

知识介绍

胶体泡沫和双液泡沫体系及其在分离中的应用

戴玉杰 邓彤 王静 许可

(中国科学院过程工程研究所分离科学与工程实验室, 北京 100080)

摘要: 胶体泡沫(CGA)和双液泡沫(CLA)作为一类新的多相分散体系,其特点是包封的皂膜较厚,皂膜内外都存在表面活性剂单分子层,与普通泡沫有很大不同,如泡径小(微米级)、稳定性高、比表面大等,其应用也日益受到关注。概述了 CGA 和 CLA 的结构、性质、表征方法、手段和研究进展以及在离子浮选、除油、萃取、蛋白质分离等过程中的应用。

关键词: 胶体泡沫;双液泡沫;分离;应用

中图分类号: TQ423.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)11-0060-03

Colloid gas aphones and colloid liquid aphones dispersions and their applications in separation processes

DAI Yu-jie, DENG Tong, WANG Jing, XU Ke

(Laboratory of Separation Science and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: As a new kind of multi-phase dispersions, colloidal gas aphones (CGA) and colloidal liquid aphones (CLA) show smaller bubble sizes, higher stability and larger specific surface area compared with conventional foams. Their applications have therefore attracted increasing attentions from academe due to their unique structures and properties. The structures, characteristics, testing methods, advances and applications in ion floatation, oil removing, extraction, protein separation of CLA and CGA were reviewed.

Key words: colloid gas aphones; colloid liquid aphones; separation; application

胶体泡沫(Colloidal Gas Aphones, CGA)和双液泡沫(Colloidal Liquid Aphones, CLA)最先由 Sebba^[1-2]提出,用于描述其发现的 2 种新的微米级分散体系。它们的共性是同为“泡沫”,指被皂膜包封的内相。内相为气相者称为 CGA,为液相者则称为 CLA。

CGA 在结构上的特殊性赋予了它很多不同于普通泡沫的独特性质。CLA 结构及性质与 CGA 类似,只是内相不是气体而是液体,因而其稳定性更高,无需搅拌就能稳定较长时间。CGA 和 CLA 因其在结构和性质上的独特性而受到重视,它们巨大的应用潜力也日益显现出来。

1 CGA、CLA 性质研究

研究和表征 CGA、CLA 体系的性质,对于其应用至关重要。此类体系的性质一般从泡沫的结构、稳定性、气含率(ϵ)和相体积比(PVR)、传质性质、尺度分布等几个方面进行表征。

1.1 CGA、CLA 的结构

Sebba^[2]对 CGA 性质和结构进行了研究和推测,认为它与普通皂泡结构上的不同在于其包封气相的皂膜较厚,有内外 2 个表面。这 2 个表面均吸附了表面活性剂的单分子层,它们的亲水基团朝内,疏水

收稿日期: 2003-07-22

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(No. 59934080)资助

作者简介: 戴玉杰(1965-),男,副教授,博士研究生,主要从事分离科学与工程研究,010-82627082, yujiedai@sohu.com; 邓彤(1944-),男,研究员,博士生导师,研究方向为分离科学与材料化学。

基团朝外,而在该相与体相水之间的界面上又有一部分亲水基团朝向体相水,疏水基团朝向皂膜,并在外部有双电层存在(见图1)。

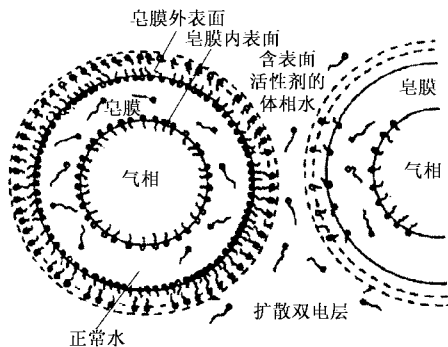


图1 CGA结构示意图^[2]

研究表明^[3-5],CGA、CLA和普通泡沫在液膜厚度上明显不同,这可能是由于CGA、CLA膜的多层结构所致,从而支持了Sebba所提出的有关CGA、CLA的皂膜结构观点,但是目前仍然无法证明CGA液膜到底有几层构成,以及表面活性剂在液膜表面如何排布等问题,有待进一步深入研究。

1.2 CGA、CLA的稳定性

一般而言,胶体体系处于介稳定状态,CGA、CLA也是如此。虽然在搅拌条件下,CGA稳定时间较长,但尺度仍随时间延长而逐渐变大;在静置条件下,CGA很快发生排液、分层、聚并、破裂等现象。这一性质对于CGA的应用很重要,因为不同的场合对CGA稳定性的要求不同,并不是稳定时间越长越好。CLA虽然比CGA稳定得多,但长时间放置也会发生分层、聚并、破裂等现象。

影响CGA、CLA稳定性的因素很多,如溶液pH值、表面活性剂类型、浓度、溶液黏度、电解质等^[3,6-9]。一般来说,凡是可以降低界面张力和增加界面强度的物质,都有利于CGA的稳定。表面活性剂浓度增大,CGA的稳定性增加^[6-9]。增加黏度能够延缓泡的变形和增加膜的强度,从而使得CGA更加稳定^[6]。

1.3 气含率和相体积比

气含率 ϵ 是指CGA中气相体积 V_g 与CGA总体积 V_a 之比,利用气含率随时间变化可以表征CGA的稳定性^[4]。表面活性剂对气含率的影响很大,一般气含率随表面活性剂浓度增加而增大^[9]。

相体积比PVR是指制备CLA的分散相体积 V_d 与连续相体积 V_w 之比^[2],其数值通常为1~19。PVR所能达到的最大值决定于体系本身的性质,水溶液中电解质、油本身性质、表面活性剂性质以及添

加剂对之都有影响^[2]。王运东^[9-10]等发现PVR最大值随着体系中正辛醇的加入量增加而下降。

气含率和相体积比的大小对CGA、CLA的应用有重要影响。Basu^[11]等研究了气含率对CGA脱除水中染料的影响。Lee^[12]等在利用CLA萃取有机染料时发现,PVR对于萃取效果有一最佳值,PVR太小或者太大,萃取效果都不理想。

1.4 CGA、CLA的尺度分布

CGA的尺度分布决定表面积的大小,从而影响其在分离和富集过程中的性能。利用不同手段测量CGA尺度,测定的结果差异很大,从10 μm 到300 μm 不等^[13-15],表面活性剂的种类、pH值、电解质等对体系的平均半径都有影响。一般来说,CGA尺度随表面活性剂浓度的升高而减小。非离子表面活性剂制成的CGA,尺度要小于相同浓度的离子型表面活性剂制成的CGA,并且平均尺度不受溶液中电解质浓度的影响。但对于离子型表面活性剂,平均尺度随电解质浓度的增加而减小。

1.5 传质性质

CGA具有很大的表面积,为强化气液相之间反应、扩散、萃取、富集等过程的传质提供了条件,但研究CGA强化传质的报道极少。1998年,Marshall^[16]研究了微泡的传质性质以及CGA强化传质在合成气发酵中的应用,并测定了CGA在微泡柱中的传质系数。1999年,Hashim^[17]等研究了CGA在分离棕榈油过程中的液相传质系数。

2 CGA、CLA的应用

2.1 CGA气浮分离

CGA具有巨大的气液接触面积,且气泡表面具有一定的亲油性,因此可以吸附和富集溶液中的油性组分或亲油性颗粒,然后通过浮力将其带到液面而达到分离目的。另外,由离子型表面活性剂制成的CGA,其表面带有电荷,可以吸附溶液中带相反电荷的离子和粒子。

(1)应用于离子浮选

Basu^[11]等选用不同类型的表面活性剂进行实验,发现当表面活性剂电荷与被浮选离子电荷相反要比电荷相同时浮选率高得多。王运东^[18]等用十二烷基苯磺酸钠制成的CGA浮选 Cu^{2+} ,发现当pH值大于7时,浮选效果较佳,最高浮选率达99%,且制备CGA的表面活性剂用量较酸性条件下大大减少。

(2)应用于油的回收和脱除

Kommalapati^[19]等用从天然植物皂角中提取的植物基表面活性剂制成CGA,来处理被氯代烃污染

的土壤,取得了良好的效果,发现氯代烃的回收率随表面活性剂浓度的增大而显著提高。

(3)在生物技术中的应用

Jauregi 和 Varley^[20]用 CGA 回收蛋白质,以阴离子表面活性剂双-(2-乙基己基)-磺基琥珀酸钠(AOT)做表面活性剂,考察搅拌时间、搅拌速率、表面活性剂/蛋白质比、pH 值、离子强度对分离效果的影响。从实验结果看,此种方法分离蛋白质很成功:蛋白质回收率可高达 95%,富集比为 19,分离系数为 302,蛋白质的活性基本没有变化。此种方法分离时间短,用料便宜,不需要像超速离心那样的高能耗的过程。但是,用此方法分离蛋白质,在后续过程中必须再分离加入的表面活性剂。

2.2 CLA 的萃取应用

将 CLA 应用于溶剂萃取或将萃取剂包含于 CLA 的油相中进行萃取,由于 CLA 巨大的表面积和良好的稳定性,能够迅速将待萃物萃取到 CLA 的有机相中,从而达到良好的分离效果。

陈敏^[21]用由磷酸三丁酯(TBP)和煤油作油相制成的 CLA 萃取苯酚和邻苯二酚。在相当小的溶剂比条件下,经一级萃取可将初始浓度为 2.00×10^{-4} mol/L 的苯酚水溶液中的 40% 苯酚提取出来,显示出 CLA 应用于极稀溶液萃取中的优势。

沈纬^[22-23]等研究了含萃取剂 N1923(支链烷基伯胺)、TBP、P507[(2-乙基己基)膦酸单(2-乙基己基)酯]的 CLA 分别对醋酸、稀土金属离子的萃取性能。结果表明,将萃取剂包含于 CLA 中,对其尺度、黏度及稳定性等无明显影响,但对萃取分配系数及萃取速率十分有利。

2.3 预分散溶剂萃取

在溶剂萃取方面,预分散溶剂萃取^[2](predispersed solvent extraction, PDSE)是一种新型的液-液萃取方法。该过程首先是将用于萃取的溶剂预先分散成 CLA,再通入待萃取体系,同时往体系中通入 CGA。这样,CLA 可以粘附在 CGA 上一起上浮,萃取剂和被萃取体系充分接触,无需搅拌,不会产生难以去除的第三相。该方法萃取速率快,效率高,而且将萃取的少量多次规律发挥到极致,适合于极稀溶液中物质的提取。

1992 年, Matsuhita^[15]等研究了 CGA、CLA 在 PDSE 中的应用,发现制备 CLA 所用的表面活性剂与制备 CGA 所用的表面活性剂电性相反时分离速率比较快。Lee^[13]研究了用 PDSE 除去水中的有机染料,在短停留时间内提取效率可达到 0.7,和传统的混和/沉降方法相比,不但增大了萃取率,而且提

高了溶剂回收率,所需设备也比传统工艺简单。

目前,PDSE 过程的研究处于起步阶段。然而,该方法具有低成本、高效率以及可处理极稀溶液体系的明显优势,将成为一种拓展传统溶剂萃取分离方法的新手段^[12]。

虽然在 CGA、CLA 的性质和应用方面不少人已经做了一些研究,但是,目前对于 CGA、CLA 结构、性质以及影响因素还并不完全清楚。多数研究还仅限于一些特定的简单体系,对于 CGA、CLA 的应用大都停留在实验室水平,这些新方法本身还存在一些问题需要解决,比如后续过程表面活性剂的分离以及再利用等问题。若想达到实用水平,还需要许多工作,而且 CGA、CLA 应用的领域还有待进一步拓宽。

参考文献

- [1] Sebba F. [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1971, 35(4): 643 - 646.
- [2] Sebba F. *Foams and Biliquid Forms: Aphrons* [M]. New York: Wiley, 1987.
- [3] Amiri M C, Woodburn E T. [J]. *Trans IchemE*, 1990, 68A(2): 154 - 160.
- [4] Jauregi P, Mitchell G R, Varley J. [J]. *AIChE Journal*, 2000, 46(1): 24 - 36.
- [5] Iye G J, Stuckey D C. [J]. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 1998, 131(1): 119 - 136.
- [6] Save S V, Pangarkar V G. [J]. *Chem Eng Comm*, 1994, 127(6): 35 - 54.
- [7] 诸德志, 吴树森. [J]. *化学世界*, 1996, 37(12): 649 - 652.
- [8] Champalkar P G, Valsaraj K T, Roy D. [J]. *Sep Sci Technol*, 1993, 28(6): 1303 - 1313.
- [9] 王运东, 陈敏, 徐丽莲, 等. [J]. *清华大学学报(自然版)*, 1998, 38(6): 42 - 45.
- [10] 胡伟, 叶汝强, 吴树森, 等. [J]. *物理化学学报*, 2002, 18(2): 122 - 126.
- [11] Basu S, Malpani P R. [J]. *Sep Sci and Technol*, 2001, 36(13): 2997 - 3013.
- [12] Dong Woo Lee, Won Hi Hong, Kyung Yup Hwang. [J]. *Sep Sci and Technol*, 2000, 35(12): 1951 - 1962.
- [13] Dai Yujie, Deng Tong. [J]. *J Coll and Interface Sci*, 2003, 261(2): 360 - 365.
- [14] Longe T A. *Colloidal gas aphrons: generation, flow characterization and application in soil and groundwater decontamination* [D]. Virginia: Polytechnic Institute and State University, 1989.
- [15] Matsushita K, Mollah A H, Stuckey D C, et al. [J]. *Colloids and Surfaces*, 1992, 69(1): 65 - 72.
- [16] Marshall Bredwell D, Mark Worden R. [J]. *Biotechnol Prog*, 1998, 14(1): 31 - 38.
- [17] Hashim M A, Dey A, Hasan S, et al. [J]. *Bioprocess Engineering*, 1999, 21(5): 401 - 404.
- [18] 王运东, 温涵真, 戴猷元. [J]. *化工学报*, 2001, 52(3): 266 - 269.
- [19] Kommalapati R R, Valsaraj K T, Constant W D, et al. [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 60(1): 73 - 87.
- [20] Jauregi P, Varley J. [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1998, 59(4): 471 - 481.
- [21] 陈敏. 预分散溶剂萃取过程初探 [D]. 北京: 清华大学, 1996.
- [22] 沈纬, 王德宝, 马玲玲, 等. [J]. *青岛化工学院学报*, 1999, 20(1): 16 - 20.
- [23] 沈纬, 王德宝, 于冰, 等. [J]. *应用化学*, 1999, 16(3): 67 - 70. ■