

# 直流电场中 O/W 型油水乳液 分离效果的研究

张景源, 康 勇\*

(天津大学化工学院, 天津 300350)

**摘要:**研究了 O/W 型油水乳液在直流电场下的处理效果和特点。根据实验中的分层现象,把 O/W 型乳液的电破乳过程分为清液层阶段、横向扩散返混阶段和上升-稳定阶段。施加的直流电场电压越高,乳液的分层越快。在分层过程中,含有表面活性剂的乳液会出现表面张力梯度。在电流和表面张力梯度的共同作用下,不同体系的乳液会出现不同的分层和电流变化。由于布朗运动的影响,直流电场对直径小于 7  $\mu\text{m}$  的油滴处理效果较差。当初始含油质量浓度为 3 000 mg/L、直流电压为 20~30 V 时,处理后的出水含油质量浓度最低达到 60 mg/L。

**关键词:** O/W 型乳液; 破乳; 直流电场; 相分离

**中图分类号:** O6-332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)11-0153-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.033

## Separation effect of O/W emulsion in DC electric field

ZHANG Jing-yuan, KANG Yong\*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** The demulsification effect and characters of O/W emulsion in DC electric field are studied. According to the stratification phenomena in the experiments, the whole demulsification process of O/W emulsion can be divided into three stages: water layer formation, re-emulsification with transverse diffusion and uplift-stabilization. The higher the voltage given, the faster the stratification. Some evidences confirm that O/W emulsion system with surfactant will appear surface tension gradient in the demulsification process. The current together with the surface tension gradient cause different demulsification processes and current variation for different emulsions. Due to the impact of Brown movement, DC electric field exhibits poor effect on the oil droplets with a diameter less than 7  $\mu\text{m}$ . When the initial oil content of the emulsion is 3 000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and DC voltage is between 20-30 V, the lowest oil content after demulsification can reach 60  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Key words:** O/W emulsion; demulsification; DC electric field; phase separation

石油开采及炼制、煤化工、机械加工、化妆品生产和食品加工等行业会产生大量以 O/W 型乳液形式存在的含油废水。由于 O/W 型乳液的物化性质较复杂,因此其处理难度较大。目前,处理 O/W 型乳液的技术主要有化学破乳<sup>[1]</sup>、调节 pH<sup>[2]</sup>、重力沉降或离心沉降和静电破乳<sup>[3-5]</sup>等。从处理效率和效果、装置的简易性以及操作过程来看,电场破乳是 O/W 型乳液最为理想的处理方法<sup>[6]</sup>。将电场用于相分离的方法已有一个多世纪<sup>[7]</sup>。但是直到近年来才有学者首次研究了 O/W 型乳液在电场下的破乳聚结<sup>[6,8-10]</sup>,为含油废水的处理提供了新的思路。Hosseini<sup>[11-13]</sup>通过对含油废水施加非均匀电场取得了不错的破乳效果。Xie<sup>[14]</sup>将电场与楔形通道相结合,强化了对水包油

型乳液的破乳。目前对 O/W 型乳液的静电破乳研究较少,因此,笔者系统地研究了 O/W 型乳液在直流电场下的分层和电流变化规律,分析了破乳后的含油量和粒径分布特点。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

实验用油为美孚 DTE-24 液压油,黏度等级 ISO VG32; Tween 80、NaCl、正己烷、硫酸和去离子水。

### 1.2 乳液制备

常见含油废水的含油体积分数通常在 4%~5%。大部分油滴短时间静置后会自动破乳,只有极少数稳定的乳化油会长时间存留在水中。因此,

收稿日期:2018-03-15;修回日期:2018-09-12

作者简介:张景源(1991-),男,硕士,研究方向为相分离技术,18722562889@163.com;康勇(1968-),男,博士,教授,研究方向为分离技术与设备,通讯联系人,ykang@tju.edu.cn。

实验中将油和水按体积比 1:19 进行配制,可根据需要加入表面活性剂或电解质等。用搅拌桨于 3 000 r/min 下搅拌 10 min,静置 150 min。静置后,乳状液会分成 2 层,抽去浮在上部的油层,将下部乳状液层取出装入电破乳装置中进行破乳实验。其中,下部乳液层的含油体积分数为 0.45% 左右,含油质量浓度为 3 000 mg/L 左右,粒径小于 12  $\mu\text{m}$ ,可长时间保持稳定,因此满足本实验的要求。

### 1.3 实验装置和实验方法

破乳实验装置是一个尺寸为 110 mm×51 mm×60 mm 的有机玻璃方槽,内部固定矩形平板钛电极,其中阴极为纯钛,阳极表面镀铱,极板间距为 50 mm。将制备好的乳状液倾入装置中,液面高度为 100 mm。通电后,记录各分层的高度位置和电流变化情况。破乳前后乳状液中油滴的尺寸分布通过显微镜进行观察。破乳后的含油质量浓度通过紫外分光光度法测量。

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 O/W 型乳状液在直流电场中破乳过程

利用去离子水和液压油配置 O/W 型乳状液。

(上接第 152 页)

- [6] Wang Xiaolin, Toshinori Tsuru, Shin-ichi Nakao, *et al.* The electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 135(97): 19-32.
- [7] Hilal N, Al-Zoubi H, Darwish N A, *et al.* A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy[J]. *Desalination*, 2004, 170(3): 281-308.
- [8] Zhao J, Du R. Properties of poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate)/polysulfone positively charged composite nanofiltration membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 239(2): 183-188.
- [9] Song Y, Liu F, Sun B. Preparation, Characterization, and application of Thin film composite nanofiltration membranes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 95(5): 1251-1261.
- [10] Zhang Z, Wang S, Chen H, *et al.* Preparation of polyamide membranes with improved chlorine resistance by bis-2,6-*N,N*-(2-hydroxyethyl) diaminotoluene and trimesoyl chloride[J]. *Desalination*, 2013, 331(24): 16-25.
- [11] Vrouwenvelder J S, Da Graf, Kruihof J C, *et al.* Biofouling of spiral wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: A feed spacer problem[J]. *Water Research*, 2009, 43(3): 583-594.
- [12] Xu Y, Peng X, Tang C Y, *et al.* Effect of draw solution concentration and operating conditions on forward osmosis and pressure retarded osmosis performance in a spiral wound module[J]. *Journal of Mem-*

brane Science, 2010, 348(1-2): 298-309.

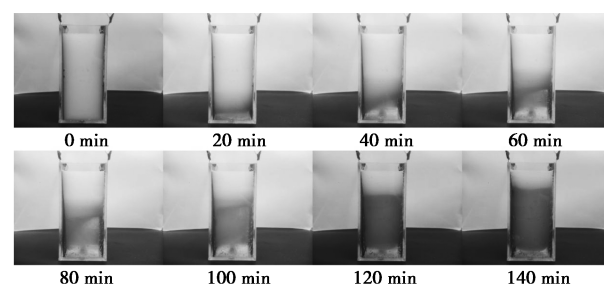


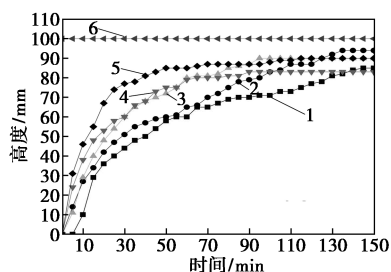
图 1 10 V 电压下 O/W 型乳状液的电破乳过程

从图 1 可以看出,施加电压后,乳状液会分为 3 层。底部为透亮水层,其中阳极一侧的清液层高度大于阴极侧。中间为过渡层,上层为浓乳状液层,中间层与上层的浓度差随时间的增加而增大。在 80 min 时,中间层阴极侧的油滴因浓度差作用向清液层阳极侧横向扩散,清液层逐渐消失。上乳液层的厚度不断地减小,并最终稳定不变。实验结果表明,完整的低浓度水包油型乳状液的电破乳过程可分为 3 个阶段:清液层阶段、横向扩散阶段和上升-稳定阶段。

- [13] McCutcheon J R, Elimelech M. Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 284: 237-247.
- [14] Cornelissen E R, Rebour L, Kooij D V D, *et al.* Optimization of air/water cleaning (AWC) in spiral wound elements[J]. *Desalination*, 2009, 236(1-3): 266-272.
- [15] Cui Z F, Wright K I T. Gas liquid two phase cross-flow ultrafiltration of BSA and dextran solutions[J]. *Journal of Membrane Science*, 1994, 90(94): 183-189.
- [16] Chang I S, Sj J. Domestic wastewater treatment by a submerged MBR (membrane bio-reactor) with enhanced air sparging[J]. *Water Science & Technology*, 2003, 47(12): 149-154.
- [17] Wibisono Y, Kemperman A J B, Meer W G J V D, *et al.* Two-phase flow in membrane processes: A technology with a future[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 453(3): 566-602.
- [18] Wibisono Y, Kemperman A J B, Meer W G J V D, *et al.* Two-phase flow in membrane processes: A technology with a future[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 453(3): 566-602.
- [19] Liu Q, Wang S, Guo Z, *et al.* Enhancement of spiral nanofiltration membranes using gas sparging: Application to  $\text{MgSO}_4$  solution[J]. *Ciesc Journal*, 2012, 63(12): 438-1157.
- [20] Zaky A S, Tucker G A, Daw Z Y, *et al.* Marine yeast isolation and industrial application[J]. *Fems Yeast Research*, 2015, 14(6): 813-825. ■

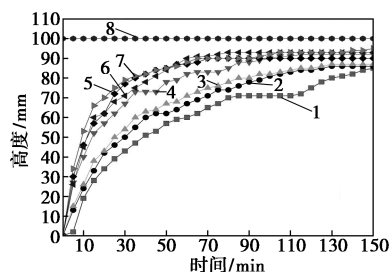
## 2.2 O/W型乳液在电场下的分层特点

无表面活性剂的乳状液在不同电压下的分层规律(图中高度为中间层和上乳液层的界线的位置)如图2和图3所示。从图2、图3中可以看出,施加的电压越高,乳状液的分层速度越快。通常情况下,电压越高,电场诱导的油滴移动速度越快,油滴聚结的速率也变快。值得注意的是,在破乳过程中,上乳液层最后并没有消失,而是稳定在某一厚度保持不变。纯的乳状液和加盐乳状液分别在40 V和30 V时发生剧烈的水电解。含 Tween 80 的乳状液在电压下分层情况如图4所示。与不含表面活性剂的乳状液不同的是,上乳状液层在破乳过程中消失了。



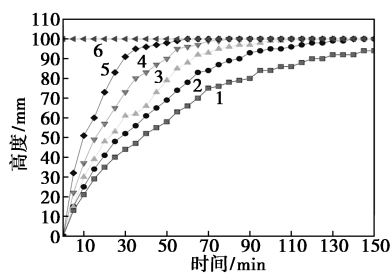
1—10 V;2—15 V;3—20 V;4—25 V;5—30 V;6—液面

图2 施加电压对纯乳状液分层的影响



1—10 V;2—15 V;3—20 V;4—25 V;5—30 V;6—35 V;  
7—40 V;8—液面

图3 施加电压对含 NaCl(0.1 mmol/L)的乳状液分层的影响

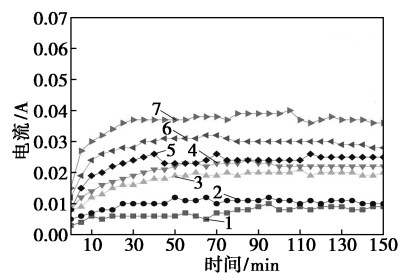


1—10 V;2—15 V;3—20 V;4—25 V;5—30 V;6—液面

图4 施加电压对含 Tween 80(0.1 mmol/L)的乳状液分层的影响

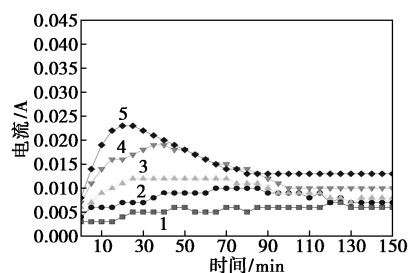
## 2.3 破乳过程中的电流变化特点

未添加表面活性剂的乳状液在破乳过程的电流变化分别如图5和图6所示。由图5、图6中可以看出,电流变化曲线可以明显地分为上升和稳定2个阶段。由于在破乳过程的第1和第2阶段上乳液层变薄和清液层的存在,整个体系的电导率增大,所以电流呈上升趋势。在破乳的第3阶段,上乳状液层的厚度最终稳定不变,电流也恒定。



1—10 V;2—15 V;3—20 V;4—25 V;5—30 V;6—35 V;7—40 V

图5 O/W乳液在破乳过程中的电流变化

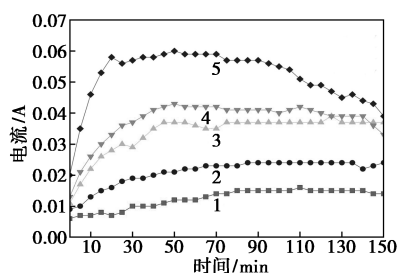


1—10 V;2—15 V;3—20 V;4—25 V;5—30 V

图6 含 NaCl 乳状液在破乳过程的电流变化

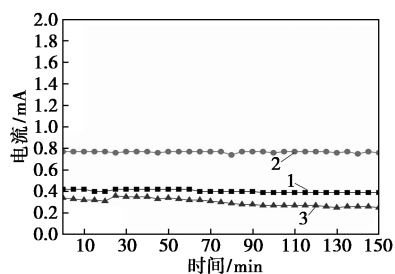
由图6可以看出,30 V时,在实验最后明显出现的电流下降是由于剧烈的水电解产生的气泡导致的。破乳过程中,上乳液层的厚度最后稳定不变,而此时电流也稳定不变。说明分层的结果与通过乳状液的电流强度有关。通常乳状液的含油量越高,电导率就越小。在破乳的最后阶段,上乳液层的含油量增加,电导率降低,通过的电流也会减小。当通过上乳液相中的电流减小到不足以使油滴移动和聚结时,分层就会停止。说明对于一定浓度的乳状液,存在一个能使乳状液发生破乳的临界电流。表面活性剂的加入使得破乳现象发生改变,这也预示着电流的变化也会不同。加入表面活性剂后的电流变化情况如图7所示。从图7中可以看出,电流随时间的增加发生了衰减。

对不同体系的乳状液施加3 V电压进行实验,乳状液的电流变化情况如图8所示。从图8中可以看出,实验过程中各体系的电流基本保持不变,纯乳



1—10 V;2—15 V;3—20 V;4—25 V;5—30 V

图 7 含 Tween 80 乳状液在破乳过程的电流变化



1—Tween 80;2—纯乳状液;3—NaCl

图 8 乳状液在 3 V 电压下的电流变化

状液的电流为 0.4 mA, 加盐乳状液的电流为 0.78 mA, 加 Tween 80 的电流为 0.3 mA。对于无表面活性剂的体系, 在实验过程中乳状液一直处于破乳的清液层阶段, 清液层阳极侧的高度在 10 mm 以内, 阴极侧未出现清液层。整个过程非常缓慢, 形成的清液层区域非常小, 所以实验过程中电流基本保持不变。对于加入表面活性剂的乳状液, 在实验过程中并未出现明显分层。而在 10 V 电压下, 各乳状液在破乳过程中出现了完整的破乳过程。通过实验结果可以判断, O/W 型乳状液的电破乳确实存在一个临界电流。临界电流为将来的工程计算提供了重要的理论依据。

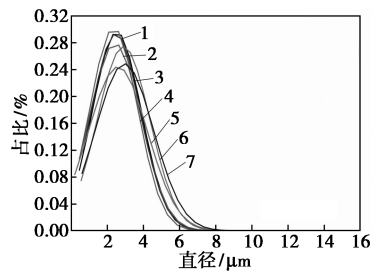
### 2.4 分层中表面张力梯度

表面活性剂的存在使乳状液在分层过程中竖直方向上产生一个表面张力梯度, 会使上乳状液层中的部分油滴向下扩散, 使乳状液整体的电导率减小, 所以出现了电流衰减。同时, 上乳状液层中的油滴向下扩散, 使上乳液层的含油量降低, 电导率增大, 从而使通过上乳状液层的电流得以增强, 大于其临界电流, 所以上乳状液层会发生持续的破乳, 并最终消失。无表面活性剂的乳状液由于不存在表面张力梯度, 所以上乳液层不会消失, 电流也不会衰减。

### 2.5 破乳后的粒径分布

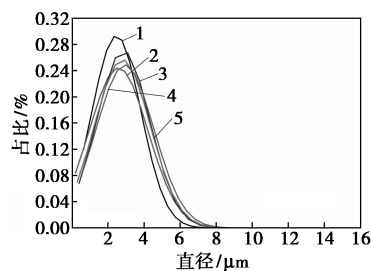
不同乳状液在破乳后油滴的粒径分布如图 9 所

示。从图 9 中可以看出, 电压对油滴粒径分布影响不明显, 破乳后的油滴直径均小于 7 μm。根据胶体理论, 当颗粒直径大于 5 μm 时, 就不会出现布朗运动<sup>[15]</sup>。从这可以分析出, 直径小于 7 μm 的油滴会出现布朗运动, 油滴的布朗运动削弱了电场对油滴的泳动, 使油滴不能发生定向移动和碰撞聚结。这也说明本方法对直径小于 7 μm 的油滴的处理效果较差。



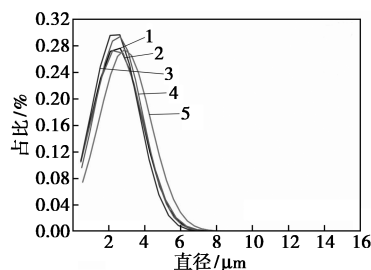
1—10 V;2—15 V;3—20 V;4—25 V;5—30 V;6—35 V;7—40 V

(a) 纯乳状液



1—10 V;2—15 V;3—20 V;4—25 V;5—30 V

(b) 含盐乳状液



1—10 V;2—15 V;3—20 V;4—25 V;5—30 V

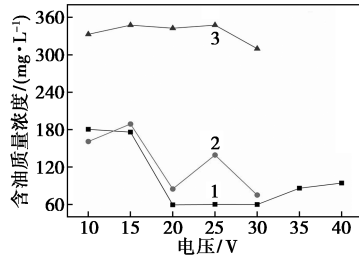
(c) 含 Tween 80 乳状液

图 9 破乳后的粒径分布

### 2.6 破乳后的含油量

乳状液破乳后出水含油质量浓度的变化曲线如图 10 所示。从图 10 中可以看出, 纯乳状液在 25~30 V 时油的质量浓度最小, 为 60 mg/L。加盐乳状液如果不考虑 30 V 时水电解的影响, 破乳后的最小含油质量浓度为 85 mg/L, 电压为 20 V。加入 Tween 80 的乳状液在破乳后的含油质量浓度较高, 大于 300 mg/L, 一方面是由于表面活性剂提高了油滴的稳定性; 另一方面是由于表面张力梯度导致的

油滴反向扩散。当施加电压小于 25 V 时,含油质量浓度在 345 mg/L 左右,受电压影响较小。当电压增大到 30 V 时,含油质量浓度减小到 310 mg/L。从实验结果看,O/W 型乳状液的静电破乳存在着一个最适宜电压范围。乳液破乳后出水含油质量浓度达不到排放标准,但该方法可作为一种预处理工艺使用。



1—纯乳状液;2—NaCl;3—Tween 80

图 10 电压对破乳后出水含油质量浓度的影响

### 3 结论

(1) O/W 型乳状液在直流电场下的破乳过程可以分为清液层阶段、横向扩散返浑阶段和上升-稳定阶段。清液层阶段存在时间短、区域小,具有潜在应用价值,是今后的研究重点。

(2) O/W 型乳状液在直流电场下破乳存在临界电流。当通过乳状液的电流小于其临界电流时,破乳就不会发生或停止。临界电流为将来的工程计算提供了重要的理论依据。

(3) 在分层过程中,含有表面活性剂的乳状液会出现表面张力梯度。在临界电流和表面张力的共同作用下,不同体系的乳状液会出现不同的分层和电流变化。

(4) 该方法对直径小于 7  $\mu\text{m}$  的油滴处理效果较差,实际应用中,可将电场与其他方法联合使用,改善处理效果。

(5) O/W 型乳状液的静电破乳存在着一个最优电压范围,纯乳状液在电压为 20~30 V 时,破乳后的出水含油质量浓度最低达到 60 mg/L。

(6) 从破乳后的粒径分布和含油量来看,该方法可以作为处理含油废水的预处理工艺。

### 参考文献

[1] 丁彬,梁金禄,刘玉章,等.稠油化学破乳技术研究进展[J].化工进展,2010,29(s2):128-134.

- [2] Chen C M, Lu C H, Chang C H, *et al.* Influence of pH on the stability of oil-in-water emulsions stabilized by a splittable surfactant[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2000, 170(2-3): 173-179.
- [3] Mhatre S, Vivacqua V, Ghadiri M, *et al.* Electrostatic phase separation: A review [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2015, 96: 177-195.
- [4] Muto A, Hiraguchi Y, Kinugawa K, *et al.* Effects of organic solvent and ionic strength on continuous demulsification using an alternating electric field[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2016, 506: 228-233.
- [5] Duan M, Tao J, Shi P, *et al.* Effect of acidic returned fluid on the electric demulsification of crude oil emulsions [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(31): 24591-24598.
- [6] Ichikawa T, Itoh K, Yamamoto S, *et al.* Rapid demulsification of dense oil-in-water emulsion by low external electric field: I. Experimental evidence [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2004, 242(1-3): 21-26.
- [7] Cottrell F G. Process for separating and collecting particles of one liquid suspended in another liquid. US: US 987114 A [P]. 1911-03-21.
- [8] Ichikawa T, Nakajima Y. Rapid demulsification of dense oil-in-water emulsion by low external electric field: II. Theory [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2004, 242(1-3): 21-26.
- [9] Ichikawa T, Dohda T, Nakajima Y. Stability of oil-in-water emulsion with mobile surface charge [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2006, 279(1-3): 128-141.
- [10] Ichikawa T. Electrical demulsification of oil-in-water emulsion [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2007, 302(1-3): 581-586.
- [11] Hosseini M, Shahavi M H, Yakhkeshi A. AC & DC-currents for separation of nano-particles by external electric field [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2012, 24(1): 181-184.
- [12] Hosseini M, Shahavi M H. Electrostatic Enhancement of Coalescence of Oil Droplets (in Nanometer Scale) in Water Emulsion [J]. *中国化学工程学报(英文版)*, 2012, 20(4): 654-658.
- [13] Esfandian H, Ghorbani M, Katal R. Studies on edible oil separation in water stagnant emulsion under non-uniform pulse DC electric field [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2010, 22(9): 6955-6960.
- [14] Xie G, Luo J, Liu S, *et al.* Electric-fields-enhanced destabilization of oil-in-water emulsions flowing through a confined wedge-like gap [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(6): 628.
- [15] 陈宗洪,王光信,徐佳英.胶体与界面化学[M].北京:高等教育出版社,2001. ■