

# 溶剂气浮法分离机理的基础研究<sup>\*</sup>

任 欣 陈卫国 朱锡海

(中山大学环境科学与工程研究中心, 广州 510275)

**摘 要** 研究了待分离物呈表面活性物系(甲基橙-十六烷基氯化吡啶、十六烷基氯化吡啶)和呈疏水性物系(铜-二乙基二硫代氨基甲酸钠、镍-丁二酮肟)的溶剂气浮变化规律. 红外光谱分析表明, 分离效率的高低与有机相和气浮分离物相互作用的强弱不相关. 在所研究的溶剂气浮体系中, 气泡吸附单元是决定分离效率的关键. 总的溶剂气浮过程满足一级动力学方程, 其过程的表现活化能可作为衡量溶剂气浮过程分离效率的特征参数. 表现活化能取决于待分离物质的表面活性, 可借用疏水平衡值 HLP 来反映. 表现活化能愈小, 其待分离物质的表面活性愈高 (HLP 值愈小), 而气泡吸附量和分离效率则增加.

**关键词** 溶剂气浮法, 表面活性物质, 疏水性物质, 分离机理

**分类号** X 506

溶剂气浮法 (SS) 是一种具有分离与富集同时完成的新型气浮分离技术, 而使之在环境分析技术和环境水处理技术领域倍受人们的关注<sup>[1]</sup>.

Sebba<sup>[2]</sup>假设气浮分离物只有单向运动, 即从水相进入有机相, 由于气浮分离物是由气泡的表面捕集运输的, 有机相不过是个受体, 因此, 回收率与有机相用量 ( $v_0$ ) 无关. 然而实际上, 气泡的剧烈搅动, 不可能不考虑气浮分离物重新返回水相, 只不过由于气泡不断上升, 以向上的运动趋势为主罢了. 鉴于此, Karger 等人提出了所谓“双向运动”的假设<sup>[3]</sup>. 国内一些研究者也认为, SS 与溶剂萃取相比, 前者分离量大, 且与有机相的用量体积关系不大<sup>[4]</sup>, 有的则干脆认为溶剂浮选不涉及萃取分配比问题, 加入的有机溶剂量不受母液影响<sup>[5]</sup>.

但是, Grievess<sup>[6]</sup>在用萃取 (EX)、泡沫分离 (FF)、SS 分别回收酚并比较时发现  $v_0$  与回收率有关. 据此, 他认为 SS 的分离机理可能同时包括 FF 和 EX 的机理, 其中, 后者是主要的. Val-saraj<sup>[7]</sup>则认为 SS 分离机理包括了 FF、EX 以及气提分离 (Air Stripping) 等多种分离作用.

不难看出, 至今对有关 SS 分离过程和机制的认识仍是众说纷纭, 关键是对有机相的存在怎样影响 SS 分离过程以及分离效率是否与分配比无关. 要对 SS 法作深入了解, 首先要对 SS 法作较为系统的基础研究, 从宏观和微观两个方面入手建立一套较完整和系统的研究方法. 把目前亟待研究的重点放在待分离物与微气泡在气浮阶段中的相互关系和气浮分离物进入有机相的传质过程. 在宏观上找出 SS 法与 EX、FF 的相互关系, 尤其是研究它与这两种方法在物理、化学诸影响因素的异同点及规律性. 文中, 主要从微观入手研究机理, 通过动力学和热力学方面的研究, 进而对实验中的现象和规律加以理论解释和证明. 以求进一

<sup>\*</sup> 收稿日期: 1995-12-14 任欣, 女, 36 岁, 工程师, 现在中国环境科学研究院工作.

步能为强化 SS 分离过程提供理论指导.

## 1 实验部分

### 1.1 SS 动力学实验

**1.1.1 实验装置** SS 的实验装置采用多孔材料布气气浮装置.如图 1 所示.压缩氮气(1)经过减压阀(2),进入气压稳流控制系统(3),再由三通阀(4)通过布气板(5)后,在气浮柱(6)中形成小气泡,然后经过水相吸附待分离物质,并经过有机相(11)富集分离及灭泡,其氮气经过活性炭吸附柱(9),进入皂膜流量计(10)指示气流量.气流量采用每 5 min 手工调节一次,控制精度为  $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .温度由循环水系统(7)控制,精度为  $0.1^\circ\text{C}$ ,水样从取样口(8)取样分析.

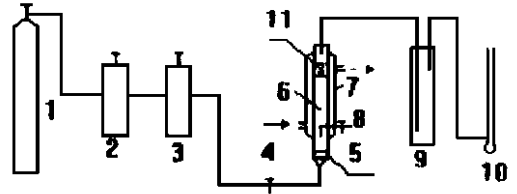


图 1 溶剂气浮实验装置示意图

Fig. 1 Apparatus Diagram for SS

- 1 氮气瓶 2 调压阀 3 气流稳压器  
4 三通阀 5 布气板 6 SS 柱 7 恒温循环水 8 取样口 9 活性炭吸附柱  
10 皂膜流量计 11 有机溶剂层

**1.1.2 反应类型及表观速率常数** 实验选择

了待分离物呈表面活性物系(甲基橙-十六烷基氯化吡啶 MO-HPC 及 HPC)和呈疏水性物系(铜-二乙基二硫代氨基甲酸钠  $\text{Cu}^2+$ -DDTC 及镍-丁二酮肟 Ni-BDODO)作为探索 SS 变化规律的研究对象.在化学反应中,速率

$$-dc/dt = kc^n$$

式中,  $c$  为反应物浓度;  $k$  为表观速率常数;  $n$  为化学反应级数.测定 SS 过程中可运用这一公式.将配好的试液 500 mL, 预先在恒温槽中恒温 25~30 min, 并在柱中加入约 120 mL 蒸馏水, 打开气阀并调节气流稳定至某一流速, 然后排水使残余体积为 100 mL, 这时, 依次迅速加入试液及有机试剂 ( $v_o/v_w = 1/60$ ), 然后开始计时并取样分析.

**1.1.3 气浮表观活化能<sup>[8]</sup>** 气浮分离物通过碰撞吸附或粘附在气泡表面时, 首先要相互接近, 随着距离 ( $r$ ) 的缩短, 斥力增大, 二者的水化膜将发生压缩, 薄化及破裂, 其能量变化很接近化学反应中的势能变化曲线. 因此, 气浮分离物通过碰撞吸附或粘附在气泡表面的过程必须跨越一定的水化层能峰方能实现, 可借用阿累尼乌斯方程 ( $\ln k = -E_f/RT + B$ ) 来描述. 通过测定不同温度下的  $k$  值, 以  $\ln k$  对  $T$  作图, 从直线的斜率求出气浮表观活化能  $E_f$ .

### 1.2 SS 表面吸附量的测定<sup>[9]</sup>

本实验中发生的吸附现象, 是待分离物质在气液界面上的吸附或粘附, 是物理吸附. 在极稀溶液中, 当表面吸附达到平衡后, 其吸附量 ( $\Gamma$ ) 可用 Gibbs 公式计算:

$$\Gamma = -[c/RT] \Delta V \Delta c$$

式中,  $\Gamma$  为表面吸附量,  $\Delta V \Delta c$  为表面张力对浓度的变化率.

实验中, 配制一系列准确浓度的待测溶液, 在不同温度下, 用超级恒温槽恒定水温, 样品置于槽中恒温 0.5 h, 取样 10 mL, 用 Kruss 8600 表面张力计以环法测定表面张力. 作出  $V-c$  曲线, 因其切线的斜率为  $(\Delta V \Delta c) = Z/c$ , 故有  $\Gamma = Z/(RT)$ .

### 1.3 待分离物与有机相相互作用的波谱分析

将纯的有机溶剂与 SS 后含有待分离物的有机溶剂用 NICOLET 50 DX FT-IR 红外光谱仪同时测定相应的 IR 谱, 观察比较 IR 的变化情况, 气浮分离物与有机相的图谱位移  $\Delta \nu$

$< 10 \text{ cm}^{-1}$ 时,可认为无相互作用.

### 1.4 在 SS 状态下的气泡行为

用高速摄影研究在有机层存在时气泡的行为及其对整个溶剂气浮过程的影响,并同时以一般气浮作对照实验见图 2.

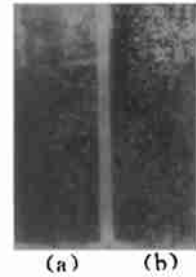


图 2 MO-HPC-IA 体系 SS 气泡密度变化  
Fig. 2 Dependence of bubble density on SS process for MO-HPC-IA

(a)不加有机相 (b)加有机相  
1 min后

## 2 结果与讨论

### 2.1. SS中有机相界面下气泡层的作用

SS包括气泡吸附过程和两相传质过程.在所研究的体系中,加与不加有机相其分离效率相差很大,图 2可以看到,气泡的大小和密度相差悬殊,不加有机相时很稀疏(图 2a),气泡大小清晰可辨;而有机相的存在起着一种类似半透性挡板的作用,其两相界面上气泡的受力情况如图 3所示.

图 3中 N 的上下面积各占一半,即为  $A_0/2$ ,  $A_0$  为气泡的平均表面积,界面相上下限为 A 和 B, N 与 A 之间所夹的表面积为  $a$ ,设向上为正方向,  $F_0$  代表一个气泡受的浮力,则气泡受的合力可表示为:

$$F = F_0 + \int_0^{A_0/2-a} V_x dA - \int_0^{A_0/2-a} V_0 dA = D_0 V + \int_0^{A_0/2-a} (V_x - V_0) dA$$

式中,  $V$  为气泡的体积,  $D_0$  为有机相的密度,  $V_x$  和  $V_0$  分别为水相与有机相界面张力及气泡与有机相的界面张力.

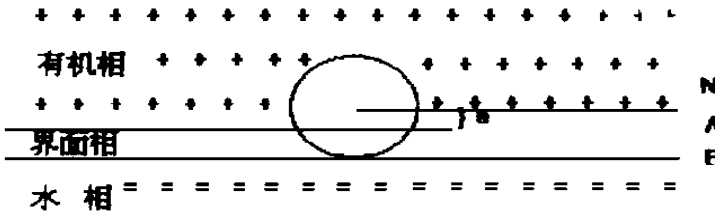


图 3 两相界面上气泡受力分析示意图

Fig. 3 Diagram of forced bubble on boundary

当合力  $F = 0$  时,气泡可稳定在界面上,即当有机相的  $V_x < V_0$  时,相界面水相一侧会出现一个稳定的气泡层.此时对于动能较大的气泡便能冲过相界面进入有机相,其携带的待分离物被有机相捕收并破泡;而对于动能不足以穿过相界面的气泡则反弹回水相,同时又与不断上升的气泡相碰,如此循环往复,在相界面水相一侧便形成一个动态的不断有上升又不断得到补充的相对稳定的气泡层.正因为气泡层既有对上升气泡起挡板作用,又有对回落的气泡起阻挡和保护作用,使得气泡一方面在柱内停留时间大大延长,另一方面又因气泡变密而增加了与待分离物质的接触面积,从而提高了气泡的捕收量和运载量.这就解释了加有机相后,分离速度和效率提高很快的原因.

### 2.2 有机溶剂对 SS 的影响

不同有机相的 SS 试验,将试液残留的待分离物浓度 ( $c$ ) 随时间 ( $t$ ) 的变化按  $\ln c - t$  作图,均得到良好的线性相关(相关系数  $R > 0.99$ ),说明上述体系的 SS 过程符合一级动力学方程.相应的速率常数 ( $K$ ) 列于表 1.从表 1 中可以看出,  $K$  与待分离物与有机溶剂之间是

否相互作用无关,而与分离效率有关,这说明在 SS过程中,有机相的捕收能力不是决定分离效率的关键,气泡吸附才是起决定性作用的. SS过程具有不同于溶剂萃取方法的特点.

表 1 有机溶剂对 SS分离过程的影响

Tab. 1 Effect of organic solvents on solvent sublation

体系		1-庚醇	正辛醇	异戊醇	正辛烷	磷酸三丁酯	醋酸正戊酯	无有机溶剂
Ni-BDO DO	$K / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	1.490	1.451	2.574		2.626	2.506	0.699
	$R \%$	54.0	29.2	47.7		46.8	47.1	14.3
	$\Delta \nu / \text{cm}^{-1}$	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
HPC	$K / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	1.268		2.502	0.630	0.513	1.786	0.632
	$R \%$	74.6		91.4	33.2	37.0	82.3	46.4
	$\Delta \nu / \text{cm}^{-1}$	+ 34	< 10	< 10	< 10	+ 44.5	< 10	
MO-HPC	$K / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$		2.480	7.083	1.778	1.757	1.668	1.205
	$R \%$		68.8	93.1	56.9	60.2	57.7	45.8
	$\Delta \nu / \text{cm}^{-1}$	< 10	< 10	< 10	< 10	+ 80.0	< 10	

Ni-BDO DO, 气流量  $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $[\text{Ni}] = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 温度  $25^\circ\text{C}$

HPC, 气流量  $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $[\text{HPC}] = 32.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 温度  $25^\circ\text{C}$

MO-HPC, 气流量  $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $[\text{MO-HPC}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 温度  $25^\circ\text{C}$

从表 1 还可以看出,对同一气浮分离物,不同种类的有机溶剂影响其溶剂气浮的分离效率,以高级醇和脂肪酯较佳,烷类较差.但是,待分离物与有机溶剂之间是否相互作用跟分离效率高低无关.有机相的选择,一般要求其表面张力要小于气浮分离物的表面张力,这样有利于使气浮分离物从气泡表面迅速转移到有机相,起到捕集和消泡的作用.考虑到 SS 气泡稳定层的特有作用,SS 的有机相选择,应当满足:  $V_s < V_0 < V$  (气浮分离物) 的关系式时才能得到较好的结果.

### 2.3 SS 的气浮表面活化能及影响因素

沉淀气浮过程中的  $(E_f)$  已被证实是衡量无机物沉淀气浮分离效率的特征参数<sup>[8]</sup>.在 SS 中,分离过程包括气泡吸附及两相传质过程,其  $E_f$  是这两个过程的加和,  $E_f$  值的大小综合反映出待分离物质的表面活性,有机相捕收气浮分离物的能力,水相的离子强度及气泡大小和密度等因素的影响状况.实验表明  $E_f$  同样是衡量 SS 分离效率最好的特征参数.从表 2 得,不同的气浮待分离物,其  $E_f$  大相径庭.具有表面活性的物质,  $E_f$  远远低于疏水性物质.这是因为当气浮分离物吸附或粘附气泡时,需要克服气泡水化膜的能峰.表面活性物质因其表面张力比较小,更容易压缩水化膜而吸附在气泡表面上;此外,气泡的水化膜由于分子之间的范德华引力而不稳定,吸附了表面活性物质后,在表面活性分子的水化界面附近起作用的互斥的水化力稳定了气泡界面,使气泡不容易破裂.而疏水性物质为气泡的粘附机制,还需要克服颗粒水化膜的能峰,而且该水化膜对气泡不具有稳定作用,气浮过程中剧烈的搅动,容易发生脱附,最终的结果是吸附与脱附的平衡.也就是说,SS 中其气浮分离过程是决定 SS 分离效率的关键.

表 3 列出了相同浓度下气泡吸附量的测定结果,它与  $E_f$  的实验数据极为吻合,具有表面活性的物质,较易克服气泡水化膜上的能峰而富集到气泡表面上,有较高的吸附量,而疏

表 2 SS过程表观活化能与待分离物质表面活性的关系

Tab. 2 Relationship between  $E_f$  and surface-activity of sublute

体系	MO-HPC	MO-HPC(1)	HPC	HPC(2)	Cu-DDTC	Ni-BDODO
$E_f / kJ \cdot mol^{-1}$	5.161	51.32	11.13	14.62	29.53	29.53
HLB	5.64	5.64	7.37	7.37	12.16	12.56

(1)有机相为醋酸正戊酯,(2)为不加有机相,其余为异戊醇

水性物质容易从气泡上脱附,所以吸附量较低.实验从热力学的角度说明了在整个 SS过程中,气泡吸附过程是决定性的.

疏水系统 Cu-DDTC的 SS通过加入捕收剂 HPC后,可改变其待分离物质的表面活性.已为实验所证明.表 4列出了 Cu-DDTC的 SS通过加入 HPC后使待分离物表面活性改变时的分离效率变化.可以看出,随着 HPC浓度的提高,在给定条件下的疏水性物质 S S效率也随之迅速提高,实验证明,使待分离物呈强表面活性,是提高 SS效率的有效途径.

表 3 SS过程的气泡表面吸附量

Tab. 3 Bubble adsorption capacity of the SS  $\Gamma / 10^{-10} \cdot cm^{-2}$ 

T / K	291.6	300.0	305.0	311.0	315.0
MO-HPC	5.16	4.85	4.67	4.22	
HPC	3.22	3.33	3.15	2.24	
Ni-BDODO		0.15	0.14	0.13	0.12
Cu-DDTC		0.18	0.16	0.14	0.12
Cu-DDTC-HPC		2.88	2.25	2.21	1.22

表 4 HPC捕收剂对 Cu-DDTC SS分离效率的影响

Tab. 4 Effect of HPC on separation efficiency of the SS

HPC( $\times 10^{-7}$ )	0.000	0.312	0.935	1.558	2.181
Y/mV	-7.03	-3.54	-2.39	-0.65	-0.24
分离效率 %	7.5	50.1	55.4	54.3	61.8

气流量 = 30 mL/min,  $t = 8.5$  min,  $T = 25^\circ C$ ,  $V_0 = 10$  mL,有机相为异戊醇

SS中待分离物质的表面活性强弱是决定表观活化能高低的关键.而物质的表面活性与亲水-疏水平衡值 HLB(hydrophile-lipophile balance)有关.最常用的计算公式为 Griffin式:

$$HLB = 20(M_h / M) \quad (M_h \text{ 为亲水基分子量}, M \text{ 为总分子量})$$

$HLB = 0 \sim 20$ ; 当  $HLB < 10$  时,属于表面活性分子;  $HLB > 10$  时,为非表面活性分子<sup>[10]</sup>.从表 2可发现,HLB与  $E_f$  间确有对应关系,可借用来表征气浮分离物质表面活性的相对大小. HLB值愈小,其  $E_f$  也愈小,SS中微气泡表面吸附量则愈大,相对应的待分离物质的 SS分离效率也就愈高.

总之,SS的宏观和微观实验结果均一致表明,由于 SS的气浮分离单元过程是决定 SS分离效率的关键.要使 SS分离效率大大提高,并不为 EX规律的支配,主要的途径是采用某种方法使得待分离物质具有较强的表面活性.

## 参 考 文 献

- 1 朱锡海,任欣,陈卫国.气浮分离技术研究现状与方向.水处理技术,1991,17(6): 355
- 2 Sebbaa F. Ion Flotation. New York Elsevier, 1962
- 3 Karger B L, Pinfold T A, Palmer S E. Studies in the mechanism of sublimate removal by solvent sublation. Separ Sci, 1970, 5: 603
- 4 徐其亨.浮选分离及其在分析化学中的应用.化学通报,1981,(11): 42
- 5 董慧茹.溶剂浮选吸光光度法的理论与实践.化学通报,1987,(2): 1
- 6 Grieves R B. The separation of phenol from dilute, alkaline aqueous solution by solvent extraction, solvent sublation, and foam fractionation. Anal Chem Acta, 1974, 73: 293
- 7 Valsaraj K T, Thibodeaux L J. Studies in batch and continuous solvent sublation, Separ Sci & Tech, 1991, 26(1): 37
- 8 朱锡海,何伟光,孙一平.重金属氢氧化物沉淀强化气浮途径的研究.中山大学学报(自然科学版), 1992, 31(1): 60
- 9 北京大学.物理化学实验.北京:北京大学出版社,1985. 197
- 10 刘德荣.表面活性剂的合成与应用.成都:四川科学技术出版社,1986

## A Study on Separation Mechanism of Solvent Sublation

*Ren Xin* \*    *Chen Weiguo*    *Zhu Xihai*

**Abstract** Two types of sublimes, surface-active substance(MO-HPC, HPC) and hydrophobic substances(Cu-DDTC, Ni-BDODO) as the objects of the solvent sublation(SS) were studied. The IR data showed that the separation efficiency of the SS was independent of the interreaction between sublimate and organic solvent. The bubble absorption of the SS was the key to the separation efficiency. The SS processes of the sublimes was obedience to first order kinetics. A new characteristic parameter, apparent activation energy of attachment of the sublimate to bubble, had been proposed to describe the separation efficiency of the solvent sublation. The value of  $E_t$  depended on the surface activity of the sublimate so that the HLB value of the sublimate was used for the indication of  $E_t$ . Lower HLB value corresponded to higher surface activity and lower  $E_t$ , as well as larger bubble adsorption capacity and higher separation efficiency.

**Keywords** solvent sublation, surface-active substance, hydrophobic substance, separation mechanism

\* Environmental Science and Engineering Centre, Zhongshan University, Guangzhou 510275