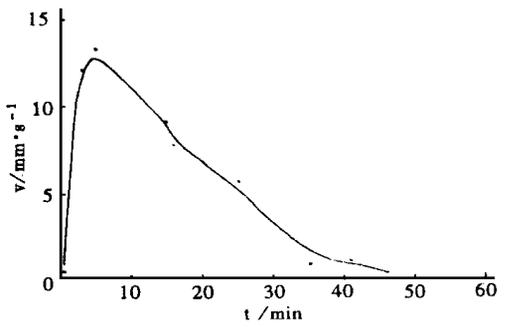


图 2 运动速度与时间的关系

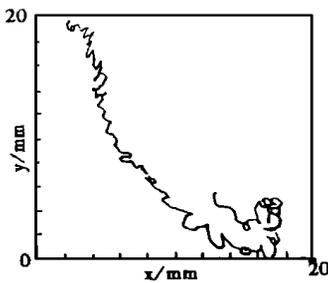


图 3 液滴运动轨迹 ($C_{\text{-butanol}} = 0.5 \text{ mol/L}$)

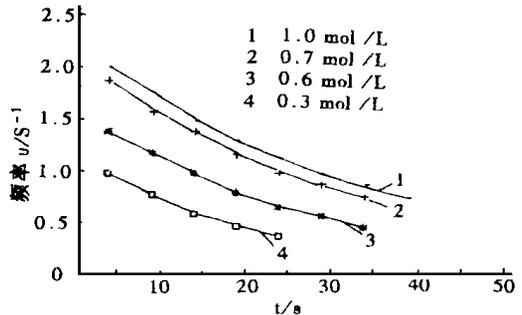


图 4 液滴运动频率与时间的关系

2.2 讨论

2.2.1 静态物理化学性质 实验中分别测定了硝基乙烷/水界面张力与水相异丁醇浓度的关系及正癸烷/水界面张力与水相正丁醇浓度的关系 (图 5), 结果标明上述两体系界面张力与水相醇浓度的关系均基本符合 Langmuir-Szyszkowski 方程

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

式中, e 为体系界面张力, e^0 为醇浓度为零时的界面张力, Γ_{∞} 为溶液界面极限吸附量, a 为 Langmuir-Szyszkowski 常数, c 为体系中水相醇浓度。

硝基乙烷溶液表面张力与浓度的关系可用直线方程表示^[6]。

2.2.2 界面吸附动力学 参照相似体系的研究,对此过程的吸附动力学讨论。对于界面吸附为 Langmuir-Szyszkowski 型、相间迁移为扩散控制的过程,界面吸附过程中溶质在两相次界面层中的浓度不同于它的本体浓度。在吸附过程的稳态阶段,可用下式计算水相次界面层溶质的稳态浓度 c_w^{ss} ^[10]。

$$c_w^{ss} = \frac{c_w^0}{1 + K(D_0/D_w)^{1/2}} \quad (2)$$

式中 c_w^0 为溶质在水相本体中的浓度, D_w 和 D_0 分别为溶质在水相和有机相中的扩散系数, K 是溶质在相邻两相中的分配系数,定义为溶质在有机相和水相中的平衡浓度之比 ($K = D_0^0/D_w^0$)。

应用式(2),近似地对两体系均采用 $(D_0/D_w)^{1/2} = 1.45$ ^[11],根据溶质在两相中的分配系数,可对水相次界面层中溶质的稳态浓度进行估算。对异丁醇-硝基乙烷/水部分互溶双液系,实验中异丁醇水相本体浓度 $c_w^0 = 0.30 \text{ mol/L}$,算得 $c_w^{ss} = 0.12 \text{ mol/L}$ 。对正丁醇-正癸烷/水完全不互溶双液系,正丁醇水相本体浓度 $c_w^0 = 0.50 \text{ mol/L}$,则 $c_w^{ss} = 0.44 \text{ mol/L}$ 。

计算结果表明,对于上述两体系,迁移过程中 C_0 醇的水相次界面层浓度与它的本体浓度间均有差异。此结果对现象有两方面的影响:一是导致迁移过程中界面上出现界面张力梯度(可根据式(1)估算),二是水相次界面层醇浓度的降低可能破坏界面局部区域的相平衡,由此出现的局部区域硝基乙烷的浓度差异可导致相应的表面张力梯度。

2.2.3 现象讨论 部分互溶体系中,溶质相间迁移的结果,一方面是建立其本身在相邻两相中的分配平衡;另一方面也将对界面邻近区域两溶剂间的分配平衡产生影响,从而导致一个多因素复合的界面不稳定现象。本文 2.1.1 中介绍的实验现象再次证实了这点。部分互溶体系中,示踪液滴受两个不同起因界面流的复合影响:起因于表面活性物质相间迁移的界面流的方向总是与液滴运动方向相反,使受制于它的液滴 180°地改变运动方向,因而表现出周期性的振荡;起因于硝基乙烷溶解的表面张力梯度是支持液滴原运动方向的,因而液滴表现出直线运动。实验中液滴表现出的四个不同的动力学阶段和多种形式运动轨迹的变换,可根据不同起因界面流影响强度的相对变化作出合理解释。

为了从反面对多起因界面流影响的自耦合复合机理进行验证,本文中选择了正癸烷-水完全不互溶双液系,对正丁醇从水相向有机相迁移所导致的界面不稳定现象进行了研究。分析表明,实验过程中溶质的水相次界面层浓度也与溶质的本体浓度有差异。但由于相邻两相完全不互溶或基本不互溶,此浓度差异对相邻两相溶剂间平衡的影响甚微,因而不表现出界面流影响的自耦合复合现象。实验中示踪液滴运动轨迹的单一性和运动强度单调变化的事实证实了这一点。

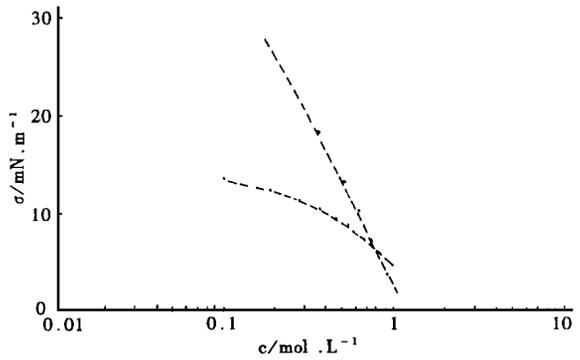


图5 界面张力与水相醇浓度的关系

- 1 正丁醇-水-正癸烷体系
- 2 异丁醇-水-硝基乙烷体系
- 3 Langmuir-Szyszkowski关系

3 结 论

对 C醇在油/水两相部分互溶和不互溶双液系中界面不稳定现象的对比研究进一步证明了多相体系中溶剂的相间平衡可对起因于表面活性物质相间迁移的溶质 Marangoni 现象产生复合影响。异丁醇-硝基乙烷/水体系中,溶质的相间迁移同时改变着相邻两相界面邻近区域的溶解平衡,因而导致了多因素复合的界面不稳定;完全不互溶的正癸烷/水双液系中没有观察到类似的复合现象,与理论分析一致。

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. *AIChE J.* 1959, 5: 514
- 3 Linde H. C. *H. I. S. A.*, 1962, 49
- 4 Nakache E, Dupeyrat M, Vignes-Adler M. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1984, 77: 189
- 5 Bekki S, Vignes-Adler M, Nakache E, and Adler P M. *J. C. I. S.*, 1990, 140(2): 490
- 6 胡学铮, Vignes-Adler M, Bekki S等. Marangoni界面不稳定现象-溶质迁移和溶剂溶解的复合影响. *无锡轻工业学院学报*, 1994, 13(2): 129
- 7 Gaver D P, Grotberg J B. *J. Fluid Mech.* 1991, 235: 399
- 8 Durrani K, Hanson C, Hugues M A. *Met. Trans. B.* 1977, 8B: 169
- 9 Nitsh W, Navazio L. in *Proc. Int. Solvent Extraction Conf.* 1980, 80: 220
- 10 胡学铮, 虞学俊, 刘俊康, Vignes-Adler M. 异丁醇-水/硝基乙烷体系中的双因素自耦耦合界面不稳定现象. *物理化学学报*, 1997, 13(5): 395
- 11 Van hunse J, Joos P. *Langmuir* 1987, 3: 1069

Interfacial Instability in the Butanol Oil/Water System

Hu Xuezheng Zhang Jingyao Chen Yepu Yu Xuejun

(Department of Chemical Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract The interfacial instability due to the non-equilibrium of the solute interfacial adsorption in the systems of butanol oil/water has been studied. The dynamic characteristic of the phenomenon was discussed by analysing the motion of an oil lens deposited at the surface of an aqueous solution of butanol. The processes of the interfacial instability in the partial miscible system and immiscible system are presented comparably here. The influence of the phase equilibrium of the multiphase system to the solute Marangoni effect is also shown by comparing between the two different systems.

Key-words interfacial instability; marangoni effect; interfacial tension gradient

(责任编辑: 秦和平)