

粘土作为乳化剂的研究

I. 粘土悬液的 pH 值与乳油液稳定性的关系*

薛家驊 陈明伯

(南京农学院)

固体粉末可以作为乳化剂早在本世纪初就已发现^[1]。由于所得的乳油液一般地液滴较粗,稳定性也差,因而长期以来很少被注意。最近 L. N. Mukerjee 和 S. N. Srivastava 等人系统地检查了多种难溶无机化合物和粘土作为工业用和农业喷洒用乳化剂的可能性^[2,3]。但对于粘土粉末作为乳化剂的条件没有深入研究。本文是研究一定 pH 范围内几种本国粘土的乳化效能。

实 验 材 料

1. 粘土: 本实验采用三种不同的粘土: 黄褐土(采于南京卫岗,深度为 15—35 厘米,母质系下蜀系黄土)、红壤(即徐闻系砖红壤性土壤,采于广东省徐闻县石井圆村,深 20—50 厘米,母质为玄武岩)和出山店粘土(产于淮河流域出山店,系地质部供给)。原土取来后用 10% 过氧化氢除去有机质,然后用带橡皮头的玻棒研磨分散,加蒸馏水制成泥浆,在 30°C 下静置 24 小时,用虹吸法吸取上层 7 厘米的悬液,其中粘土颗粒皆小于 1 微米^[4]。红壤因不易分散,在研磨过程中加入少量 NaOH。制得的粘土悬液浓度分别为南京黄褐土 0.701 克/100 毫升、徐闻红壤 1.46 克/100 毫升、出山店粘土 0.702 克/100 毫升。

2. 油: 所用的油是工业用煤油,先经浓硫酸洗濯,再用 1 M NaOH 溶液洗濯,最后用蒸馏水洗到中性,经无水氯化钙干燥后备用。

实 验 方 法

1. pH 值的测定: 所制得的粘土悬液用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值,为了使悬液有足够的時間达到平衡, pH 值是在调节后隔一昼夜才用雷磁 24 型酸度计以玻璃电极测定的。每次测定前酸度计均用 pH 值为 3.57, 5.91, 6.98, 8.00, 9.46 的标准缓冲溶液校对过。

2. 乳油液的制备: 用移液管吸取测定 pH 值后的粘土悬液 50 毫升,置一干燥大试管内,加入 10 毫升煤油,垂直剧烈振荡 300 次,再加入煤油 10 毫升,再振荡 400 次,把所制得的乳油液放入 15°C 的恒温槽内,经过一定时间后,将试管取出,倾斜 45°,等上层成片分出的油集中后,用一带橡皮帽的 1 毫升刻度吸管吸取并测量分出油的体积。

* 本文蒙戴安邦教授指正,特此致谢。

实验结果

乳浊液的破坏过程,一方面表现为油滴的平均直径增大,另一方面表现为油滴合并成整片的油分出。对稳定性较差的乳浊液,后一现象较为显著,故可用分出油的体积来反映乳浊液的破坏过程。用南京黄褐土作乳化剂,经过不同时间后分出油的体积见图 1。徐闻红壤作乳化剂的结果见图 2。

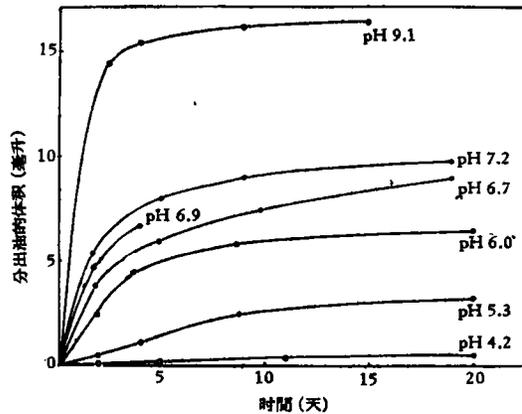


图 1 南京黄褐土作乳化剂不同时间后分出油的体积

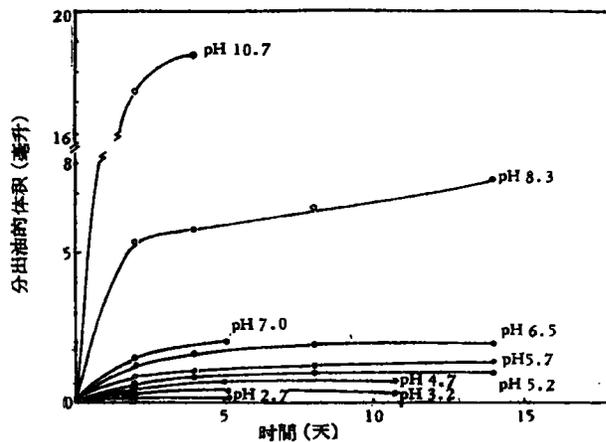


图 2 徐闻红壤作乳化剂不同时间后分出油的体积

由图 1、2 可见粘土悬液的 pH 值对所得乳浊液的稳定性影响很大。由于破坏过程在最初几天内比较剧烈,我们用制成二天后分出油的百分数作为稳定性的标志,结果见表 1 和图 3。

从表 1 可以看到,对每种粘土都有一个特征的 pH 值,只有在这个 pH 值以下,乳浊液才稳定,超过这个 pH 值,制得的乳浊液皆不稳定。这个特征 pH 值对南京黄褐土是 5.3,徐闻红壤为 7.0,出山店粘土是 5.0。

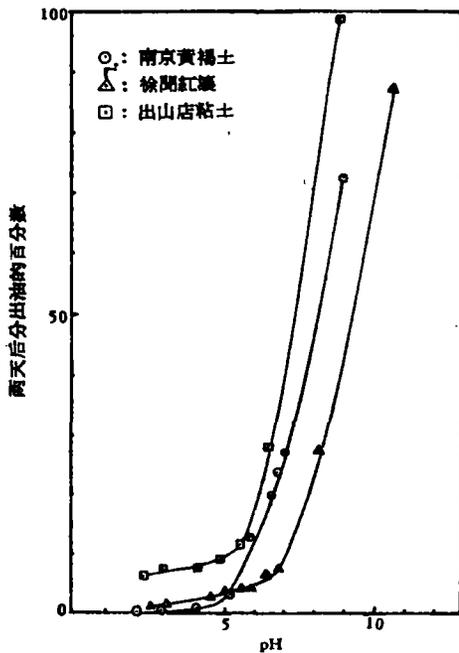


图3 不同粘土作乳化剂二天后分出油的百分数与pH值的关系

表1 二天后分出油的百分数与pH值的关系

南京黄褐土		徐闻红壤		出山店粘土	
pH	二天后分出油量 (%)	pH	二天后分出油量 (%)	pH	二天后分出油量 (%)
2.2	0	2.7	0.9	2.4	5.9
3.0	0	3.2	1.4	3.1	7.3
4.2	0.5	4.7	2.3	4.3	6.9
5.3	2.4	5.2	3.0	5.0	8.6
6.0	12.3	5.7	3.8	5.7	11.3
6.7	19.3	6.0	3.7	6.6	27.6
6.9	23.5	6.5	6.5	9.0	98.5
7.2	26.7	7.0	7.0		
9.1	72.0	8.3	27.0		
		10.7	87.1		

讨 论

固体粉末作为乳化剂,一般皆认为是由于粉末集中到油水界面上,形成一具有相当机械强度的膜,因而阻止了油滴的合并。集中到油滴表面的原因是由于固体可以在相当程度上被两种液体所润湿。至于粘土作为乳化剂,我们认为除了润湿外,电荷也是使粉末集中到油滴表面的一个因素。煤油分散在水内根据 Coehn 规则应该是带负电荷的^[5]。我们用显微电泳法检查,油滴确实是带负电荷。粘土颗粒既带正电荷,又带负电荷。由于电荷间的相互作用,正电荷促使粘土集中到油滴表面,从而有利于乳浊液的稳定。负电荷促使粘土离开油滴表面,不利于乳浊液的稳定。而粘土所带正负电荷的数量是随pH而变的,随着pH的升高,正电荷数量下降,负电荷数量增加。根据 Schofield 测定以伊利石为主的粘土的结果^[6],在pH 3.3以下,正负电荷的数量变化不大,从pH 3.3开始,pH增高,正电荷数量下降,负电荷数量上升。pH 5.5以上正电荷数量接近零,负电荷数量急剧增加。南京黄褐土的主要矿物组成也是伊利石^[7],因此它作为乳化剂时,pH 4以下乳浊液是稳定的,4到5.3之间稳定性下降。pH 5.3以上很不稳定。

红壤所带电荷,根据 Schofield 意见^[8],在pH 3以上正电荷数量下降,到pH 7等于零。负电荷数量在7以下没有什么变化,pH 7以上开始升高。故以它为乳化剂时,从pH 3开始稳定性逐渐降低,到pH 7以上很不稳定。

出山店粘土的主要矿物是蒙脱石^[9],Schofield 认为蒙脱石不带正电荷,但在pH 5以下负电荷数量不变,pH 5以上负电荷数量增加^[8]。故以出山店粘土作为乳化剂,一方面在pH 5以下稳定性变化不大,超过pH 5稳定性下降。另一方面即使在pH 5以下,由于

不带正电荷,因此稳定性比上述两种土壤要差些。

摘 要

粘土粉末作为煤油—水体系的乳化剂,所得乳油液的稳定性受 pH 的影响很大。就研究过的三种土壤来说,各有一特征 pH 值,超过此值乳油液皆不稳定。这个特征 pH 值对南京黄褐土是 5.3,徐闻红壤是 7.0,出山店粘土是 5.0。

参 考 文 献

- [1] Pickering, S. U.: J. Chem. Soc., **91**, 2001 (1907).
- [2] Mukerjee, L. N., S. N. Srivastava: Kolloid-Z, **147**, 146 (1956).
- [3] Mukerjee, L. N., S. N. Srivastava: Kolloid-Z, **150**, 144 (1957).
- [4] 李庆远等编:土壤分析法。200 页,科学出版社,1958 年。
- [5] Paul Becher: Emulsions. p. 109, 1957.
- [6] Schofield, R. K.: J. Soil Sci., **1**, 1—8 (1949).
- [7] B. A. 柯夫达著:中国之土壤与自然条件概论。61 页,科学出版社,1960 年。
- [8] Schofield, R. K.: Soils and Fertilizers. **2**, 1 (1939).
- [9] 尤卡踏沃特拉诺夫、颜其浩:数种中国蒙脱土润湿热的研究。(未发表)

STUDIES ON CLAYS AS EMULSIFIERS

I. pH VALUE OF CLAY SUSPENSION AND STABILITY OF EMULSION

C. H. HSIEH AND M. P. CHUNG

(Nanking Agricultural College)

(ABSTRACT)

Three native clays were investigated as emulsifiers for kerosene in water system. The stability of emulsions obtained is considerably effected by the pH value of clay suspension. For every clay studied there is a specific pH value beyond which the emulsions obtained are unstable. For Nanking yellow drab soil the specific value is 5.3, Chuwen red soil 7.0, and Chu-san-den clay 5.0.