

乳状液对色谱过程的影响

江宇雷, 李 希

(浙江大学材料科学与化学工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要 运用特征线法和多流动相色谱的概念, 从理论上研究了在非线性色谱过程中流动相为乳状液时其溶质浓度波的类型与特征。当流动相为乳状液时, 溶质在乳状液的内相和外相之间发生分配并同时固定在固定相上进行吸附, 此时其浓度波图像与流动相为均相时有很大不同。结合相应的算例分析并讨论了表面活性剂在乳状液内相和外相间的分配关系及其在固定相上的吸附等温线为 Langmuir 型时其浓度波的各种运动图像及形成机理, 并与流动相为均相时的色谱过程作了比较。分析结果表明, 多流动相的存在可能使简单波“陡峭化”而成为激波, 或使激波溃散为简单波。

关键词 色谱; 乳状液; 非线性波; 特征线法; 表面活性剂

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2004)06-0620-04

Effect of Emulsion on Chromatographic Process

JIANG Yulei, LI Xi

(College of Material Science & Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The types and features of concentration wave of the chromatographic process in which the mobile phase was emulsion were studied theoretically by the method of characteristics and the concept of multi mobile phase chromatography. When the mobile phase is an emulsion, solute is partitioned between the inner and outer phases of the emulsion as well as simultaneously adsorbed on the stationary phase resulting in the great difference of concentration profiles from the case in which the mobile phase is homogenous. The various profiles and mechanisms of concentration wave of the chromatographic process in which the partition relationship between the inner and outer phases of the emulsion and the adsorption isotherm on the stationary phase were both Langmuir-like were analyzed and discussed with corresponding examples, and the comparison with the case in which the mobile phase is homogenous is also done. It is shown that the chromatographic progress with emulsion is more complicated and multiple. The existence of multi mobile phases may sharpen simple wave to be shock wave or diffuse shock wave to be simple wave.

Key words: chromatography; emulsion; nonlinear wave; method of characteristics; surfactant

色谱是伴有相间质量交换的多孔介质流动过程。目前广泛使用的色谱一般只包括一个均匀流动相和一个固定相, 对色谱过程的理论研究也集中在单个流动相方面^[1]。但有些实际过程需要用含有多个流动相(油、水、气)的色谱模型来描述, 称之为多流动相色谱。三次采油中驱油剂(表面活性剂、碱水、聚合物)在地层中的运移过程就是典型的多流动相色谱过程, 驱油剂不仅在岩石表面有吸附, 在油-水界面、油-水两相或微乳液的三相之间也存在吸附或分配^[2], 环境工程中近些年来广泛研究的土壤和地下水中非水相液体(NAPL)污染的治理也属

于这一过程^[3]。在这些过程中经常出现乳化现象, 形成乳状液^[4], 乳状液内、外两相对溶质有分配作用, 改变了驱油剂的色谱运动过程, 进而影响驱油和污染治理过程的效率和经济性。此外, 对此类多流动相色谱过程的研究还可用于指导吸附和萃取相结合的新型复合分离技术和分析方法的开发。

在多流动相色谱中, 由于溶质在固定相和各流动相的界面或流动相之间(如乳状液的内相和外相)都存在着吸附和分配作用, 不同流动相又具有不同的流速和吸附能力, 因此其浓度波图像比单流动相色谱的更为复杂, 尤其当吸附或分配等温线为

收稿日期 2003-11-05

作者简介: 江宇雷, 男, 硕士研究生, 研究方向为色谱理论, E-mail: jylcqq_cqq@sina.com.

通讯联系人: 李 希, 教授, 博士生导师, Tel: (0571) 87952210, E-mail: lixi@zju.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10272095).

非线性时,溶质浓度波具有更为丰富的非线性特征。目前,色谱理论方面经典的工作如 Helfferich^[5]和 Rhee^[6]等人的非线性色谱理论主要集中于单流动相方面,对多流动相色谱的具体理论分析还是很少的^[7,8],对多流动相色谱中溶质浓度波的运动变化规律了解得还不深,因此该过程的复杂特征和丰富图像还没有得到充分的认识。

本文从乳状液着手,以理想色谱模型为对象,运用特征线法研究了表面活性剂在乳状液内、外相的分配对其浓度波运动和性质的影响,并通过与单流动相色谱的比较来阐明多流动相色谱的基本特征。

1 数学模型与非线性波类型

理想色谱模型是指忽略传质阻力和扩散等耗散因素的色谱数学模型。这一模型突出地体现了非线性色谱最基本的特征,如谱带运行速度对浓度的依赖、“自尖锐”现象与“激波”现象等,对于许多实际问题它也能很好地近似模拟^[1],因此,通过对理想色谱的研究可得到色谱过程中溶质浓度波的基本图像。其他耗散因素只是使得浓度波更为光滑^[9]。

考虑到在包含油、水两个不互溶流动相的均匀色谱柱中油、水形成乳状液,不妨设油相是内相,水相是外相。以 f 表示水相流动分率(水相流量与总流量之比), s 表示水相体积分率(水相体积与孔隙体积之比),并设 f 和 s 为常数, V 表示流动相平均孔隙速度, L 表示特征长度,采用无因次坐标 $\tau = \frac{Vt}{L}$, $z = \frac{x}{L}$, 其中 t 和 x 分别表示时间与空间坐标,则一维理想色谱方程为

$$s \frac{\partial c_w}{\partial \tau} + (1-s) \frac{\partial c_o}{\partial \tau} + \frac{\partial n}{\partial \tau} + f \frac{\partial c_w}{\partial z} + (1-f) \frac{\partial c_o}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

方程(1)中 n 表示固定相上吸附的溶质浓度(以孔隙体积计, mol/m^3), c_w 和 c_o 分别表示水相和油相中的溶质浓度,根据理想色谱模型假设,各相之间处处达到平衡,因此 n 和 c_o 都是 c_w 的函数。

方程(1)是一阶拟线性方程,可采用特征线法求解。 $z-\tau$ 平面上的特征线方程为

$$\alpha(c_w) = \left(\frac{d\tau}{dz} \right)_{c_w} = \frac{s + (1-s)c_o' + n'}{f + (1-f)c_o'} \quad (2)$$

从式(2)容易看出, $1/\sigma$ 就是溶质在其浓度为 c_w 时的传播速度。

式(2)表明,当溶质在固定相上的吸附等温线 $n = n(c_w)$ 或流动相间的分配关系 $c_o = c_o(c_w)$ 为非线性时,不同浓度的溶质其传播速度不相等,它们之间可能发生追赶,这就是浓度波的“自尖锐”(self-

sharpening)现象,最终将发展为浓度波的强间断。在间断面上,浓度波不连续,式(1)不成立,浓度间断面需用如下的 Rankine-Hugoniot 相容条件连接

$$\hat{\sigma} = \frac{s[c_w] + (1-s)[c_o] + [n]}{f[c_w] + (1-f)[c_o]} \quad (3)$$

式(3)中 $[]$ 表示间断面两侧的浓度差,间断面的运动速度为 $1/\hat{\sigma}$ 。间断面两侧浓度必须满足一定条件,间断面才能保持稳定,这个条件被称为熵条件^[10]。若 σ 在浓度变化范围内单调变化,则熵条件为

$$\alpha(c_w^l) < \hat{\sigma} < \alpha(c_w^r) \quad (4)$$

c_w^r 和 c_w^l 分别是波前和波后的水相溶质浓度。满足式(4)的间断被称为激波(shock)。若 $d\sigma/dc_w$ 在浓度变化范围内有一个零点,则形成的浓度间断面的一侧与简单波相连,熵条件为

$$\hat{\sigma} = \alpha(c_w^l) < \alpha(c_w^r) \quad (5)$$

或

$$\alpha(c_w^l) < \hat{\sigma} = \alpha(c_w^r) \quad (6)$$

此类间断被称为半激波(semishock),满足式(5)的被称为左半激波(left semishock),间断面左侧与简单波相连;满足式(6)的被称为右半激波(right semishock),间断面右侧与简单波相连。若 $d\sigma/dc_w$ 在所给浓度范围内有一个以上的零点,则还可能形成接触间断(contact discontinuity),此时间断面两侧都与简单波连接,熵条件为^[10]

$$\alpha(c_w^l) = \hat{\sigma} = \alpha(c_w^r) \quad (7)$$

2 流动相为乳状液的色谱过程分析

含有内相和外相两个流动相以及溶质在内相和外相间发生分配是流动相为乳状液的色谱与单流动相色谱的主要区别。对于单流动相色谱, $f = s = 1$, 由式(2)可知,当固定相吸附等温线为上凸型(如 Langmuir 型)时,溶质浓度越大,传播速度越大,熵条件化简为

$$c_w^l > c_w^r \quad (8)$$

满足式(8)的浓度波会出现“自尖锐”现象,最终形成激波,反之则形成简单波;对于下凸型等温线,熵条件与式(8)相反。

如果溶质在内、外相之间的分配关系 $c_o = c_o(c_w)$ 为线性,则由式(2)容易看出,乳状液的存在仅仅改变了浓度波的传播速度,而浓度波的类型与特征和单流动相色谱都相同。多流动相色谱中,浓度波的传播速度可能大于流动相平均孔隙速度 V 。

对于表面活性剂,其在乳状液内、外两相的界面和固定相上都有吸附。当表面活性剂的浓度在临界

胶束浓度 (CMC) 以下时, 其吸附等温线通常为 Langmuir 型^[11]。由于表面活性剂在内、外两相界面的吸附总量与内相(油相)的尺寸密切相关, 因此可将界面浓度折算成表面活性剂在油相的浓度。设油相的比表面积不变, 则表面活性剂在油相和固定相上的吸附等温线可依次表示为

$$c_o = \frac{\Gamma bc_w}{1 + bc_w}, n = \frac{NKc_w}{1 + Kc_w} \quad (9)$$

式(9)中 Γ 和 N 分别表示表面活性剂在油相和固定相的最大吸附浓度, b 与 K 分别表示表面活性剂在油相和固定相上的吸附等温线的非线性程度。将式(9)代入式(2), 并定义无量纲参数如下

$$\mu = \frac{s-f}{f} \cdot \frac{\Gamma}{N}, \lambda = \frac{1-f}{f} \Gamma b, h = \frac{b}{K} \quad (10)$$

得到 $z-\tau$ 平面上的特征线方程为

$$\sigma(c_w^1) = \frac{s}{f} \left(1 + \frac{NK}{s} \cdot \frac{1 - \frac{\mu h}{(1 + Kc_w)^2} - \frac{\mu h}{(1 + bc_w)^2}}{1 + \frac{\lambda}{(1 + bc_w)^2}} \right) \quad (11)$$

式(11)中无因次参数 μ 表示油、水两相不同的流速对表面活性剂浓度波性质的影响; λ 表示油相和固定相不同的吸附能力的影响; h 表示油相和固定相吸附等温线的非线性程度之比。

求解方程 $d\sigma/dc_w = 0$, 得到一个三次代数方程, 根据笛卡儿规则可得, 当 $\frac{\lambda+1}{h^2} - \frac{\lambda}{h} \leq \mu < h$ 或 $h < \mu$

$\leq \frac{\lambda+1}{h^2} - \frac{\lambda}{h}$ 时, 方程 $d\sigma/dc_w = 0$ 有且仅有一个正根, 在其余区间不存在正根; 结合熵条件式(4)~式(6), 可得到无量纲参数平面上此类色谱过程的溶质浓度波类型分布图: 曲线 $\mu = h$ 和 $\mu = \frac{\lambda+1}{h^2} - \frac{\lambda}{h}$ 将

平面划分为 4 个区, 即简单波区、激波区、左半激波区和右半激波区。图 1 是当浓度分布为前低后高时浓度波类型分布图, 若浓度分布为前高后低, 则激波区与简单波区的位置互换。在激波区与简单波区, 方程 $d\sigma/dc_w = 0$ 没有正根; 在左、右半激波区, 有且仅有一个正根, 如果根落在浓度变化范围内, 则可以形成半激波, 因此半激波只可能在半激波区出现。图 1 中, 不论参数 λ 值如何变化, 两条曲线都只相交于 P 点(1, 1), P 点被称为线性退化点。当 (μ, h) 位于 P 点时, 浓度波退化为线性波, 不同浓度的溶质其传播速度相等, 浓度波在运动过程中波形保持不变。尽管等温线都是 Langmuir 型, 但单流动相色谱只有两种浓度波类型: 简单波和激波; 而流动相为乳

状液时随内、外相流速和各相吸附能力的不同可形成激波、简单波、半激波和线性波等多种波动类型。

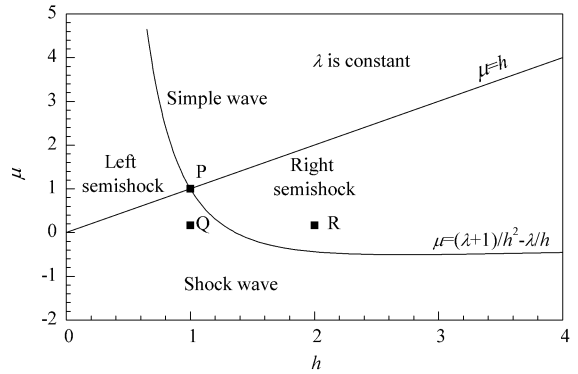


图 1 $c_w^1 > c_w^r$ 时浓度波类型分布图

Fig. 1 Types of concentration wave when $c_w^1 > c_w^r$

以上讨论针对的是流动相为乳状液的色谱过程, 表面活性剂在内、外两相和固定相上的分配关系都满足 Langmuir 型等温线。用类似的方法可以分析包含有任意多个流动相以及不同等温线类型的多流动相色谱过程。

3 流动相为乳状液的色谱过程浓度波图像

为了直观地说明图 1 中各浓度波类型对应的波动图像, 对假定的例 3-1 和例 3-2 两种表面活性剂矩形脉冲注入情况进行讨论。

设 $s = 0.4$, $f = 0.3$, 则水相实际流速(无量纲线速度) $v_w = f/s = 0.75$, 油相实际流速 $v_o = (1-f)/(1-s) = 1.17$ 。假定表面活性剂浓度在 CMC 以下, 则上述两种表面活性剂的吸附等温线参数见表 1。

表 1 例 3-1 和例 3-2 的表面活性剂的吸附等温线参数

Table 1 Parameters of adsorption isotherm in examples 3-1 and 3-2

Example	$\Gamma /$ (mol/m ³)	$b /$ (m ³ /mol)	$N /$ (mol/m ³)	$K /$ (m ³ /mol)
3-1	7.5	2.5	15	2.5
3-2	7.5	5	15	2.5

注入的矩形脉冲宽度都为 1, 初始和边界条件为 $\tau = 0 : c_w = 0, z > 0$

$z = 0 : c_w = 3 \text{ mol/m}^3, 0 \leq \tau \leq 1$

$z = 0 : c_w = 0, \tau \geq 1$

3.1 激波和简单波的运动

根据例 3-1 中给定的参数可计算出 $\mu = 1/6$, $h = 1$, $\lambda = 43.75$, 位于图 1 激波区的 Q 点。脉冲前沿 $c_w^1 > c_w^r$, 形成浓度激波; 而在脉冲后缘 $c_w^1 < c_w^r$, 形成简单波, 浓度波性质和运动图像与单流动相色谱相似, 如图 2-a 所示。图 2-a 中浓度波运动图像

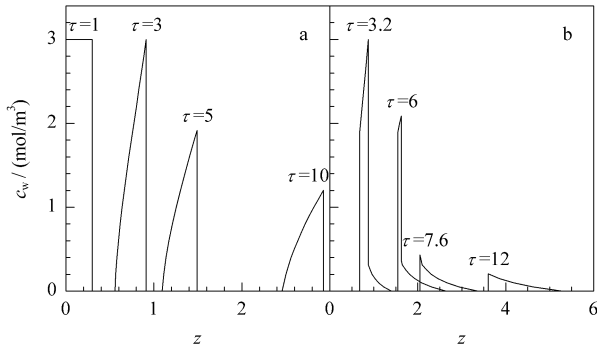


图 2 例 3-1(a) 和 3-2(b) 的浓度剖面图

Fig. 2 Concentration wave profiles of examples 3-1 (a) and 3-2 (b)

由特征线法解出 ; $\tau \geq 3$ 时 ,脉冲前沿和后缘的两浓度波相遇 ,发生干涉 ,干涉轨迹通过对式(12)数值积分求解^[10]

$$\tau - \tau_0 = \sigma(c_w)z, \frac{d\tau}{dz} = \hat{\sigma}(c_w, \rho) \quad (12)$$

其中 τ_0 是注入的脉冲宽度。

分析例 3-1 表面活性剂的运动机理可知 ,由于存在内、外两个流动相 ,水相中部分溶质将进入油相并由油相携带运动 ,这种携带作用将改变水相中形成的激波或简单波的波速甚至溶质浓度波类型。在图 1 的激波区 ,油相的吸附能力较弱或者流速较小 ,油相对溶质的携带作用不足以改变水相中的溶质浓度波类型 ,因此 ,与单流动相色谱类似 ,溶质浓度波的性质仍由固定相的吸附作用决定。在例 3-1 的条件下 ,由于油相流速大于水相流速 ,部分溶质被油相携带运动使得脉冲前沿激波的速度比单流动相色谱中快 ,后缘简单波的弥散程度比单流动相色谱中小。

3.2 半激波的运动

根据例 3-2 中的参数计算出 $\mu = 1/6, h = 2, \lambda = 87.5$,位于图 1 右半激波区的 R 点 ,脉冲前沿和后缘都形成右半激波 ,溶质浓度波运动图像见图 2-b。 $\tau \geq 3.2$ 时 ,后缘的简单波部分和前沿的右半激波发生干涉 ,干涉轨迹通过对式(13)数值积分求得 :

$$\frac{d\tau}{dz} = \hat{\sigma}(c_w^l, c_w^r), \tau - \tau_0 = \sigma(c_w^l)z, \hat{\sigma} = \sigma(c_w^r) \quad (13)$$

当 $\tau = 7.6$ 时 ,后缘的右半激波部分也追上了前沿浓度波并发生干涉 ,浓度波干涉轨迹可用类似于例 3-1 中的方法求得。

分析例 3-2 表面活性剂运动机理可知 ,由于油相吸附能力增强 ,油相速度大于水相速度 ,油相对溶质的携带作用改变了水相中溶质浓度波的类型 :在脉冲前沿 ,部分溶质跟随油相运动 ,穿越激波前沿形

成与激波间断面右侧相连的简单波 ;在脉冲后缘 ,油相对溶质的携带作用使简单波发生部分“陡峭化”而成为右半激波。

图 2-b 表明 ,乳状液的存在有可能将原单流动相色谱中的激波“溃散”为简单波 ,或将简单波“陡峭化”为激波。这一现象充分说明 ,含有不同流速和溶质分配能力的多个流动相使得多流动相色谱中溶质浓度波运动图像与规律更为丰富和复杂。

4 结论

1) 乳状液的存在使得多流动相色谱中溶质浓度波运动图像比单流动相色谱更丰富。当溶质在内、外相间分配关系为线性时 ,其浓度波性质和类型与单流动相色谱均相同 ;当上述分配关系为非线性时 ,溶质在固定相上的吸附与流动相间的分配共同作用于浓度波的传播 ,使波动的非线性特征更为复杂 ,类型更为丰富。

2) 对于 Langmuir 型吸附等温线 ,单流动相色谱中溶质的浓度波只有激波和简单波两种类型 ;乳状液为流动相时可以形成激波、简单波、左半激波、右半激波和线性波等 5 种类型的溶质浓度波。

3) 在一定条件下 ,多个流动相的存在究竟使原来单流动相色谱中的激波“溃散”为简单波 ,还是使简单波“陡峭化”为激波 ,取决于流动相的流速和溶质在不同流动相间的分配能力。

参考文献 :

[1] Lin Bingchang. Theoretic Basis of Mathematical Model of Nonlinear Chromatography. Beijing : Science Press (林炳昌. 非线性色谱数学模型理论基础. 北京 : 科学出版社), 1994. 74

[2] Pope G A, Nelson R C. Soc Pet Eng J, 1978, 18(5): 339

[3] Miller C T, Christakos G, Imhoff P T, McBride J F, Pedit J A. Advances in Water Res, 1998, 21(2): 77

[4] Hankins N P, Harwell J H. J Petro Sci Eng, 1997, 17 : 41

[5] Helfferich F G, Klein G. Multicomponent Chromatography. New York : Marcel Dekker Inc, 1970. 52

[6] Rhee H K, Aris R, Amundson N R. Phil Trans Roy Soc A, 1970, 267 : 419

[7] Helfferich F G. Soc Pet Eng J, 1981, 21(1): 51

[8] Pope G A. Soc Pet Eng J, 1980, 20(3): 191

[9] Zenhäusen R, Rippin D T. Computers Chem Engng, 1998, 22(1/2): 259

[10] Rhee H K, Aris R, Amundson N R. First-Order Partial Differential Equations, Vol 1. Theory and Application of Single Equations. Englewood Cliffs, NJ : Prentice Hall Inc, 1986. 213, 258

[11] Zhu Buyao, Zhao Zhenguo. Basal Interfacial Chemistry. Beijing : Chemical Industry Press (朱步瑶, 赵振国. 界面化学基础. 北京 : 化学工业出版社), 1996. 153, 269