

海水中液-固界面的台阶型动力学曲线

II. 液膜扩散-递进扩散-界面分级交换反应 联合控制的复合模型理论*

刘莲生 张正斌 蔡卫君 潘纲 杜恒清

(青岛海洋大学海洋化学研究所 266003)

提要 为定量解释海水中液-固界面的台阶型动力学曲线及其台阶的消长变化规律,在我们已提出的“液膜扩散和递进液膜扩散控制的复合模型”和“海水中液-固界面分级离子/配位子交换理论”基础上,吸取 Crank 的若干数学处理方法,进而提出适合于非稳态体系的“液膜扩散-递进扩散-界面分级交换反应联合控制的复合模型”。

关键词 液-固界面 台阶型动力学曲线 复合模型

“BAM 液膜和递进液膜控制的复合模型”(刘莲生等,1986),可以定量表达和模拟一般的液-固界面化学动力学曲线,但不能表达近期发现的台阶型的实验曲线(刘莲生等,1993)。这种台阶型动力学曲线的台阶之消长是因为液-固界面上发生的分级离子/配位子交换反应相应消长之故(刘莲生等,1993)。因此,结合“海水中液-固界面分级离子/配位子交换理论”(Zhang et al., 1985),并吸取 Crank (1975)的若干数学处理方法,本文进而提出适用于非稳态体系的“液膜扩散-递进扩散-界面分级交换反应联合控制的复合模型”,并推导出普遍的化学动力学方程。模型和方程的模拟计算结果与实验曲线很好吻合。

1 模型假设(图1)

海水中固体粒子,是具有分级离子/配位子交换性能的多孔球体(张正斌等,1989; Zhang et al., 1985)。

微量重金属离子 M 通过液膜到达固体粒子表面进行交换作用,或通过界面羟基进行分级离子/配位子交换反应,或通过带电四面体(例如粘土矿物因低价金属置换硅而形成的带负电四面体)进行静电交换。反应可快亦可慢。假定速率阻尼系数为 k' , 则有

$$\frac{ds}{dt} = k't$$

k' 反比于反应速率常数 k 。

将液膜视为平面层,膜内扩散按非稳态处理,设 λ 为非稳态系数,其值与金属离子浓度、液膜厚度和液膜中的扩散系数有关,决定着液膜内扩散的非稳程度及浓度差的非线性

* 国家自然科学基金资助,4890275号,国家教委博士点基金资助项目。

收稿日期:1991年1月4日,接受日期:1992年12月6日。

情况。

液-固界面交换反应过程中,液膜内浓度 C 是交换反应时间 t 和到固体粒子中心的距离 r 的函数,且可变量分离,即:

$$C = C(t)C(r) \tag{1}$$

因而液膜内浓差是非线性的。

在一般情况下,交换速率由液膜扩散、递进液膜扩散和固体粒子液-固界面上的分级离子/配位子交换 3 个过程联合控制。

交换反应的产物层,形成递进界面,随着交换反应的进行,该界面逐渐向球心递进。随之发生的扩散作用为递进扩散。在 $r < r_c$ 处, $\bar{C}_A = 0$ 。

设在实验条件下,海水体系中重金属量维持一定值,近似满足无限浴条件。

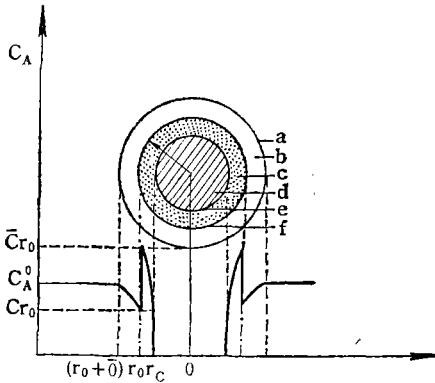


图1 液膜扩散-递进扩散-界面分级交换反应联合控制的复合模型

Fig. 1 A composite model of combinative control of inherent liquid film diffusion-progressive layer diffusion-stepwise exchange reactions

a. 外界面; b. 固有液膜 (BAM 液膜); c. 交换产物; d. 未交换核; e. 递进界面; f. 分级交换反应界面。

2 普遍的动力学方程的推导

参考有关文献(张正斌等, 1989; Crank, 1975), 适用上述模型的扩散方程为:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \bar{D} \left(\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right) - \frac{\partial s}{\partial t} \tag{2}$$

根据模型假设(1),(2),得液膜中扩散方程为:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \bar{D} \left(\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right) - k' \bar{C} \tag{3}$$

由假设(4)或公式(1)得:

$$\frac{\partial (C_r \cdot C_t)}{\partial t} = C_r \left[\bar{D} \left(\frac{\partial^2 C_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_r}{\partial r} \right) - k' C_r \right]$$

或
$$\frac{1}{C_t} \cdot \frac{\partial C_t}{\partial t} = \frac{1}{C_r} \left[\bar{D} \left(\frac{\partial^2 C_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_r}{\partial r} \right) - k' C_r \right] \tag{4}$$

式(4)成立时,设等式两边同为一常数 “ $-\lambda$ ”, 则有:

$$\frac{1}{C_t} \cdot \frac{\partial C_t}{\partial t} = -\lambda$$

解得

$$C_t = C^0 e^{-\lambda t} \tag{5}$$

另有

$$\bar{D} \left[\frac{\partial^2 C_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_r}{\partial r} \right] - k' C_r = \lambda C_r \tag{6}$$

设 $u = C_r \times r$, 则式(6)变成:

$$u'' = \frac{k' + \lambda}{\bar{D}} u \tag{7}$$

解得:

$$C_r = \frac{a_1}{r} e^{\sqrt{\frac{(k'+\lambda)}{D}} r} + \frac{a_2}{r} e^{-\sqrt{\frac{(k'+\lambda)}{D}} r} \quad (8)$$

令 $R = \sqrt{(k' + \lambda)/D}$, 则方程(8)通解为:

$$\bar{C} = C_{1,t=r_0} e^{-\lambda t} \left[\frac{a_1}{r} e^{Rr} + \frac{a_2}{r} e^{-Rr} \right] \quad (9)$$

由模型假设,其初始条件和边界条件如下:

初始条件:

$$C_{L,t=0} = C_A^0 \quad (10)$$

边界条件:

$$\left\{ \begin{aligned} \bar{D} \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right)_{r=r_0} &= k_f \left[C_{r_0+\delta} - \frac{\bar{C}_{r_0}}{\kappa} \right] \end{aligned} \right. \quad (11)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \bar{C}_{r=r_c} &= 0 \end{aligned} \right. \quad (12)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \bar{C}_{r_0+\delta} &= C_L \end{aligned} \right. \quad (13)$$

式中, $\kappa = \frac{\bar{C}_{r_0}}{C_{r_0}}$; $k_f = \frac{D}{\delta_e}$; D 为溶液中的扩散系数; δ_e 为有效液膜厚度,

$$\delta_e = \frac{(C_{r_0+\delta} - C_{r_0})}{\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_0}}$$

移动边界条件为:

$$\bar{D} \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right)_{r=r_c} = -\bar{C}_s \frac{dr_c}{dt} \quad (14)$$

由初始条件得: $\bar{C}_{1,t=0} = 1$, 由条件式(12)得: $a_1 = -a_2 e^{-2Rr_c}$, 则式(9)为:

$$\bar{C} = e^{-\lambda t} \left[-\frac{a_2}{r} e^{-2Rr_c} \times e^{Rr} + \frac{a_2}{r} e^{-Rr} \right] \quad (15)$$

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial r} = e^{-\lambda t} \left[\frac{a_2}{r^2} e^{-2Rr_c} (1 - rR) e^{Rr} - \frac{a_2}{r^2} (1 + rR) e^{-Rr} \right] \quad (16)$$

$$\bar{C}_{r_0} = \left[-\frac{a_2}{r_0} e^{-2Rr_c} e^{Rr_0} + \frac{a_2}{r_0} e^{-Rr_0} \right] e^{-\lambda t} \quad (17)$$

把式(16),(17)代入式(11),整理后得:

$$a_2 = \frac{k_f C_A^0 r_0}{\bar{D} \left(\frac{1 - r_0 R}{r_0} - \frac{k_f}{\kappa \bar{D}} \right) e^{-2Rr_c} \times e^{Rr_0} + \bar{D} \left(\frac{k_f}{\kappa \bar{D}} - \frac{(1 + r_0 R)}{r_0} \right) e^{-Rr_0}} \quad (18)$$

又由

$$\left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right)_{r=r_c} = -e^{-\lambda t} \times \frac{2a_2 R}{r} e^{-Rr_c}$$

故按公式(14)得:

$$dt = -\frac{\bar{C}_s}{\bar{D}} \times \frac{1}{\left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right)_{r=r_c}} dr_c = \frac{\bar{C}_s}{2R\bar{D}} e^{\lambda t} \frac{r_c}{a_2} e^{Rr_c} dr_c$$

即

$$e^{-\lambda t} dt = \frac{\bar{C}_s}{2R\bar{D}} \times \frac{r_c}{a_2} e^{Rr_c} dr_c$$

将式(18)代入上式积分,并令:

$$\xi = \frac{r_c}{r_0}$$

和
则

$$M = \frac{\bar{D} \left(\frac{1 - r_0 R}{r_0} - \frac{k_f}{\kappa S} \right)}{k_f C_A^0 r_0}$$

$$\begin{aligned} \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda} = & \left[\frac{\bar{C}_s}{\bar{D} R^2} M r_0 - \frac{\bar{C}_s}{k_f R^2 C_A^0 r_0} + \frac{\bar{C}_s r_0}{k_f C_A^0 r_0 R} \right] - \frac{\bar{C}_s r_0 M}{2 \bar{D} R^2} \xi e^{r_0 R(1-\xi)} \\ & - \frac{\bar{C}_s}{2 \bar{D} R^3} M e^{r_0 R(1-\xi)} - \frac{\bar{C}_s r_0 M}{2 \bar{D} R^2} \xi e^{r_0 R(\xi-1)} \\ & + \frac{\bar{C}_s M}{2 \bar{D} R^3} e^{r_0 R(\xi-1)} - \frac{\bar{C}_s}{k_f C_A^0 R} \xi e^{r_0 R(\xi-1)} \\ & + \frac{\bar{C}_s}{k_f R^2 C_A^0 r_0} e^{r_0 R(\xi-1)} \end{aligned} \quad (19)$$

将式(19)中指数展开,取三阶,再将 M , κ , k_f 代入,并设 $C_{r_0} r_0 D \gg \bar{C}_s \bar{D} \delta_e$, 经整理后则得:

$$\begin{aligned} 1 - e^{-\lambda t} = & \frac{\lambda \bar{C}_s r_0 \delta_e}{2 D C_A^0} \left[(1 - \xi^2) + \frac{\lambda C_{r_0} r_0 D}{3 \bar{C}_s \bar{D} \delta_e} (1 - 3\xi^2 + 2\xi^3) \right. \\ & \left. + \frac{\lambda r_0^2 R^2}{3} \xi (1 - 3\xi^2 + 3\xi^3 - \xi^4) \right] \end{aligned}$$

$$\text{令} \quad \Phi = \frac{C_{r_0} r_0 D}{3 \bar{C}_s \bar{D} \delta_e} \quad \Theta_i = \frac{r_0^2 R^2}{3} = \frac{r_0^2 (\lambda + k')}{3 \bar{D}}$$

则式(19)变为:

$$\begin{aligned} 1 - e^{-\lambda t} = & \frac{\lambda \bar{C}_s r_0 \delta_e}{2 D C_A^0} [(1 - \xi^2) + \Phi(1 - 3\xi^2 + 2\xi^3)] \\ & + \Theta_i (1 - 3\xi^2 + 3\xi^3 - \xi^4) \end{aligned} \quad (20)$$

用文献(张正斌等, 1989)中方法,即令 $\xi_e = \left(\frac{r_c}{r_0} \right)_{eq}$, $\beta = V_e^{eq} \text{交换} / V_{总}$, 则:

$$\xi_e^3 = 1 - \beta \quad \xi^3 = \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 \quad F = \frac{V_e \text{交换}(t_{时})}{V_e^{eq} \text{交换}}$$

得

$$\xi_e^3 = 1 - \beta F$$

故有:

$$\begin{aligned} 1 - e^{-\lambda t_{eq}} = & \frac{\bar{C}_s r_0 \delta_e \lambda}{2 D C_A^0} [(1 - \xi_e^2) \\ & + \Phi(1 - 3\xi_e^2 + 2\xi_e^3) + \Theta_i (1 - 3\xi_e^2 + 3\xi_e^3 - \xi_e^4)] \end{aligned} \quad (21)$$

由式(20)和(21)得:

$$\begin{aligned} 1 - e^{-\lambda t} = & \frac{1 - e^{-\lambda t_{eq}}}{B} \{ 1 - (1 - \beta F)^{2/3} + \Phi [1 - 3(1 - \beta F)^{2/3} \\ & + 2(1 - \beta F)] + \Theta_i [(1 - \beta F)^{1/3} - 3(1 - \beta F) + 3(1 - \beta F)^{4/3} \\ & - (1 - \beta F)^{5/3}] \} \end{aligned} \quad (22)$$

式中, $B = \{ 1 - (1 - \beta) + \Phi [1 - 3(1 - \beta)^{2/3} + 2(1 - \beta)]$

$$+ \Theta_i [(1 - \beta)^{1/3} - 3(1 - \beta) + 3(1 - \beta)^{4/3} - (1 - \beta)^{5/3}] \} \quad (23)$$

若 $\beta = 1$, 则 $B = 1 + \Phi$, 则式(22)变成:

$$\frac{1 - e^{-\lambda t}}{1 - e^{-\lambda t_{eq}}} = \frac{1}{1 + \Phi} \{ [1 - (1 - F)^{2/3} + \Phi[1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)]] + \Theta_i [(1 - F)^{1/3} - 3(1 - F) + 3(1 - F)^{4/3} - (1 - F)^{5/3}] \} \quad (24)$$

公式(24)是非稳态条件下,液膜扩散-递进扩散-分级交换反应联合控制的复合模型的普遍动力学方程。公式中 3 个动力学参数的物理意义为:

Φ : 衡量液膜扩散和递进液膜扩散对交换过程起控制作用的相对大小程度的参数。

Θ : 表示化学交换反应作为控制步骤所作用大小程度的参数,亦表达非稳态扩散的影响。它与化学反应阻尼常数 k' 和非稳态系数之和成正比。其中特别要注意 Θ_i 中的 i 值,当进行分 i 级的交换反应时,可能存在 $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \dots$ 等若干个 Θ_i 值。

λ : 非稳态系数,与体系中溶液浓度和液膜或递进膜的厚度有关,反映体系的非稳态程度及非线性情况。

方程(24)在不同条件下,将会简化成各种特定的公式:

$$\text{当 } \lambda \rightarrow 0 \text{ 时, } e^{-\lambda t} \simeq 1 - \lambda t, \text{ 故得: } \frac{1 - e^{-\lambda t}}{1 - e^{-\lambda t_{eq}}} = \frac{t}{t_{eq}} = \tau \quad (25)$$

公式(24)变成:

$$\tau = \frac{1}{1 + \Phi} \{ [1 - (1 - F)^{2/3} + \Phi[1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)]] + \Theta_i [(1 - F)^{1/3} - 3(1 - F) + 3(1 - F)^{4/3} - (1 - F)^{5/3}] \} \quad (26)$$

式(26)是稳态条件下的普遍的动力学方程,在潘纲论文¹⁾中已作较多讨论。

当 $\lambda \rightarrow 0, \Theta_i \rightarrow 0$ 时,上式进而简化成:

$$\tau = \frac{1}{1 + \Phi} \{ [1 - (1 - F)^{2/3} + \Phi[1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)]] \} \quad (27)$$

此即文献(刘莲生等,1986)中的公式。

还可能有各种特殊条件下的种种简化公式,在杜恒清论文²⁾中已作详细讨论。

3 模型模拟计算与实验结果之比较

本文具体以 $Zn(II)-\alpha-FeOOH$ 和 $Cd(II)-\gamma-MnOOH$ 两个体系为例(刘莲生等,1993),用公式(24)的模型模拟计算之,将计算曲线与实验数据对比,对理论模型作实验验证。令

$$Y = \frac{1}{1 + \Phi} \{ [1 - (1 - F)^{2/3} + \Phi[1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)]] + \Theta_i [(1 - F)^{1/3} - (1 - F) + 3(1 - F)^{4/3} - (1 - F)^{5/3}] \} \quad (28)$$

$$X = \frac{1 - e^{-\lambda t}}{1 - e^{-\lambda t_{eq}}}$$

结果如图 2 和图 3 所示。可见当单级处理时,在 C_R^0 浓度较大时则线性不好,但有规则地“波浪型”变化(图 2a—e,图 3a—d)。然而进行分级处理后 ($i = 1, 2, 3$),可得很好直

- 1) 潘 纲,1989,海水中重金属元素与悬浮颗粒间液-固界面动力学研究。青岛海洋大学,海洋化学硕士论文,216 页。
- 2) 杜恒清,1990,海水中微量重金属离子-固体粒子分级交换动力学研究。青岛海洋大学,海洋化学硕士论文,205 页。

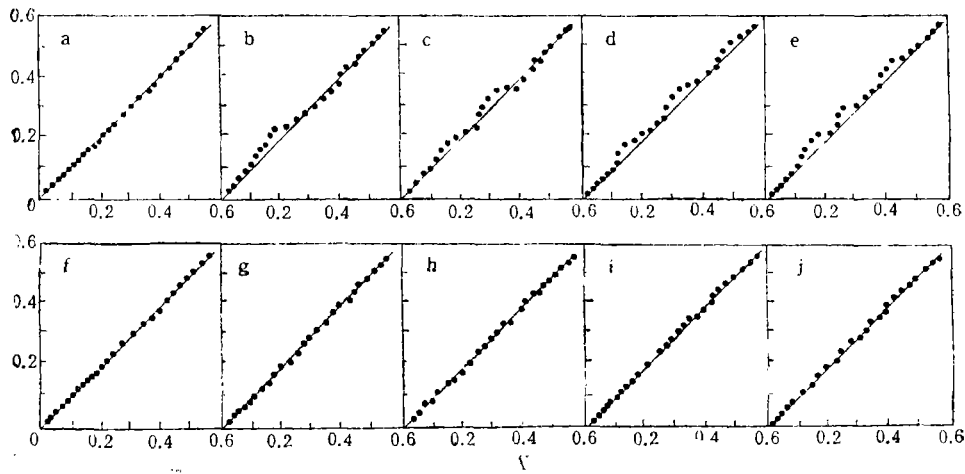


图2 不同金属离子初始浓度下, Zn(II)- α -FeOOH 体系台阶型动力学曲线的 Y-X 图

Fig. 2 "Y-X Graph" of the plateau type kinetic curves for the Zn(II)- α -FeOOH system under the various initial concentrations of metal ion

a—c. 为单级交换反应处理; f—j. 为分级交换反应处理。

a. $\Phi = 11$, $\lambda = 0.033$, $\Theta = 0$, $C_R^0 = 5\text{mg/L}$; b. $\Phi = 13$, $\lambda = 0.035$, $\Theta = 0$, $C_R^0 = 10\text{mg/L}$; c. $\Phi = 17$, $\lambda = 0.035$, $\Theta = 0.6$, $C_R^0 = 15\text{mg/L}$; d. $\Phi = 18$, $\lambda = 0.036$, $\Theta = 0.4$, $C_R^0 = 20\text{mg/L}$; e. $\Phi = 19$, $\lambda = 0.0575$, $\Theta = 0.7$, $C_R^0 = 30\text{mg/L}$; f. $\Phi = 11$, $\lambda = 0.033$, $\Theta = 0$, $C_R^0 = 5\text{mg/L}$; g. $\Phi = 13$, $\lambda = 0.035$, $\Theta_1 = 2.3$, $C_R^0 = 10\text{mg/L}$; h. $\Phi = 17$, $\lambda = 0.035$, $C_R^0 = 15\text{mg/L}$, $\Theta_1 = 2.5$ (40—80min), $\Theta_2 = 0.6$ (80—120min); i. $\Phi = 18$, $\lambda = 0.036$, $C_R^0 = 20\text{mg/L}$, $\Theta_1 = 2.7$ (30—65 min), $\Theta_2 = 0.4$ (65—90min), $\Theta_3 = 0.6$ (90—100min); j. $\Phi = 19$, $\lambda = 0.037$, $C_R^0 = 30\text{mg/L}$, $\Theta_1 = 2.8$ (20—50min), $\Theta_2 = 0.7$ (50—80min), $\Theta_3 = 0.9$ (80—120min)。

线(图 2f—j, 图 3 e—h)。说明用公式(28)和(29)统一分级处理后, Y-X 图都为很好的直线。证明分级反应的观点和处理方法是必要和有效的。这些直线有 3 个特点: 线性好, 直线斜率 ≈ 1 , 直线通过原点。这亦即是公式(24)的特点。充分证明用“液膜扩散-递进扩散-分级离子/配位子交换反应联合控制的复合模型”, 推导出的公式(24)与实验结果是很好吻合的。对其他 30 个左右体系的近百条动力学曲线进行类同处理, 理论模拟与实验结果也都很好吻合。

4 结果与讨论

4.1 由式(24)和图 2—图 3 可见, 在方程的 3 个主要参数中, Θ_i 对 Y-X 图的线性关系起决定性的作用。 Θ_i ($i = 1, 2, \dots$) 中 i 的数值与动力学曲线的台阶数相对应, 台阶数为 $(i + 1)$ 。这是因为, 第一个台阶是由液膜扩散控制产生的(刘莲生等, 1986; 刘莲生等, 1993)。随着金属离子起始浓度 C_R^0 增大, 不仅 Θ_i 的 i 值增大, Θ_i 值本身亦增大, 这表明分级交换反应的控制作用变大。

非稳态系数 λ 对 Y-X 的线性关系亦有一定影响。对图 2 和图 3 两个体系, 当 Φ 和 Θ_i 取一定值后, 随 λ 值由小到大, 在 X 值变大时, Y-X 关系线由下弯 \rightarrow 线性较好 \rightarrow 上弯。另外, 随 C_R^0 增大, λ 值亦增大, 说明非稳态效应亦增大, 与 Grank (1975) 描述的情况一致。

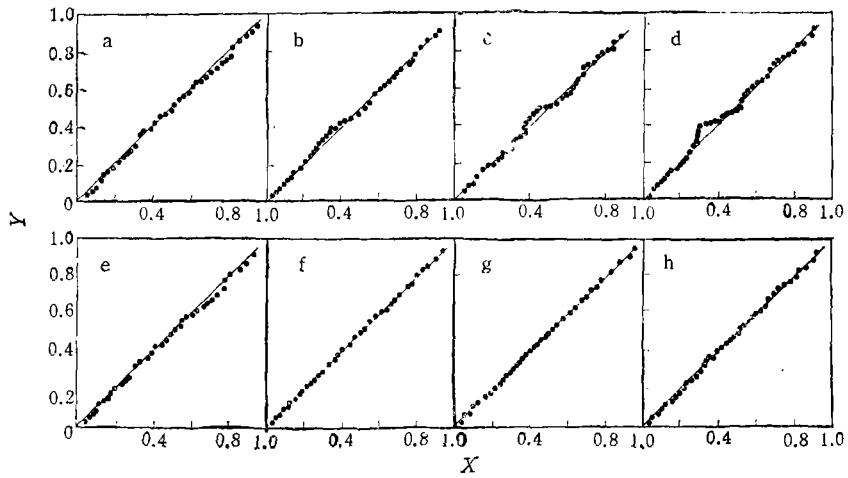


图 3 不同金属离子初始浓度下, Cd(II)- γ -MnOOH 体系台阶型动力学曲线的 Y-X 图

Fig. 3 "Y-X Graph" of the plateau type kinetic curves for the Cd(II)- γ -MnOOH system under the various initial concentrations of metal ion a-d. 为单级交换反应处理; e-h. 为分级交换反应处理。

a. $\Phi = 1.70$, $\lambda = 0.030$, $\Theta = 0$, $C_R^0 = 3\text{mg/L}$; b. $\Phi = 1.80$, $\lambda = 0.032$, $\Theta = 0.4$, $C_R^0 = 10\text{mg/L}$; c. $\Phi = 1.83$, $\lambda = 0.034$, $\Theta = 1.76$, $C_R^0 = 20\text{mg/L}$; d. $\Phi = 1.85$, $\lambda = 0.035$, $\Theta = 1.93$, $C_R^0 = 25\text{mg/L}$; e. $\Phi = 1.70$, $\lambda = 0.030$, $C_R^0 = 3\text{mg/L}$, $\Theta = 0$; f. $\Phi = 1.80$, $\lambda = 0.032$, $C_R^0 = 10\text{mg/L}$, $\Theta = 1.4$; g. $\Phi = 1.83$, $\lambda = 0.034$, $C_R^0 = 20\text{mg/L}$, $\Theta_1 = 1.5(25-50\text{min})$, $\Theta_2 = 1.9(50-100\text{min})$; h. $\Phi = 1.85$, $\lambda = 0.035$, $C_R^0 = 25\text{mg/L}$, $\Theta_1 = 1.6(20-50\text{min})$, $\Theta_2 = 1.93(50-100\text{min})$ 。

方程中第 3 个参数 Φ 对 Y-X 线性关系的重大影响已有详述(刘莲生等, 1986)。由本文图 2、图 3 可见, 随 C_R^0 增大, Φ 值亦增大, 说明递进液膜控制作用变大。这与一般专著结论一致(张正斌等, 1989; Helfferich, 1962)。

4.2 Cu(II)-针铁矿体系是台阶型的动力学曲线, 已有报道 (Zhang, 1991)。取该动力学曲线上 4 个台阶上的实验点的样品进行 FTIR-红外光谱测定 (Wang et al., 1991), 结果随交换 Cu (II) 的增加, 针铁矿的 ν_{OH} 有 3312, 3427 和 3512 产生, 如图 4 所示。由图 4 可见, 台阶型动力学曲线, 表征该体系在液-固界面上可能发生的分级交换反应, 及其 FTIR-红外光谱随 ν_{OH} 发生的对应变化, 三者自洽一致, 互为辅证。

4.3 文献上之所以把有明显台阶的曲线处理成非台阶的, 并视为“误差”, 是因实验点太少之故 (Karlson et al., 1989)。只要主要影响因素合宜 (刘莲生等, 1993) 就可能出现台阶型动力学曲线。例如富锌污染、工农业的富锌体系 (Karlson et al., 1989) ……，这是本研究的实用价值。在理论上, 本文的模型定量模拟了台阶型动力学曲线并解释其本质是分级交换作用。迄今为止, “海洋中

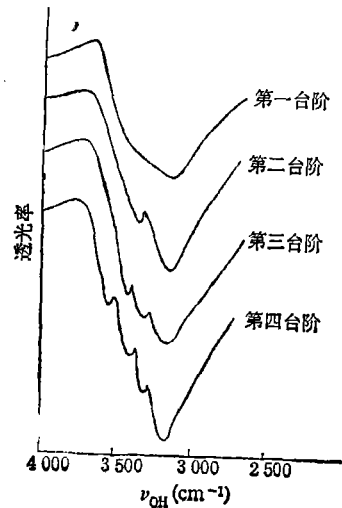


图 4 Cu(II) 针铁矿体系台阶型动力学曲线各台阶变化时针铁矿表面缔合羟基 ν_{OH} 的对应变化
Fig. 4 Corresponding variation of ν_{OH} of hydroxyl on goethite surface during Cu(II)-goethite system stepwise exchanges

液-固界面分级离子/配位子交换理论”不仅得到以往的台阶型等温线 (Zhang et al., 1985), 台阶型pH曲线 (Zhang, 1991) 的大量实验验证, 在本系列论文中又得到台阶型动力学曲线的新的实验验证。

参 考 文 献

- 刘莲生等, 1986, 海水中 Cu(II) 与 α -FeOOH 离子交换动力学研究——BAM 液膜和递进膜扩散控制的复合模型, 海洋与湖沼, 17(5): 463—468。
- 刘莲生等, 1993, 海水中液-固界面的台阶型动力学曲线 I. 动力学曲线之台阶的消长和变化规律, 海洋与湖沼 24(2): 177—182。
- 张正斌、刘莲生, 1989, 海洋物理化学, 科学出版社(北京), 1—811。
- Crank, J., 1975, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press (London), 383pp.
- Helfferich, F., 1962, Ion Exchang, McGraw-Hill, pp. 250—320.
- Karlson, U. and Frankenberger, W. T., 1989, Accelerated rates of selenium volatilization from California solis, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 53: 749—753.
- Wang Xiulin et al., 1991, Fourier-Transform Infrared Spectroscopic studies on the interaction among Marine Trace Metal Ion, Solid Particles and Organics II. The stepwise change in the surface hydroxyl group, *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, 9(2): 163—169.
- Zhang Zhengbin (Editor in Chief), 1993, Estuarine and Marine Chemistry of Huanghe Estuary, China Ocean press (Beijing), 450 pp.
- Zhang Zhengbin and Liu Liansheng, 1985, Theory of Interfacial stepwise ion/coordination particle exchange and its applications, China Ocean Press, (Beijing) 356pp.

A PLATEAU TYPE KINETIC CURVE OF INTER-FACE BETWEEN LIQUID AND SOLID IN SEAWATER

II. A COMPOSITE MODEL OF INHERENT LIQUID FILM DIFFUSION-PROGRESSIVE LAYER DIFFUSION-STEPWISE EXCHANGE REACTIONS COMBINATIVE CONTROL

Liu Liansheng, Zhang Zhengbin, Cai Weijun, Pan Gang, Du Hengqing
(Institute of Marine Chemistry, Ocean University of Qingdao 266003)

ABSTRACT

In order to quantitatively explain the plateau type kinetic curve of liquid-solid interface in seawater and derive the rules governing its variation, this article suggests using “A composite model of inherent liquid film diffusion-progressive layer diffusion combinative control”, “Theory of interfacial stepwise ion/coordination particle exchange” and some part of Crank’s mathematic method to deduce “A composite model of inherent liquid film diffusion-progressive layer diffusion-stepwise exchange reactions combinative control”. The model’s general equation is:

$$1 - e^{-\lambda t} = \frac{1 - e^{-\lambda t} e^q}{1 + \Phi} \{1 - (1 - F)^{2/3} + \Phi[1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)] + \Theta_i[(1 - F)^{1/3} - 3(1 - F) + 3(1 - F)^{4/3} - (1 - F)^{5/3}]\}$$

Key words Solid-liquid Interface A plateau type kinetic curve A composite model.