

微乳法制备 W/O 型 Fe_3O_4 磁流体 及其清除水面浮油模拟研究

柴 波 张文军 李德忠*

(华中科技大学化学系, 武汉, 430074)

摘 要 应用复合乳化剂和助表面活性剂制备出稳定的油包水 (W/O) 型微乳液, 利用拟三元相图和体系电导随组成的变化, 探明了一定条件下形成 W/O 型微乳液的最佳体系, 进而利用 W/O 型微乳液作为“微反应器”合成 Fe_3O_4 磁流体. 应用 TEM 对制备的磁流体进行了表征, 初步模拟了用磁流体清除水面浮油的实验, 获得令人满意的结果.

关键词 微乳液, 磁流体, 除油.

磁流体又称磁性液体, 是磁性纳米微粒借助表面活性剂的作用均匀分散于载液中形成的稳定胶体系统. 由于磁流体既具有磁性又具有流动性, 这使得其应用于清除海面浮油成为可能^[1,2]. 目前, 磁流体的制备多采用二步法, 即先制成纳米磁性微粒, 再将磁性微粒在机械力作用下分散于载液中. 此法不仅工艺条件复杂, 磁性微粒易发生聚结, 而且磁流体的稳定性较差. 利用微乳法制备 Fe_3O_4 磁流体, 改变了传统的制备工艺, 在制备纳米微粒的同时, 就得到了 Fe_3O_4 磁流体, 使磁流体制备工艺大大简化, 而且 Fe_3O_4 磁流体具有粒子粒径小、分布均匀、稳定性好等优点^[3-6].

本文采用油包水 (W/O) 型微乳液作为微反应器, 一步反应直接合成 W/O 型 Fe_3O_4 磁流体, 应用透射电子显微镜 (TEM) 对磁流体进行表征, 并对磁流体清除人造海水表面浮油进行模拟试验研究.

1 实验部分

1.1 最佳 W/O 型微乳液的组成

通过选用不同的单一和复合表面活性剂, 单一和复合助表面活性剂, 改变表面活性剂和助表面活性剂的比例, 将纯水分散在由表面活性剂、助表面活性和煤油形成的均匀系统中, 当增溶水量与煤油的组成大约相等, 且增溶水量达到最大, 即为最佳 W/O 型微乳液.

取一定量的煤油, 加入定量的表面活性剂和助表面活性剂 (比例一定), 然后滴加纯水. 当体系由透明变成混浊时, 记录加入的水量, 计算该点处的组成. 改变煤油及表面活性剂和助表面活性剂的比例, 重复这一操作, 获得一组数据后, 绘制拟三元相图^[7-8].

1.2 最佳 W/O 型微乳反应器

将 $2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液替代纯水增溶, 在由复合乳化剂 Span80 和石油磺酸盐与助表面活性剂异丙醇的比例为 1:1, 乳化剂和助表面活性剂与煤油的比例为 4:1 组成的体系中, 至透明状态, 即是最佳的微乳反应器.

1.3 Fe_3O_4 磁流体的制备

在 30°C 不断搅拌下, 向最佳 W/O 型微乳反应器中缓慢滴加浓度均为 $2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} (其摩尔比为 2:3) 溶液至反应系统的 pH 值为 11 (用 ORION818 型数字酸度计连续监测), 搅拌 5h, 静止 10h, 所得黑色油状液体即为 Fe_3O_4 磁流体.

1.4 Fe_3O_4 磁流体的表征和磁性测试

用 JEM-100CX II 透射电子显微镜对磁流体中磁性粒子的结构和粒径进行测定和分析.

取高 20cm, 内径 1.1cm 的玻璃样品管 1 支, 用古埃磁天平称量磁流体在有磁场和无磁场时的重量, 同时计算重量差. 称量方法是: 在没有磁场时, 称取空玻璃样品管的重量, 然后调节通过古埃磁天平电磁铁线圈的电流强度, 使场强从零开始逐步增大, 同时称取空样品管的重量, 到场强 3000Gs 时, 再逐步减小磁场, 在相应的磁场下再称空样品管的重量, 两次称重结果要基本相同. 注入 12cm 高的磁流体于样品管中, 按照称空管的步骤进行称重, 同一磁场下称两次 (沿磁场上升方向和下降方向各称一次重量, 消除剩磁的影响)^[8].

1.5 Fe₃O₄磁流体的模拟除油实验

将 Fe₃O₄磁流体喷洒在用海绵围着的浮在人造海水水面上的 0# 柴油上, 施加一定的磁场后, 观察海绵框中的浮油 (已混溶有磁流体) 在磁场力作用下的移动现象, 测定移动速度, 并进一步观测被浮油稀释后磁流体的稳定性.

2 结果与讨论

2.1 最佳 W/O 型微乳液组成的确定

采用煤油为油基磁流体的载液, 其形成微乳液的理论 HLB 值 (亲水亲油平衡值) 为 6, 乳化剂的 HLB 值也应接近 6 (Span80 和石油磺酸盐按质量百分比为 4:1 进行复配, 作为制备 W/O 型微乳反应器的复合乳化剂). 通过绘制拟三元相图 (图 1) 来确定表面活性剂与助表面活性剂的配比.

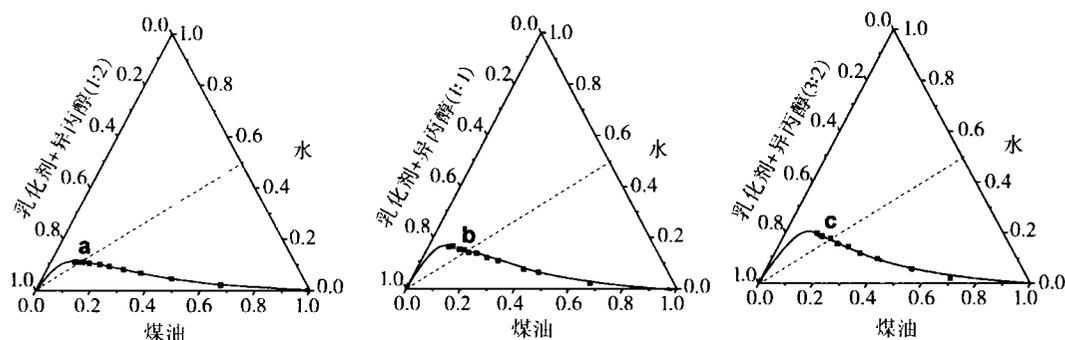


图 1 表面活性剂与助表面活性剂的组成变化对微乳液形成的影响

Fig. 1 Effect of the composition of surfactant and cosurfactant on the formation of microemulsion

由图 1 可知, W/O 型微乳区 (曲线下区域) 内所使用的表面活性剂和助表面活性剂的用量都比较大, 且图中虚线上各点煤油和纯水的组成相等. 在 W/O 微乳区内, 只有 a, b, c 三点的增溶水量达到最大. 其中, c 点最大, a 点最小, 但 b, c 两点相差并不太大. 从尽量少用表面活性剂, 又要保证较大的增溶水量两方面考虑, 选择 b 点, 即表面活性剂与助表面活性剂比例确定为 1:1. b 点处表面活性剂和助表面活性剂, 水及煤油的比例约为 4:1:1.

纯水分散在由表面活性剂、助表面活性剂和煤油形成的均匀体系中, 体系的电导会随分散水量的增加逐渐增加到一极大值, 然后突然减小, 体系开始变混浊, 甚至分层. 故在滴加纯水时通过测定体系的电导找出最适合的助表面活性剂. 选用表面活性剂和助表面活性剂 (1:1) 与煤油的比例为 4:1, 依次使用异丙醇、正丁醇、正己醇为助表面活性剂, 且每次的用量相等, 电导的变化见表 1.

表 1 加入不同助表面活性剂时体系的电导 ($\mu\Omega^{-1}$)

Table 1 Conductance of system in the different kind of cosurfactants ($\mu\Omega^{-1}$)

水量/ml	0	0.8	1.6	2.0	2.4	2.8	3.6	4.0
异丙醇	5.0	6.7	8.2	8.7	9.2	9.8	10.7	9.8
正丁醇	3.2	4.3	5.2	5.6	5.4	—	—	—
正己醇	0.7	1.1	1.0	—	—	—	—	—

由表 1 可知, 在相同的条件下, 异丙醇作为助表面活性剂形成的 W/O 型微乳液的增溶水量最大. 这主要是由于带有支链的异丙醇不仅可以增加界面的柔性, 使界面易于弯曲, 而且支链能够增大表面活性剂烷基链的横截面积, 从而大于表面活性剂极性头的横截面积, 界面发生凸向油相的优先弯曲, 导致形成 W/O 型微乳液, 从而能够增溶更多的水量. 由此可见, Span80-石油磺酸盐 (4:1) 与异丙醇的比例为 1:1, 且表面活性剂和助表面活性剂与煤油的组成比例约为 4:1 时, 可形成最佳的 W/O 型微乳体系^[7].

2.2 反应时间对 Fe_3O_4 磁流体磁性的影响

将 $2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液替代纯水增溶到上述可形成最佳 W/O 型微乳液的组成中, 然后滴加浓度均为 $2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} (摩尔比为 2:3) 的溶液, 至反应系统的 pH 值为 11. 将此反应系统在 30°C 下分别搅拌 1h, 3h, 5h, 得到的样品用古埃磁天平测定其重量随外加磁场强度改变的变化. 反应时间对磁化强度的影响如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 磁流体的磁性随外加磁场强度呈线性关系增大, 且反应时间为 5h 时, 合成的磁流体磁性最强, 说明较长的反应时间对生成磁流体有利.

2.3 反应温度对 Fe_3O_4 磁流体磁性的影响

将反应时间定为 5h, 分别在 15°C , 30°C , 50°C 下反应, 结果如图 3 所示. 从图 3 可知, 温度为 30°C 时反应得到的 Fe_3O_4 磁流体的磁性最好; 反应温度为 50°C 时得到的 Fe_3O_4 磁流体的磁性最差. 当反应温度在室温以下逐步升高时, 反应生成的 Fe_3O_4 磁流体的磁化强度也逐渐升高, 但超过 30°C 以后, 继续升高温度对 Fe_3O_4 磁流体的磁性已无多大意义, 甚至使 Fe_3O_4 磁流体的磁性质变差. 因此, 较低温度和较长反应时间这种温和的反应条件对生成 Fe_3O_4 磁流体比较有利.

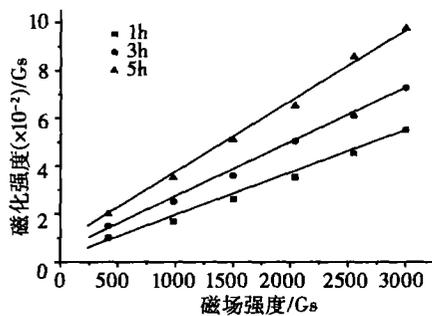


图 2 不同反应时间 Fe_3O_4 磁流体的磁化强度
Fig. 2 Curves of magnetization intensity of Fe_3O_4 magnetic fluid during the different time

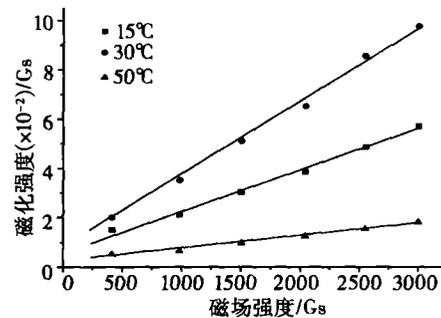


图 3 不同反应温度 Fe_3O_4 磁流体的磁化强度
Fig. 3 Curves of magnetization intensity of Fe_3O_4 magnetic fluid at the different temperatures

2.4 Fe_3O_4 磁流体的表征

Fe_3O_4 磁流体经透射电子显微镜检测, 结果表明 (图 4): 磁流体中磁性微粒平均粒径为 10nm, 粒径分布比较均匀. 可见磁性微粒在表面活性剂和助表面活性剂的作用下, 均匀分散在油相中, 形成稳定的油基磁流体.

2.5 Fe_3O_4 磁流体模拟清除水面浮油实验

将一定量的 Fe_3O_4 磁流体喷洒在用海绵 (相当于围油栏) 围着的浮在人造海水水面的 0# 柴油上, 由于 Fe_3O_4 磁流体是以煤油作为基载液的油基磁流体, 故能和 0# 柴油相互混溶, 此时 0# 柴油已具有磁性. 外加磁场强度从 500Gs 逐步加大到 3000Gs, 可以明显观测到海绵和浮油的定向移动. 且在相同的时间间隔内, 磁流体移动的距离与外加磁场成正比, 结果如表 2 所示. 同时 Fe_3O_4 磁流体与 0# 柴油

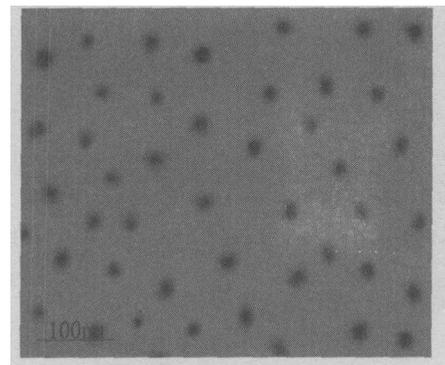


图 4 Fe_3O_4 磁流体的 TEM 图
Fig. 4 TEM micrograph of Fe_3O_4 magnetic fluid

相互混溶后, 放置 3 个月未出现分层现象, 表明磁流体有较强的抗油溶稀释能力.

表 2 在相同时间内磁流体移动的距离随外加磁场的变化

Table 2 The distance that the magnetic fluid moves varies with the magnetic field in the same time

磁场/G _e	0	500	1000	1500	2000	2500	3000
距离/cm	0	2.4	4.8	7.2	9.6	12	14.4

3 结 论

(1) 利用 Span80 和石油磺酸盐复合乳化剂 (复合质量比为 4:1)、异丙醇、煤油、水可制备稳定的 W/O 型微乳液系统.

(2) 用 NaOH 水溶液替代纯水增溶, 在可形成最佳 W/O 型微乳液的组成中, 作为最佳的“微乳反应器”, 直接合成 Fe₃O₄ 磁流体, 简化了反应步骤和操作工艺.

(3) 微乳液法合成的油基型 Fe₃O₄ 磁流体完全可以用来清除水面的各种浮油.

参 考 文 献

- [1] 张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2002
- [2] 陈国华, 水体油污治理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [3] Rat K, Moskowitz R, Commercial Applications of Ferrofluids. *J. Mag. Mater.*, 1990, **85**: 233—244
- [4] Wu K T, Yao Y D, Wu T C, Transmittance and Dynamic Properties of Fe₃O₄ Ferrofluid Emulsion in Hexanes and Oleic Acid. *Physica B*, 2003, **327**: 319—323
- [5] Montagne F, Mondain-Monval O, Pichot C, Preparation and Characterization of Narrow Size (O/W) Magnetic. Emulsion. *J. Mag. Mater.*, 2002, **250**: 302—312
- [6] 柴波, 张文军, 李德忠, 纳米磁流体及其在水资源保护中的应用前景, 环境科学与技术, 2004, (1): 159—161
- [7] 崔正刚, 微乳化技术与应用 [M]. 北京: 中国轻工出版社, 1999
- [8] 罗澄源, 物理化学实验 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1989

STUDY ON PREPERATION OF Fe₃O₄ MAGNETIC FLUID WITH MICROEMULSION REACTOR AND ITS DEGREASING PROPERTIES

CHAI Bo ZHANG Wen-jun LI De-zhong

(Department of Chemistry, HuaZhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074)

ABSTRACT

A stable microemulsion (W/O) was prepared with the complex surfactant and cosurfactant. The optimal system of microemulsion was found out from the pseudoternary phase diagrams and conductance changing with composition of the system under given conditions. The Fe₃O₄ magnetic fluid was prepared with the using of W/O microemulsion as a microreactor. The magnetic fluid was investigated by TEM. The magnetic fluid was simulated to clear the oil on the water and a good result was obtained.

Keywords: microemulsion, magnetic fluid, degreasing.