

研究简报

非离子表面活性剂 $C_{12}E_{10}$ 的浊点 分相行为及其应用

黄 焱, 秦 炜, 柳 鹤, 霍小平, 戴猷元

(化学工程联合国家重点实验室 (清华大学), 清华大学化学工程系, 北京 100084)

关键词: 浊点萃取; 分相行为; 萃取剂; 二(2-乙基己基)磷酸

中图分类号: O 648.12

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 05-1253-06

Phase-separation behavior for cloud point and application of non-ionic surfactant $C_{12}E_{10}$

HUANG Yan, QIN Wei, LIU He, HUO Xiaoping, DAI Youyuan

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Cloud point extraction (CPE) utilizing polyoxyethylene 10 lauryl ether ($C_{12}E_{10}$) as the surfactant was carried out to separate and concentrate di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid (D2EHPA) in its dilute aqueous solution. The CPE process was facilitated by decreasing the cloud point (CP) temperature of the solution with sodium sulfate. The influence of $C_{12}E_{10}$ concentration, settling temperature, pH value, and Ni^{2+} in the solution on the extraction efficiency (E) was studied. The results showed that extraction efficiency increased with the concentration of $C_{12}E_{10}$, temperature and pH value of the system. Trace Ni^{2+} in the solution has no obvious influence on extraction efficiency of D2EHPA when $pH=7.00$. Single-stage extraction efficiency larger than 85% has been obtained.

Key words: cloud point extraction; phase-separation behavior; extractant; D2EHPA

引 言

络合萃取技术对极性有机物稀溶液和金属离子的分离具有高效性和高选择性, 已广泛应用于湿法冶金领域。由于萃取剂在萃残液中分子水平的溶解以及萃取塔器操作时水相对于萃取剂相细小液滴的夹带, 造成了一定程度的萃取剂流失和环境污染, 同时, 由于萃取剂大都分子量较大, 生物降解性能不佳^[1], 因此, 开展从水溶液中回收萃取剂的研究是十分必要的。

浊点萃取^[2-3]是利用表面活性剂水溶液的增溶和分相行为实现溶质富集分离技术。与传统的液液萃取相比, 浊点萃取无需使用大量的有机溶剂, 易于操作, 对环境影响较小, 且能够提供非常高的富集倍数和萃取效率, 是一种新型的环境友好的分离技术。近年来, 关于浊点萃取的研究工作十分活跃, 主要集中于表面活性剂胶束溶液对疏水性物质的增溶规律以及数学描述^[4-5]、表面活性剂溶液的浊点及其影响因素^[6-7]、影响浊点萃取平衡的主要因素^[8-9]、规模浊点萃取过程和设备^[11-12]以及表面

2006-08-29 收到初稿, 2007-02-08 收到修改稿。

联系人: 秦炜。第一作者: 黄焱 (1980—), 男, 博士。

基金项目: 北京市科委科技三项 (GYYZ0004029040211)。

Received date: 2006-08-29.

Corresponding author: QIN Wei. E-mail: qinwei@tsinghua.edu.cn

Foundation item: supported by Beijing Municipal Science & Technology Commission (GYYZ0004029040211).

活性剂再生等^[13-15]。因此,目前浊点萃取技术主要广泛应用于痕量有害物质样品分析的富集前处理^[12,16],以及一些工业应用的初步研究。

根据浊点萃取的基本原理可知,表面活性剂的分相特征即表面活性剂在两相中的分配与溶质的增溶性质即萃取率密切相关,因此,开展表面活性剂浊点分相行为的研究对于认识浊点萃取技术的机理及其应用具有重要的意义。

本文选择湿法冶金领域中常用的萃取剂二(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)为回收对象,利用环保型的非芳烃非离子表面活性剂 $C_{12}E_{10}$ 的浊点萃取行为,开展水溶液中痕量D2EHPA萃取分离行为的研究,考察 $C_{12}E_{10}$ 浓度、盐浓度、温度、水溶液的pH值和 Ni^{2+} 浓度对D2EHPA萃取效率的影响,探究浊点分相行为与增溶物质特性的关系。

1 仪器与试剂

1.1 仪器与试剂

pH201型pH计(Hanna, Italy), HP8453紫外分光光度计(HP, USA), LD5-2A低速离心机(Jingli Instrument, Harbin)。

无水硫酸钠,分析纯,天津市永大化学试剂开发中心;表面活性剂 $C_{12}E_{10}$,试剂级, Sigma;六水合硫酸镍,分析纯,上海试剂二厂;D2EHPA,化学纯,天津市津科精细化工研究院;酒石酸锶钾、钼酸铵、硫酸、高氯酸,分析纯,天津维斯试剂公司。

1.2 实验方法

选择非离子表面活性剂 $C_{12}E_{10}$ 和硫酸钠的混合溶液为实验体系,D2EHPA为待分离溶质,开展了表面活性剂体系浊点特性和萃取分离特性的研究,考察了表面活性剂浓度、盐浓度、温度、水溶液的pH值以及 Ni^{2+} 浓度的影响,采用离心法加速分相过程。

1.2.1 体系浊点的确定 将10 ml的 $C_{12}E_{10}$ 水溶液和10 ml硫酸钠水溶液混合放入25 ml容量瓶内,加水至25 ml刻度,加热溶液至出现浑浊后缓缓降温,以溶液由浑浊变为澄清时体系温度为该溶液的浊点温度。重复实验3次取其平均值作为实验值。

1.2.2 浊点分相行为 将一定体积已知浓度的 $C_{12}E_{10}$ 水溶液放入25 ml比色管中,加入已知体积

的硫酸钠盐溶液,加水至25 ml。将比色管放入10℃低温恒温水浴中,30 min后取出比色管,将溶液迅速转入50 ml具塞离心管内,将离心管内体系摇匀后,将离心管放入确定温度的恒温水浴内,静置72 h后取出,用4000 r·min⁻¹速度离心分相15 min。分开上下两相,用硫氰酸钴盐法^[17]测量水相内 $C_{12}E_{10}$ 浓度和水相体积。

1.2.3 D2EHPA的浊点萃取 将已知浓度的 $C_{12}E_{10}$ 溶液混合后放入25 ml比色管中,加入一定量的D2EHPA,混匀后再加入一定浓度的硫酸钠盐溶液,加水至25 ml刻度。将比色管放入低温恒温水浴中,降低恒温水浴的温度至2℃,体系澄清,静置30 min后取出,将溶液转入50 ml离心管内,放入恒温水浴内平衡15 min后,取出,再以4000 r·min⁻¹速度离心分相15 min。分开上下两相,测量水相内D2EHPA浓度和水相体积。计算萃取效率(E)

$$E = 1 - \frac{C_{P, aq} V_{aq}}{C_{P, ori} V_{ori}} \quad (1)$$

式中 $C_{P, aq}$ 为水相中D2EHPA浓度, V_{aq} 为水相体积, $C_{P, ori}$ 为初始溶液中D2EHPA浓度, V_{ori} 为初始溶液体积。本文中 $C_{12}E_{10}$ 浓度较小($< 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),浊点分相后凝聚相的体积很少, $V_{aq} \approx V_{ori}$,E可按式(2)求得。

$$E \approx 1 - \frac{C_{P, aq}}{C_{P, ori}} \quad (2)$$

D2EHPA浓度按磷钼铵分光光度法测定(GB 11893—89)。

2 结果和讨论

2.1 Na_2SO_4 浓度对体系浊点的影响

Na_2SO_4 浓度对 $C_{12}E_{10}$ 浊点(CP)的影响如图1所示。可以看出,随表面活性剂浓度的增加,体系的浊点变化很小;而随体系中盐浓度的增加,体系浊点迅速降低。其原因是由于非离子表面活性剂溶液中加入 SO_4^{2-} 能够减少水溶液中具有水化表面活性剂亲水链段能力的非结合水分子(nonassociated water molecules)的数量,从而影响表面活性剂溶液的浊点^[18]。在本文D2EHPA的萃取中(除考察盐浓度影响外),为便于操作采用110 g·L⁻¹硫酸钠的操作条件,此时的浊点约为22℃。

2.2 $C_{12}E_{10}$ 的分相特性

$C_{12}E_{10}$ 初始浓度、操作温度以及溶液pH值对

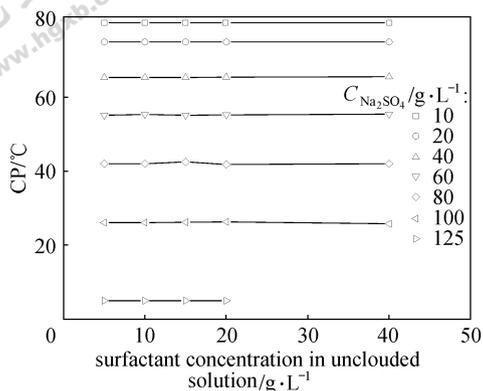


图 1 Na_2SO_4 和 $C_{12}E_{10}$ 的浓度对浊点的影响

Fig. 1 Effect of Na_2SO_4 and $C_{12}E_{10}$ concentration on CP

$C_{12}E_{10}$ 在两相分配的特性如图 2 和图 3 所示。可以看出，随体系中表面活性剂总量的增加，水相残留表面活性剂浓度以及 $C_{12}E_{10}$ 在凝聚相与水相的质量比值 (R) 都随之增加，即相对而言， $C_{12}E_{10}$ 在凝聚相的份额增加得比水相的份额快。同时，对于不同的温度和溶液 pH 值等操作条件，较高的温度 ($45^\circ C$) 以及较高的溶液 pH 值 ($pH=7.00$) 都有利于降低水相表面活性剂的残留量。

浊点萃取的分相行为与胶束形态有关，本实验条件下，凝聚相中表面活性剂主要为较长的棒状胶束及其铰链的聚集体，胶束表面曲率较小，而水相主要为球形胶束和相对较短的棒状胶束，胶束表面曲率较大^[19]。在酸性条件下，水溶液中存在大量的 H^+ 离子，并与 $C_{12}E_{10}$ 中的 O 相互作用，使胶束表面的曲率增加，胶束不易聚并。所以，在酸性条件下水相表面活性剂的残留量较大。

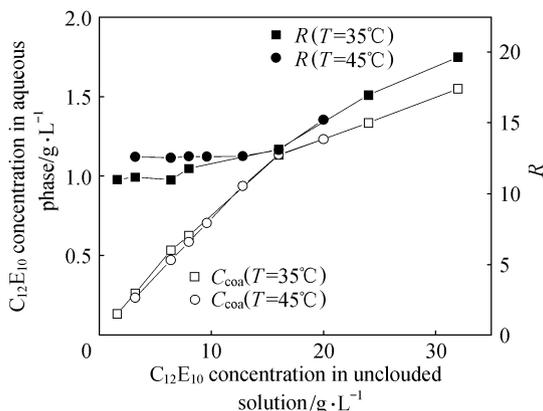


图 2 初始 $C_{12}E_{10}$ 浓度对浊点分相后水相残留 $C_{12}E_{10}$ 浓度的影响

Fig. 2 Effect of initial $C_{12}E_{10}$ concentration on $C_{12}E_{10}$ concentration in residual aqueous phase

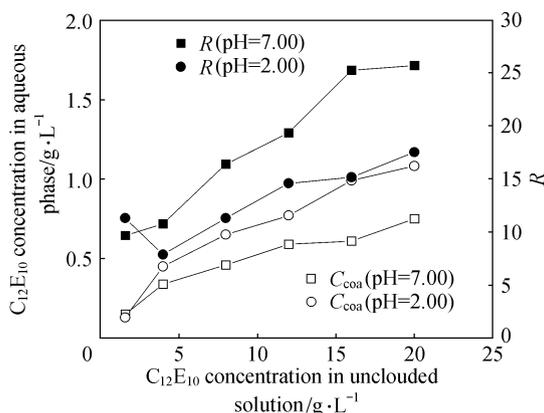


图 3 溶液的 pH 值对浊点分相后水相残留 $C_{12}E_{10}$ 浓度的影响

Fig. 3 Effect of solution pH on $C_{12}E_{10}$ concentration in residual aqueous phase

2.3 $C_{12}E_{10}$ 萃取 D2EHPA 的特性

2.3.1 $C_{12}E_{10}$ 浓度对 D2EHPA 萃取的影响 4、8、16 $g \cdot L^{-1}$ $C_{12}E_{10}$ 浓度条件下，CPE 萃取 D2EHPA 水相残留浓度的结果见图 4。可以看出，随 $C_{12}E_{10}$ 浓度的增大，水相中 D2EHPA 的残留浓度缓慢减少，即 D2EHPA 萃取效率有所增加。这是由于随体系中表面活性剂总量增加， $C_{12}E_{10}$ 在凝聚相与水相的质量比值 (R) 随之增加，即凝聚相增溶能力的增长占主导地位，从而导致萃取效率随 $C_{12}E_{10}$ 浓度的增大而增大，这一结果与一般液液萃取过程中提高萃取剂用量的结果相一致。

值得注意的是，由于 $C_{12}E_{10}$ 在浊点萃取平衡时水相残留量随 $C_{12}E_{10}$ 浓度的增大而增加，降低 $C_{12}E_{10}$ 的浓度有利于控制 $C_{12}E_{10}$ 的流失。但 $C_{12}E_{10}$ 的浓度也不宜太低，实验中发现，当 $C_{12}E_{10}$ 浓度低于 $4 g \cdot L^{-1}$ 时，体系分相速度缓慢，凝聚相体积小，不利于收集。

2.3.2 温度对 D2EHPA 萃取的影响 25、35、45 $^\circ C$ 条件下，CPE 萃取 D2EHPA 水相残留浓度的影响如图 5 所示。随温度的升高，水相中残留的 D2EHPA 浓度逐渐减小，萃取效率增加。温度对 D2EHPA 萃取的影响主要与温度对 $C_{12}E_{10}$ 在两相的分配以及温度对溶质在胶束中增溶量的影响有关。在本实验条件下 (Na_2SO_4 浓度为 $110 g \cdot L^{-1}$)， $C_{12}E_{10}$ 的浊点约为 $22^\circ C$ 。随温度降低， $C_{12}E_{10}$ 在水中残留量随之增大，尤其是在接近浊点温度时 (如 $25^\circ C$ 时， $\Delta T = 3^\circ C$)，残留于水中的 $C_{12}E_{10}$ 以胶束形式存在且浓度很高，水相对

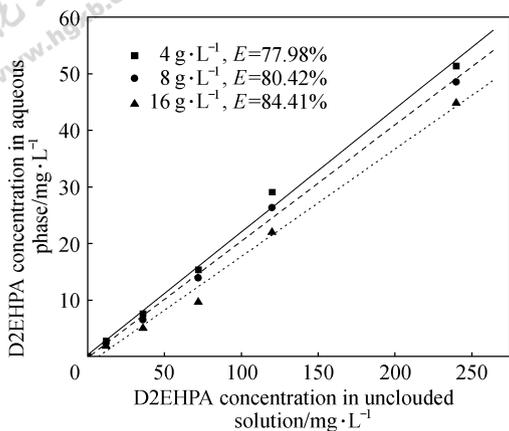


图 4 $C_{12}E_{10}$ 浓度对浊点分相后水相 D2EHPA 浓度的影响

Fig. 4 Effect of $C_{12}E_{10}$ concentration on D2EHPA concentration in aqueous phase ($110 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}=7$, 35°C)

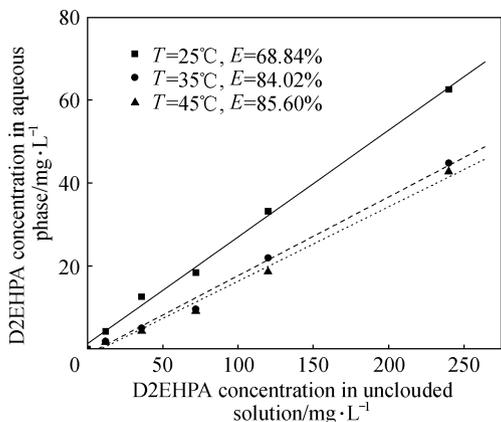


图 5 温度对浊点分相后水相 D2EHPA 浓度的影响

Fig. 5 Effect of temperature on D2EHPA concentration in aqueous phase ($110 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}=7$, $160 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_{12}\text{E}_{10}$)

D2EHPA 的增溶能力很强, D2EHPA 不易进入 $C_{12}E_{10}$ 凝聚相, 萃取效率较低。随温度的升高, 水相残留的 $C_{12}E_{10}$ 浓度迅速减小, 同时, 热扰动增强, 胶束的增溶空间增大, 有利于萃取效率的提高; 但由于在较高温度下, $C_{12}E_{10}$ 中聚氧乙烯链易脱水, 减少了亲水链的“外层”空间, 增溶极性物质的能力逐渐减弱。同时, 由于溶质在胶束中的增溶过程为放热过程^[12], 升高温度使胶束对溶质的增溶能力减弱。因此, 随温度的升高, $C_{12}E_{10}$ 对于 D2EHPA 的萃取效率为先迅速提高而后趋于缓慢的趋势。从节能操作的角度出发, 浊点萃取的操作温度应高于浊点温度 $15\sim 20^\circ\text{C}$ 。

2.3.3 pH 值对 D2EHPA 萃取的影响 如图 6 所示, 在 pH 值为 2、7、12 的条件下, 随 pH 值的升高, D2EHPA 的萃取效率略有上升。溶液 pH 值对 D2EHPA 萃取的影响主要与 pH 值对 $C_{12}E_{10}$ 在两相的分配以及 pH 值对溶质的状态及其胶束中增溶量的影响有关。

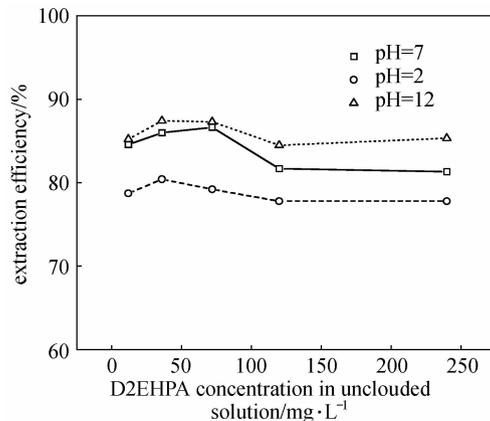


图 6 pH 值对 D2EHPA 萃取效率的影响

Fig. 6 Effect of pH on D2EHPA extraction efficiency ($160 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_{12}\text{E}_{10}$, $110 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ D2EHPA}$, 35°C)

由图 3 可以看出, 较高的溶液 pH 值有利于 $C_{12}E_{10}$ 在凝聚相的聚集, 即有利于溶质的增溶。同时, 由于 D2EHPA 为弱酸性的萃取剂, 随体系 pH 值的升高, 部分 D2EHPA 解离而带有一个负电荷, 呈现离子状态并增溶于胶束的表面, 增溶后胶束表面曲率减小, 也进一步促进了胶束的聚集。所以, 在溶液中有 D2EHPA 存在时, 碱性条件下凝聚相中胶束数目应略高于酸性条件, 萃取效率也较大, 即碱性条件更有利于 D2EHPA 的萃取。

2.3.4 Ni^{2+} 对 D2EHPA 萃取的影响 由于 D2EHPA 广泛应用于湿法冶金工业, D2EHPA 废水中往往含少量的金属离子, 本文选择 Ni^{2+} 为代表物, 并根据湿法冶金中 D2EHPA 萃取 Ni^{2+} 的水相 pH 值条件 ($\text{pH} \approx 7$), 开展了 Ni^{2+} 浓度对 D2EHPA 萃取效率影响的研究, 结果如图 7 所示。可以看出, 在溶液 pH 值为 7 时, 虽然 Ni^{2+} 可能与 D2EHPA 在水相进行离子交换反应, 生成 D2EHPA 的 Ni^{2+} 离子金属有机化合物, 且两者的摩尔浓度相当, 但 Ni^{2+} 对于 D2EHPA 在两相内分配的影响并不明显, Ni^{2+} 从 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 萃取效率只减小不到 2%。所以, 对于从 Ni^{2+} 湿法冶金萃残液中回收 D2EHPA 时, 可

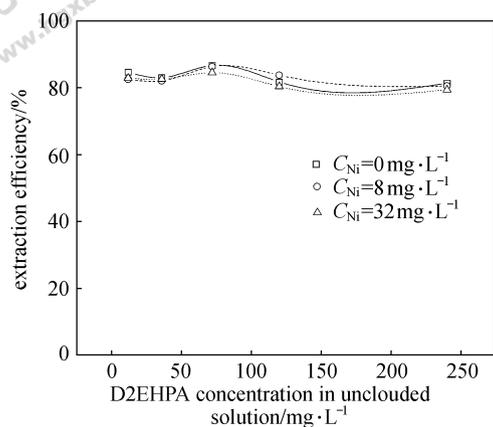


图7 Ni^{2+} 的浓度对 D2EHPA 萃取效率的影响

Fig. 7 Effect of Ni^{2+} concentration on D2EHPA extraction efficiency

(160 g·L⁻¹ $C_{12}E_{10}$, 110 g·L⁻¹ Na_2SO_4 , 12 mg·L⁻¹ D2EHPA, 35 °C, pH=7.00)

以忽略痕量金属离子的影响。

值得注意的是, 由于不同金属离子价态及其与 D2EHPA 形成萃合物的差异可能导致体系物性的改变, 因此对不同金属离子的湿法冶金工业废水, CPE 萃取 D2EHPA 的效率可能不同。

3 结 论

采用非离子表面活性剂 $C_{12}E_{10}$ 的浊点萃取方法能够高效率萃取水溶液中的痕量 D2EHPA。加入硫酸钠可以迅速降低 $C_{12}E_{10}$ 溶液的浊点以便操作。本文中 D2EHPA 单级萃取效率可达 85% 以上。

由于采用 $C_{12}E_{10}$ 溶液体系作为萃取媒介, D2EHPA 浊点萃取的萃取效率变化规律与 $C_{12}E_{10}$ 在两相中的分布密切相关。在本实验条件下, 提高 $C_{12}E_{10}$ 的浓度能够增加 D2EHPA 的萃取效率; 随着温度的升高, D2EHPA 萃取效率先迅速上升, 当温度高于浊点 15 °C 之后, 萃取效率升高速度减慢; pH 值的增大有利于萃取效率的增加; 在体系的 pH 值为 7 时, Ni^{2+} 的存在和浓度对 D2EHPA 的萃取效率影响不大。

References

[1] Feng Xudong (冯旭东), Lin Yi (林屹), Qu Fuping (瞿福平), Dai Youyuan (戴猷元). Treatment of dilute solution anilines-containing with displacement by extraction. *Environmental Science* (环境科学), 2001, **22** (1): 71-74

[2] Watanabe H, Tanaka H. A nonionic surfactant as a new

solvent for liquid-liquid extraction of Zinc (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Talanta*, 1978, **25**: 585-589

[3] Bordier C. Phase separation of integral membrane proteins in Triton X-114 solution. *J. Biol. Chem.*, 1981, **256** (8): 1604-1607

[4] Sakulwongyai S, Trakultamupatam P, Scamehorn J F, Osuwan S, Christian S D. Use of a surfactant coacervate phase to extract of chlorinated aliphatic compounds from water; extraction of chlorinated ethanes and quantitative comparison to solubilization in micelles. *Langmuir*, 2000, **16**: 8226-8230

[5] Quina F H, Alonso E O, Farah J P S. Incorporation of nonionic solutes into aqueous micelles; a linear solvation free energy relationship analysis. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 11708-11714

[6] Gu T, Sjoblom J. Surfactant structure and its relation to the krafft point, cloud point and micellization: some empirical relationships. *Colloids Surf.*, 1992, **64** (1): 39-46

[7] Huibers P D T, Shah D O, Katvitzky A R J. Predicting surfactant cloud point from molecular structure. *Colloid Interface Sci.*, 1997, **193** (1): 132-136

[8] Liu C L, Nikas Y J, Blaukschein D. Novel bioseparation using two phase aqueous micellar systems. *Biotechnol. Bioeng.*, 1996, **52**: 185-192

[9] Xiao J X, Sivars U, Tjemeld F. Phase behavior and protein partitioning in aqueous two-phase systems of cationic-anionic surfactant mixtures. *J. Chromatogr. B*, 2000, **743**: 327-338

[10] Minuth T, Gieren H, Pape U, Raths H C, Thömmas J, Kula M R. Pilot scale processing of detergent-based aqueous two-phase systems. *Biotechnol. Bioeng.*, 1997, **55**: 339-347

[11] Trakultamupatam P, Scamehorn J F, Osuwan S. Removal of volatile aromatic contaminants from wastewater by cloud point extraction. *Sep. Sci. Technol.*, 2002, **37** (6): 1291-1305

[12] Quina F H, Hinze W L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, **38**: 4150-4168

[13] Klint D, Bovin J O. Absorption of Triton X-100 on ultra-stable zeolite Y. *Acta Chemica Scandinavica*, 1999, **53**: 69-73

[14] Theodosios I, Sikalos T, Paleologs E K. Cloud point extraction coupled with microwave or ultrasonic assisted back extraction as a preconcentration step prior to gas chromatography. *Anal. Chem.*, 2005, **77**: 2544-2549

- [15] Akita S., Takeuchi H. Cloud point extraction of organic compounds from aqueous solutions with nonionic surfactant. *Sep. Sci. Technol.*, 1995, **30**: 833-836
- [16] Punjaporn T., Scamehorn J F, Osuwan S. Removal of volatile aromatic contaminants from wastewater by cloud point extraction. *Sep. Sci. Technol.*, 2002, **37**: 1291-1305
- [17] Wu Qiwen (吴其文), Jin Yan (金燕). Fatty alcohol polyoxyethylene ethers determination in compact laundry powder with colorimetric method of cobaltic thiocyanate. *China Surfactant Detergent & Cosmetics* (日用化学品工业), 2002, **32** (4): 68-69
- [18] Teng Hongni (滕弘霓), Guan Yucui (管玉翠). Aqueous two-phase system of nonionic surfactant. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, **54**: 1647-1649
- [19] Bernheim-Groswasser A, Wachtel E, Talmon Y. Micellar growth, network formation, and criticality in aqueous solutions of the nonionic surfactant $C_{12}E_5$. *Langmuir*, 2000, **16**: 4131-4140