

十六烷基氯化吡啶溶剂 气浮的热力学及动力学研究

吕玉娟*, 朱锡海

(中山大学化学与化工学院, 广州 510275)

摘要: 研究了表面活性剂十六烷基氯化吡啶(HPC)的溶剂气浮回收动力学及热力学规律。通过测定不同温度及浓度下 HPC 的表面张力,得到了 HPC 在气-液界面的标准吸附表面自由能为 -33.17 kJ/mol 。HPC 的溶剂气浮过程符合一级动力学方程,表观速率常数 k 的值随气体流速升高而增加,随温度升高而降低。

关键词: 溶剂气浮;热力学;动力学;十六烷基氯化吡啶

中图分类号: X506

文献标识码: A

1 引言

溶剂气浮的概念是由 Sebba 首先提出的^[1],它是一种具有分离与富集同时完成的新型气浮分离技术,在环境分析与水处理技术中备受人们关注^[2]。溶剂气浮法结合了鼓气法与溶剂萃取法的优点,且优于这两种方法。溶剂气浮的效率不受萃取平衡条件的限制,而与待分离物质的表面活性有关^[3,4]。因而表面活性剂在溶剂气浮中有重要作用,它在气-液界面形成单分子层,这种吸附大大改变界面的性质,表面张力是最受影响的量。本文通过研究不同浓度下表面张力的变化,由吉布斯方程得到了界面的表面吸附量与浓度的关系,同时计算了分子限制面积和标准表面自由能的值,可以更深一步理解界面性质与结构。在溶剂气浮中如果表面活性剂带有与被气浮离子相反的电荷,该气浮离子会被富集于有机层中,则表面活性剂气浮速率将决定被气浮离子气浮速率的上限^[5],因为回收率不可能超过二者的计量比,因而研究溶剂气浮中表面活性剂的回收速率很重要。本文通过研究表面活性剂回收率,描述了气泡界面特征,例如表面电荷密度或平衡界面结构等等,同时还测定了十六烷基氯化吡啶(HPC)的溶剂气浮中,不同气体流速及温度下溶剂气浮的回收速率,讨论了溶剂气浮过程中影响回收速率的因素。

2 实验

2.1 仪器与试剂

溶剂气浮实验是在自制的配有控温水套管的玻璃气浮柱内进行的^[4],玻璃柱内径为 3.7 cm,微孔径钛板作为布气板,转子流量计指示和控制气体流速,压缩空气经过减压阀减压后从布气板进入气浮柱中。

* 通讯联系人,Email: yujuanv@163.net

收稿日期: 2000-03-08; 修回日期: 2000-09-29。

表面张力通过 Kruss8600(德国)表面张力计以环法来测定。样品溶液的吸光度值用 752 型紫外-可见分光光度计(上海第一仪器厂)测量。

用二次蒸馏水配制十六烷基氯化吡啶(HPC)(瑞士,Fluke AG)溶液,异戊醇、氯化钾均为国产分析纯试剂。

2.2 实验方法

热力学实验中,新配制一系列浓度从 6.25×10^{-6} 到 1.0×10^{-2} mol/L HPC 溶液,将 100 mL HPC 溶液置于恒温槽中约 30 min,取样 10 mL,用 Kruss8600 表面张力计测溶液的表面张力。测定温度为 303、323 K。

动力学实验中,调气体流量至所需值,通气体约 15 min,使气流量保持恒定。再将新配制好的 500 mL 的 1.55×10^{-5} mol/L 的 HPC 溶液(含 0.2 mol/L KCl,预先在恒温槽中恒温 30 min)和 10 mL 异戊醇依次倒入气浮柱,并开始计时取水样。将样品置于 1 cm 石英比色皿中,用紫外-可见分光光度计测量 HPC 在 259 nm 处的吸光度值。

3 结果与讨论

3.1 HPC 的热力学研究

中性条件下的 HPC 溶液的表面张力与浓度的关系如图 1A 所示。HPC 的表面张力是典型的 III 型曲线(溶质为表面活性剂、肥皂、洗涤剂),即其表面张力随温度的升高而急剧降到一定程度,再渐渐衰减。HPC 是阳离子型表面活性剂,它在气液界面发生的吸附可用 Gibbs 吸附等温线来描述^[6]:

$$\Gamma = -\frac{C}{2RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (1)$$

其中, Γ 为表面吸附量; R 为普适气体常数; T 为绝对温度; C 为摩尔浓度。 $(d\sigma/dC)$ 为表面张力对浓度的变化率。 Γ 可由图 1A 中曲线上任一点切线的斜率求得,即 $k = (d\sigma/dC) = \Gamma RT/C$, 故 $\Gamma = kC/RT$ 。表面吸附量 Γ 与浓度 C 的关系如图 1B 所示。在测试温度下, HPC 的吸附量随浓度的增加而增加,在所研究的浓度范围内,吸附量还未达到饱和。

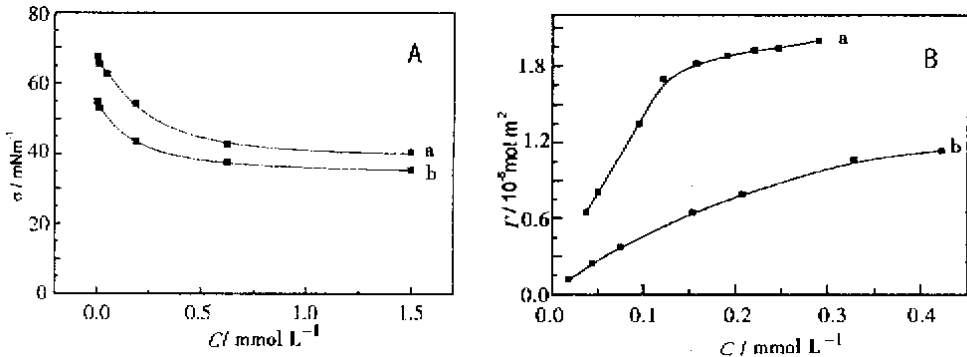


图 1 HPC 在不同浓度下的表面张力(A)和吸附量 Γ (B)

a. $T = 303$ K, b. $T = 323$ K

Fig. 1 Surface tension A and surface excess concentration B vs molar concentration curves at different temperature

可以通过以下步骤来求得吸附过程的热力学参数^[7]。单分子层表面压力为:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \tag{2}$$

式中 σ_0 、 σ 分别为纯水和表面活性剂溶液的表面张力，单分子面积可以用下式来描述：

$$A = 1/(\Gamma N_A) \tag{3}$$

N_A 为阿佛加德罗常数。

对于理想的单分子层，则有

$$\pi A = KT \tag{4}$$

式中， K 为玻兹曼常数； T 为绝对温度。由实验所得，303、323 K 下表面压力 π 与分子面积 A 的关系分别如图 2 所示，它们并非如理想状态呈线性关系。因为对于实际的离子型表面活性剂

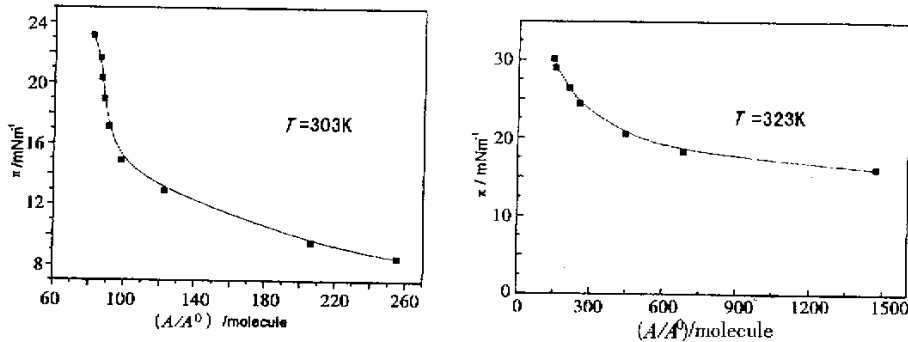


图 2 表面压力 π 对分子面积 A 的曲线
Fig.2 Surface pressure vs. molecular area

分子，分子相互之间存在排斥力，分子的 C-H 链之间有氢键。则对于气液界面的带电荷单分子层，式(4)修正为^[7]：

$$(\pi - \pi_s - \pi_r) (A - A_0) = KT \tag{5}$$

式中， A_0 为最大表面压力时分子所限面积， π_s 为 C-H 链之间的范德华力， π_r 为吸附离子极性基团的排斥力，满足方程^[7]

$$\pi_r = -6.03 C_1^{1/2} + 2KT/A \tag{6}$$

其中， C_1 为电解质浓度，本实验中其值为 0。 π_s 的值由 Tajima 经验方程求得^[8]：

$$\pi_s = -b/A \tag{7}$$

式中， b 为比例系数，由 Cabrerizo 方程求得^[9]，其中

$$b = (\Phi - 1)KT + MKTA \tag{8}$$

如果 $(\pi - \pi_r)A / (KT)A$ 呈线性关系，则 Φ 是直线的纵坐标值， M 是直线的斜率。我们的实验中 $(\pi - \pi_r)A / (KT)A$ 的关系如图 3 所示，完全符合线性关系，故可得到 Φ 、 M 的值，从而得到 b 值。将式(6) & (8) 代入式(5) 则有

$$[(\pi - 2KT/A - (\Phi - 1)KT/A - MKT) (A - A_0)] = KT \tag{9}$$

A_0 可通过最大压力 π 来求得，在本实验中 A_0 的值为 50.00 \AA^2 。

通常，标准吸附自由能是基于 Stern 吸附模型而求得的：

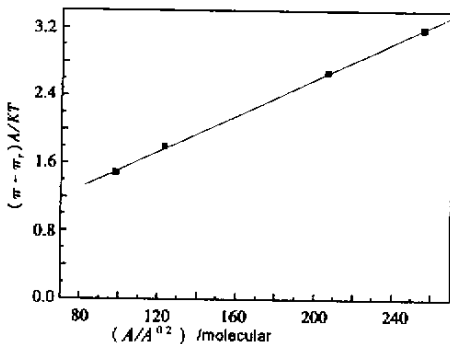


图 3 $(\pi - \pi_r)A / KT$ 对 A 的曲线 ($T = 303K$)
Fig.3 $(\pi - \pi_r)A / KT$ vs. molecular area at 303K

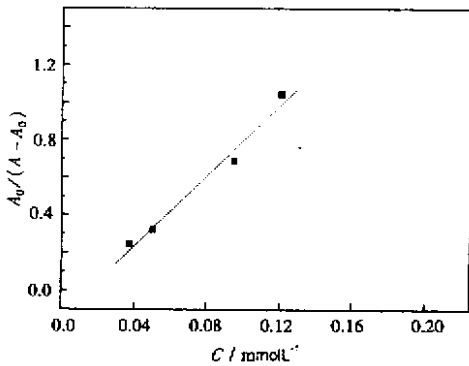


图4 $A_0/(A - A_0)$ 与 C 的关系图, $T = 303\text{K}$

Fig.4 $A_0/(A - A_0)$ vs. molar concentration curve at 303K

$$\frac{A_0}{A - A_0} = \frac{C}{55.55} \exp \frac{-\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT} \quad (10)$$

$A_0/(A - A_0)C$ 如图4,呈线性关系($y = A + Bx$, $R > 0.99$),故 ΔG_{ads}^0 可通过该直线的斜率得到,本实验中求得其值为 -33.17 kJ/mol 。这表明对于 HPC 这种阳离子型表面活性剂,它在气-液界面的吸附时会引起自由能的降低。

3.2 HPC 回收的动力学

溶剂气浮包含两个过程,即溶液中的被气浮物与表面活性剂作用生成的表面活性物被上升气泡带至水面,表面活性物溶于(或悬浮于)水面上与水不混溶的液层或存在于两相界面之间。在气浮过程动力学研究中,关于吸附行为有多种结论:扩散控制,

对流扩散控制,吸附能阻控制,平衡气泡量。我们研究了不同气流速度下 HPC 的溶剂气浮时间与溶液浓度的关系,根据朗伯-比尔定律

$$A = \epsilon bC$$

式中, A 为吸光度; ϵ 为摩尔吸光系数; b 为光程长; C 为被测物摩尔浓度; A 与 C 成正比,故可以用 A 来代替 C 。HPC 在 35、75、125、250 mL/min 时 $\ln A \sim t$ 的曲线如图5所示,符合线性关系。这表明 HPC 的溶剂气浮过程满足一级动力学,故表观回收速率常数 k 可以从直线的斜率求得。由图可知, k 随气体流速的升高而增加。

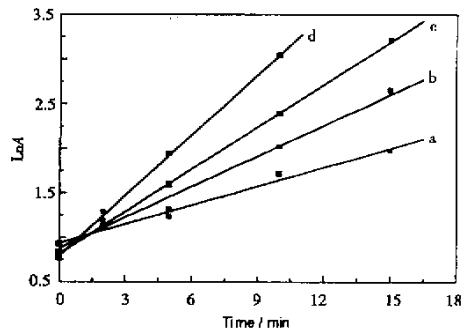


图5 $\ln A$ 与 t 的关系图

a: 35, b: 75, c: 125, d: 250 mL/min

Fig.7 $\ln A$ vs. time curve

我们前面的研究认为溶剂气浮是气泡吸附分离和水相和有机相两相传质过程的耦合,而且这两个微过程相互制约,但气浮过程是决定气浮分离效率的关键^[4,5]。在 279、296、306 K 时,动力学参数 k 、半衰期 $t_{1/2}$ 、动力学方程及回收率分别列于表1中。实验表明,随着温度的升高, HPC 溶剂气浮过程的表观速率常数 k 及回收率均随温度的升高而降低。在 HPC 的热力学研究中, HPC 的表面吸附量随温度的升高而降低,故在溶剂气浮过程中, HPC 在气泡上

表1 不同温度下 HPC 的动力学参数及回收率

Table 1 The kinetic parameters and recovery coefficient of HPC at different temperatures

T/K	$k/10^3 \text{ s}^{-1}$	$t_{1/2}$	Regression equation	Relate coefficient	Removal efficient %
279	3.57	396	$Y = 0.38708 + 0.21401x$	0.99	98.4
295	2.52	561	$Y = 0.99041 + 0.15146x$	0.99	91.6
306	2.17	651	$Y = 1.05653 + 0.12996x$	0.99	90.9

的吸附量降低,从而使 k 回收率均随温度的升高而降低。以上实验再次证明了气浮过程是决定气浮分离效率的关键。

在溶剂气浮中,表面活性物质吸附于气泡上,并被上升气流带入气浮柱上层的有机溶剂中,并且水溶液的总容积基本上保持不变。在溶剂气浮过程中,气浮柱中浓度的变化满足^[5]

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{\Phi_A \Gamma}{V_C} \quad (11)$$

Φ_A 是单位时间内通过柱的总面积,它是气体流速和气泡表/体面积比值的乘积, Γ 是离开水溶液的吸附量。故方程可变为:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{3J\Gamma}{rV_C} \quad (12)$$

在稀溶液中,HPC在气泡表面的吸附符合亨利吸附方式,则有

$$\Gamma = mC \quad (13)$$

$$\text{故} \quad \ln \frac{C}{C_0} = -\frac{3Jm\Gamma}{rV_C} \quad (14)$$

$$\text{即} \quad k = \frac{3Jm}{rV_C} \quad (15)$$

即在上述假设下, k 正比于气体流速 J 和表面活性剂的吸附量 Γ ,反比于气泡的直径 r 。实验表明,在较高气体流速下, k 值的增加与气体流速并不成比例,因为当气体流速增高时,气泡直径 r 变大,同时较高气体流速下,气泡速度增加而在柱中的停留时间变短。物质的吸附量 Γ 越大,即表面活性越强,则溶剂气浮过程中的表观速率常数值越大,故表面活性剂在溶剂气浮过程中有重要作用。影响溶剂气浮过程中的表观速率常数值的诸因素中,物质的表面活性是决定性因素,气体流速也是重要因素。

4 结 论

通过测定不同温度及浓度下HPC的表面张力,得到了其吸附曲线,计算得到了HPC在气液界面的分子限制面积和标准吸附自由能,HPC的吸附量随温度升高而降低。HPC的回收动力学可用简单的实验参数表观速率常数 k 来描述,测量了不同气体流速及温度下的 k 值。物质的表面活性和气体流速是溶剂气浮过程中表观速率常数 k 的决定性因素,气浮过程是决定气浮分离效率的关键。

参 考 文 献

- [1] Sebba, F. Ion Flotation, American Elsevier: New York, 1962
- [2] Zhu Xiha(朱锡海), Ren Xiu(任欣), Cheng Weigu(陈卫国). *Technology of Water Treatment* (水处理技术), 1991, 17: 335
- [3] Ososkov V, Kebbekus B, Chen M. *Sep. Sci. Technol.*, 1996, 31: 213
- [4] Zhu Xiha(朱锡海), Ren xiu(任欣), Cheng Weigu(陈卫国). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*(中山大学学报(自然版)), 1996, 35(6): 23
- [5] John D M, Donald H N, Gregory G W, Stuart K N. *Langmuir*, 1992, 8: 2124
- [6] Motomura K. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1980, 12: 1
- [7] Castro F H B. *J. Colloid Interface Sci.*, 1995, 173: 8
- [8] Tajima K, Muramatsu M, Sasaki T. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1970, 43: 1991
- [9] Cabreizo M, Thesis Doctoral. Universidad de Granada, 1986

Study on the Kinetics and Thermodynamics of Hexadecylpyridiumchlorid in Solvent Sublation

Lu Yujuan* , Zhu Xihai

(*Environmental Sciences and Engineering Center , Zhongshan University , Guangzhou 510275*)

Abstract The kinetics and thermodynamics of hexadecylpyridiumchlorid in solvent sublation were studied. With the measurement of the surface forces at different temperatures and concentration , the free standard adsorption energy ΔG_{ads}^0 was obtained with -33.17kJ/mol . The process of solvent sublation of hexadecylpyridiumchlorid is obedient to first order kinetics. The apparent rate coefficient decreases with the increase of experiment temperature but increases with the increase of the air flow rates.

Key words Solvent sublation , Thermodynamics , Kinetic , Hexadecylpyridiumchlorid

* To whom correspondence should be addressed.