

憎水性污染物在表面活性剂溶液中的增溶动力学*

董亮, 戴树桂(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要: 为了解表面活性剂溶液对憎水性污染物增溶过程的影响因素, 研究六氯乙烷在 Tween20 溶液中的增溶动力学过程, 建立了六氯乙烷在表面活性剂溶液中增溶的传质模型. 模型表明当六氯乙烷总表面积固定时, 其溶解速率同六氯乙烷在表面活性剂溶液中的表观溶解度和表观传质系数呈正相关. 发现六氯乙烷在表面活性剂溶液中的表观传质系数和纯水中的相比降低了, 但由于表面活性剂对六氯乙烷的增溶作用导致其溶解速率总体上是提高的.

关键词: 表面活性剂, 增溶, 传质系数, 憎水性污染物.

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)01-0027-05

The Kinetics of Hydrophobic Pollutants Solubilization into Surfactant Solution*

Dong Liang, Dai Shugui (College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The kinetics of hexachloroethane dissolution into surfactant solution was studied and a mathematical model describing the mass transfer process was developed. The model indicated that dissolution rate is directly proportional to observed solubility and observed mass coefficient of hexachloroethane in surfactant solution. It was found that surfactant decreases the observed mass transfer coefficient relative to water alone, however, the influence of surfactant on hexachloroethane solubilization results in an overall increase in hexachloroethane dissolution rate.

Keywords: surfactant, solubilization, mass transfer coefficient, hydrophobic pollutants.

近20年来, 国外采用回灌法(Pump and Treat)对地下含水层中有机污染物进行修复^[1-2]. 表面活性剂增效修复技术(Surfactant-Enhanced Remediation Technology)利用表面活性剂对憎水性污染物的增溶(Solubilization)和增流作用(Mobilization), 克服了传统回灌法拖尾和反弹的弱点^[3]. 关于表面活性剂对憎水性污染物的增溶已有了许多定量描述^[4-7], 但关于表面活性剂增溶动力学的研究却鲜见报道.

本文以六氯乙烷为憎水性污染物的代表, 建立了纯水和表面活性剂溶液中溶解的传质模型, 研究了表面活性剂对增溶动力学的影响.

1 研究方法

1.1 试剂和仪器

六氯乙烷, 分析纯, 天津市化学试剂一厂, 再经重结晶纯化; 表面活性剂 Tween20(聚乙烯山梨糖醇酐月桂酸酯), 化学纯, 大连市医药集团公司化玻公司, 乳化剂 op(辛基酚聚氧乙烯醚), 化学纯, 天津市石英钟厂, 按文献[8]中的方法提纯; 正己烷, 分析纯, 天津市化学试剂二厂, 重蒸.

AQUAPURE-M IIIQ 纯水仪, 所制纯水电导率为 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$; THA-S 气浴恒温振荡器; LXY64-01 离心机.

* 国家自然科学基金资助项目, 批准号: 29837170 (Project Supported by the National Natural Science Foundation of China, numbered: 29837170)

作者简介: 董亮(1973~), 男, 环境化学博士生, 现在国家环境保护总局标准样品研究所工作. 主要研究方向为有机污染物标样研制.

收稿日期: 1999-02-10

1.2 实验方法

(1) 六氯乙烷增溶曲线的测定 向50m l 圆底烧瓶中加入0.5g 六氯乙烷, 加适量无水乙醚溶解, 然后加入80~100目的石英砂, 混合均匀, 水浴加热烧瓶, 使乙醚挥发, 得到涂渍了六氯乙烷的担体. 在125m l 磨口锥型瓶中, 加入50m l 不同浓度的表面活性剂溶液, 并加入1.0g 上述担体. 塞紧塞子, 振荡24h(15 r/m in), 控温 $25 \pm 1^\circ\text{C}$. 然后离心20m in(4000 r/m in), 取0.50m l 上清液, 稀释至10m l, 用5.00m l 正己烷萃取, 离心分层, 干燥后测定.

六氯乙烷测定条件: M600D 气相色谱(YougLin 公司, 韩国), ECD 检测器(惠普公司, 美国), HP-5 石英毛细管柱(0.32m m \times 30m), 进样口: 200°C , 柱温: 140°C , 检测器: 275°C , 柱流量: 1m l/m in, 分流比: 1:30, 补充气流量: 20m l/m in, 阳极吹脱气流量: 7m l/m in, 进样量: 1 μ l.

(2) 六氯乙烷的溶解动力学研究 取0.1g 研细, 干燥的六氯乙烷, 放入压片机压模内, 200kg/cm² 压片2m in, 制成直径1.313cm, 厚0.080cm 的模片, 用甲醇/水溶液清洗, 使表面光滑. 在125m l 磨口锥型瓶中加入50m l 纯水或表面活性剂溶液和压好的六氯乙烷模片, 控温 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 振荡(15 r/m in), 定时取样测定.

2 实验结果与讨论

2.1 六氯乙烷在表面活性剂 Tween20和乳化剂 op 溶液中的增溶

憎水性污染物六氯乙烷在表面活性剂溶液中的溶解度随表面活性剂浓度的升高而增加, 当表面活性剂浓度较低时, 溶液对六氯乙烷的增溶作用并不明显; 随着表面活性剂浓度的不断增加, 达到了临界胶束浓度(Critical Micelle Concentration, CMC)后, 溶液中出现胶团. 六氯乙烷等憎水性有机物很快在胶团相和水相之间进行分配而进入胶团, 根据相似相溶原理, 胶团相/水相间的分配系数很大, 导致表面活性剂浓度大于 CMC 时, 六氯乙烷的表观溶解度同表面活性剂的浓度成线性关系. 乳化剂 op 的

CMC 约300mg/L, Tween20的 CMC 约100mg/L. 从图1, 2中可见这2个点正是曲线的拐点, 当表面活性剂浓度大于 CMC 后, 表面活性剂浓度与六氯乙烷的表观溶解度成线性关系, 表达式分别为: $y = 0.0173x - 2.29$, $r^2 = 0.998$; $y = 0.012x + 6.43$, $r^2 = 0.985$.

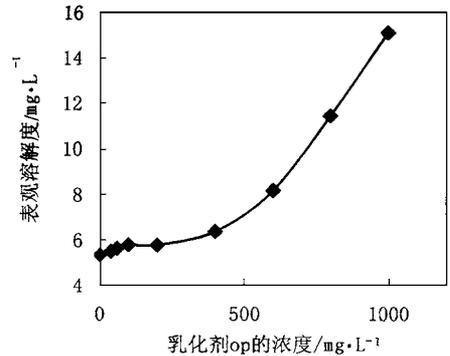


图1 乳化剂 op 溶液中六氯乙烷的增溶曲线

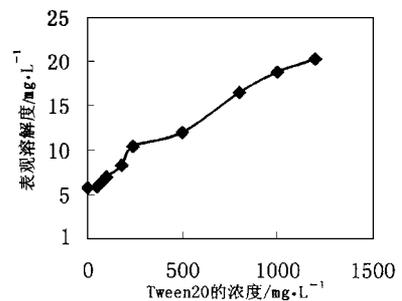


图2 Tween20溶液中六氯乙烷的增溶曲线

2.2 六氯乙烷溶解过程的传质模型

在研究表面活性剂对传质过程的影响以前, 先进行下列假设:

(1) 六氯乙烷分子直接溶解于水, 可以由一阶速率模型来描述.

(2) 六氯乙烷的溶解对其总表面的影响可忽略.

(3) 六氯乙烷也可以从固相表面进入固/液界面上的胶团中, 而胶团从界面向溶液的传输可用一阶速率模型来描述.

(4) 溶液中胶团相和水相间六氯乙烷的平衡是一个快速平衡, 其速率相对于溶解的传质

速率而言可忽略。

对于六氯乙烷固体,通过固液界面而溶解进入水相的速率取决于以下几个因素:固液之间的表面积,传质系数(化学和流体动力学函数),溶质在溶液中的实际浓度和饱和浓度之差。当六氯乙烷与水溶液之间的表面积固定时,六氯乙烷在表面活性剂溶液中的溶解速率可以用一阶传质模型来描述:

$$r = \frac{dc}{dt} = k_{obs} \cdot \alpha \cdot (c^* - c) \quad (1)$$

式中, r : 六氯乙烷溶解速率($\text{mg}/\text{m in}$); k_{obs} : 六氯乙烷溶解过程的表观传质系数($\text{cm}/\text{m in}$); α : 固体溶质六氯乙烷的总表面积(常数)(cm^2); c^* : 六氯乙烷在表面活性剂溶液中(水相和胶团相)的饱和浓度(mg/L); c : 六氯乙烷在表面活性剂溶液中(水相和胶团相)的实际浓度(mg/L)。

积分后,得:

$$c = c^* \cdot (1 - e^{-k_{obs} \cdot \alpha \cdot t}) \quad (2)$$

图3是六氯乙烷在纯水和表面活性剂溶液中典型的溶解情况。本例中六氯乙烷的表面积 $\alpha = 3.04 \text{cm}^2$,从图3中可见单位时间内溶解进入表面活性剂溶液的六氯乙烷的量大于溶解进入纯水中的量,说明六氯乙烷等憎水性污染物在表面活性剂溶液中溶解较快。为了验证溶解动力学过程中固体表面积的影响,实验中改变了六氯乙烷的表面积,分别测定了其溶解曲线如图4。表1中列出了应用传质扩散模型拟合的数学方程以及计算出的表观传质系数 k_{obs} ,不同表面积的六氯乙烷溶解过程的 k_{obs} 计算

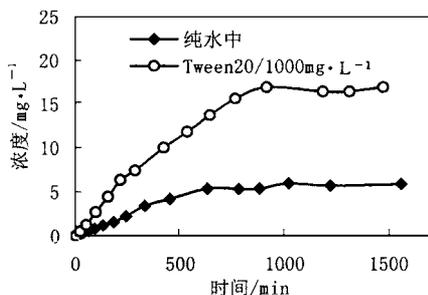


图3 六氯乙烷在纯水和表面活性剂溶液中的溶解动力学曲线

结果吻合良好,说明固体表面积是传质扩散模型中的一个重要参数。

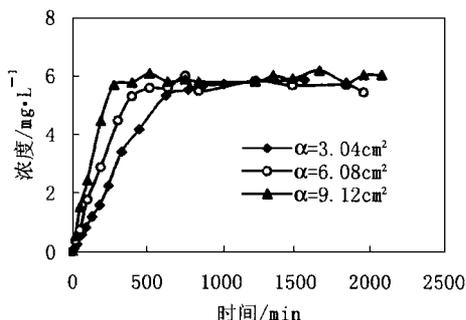


图4 不同表面积的六氯乙烷在纯水中的溶解情况

表1 不同表面积的六氯乙烷在纯水中的溶解过程

α/cm^2	拟合曲线	$k_{obs}/\text{cm} \cdot \text{m in}^{-1}$
3.04	$c = 5.8(1 - e^{-0.0029t})$	0.954
6.08	$c = 5.81(1 - e^{-0.00571t})$	0.938
9.12	$c = 5.91(1 - e^{-0.0085t})$	0.933

2.3 六氯乙烷在表面活性剂溶液中的溶解动力学

用传质模型分别对六氯乙烷在不同浓度表面活性剂溶液中的溶解过程进行拟合,如图5及图6。拟合方程以及在不同浓度表面活性剂溶液中六氯乙烷的表观传质系数 k_{obs} 列于表2中。

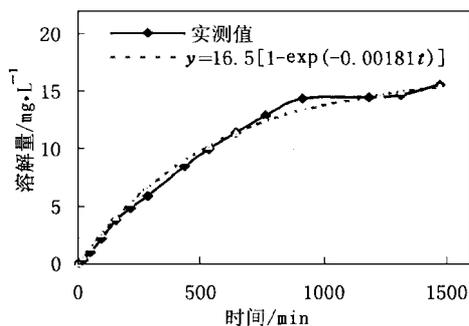


图5 六氯乙烷在 Tween20/800 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 中的溶解动力学曲线及拟合曲线

表面活性剂溶液对憎水性污染物,如六氯乙烷,有增溶的作用,而且在表面活性剂溶液中六氯乙烷的溶解速率也提高了。式(1)表明当六氯乙烷总表面积固定时,其溶解速率同六氯乙

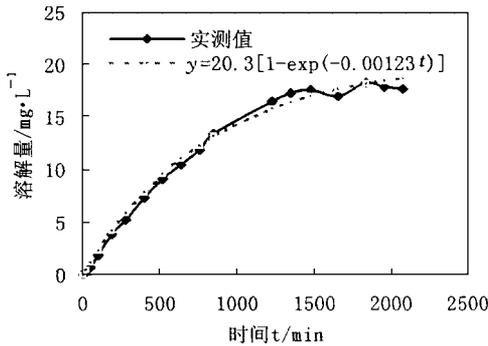


图6 六氯乙烷在 Tween20/1200mg·L⁻¹中的溶解动力学曲线

表2 不同浓度 Tween20中六氯乙烷的传质方程及 k_{obs}

Tween20浓度 /mg·L ⁻¹	传质方程	k_{obs} /cm ³ ·m ⁻¹ ·min ⁻¹
0	$c = 5.8(1 - e^{-0.00290t})$	0.954
50	$c = 5.62(1 - e^{-0.00264t})$	0.868
80	$c = 6.45(1 - e^{-0.00275t})$	0.905
100	$c = 6.97(1 - e^{-0.00230t})$	0.757
180	$c = 8.30(1 - e^{-0.00225t})$	0.740
240	$c = 10.4(1 - e^{-0.00220t})$	0.724
500	$c = 11.9(1 - e^{-0.00208t})$	0.684
800	$c = 16.5(1 - e^{-0.00181t})$	0.595
1000	$c = 18.8(1 - e^{-0.00178t})$	0.586
1200	$c = 20.3(1 - e^{-0.00123t})$	0.405

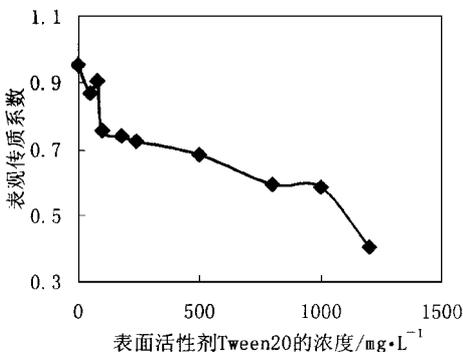


图7 表观传质系数与表面活性剂浓度关系曲线

烷在表面活性剂溶液中的表观溶解度和表观传质系数呈正相关。但六氯乙烷在表面活性剂溶

液中的表观传质系数并没有增加。从图7中可以看到六氯乙烷在表面活性剂溶液中的传质系数比纯水中的小,并且随着表面活性剂浓度的升高, k_{obs} 下降。当表面活性剂浓度为1200mg/L时,六氯乙烷 k_{obs} 只有纯水中的42.5%。

为了说明表面活性剂溶液浓度对表观传质系数的影响,作出以下假设和定义。

(1) 六氯乙烷在水相和胶团相之间可用分配系数 K_m 来描述。

$$K_m = \frac{c_m}{c_a} = \frac{n_m/V_m}{n_a/V_a} \quad (3)$$

式中, c_m : 胶团相中憎水性溶质的浓度; c_a : 水相中憎水性溶质的浓度; n_m : 胶团相中溶质的摩尔数; n_a : 水相中溶质的摩尔数; V_m : 胶团相的体积; V_a : 水相的体积。

(2) 胶团相的体积正比于 SAA 高出 CMC 的浓度。2.1 中得出: 当表面活性剂浓度大于 CMC 后, 表面活性剂浓度与六氯乙烷的表观溶解度成线性关系, 直线的斜率反映了表面活性剂对憎水性有机物增溶能力的强弱, 可以用摩尔增溶比 (Molar Solubilization Ratio, MSR) 来表示。

$$MSR = \frac{c^* - c_a^*}{c_{surf} - CMC} \quad (4)$$

式中, c_a^* : 六氯乙烷在水相中的饱和溶解度; c_{surf} : 表面活性剂溶液的浓度。

$$c^* = MSR \cdot (c_{surf} - CMC) + c_a^* \quad (5)$$

根据定义, 表观传质系数可以表示为:

$$k_{obs} = D/\delta \quad (6)$$

$$D = \frac{n_m \cdot D_m + n_a \cdot D_a}{n_m + n_a} \quad (7)$$

其中, D 为有效扩散系数; δ 是流体动力界面层厚度; D_m : 溶解了六氯乙烷的胶团在界面中扩散的扩散系数; D_a : 六氯乙烷在界面中扩散的扩散系数。

将(3)和(7)式代入(6)中, 得:

$$k_{obs} = k_a \cdot \frac{V_a}{K_m \cdot V_m + V_a} + k_m \cdot \frac{K_m \cdot V_m}{K_m \cdot V_m + V_a} \quad (8)$$

k 为 k_a, k_m, K_m, V_a, V_m 的函数。

k_a : D_a/δ 六氯乙烷的传质系数; k_m : D_m/δ 胶团传输过程的传质系数。

根据(2)中的假设,

$$V_m = \alpha \cdot (c_{\text{surf}} - \text{CMC}) \quad (9)$$

胶团体积比例系数 α 取决于胶团聚集数和其大小.

将(9)代入(8)中,得:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_a \cdot V_a + k_m \cdot K_m \cdot \alpha \cdot (c_{\text{surf}} - \text{CMC})}{K_m \cdot \alpha \cdot (c_{\text{surf}} - \text{CMC}) + V_a} \quad (10)$$

式中, $K_m \cdot \alpha$ 可由下列方法估算.

六氯乙烷在水相和胶团相中的总浓度可表示为:

$$c = \frac{c_a V_a + c_m V_m}{V_a + V_m} \quad (11)$$

一般情况下,胶团的体积 V_m 比水相的体积 V_a 小得多,故:

$$c = \frac{c_a V_a + c_m V_m}{V_a} \quad (12)$$

整理后,

$$K_m \cdot \alpha = \frac{V_a(c - c_a)}{c_a \cdot (c_{\text{surf}} - \text{CMC})} \quad (13)$$

平衡时, $c = c^*$, $c_a = c_a^*$, 所以,

$$K_m \cdot \alpha = \frac{V_a \cdot \text{MSR}}{c_a^*} \quad (14)$$

表现传质系数可表示为:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_a + k_m \cdot \frac{\text{MSR}}{c_a} \cdot (c_{\text{surf}} - \text{CMC})}{\frac{\text{MSR}}{c_a^*} \cdot (c_{\text{surf}} - \text{CMC}) + 1} \quad (15)$$

由于六氯乙烷在纯水中的溶解度很低,即 c_a^* 很小,故:

$$\frac{\text{MSR}}{c_a^*} \cdot (c_{\text{surf}} - \text{CMC}) + 1 \approx \frac{\text{MSR}}{c_a^*} \cdot (c_{\text{surf}} - \text{CMC}) \quad (16)$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_a \cdot c_a^*}{\text{MSR} \cdot (c_{\text{surf}} - \text{CMC})} + k_m \quad (17)$$

从式(17)中可见,表现传质系数和表面活性剂浓度高出 CMC 的部分成反比.当表面活性剂浓度高于 CMC 后,随浓度的增大表现传质系数降低.

3 结论

(1) 表面活性剂溶液对憎水性污染物具有增溶作用,当表面活性剂浓度大于 CMC 后,污染物的表观溶解度同表面活性剂浓度成正比.

(2) 憎水性污染物在纯水和表面活性剂溶液中的溶解可用传质模型 $c = c^* \cdot (1 - e^{-k_{\text{obs}} \cdot t})$ 来描述,在表面活性剂溶液中六氯乙烷的溶解速率比纯水中的大.

(3) 六氯乙烷在表面活性剂溶液中的表现传质系数和纯水中的相比减小了,并随表面活性剂浓度的升高,表现传质系数降低.但由于表面活性剂的增溶作用,六氯乙烷在表面活性剂溶液中的溶解速率和纯水中的相比总体上是提高了.

参考文献

- 1 James M K. Investigation and remediation of VOCs in soil and groundwater. *Environ. Sci Technol.*, 1990, **24** (2): 172~ 173
- 2 Douglas M M, John A C. Groundwater contamination: Pump and treat remediation. *Environ. Sci Technol.*, 1989, **23**(6): 630~ 635
- 3 Jacqueline A M, Michael C K. Restoring Contaminated Groundwater: An Achievable Goal. *Environ. Sci Technol.*, 1994, **28**(8): 362~ 368
- 4 吴顺年,苑会梅,王连生.表面活性剂对环境污染物的作用. *环境科学与技术*, 1996, **75**: 1~ 3
- 5 Kurt D P, Andrew M A, Linda M A et al. Solubilization of Dodecane, Tetrachloroethylene, and 1,2-Dichlorobenzene in Micellar Solutions of Ethoxylated Nonionic Surfactants. *Environ. Sci Technol.*, 1997, **31**(5): 1382~ 1389
- 6 David A E, Richard G L, Zhongbao L. Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions. *Environ. Sci Technol.*, 1991, **25** (1), 127~ 133
- 7 Scott J B, Clarence A M. Effect of Micellar Solubilization on Biodegradation Rates of Hydrocarbons. *Environ. Sci Technol.*, 1993, **27**(1): 104~ 110
- 8 戚文彬.表面活性剂与分析化学.北京:中国计量出版社, 1986. 133~ 141