

P507(K)-醇-正庚烷-水四组分 微乳液的渗透现象

2. 导电机理的研究

沈兴海 王文清^① 王 爽 李改玲 高宏成

(北京大学技术物理系,北京,100871)

本文根据阳离子导电机理,圆满地解释了 P507(K)-醇(正丙醇-正己醇)-正庚烷-水四组分组成的 W/O 型微乳液的活化能-含水量曲线。并发现含水量较少、温度低于 30℃时,表面活性剂阴离子与 K⁺组成的离子对,充当导电载体。

关键词 微乳液 导电机理 活化能

前言

P507(K)-醇-油-水四组分体系是萃取体系中的 W/O 型微乳液,除了 P507 钾盐外,P204 钾、钠、锂、铵盐以及季铵盐等与醇、油、水在一定条件下均能形成微乳液。搞清这些微乳液的特征,对萃取机理研究及实际应用均有意义。

W/O(油包水)型微乳液在含水量(或扩散相所占的体积分数)超过一定值时,出现电导渗透现象。过去认为其机理:一是由于出现双连续结构(bicontinuous structure);另一种可能是球形颗粒变形成为棒状胶束(rodlike micelle)。但目前已有充分的实验证据否定上述两种机理^[1]。认为微乳颗粒之间离子跃迁几率的猛增是产生电导渗透现象的原因^[1-4],因此导电机理的研究是搞清渗透现象的前提。

关于 W/O 型微乳液的导电机理,目前流行两派观点,一派认为表面活性剂分子的阴离子在微乳颗粒碰撞时发生跃迁,而形成带过剩正、负电荷的微乳颗粒。这些带电颗粒在电场作用下定向运动,从而使体系具有一定的导电性^[1-4]。但是,表面活性剂分子的阴离子聚集在界面上,而且其体积较大,其跃迁将使体系的结构发生较大的变化,这对体系的稳定不利。相反,如果处于水内核中的阳离子穿过界面膜而跃迁,因其体积小,体系的结构不会受到影响。所以,本文支持阳离子导电机理,并以此机理来讨论萃取体系中 P507(K)-醇-正庚烷-水四组分组成的 W/O 型微乳液的电导渗透现象。认为水内核中阳离子穿过膜层,而在颗粒之间跃迁,是引起体系较大导电性原因。

1 实验部分

1.1 试剂

^① 通讯联系人

P507(2-乙基己基 2-乙基己基磷酸),上海有机所产品,纯度>95%。正庚烷、正丙醇-正己醇均为分析纯,北京化工厂。水为电导水。

1.2 P507(K)的制备

在 P507 131.0g 和正庚烷 123.5g 溶液中,加入一定量金属钾小块,慢慢加热使其反应。反应过程中通氮以防金属钾氧化。待反应完毕用电位滴定法测得皂化度为 100%即可,产品中 P507(K)含量为 54.38%,正庚烷为 45.62%。

1.3 电导率的测定

在 10.00g P507(K)-正庚烷样品中,加入 2.50mL 醇和 11.50mL 正庚烷,再加入一定量水后,用 DDS-12A 型数字式电导率仪测电导率。

1.4 活化能 ΔE 的求取

在文献[5]中,我们已推导出电导率与温度之间存在以下关系:

$$\lg \sigma = \lg K - \frac{\Delta E}{2.303RT} \quad (1)$$

以 $\lg \sigma - 1/T$ 作图可得直线,根据直线斜率即可求出 ΔE 值。

2 结果和讨论

2.1 P507(K)-正己醇-正庚烷-水体系 $\sigma - V_{H_2O}$ 曲线

实验分别测定在 25℃ 和 30℃ 时,5.438g P507(K)-正己醇(2.50mL)-正庚烷(18.18mL)-水体系,在不同含水量时的电导率值,结果见图 1。

图 1 中曲线 a、b 均在 $V_{H_2O} \approx 4 \text{ mL}$ 时出现极大值,而在 $V_{H_2O} \approx 9 \text{ mL}$ 时出现极小值。电导率值均为 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 量级。我们认为,不同含水量时,体系的导电机理不同。

在不含水时,体系由聚集数很小的反向胶束组成。反向胶束中表面活性剂阴离子与 K^+ 组成的离子对,充当导电载体。由于离子对的极性很小,故 σ 值很小。当含水量增大时,这些离子对的极性明显增大,从而使 σ 上升。根据微量量热滴定的滴定结果,9 个水分子与每个 P507(K)分子中的 K^+ 缔合^[6],再加上与 P-O-C 中 O 配位的 0.5 个水分子、与 P-O-K 中 O 配位的 0.5 个 H_2O 分子及与 P=O 中 O 配位的 1 个 H_2O 分子^[7],共有 11 个水分子与极性头部分缔合。因此,整个体系中缔合水量 = $5.438 \times \frac{18}{344} \times 11 \approx 3.13 \text{ mL}$ 。如再考虑到界面膜层中正己醇的-OH 基与水的成键效应,缔合水的总量接近 4mL。这与 $\sigma - V_{H_2O}$ 曲线极大值出现时的含水量吻合。

当 $V_{H_2O} > 4 \text{ mL}$ 以后,水开始进入内核形成微乳颗粒。当内核含水量不很大时,内核中解离下来的 K^+ 量较小,正己醇体系膜强度较强。 K^+ 不易穿过膜层,离子对仍是主要导电载体。含水量增大,颗粒数减少,电导率下降。含水量再增大时,内核中含较多的 K^+ ,此时, K^+ 穿过膜层而在颗粒间跃迁成为主要的导电方式。含水量继续增大,颗粒增大, K^+ 的量及其跃迁的几率增大,从而使电导率迅速上升。这就是 $\sigma - V_{H_2O}$ 曲线在 $V_{H_2O} = 9 \text{ mL}$ 时出现极小值的原因。

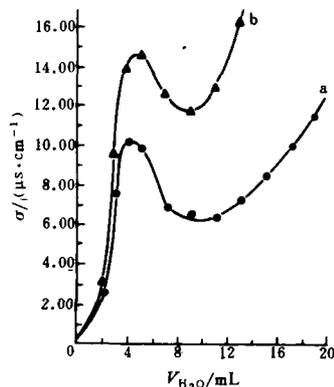


图 1 P507(K)-正己醇-正庚烷-水体系电导率 σ - 含水量曲线
a——25℃; b——30℃

2.2 P507(K)-醇(正丙醇-正己醇)-正庚烷-水体系的活化能 $\Delta E - V_{H_2O}$ 曲线

图 2 和图 3 是 P507(K) (5.438g)-正戊醇(2.50mL)和正己醇(2.50mL)-正庚烷(18.18mL)-水体系的 $\Delta E - V_{H_2O}$ 曲线。分别在 $V_{H_2O} = 10\text{mL}$ 和 17mL 时出现 ΔE 的峰值。当含水量增大时,微乳颗粒中表面活性剂和助表面活性剂的平均聚集数增大而使颗粒变大,从而导致颗粒之间的作用力增强。含水量增大,界面层有效厚度也变大。按照阳离子导电机理, ΔE 反映的是 K^+ 穿过界面膜所需能量和克服颗粒之间作用力,使碰撞颗粒重新分开,而形成带过剩正负电荷颗粒所需的能量。因此, ΔE 随 V_{H_2O} 增大而上升。

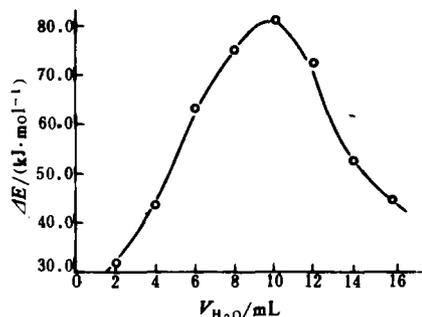


图 2 P507(K)-正戊醇-正庚烷-水体系 $\Delta E - V_{H_2O}$ 曲线

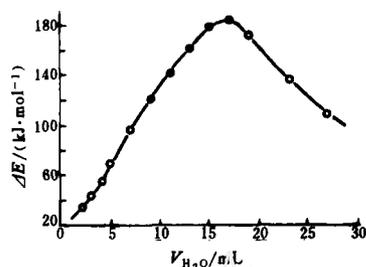


图 3 P507(K)-正己醇-正庚烷-水体系的 $\Delta E - V_{H_2O}$ 曲线

在前文^[8]中,已测得上述两体系在不同温度下出现渗透现象时水的体积 $V_{H_2O}^p$ 值(表 1)。

表 1 不同温度下微乳体系 $V_{H_2O}^p$ 值/mL

体 系	温 度 $t / ^\circ\text{C}$					
	25	30	35	40	45	50
P507(K)-正戊醇-正庚烷-水	12.4	11.4	10.4	9.4	8.4	7.4
P507(K)-正己醇-正庚烷-水			19.0	16.3	14.0	12.0

由表可见,当温度升高时,正戊醇体系的 $V_{H_2O}^p$ 值从 12.4mL 下降到 7.4mL,正己醇体系 $V_{H_2O}^p$ 值从 19mL 下降到 12mL。图 2 和图 3 中相应于 ΔE 最高峰值时的含水量为 10mL 和 17mL。因此,可以认为 ΔE 峰值出现,是由于体系出现渗透现象的缘故。渗透现象出现后,按渗透几何模型,微乳颗粒聚集成束,颗粒内核中的 K^+ 离子,穿过界面膜层后便可形成导电通道,使微粒颗粒分开的能量已不再需要,造成 ΔE 下降。

图 4 是 P507(K)-正丁醇-正庚烷-水体系 $\Delta E - V_{H_2O}$ 曲线,呈单调下降趋势。这是由于正丁醇的水溶性所致。25 $^\circ\text{C}$ 时,正丁醇在水中溶解度为 7%(W/W)。这样,内核为正丁醇的水溶液,与表面活性剂极性头部分缔合的水量下降,而使膜层结构松散。正丁醇的水溶性也使其在界面层中的分布增加,从而使膜强度下降,因而 ΔE 呈下降趋势。显然,这时颗粒之间的相互作用处于次要地位。

图 5 为 P507(K)-正丙醇-正庚烷-水体系 $\Delta E - V_{H_2O}$ 曲线。在 $V_{H_2O} \approx 3.5\text{mL}$ 时出现最低值,而后再重新上升。由文献[5]已知,当 V_{H_2O} 较小,水还未进入内核时,表面活性剂分子的阴离子与 K^+ 之间的离子对是导电载体。含水量增大时,离子对极性增大。同时,整个体系的极性也增大,从而导电载体的扩散系数必然增大,致使 ΔE 下降。 $V_{H_2O} > 3.5\text{mL}$ 后, K^+ 跃迁是主要

导电方式。正丙醇的水溶性比正丁醇大,使 ΔE 下降趋势应更明显,但实际却出现上升现象。这只有从颗粒之间较强的作用力寻找原因。正丙醇的碳链很短,因而界面层中油分子可渗入的厚度很大,颗粒之间相互作用也必然很强^[9]。含水量较大时,这种作用更为明显,从而 ΔE 上升。所以,正丙醇体系中颗粒间作用力占主导地位。

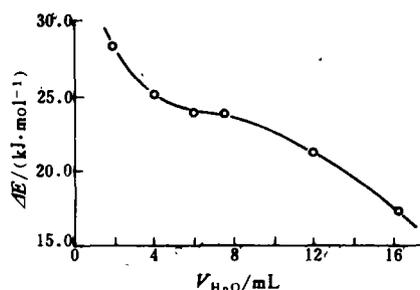


图4 P507(K)-正丁醇-正庚烷-水体系 $\Delta E - V_{H_2O}$ 曲线

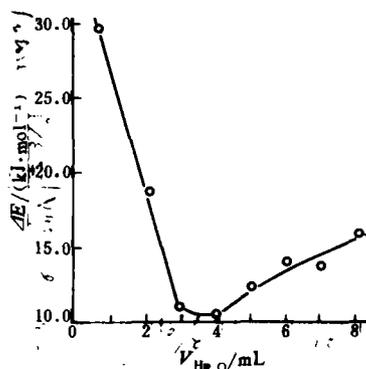


图5 P507(K)-正丙醇-正庚烷-水体系 $\Delta E - V_{H_2O}$ 曲线

表2 P507(K)-醇(正丙醇-正己醇)-正庚烷-水体系活化能 $\Delta E / (kJ \cdot mol^{-1})$

项 目	体系含水量 V_{H_2O} / ml						
	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0
正丙醇	18.65	10.82	10.40	13.88	15.07		
正丁醇	28.23	26.20	24.99	23.75	23.69	22.50	21.10
正戊醇	32.35	37.50	45.75	65.47	78.68	80.84	73.64
正己醇	32.98	42.07	53.34	81.0	106.0	130.0	150.0

由表2可见,从正丙醇到正己醇, ΔE 随醇原子数增多而增大。说明醇的碳链愈长,微乳颗粒界面膜的强度愈大,这进一步证实了体系的导电性,是由于阳离子 K^+ 穿过界面膜而在微乳颗粒间跃迁所致。

参 考 文 献

- 1 Kin M W, Huang T S. Percolationlike Phenomena in Oil-Continuous Microemulsions. Phys. Rev. A, 1986. 34:719.
- 2 Safran S A, Webman I, Grest G S. Percolation in Interacting Colloids. Phys. Rev. A, 1985. 32(1):506.
- 3 Eicke H F, Hilfiker R. Percolative Phenomena in Microemulsions of the "One-Component Macrofluid" Type. Helv. Chim. Acta, 1984, 67:361.
- 4 Eicke H F, Naudts J. Non-linear Field Effects due to Activation-Energy-Controlled Charge Transport in Microemulsions. Chem. Phys. Lett., 1987. 142(1,2):106.
- 5 沈兴海,王文清,顾国兴.微乳液(W/O型)活化能和导电机理研究.高等学校化学学报,在排印中.
- 6 李改玲.萃取体系微乳液研究.北京大学技术物理系硕士论文,1991.
- 7 吴瑾光,施乃,高宏成,等.萃取剂阴离子水化过程的傅里埃变换红外光谱研究.中国科学(B辑),1983. 12:1071.
- 8 沈兴海,王文清,王爽,等. P507(K)-醇-正庚烷-水四组分微乳液的渗透现象(I)渗透指数规律研究. 铀矿冶, 1993. 12(1):21.
- 9 Leung R, Shah D O. Solubilization and Phase Equilibria of Water in Oil Microemulsions. J. Colloid and Interface Science, 1987. 120(2):330.

(收稿日期 1992年8月3日)

STUDIES ON THE PERCOLATION PHENOMENA OF ELECTRIC CONDUCTION OF P507(K)-ALCOHOL-HEPTANE-WATER MICROEMULSION SYSTEM

(I) THE MECHANISM OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY

Shen Xinghai Wang Wenqing

Wang Shuang Li Gailing Gao Hongcheng

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing, 100871)

(Received Aug. 3, 1992)

ABSTRACT

The curves between the activation energy ΔE v. s. water content V_{H_2O} of the microemulsions composed of P507(K)-alcohol (propanol, butanol, pentanol and hexanol)-heptane-water were studied. According to the electrical conductivity mechanism, with cation as the charge carrier, three types of figures composed of P507(K)-hexanol(pentanol), P507(K)-butanol and P507(K)-propanol were explained successfully.

Keywords Microemulsion Electrical conductivity mechanism Activation energy

从加压釜处理含锌精矿的产品中回收硫

《Комплексное использование минерального сырья》1992年第5期上刊登了该文,作者为 Н. Боламбаев 等。文章介绍了在加压釜高温浸出各种含锌精矿和中间产品时,原料中所含硫化物硫约有 27%—90% 转化成元素硫,元素硫在水-石灰介质中处理可再回收。作者研究了加压釜高温浸出合格锌精矿(含 Zn48% 以上)的固体渣,以及加压釜高温浸出混合铜锌精矿和铜铅精矿浸出渣的水力旋流器的底流。

在密封的加压釜(容积 1.0L)中进行元素硫的浸出。在元素硫(主要物质的 90%—95%)试样的初试阶段,测定了石灰消耗(氧化钙的有效浓度的 69%—70%)、温度、持续时间以及添加水化和胶溶阴离子活性剂、表面活性剂等对各种含硫离子形式(一硫根、多硫根、硫代硫酸根、亚硫酸根、硫酸根)的分布和含量的影响。浸出时表面活性剂的影响取决于溶解氧钝化作用的消失和在氢氧化物离子作用下硫表面歧化的活化,其反应为:

$(2n+4)S^0 + 6OH^- \rightarrow 2S_{n+1}^{2-} + S_2O_3^{2-} + 3H_2O$ 。尤其在升高温度时(115 C 以上)加入表面活性剂可排除形成硫的聚集物并使硫在石膏中的损失降低 2%—4%。

确定的硫溶解规律可用于选择水-石灰法处理加压釜加工产品的参数:100-110 C 每吨硫消耗表面活性剂 0.3-0.5g,硫与石灰的重量比为 1.1—1.3,液固比为 2:4,在 30—40min 内由合格锌精矿浸出渣进入溶液的元素硫的回收率达 94%—97%,其中 S_n^{2-} 、 S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 份额(%)相应为 44—50、18—21、21—28 和 4—6。

加压釜浸出回路中铜锌溶液的选择性脱铜过程是利用含硫溶液的可取方案。

(赵葆芬供稿)