

共存物及其投加方式对 Tween 80 在中砂上吸附损失的影响

徐巍, 赵勇胜*, 李隋, 戴宁

(吉林大学环境与资源学院, 长春 130026)

摘要: 通过静态吸附实验, 研究了 25℃ 条件下, 表面活性剂冲洗液 Tween 80 在中砂上的吸附, 以及 CaCl_2 、SDS 和木质素磺酸盐 (木质素磺酸钠和木质素磺酸铵) 对其吸附量的影响. 结果表明, 向 Tween 80 溶液中加入 CaCl_2 和 SDS 都可以显著增加其吸附量. 投加量越多, 吸附量越大, 当投加量达到一定程度后, 吸附达到饱和, 不会继续增大. SDS 以预吸附的方式注入同样会导致 Tween 80 吸附量升高. 而木质素磺酸盐与 Tween 80 共混则可大大降低 Tween 80 的吸附量, 随着投加量的增加, Tween 80 吸附量明显下降. 在低投加比例 (1:10) 时, 木质素磺酸铵效果较好, 可以减少 20% ~ 75% 的吸附量, 而木质素磺酸钠只能减少 10% ~ 60%. 当投加较高比例 (1:2) 时, 两者都可以明显降低 Tween 80 的吸附量, 可达 70% ~ 90%. 而采用木质素磺酸盐预吸附的方式注入的效果较混合注入要好, 相同投加量的情况下, 所降低 Tween 80 的吸附量是混合注入时的 1.2 ~ 1.8 倍. 因此, 在表面活性剂原位冲洗过程中用木质素磺酸盐进行预冲洗, 能够减少表面活性剂吸附量, 降低冲洗成本, 可以作为原位冲洗过程中降低吸附损失的一种手段.

关键词: 原位冲洗; Tween 80; 木质素磺酸盐; 吸附; 预冲洗

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2336-05

Effect of Concomitant Substances and Addition Order on the Adsorption of Tween 80 on Sand

XU Wei, ZHAO Yong-sheng, LI Sui, DAI Ning

(College of Environment and Resource, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract Adsorption of Tween 80 on sand was investigated, and the effect of inorganic salts (CaCl_2), anionic surfactant (SDS) and lignosulphonates (sodium lignosulphonate or ammonium lignosulphonate) on the adsorption of Tween 80 on sand were evaluated at 25℃. The results show that saturated adsorption amount of Tween 80 on sand enhance when CaCl_2 or SDS is added into flushing solution of Tween 80. And the adsorption of Tween 80 on sand increase with the increase of molar fraction of CaCl_2 or SDS in mixed flushing solution. And adsorption amount of Tween 80 on sand also enhance when SDS is added into sand firstly. The effects of mixing ratios and addition order of lignosulphonates on adsorption of Tween 80 were considered. The results show that with the increase of molar fraction of lignosulphonates in mixing flushing solution, adsorption amount of Tween 80 on sand decrease. The adsorption amount of Tween 80 reduce 20%-75% due to the exist of ammonium lignosulphonate is superior to sodium lignosulphonate (10%-60%) when mix the lignosulphonates-Tween 80 at the total mass ratios of 1:10, while the adsorption amount of Tween 80 reduce 70%-90% at the total mass ratios of 1:2. Lignosulphonates added into sand firstly is more efficient than that together. Therefore, use of lignosulphonates as a preflush can reduce the adsorption of surfactants on sand and is a better method to applied in *in situ* flushing.

Key words: *in situ* flushing; Tween 80; lignosulphonates; adsorption; preflush

表面活性剂冲洗法是土壤和地下水有机污染常用的修复技术之一. 由于其冲洗效率远远优于传统的抽出处理技术, 因而受到越来越多的关注. 目前已经有许多成功的应用实例. 美国的 Virginia 大学就曾使用非离子表面活性剂 (Triton X100) 成功清除土壤中的 TCE 污染^[1]. 然而, 在进行表面活性剂冲洗时, 冲洗液在地下环境中的吸附损失问题也不容忽视. 吸附损失大, 不仅使得表面活性剂有效浓度降低, 导致冲洗效果减弱, 而且被吸附的表面活性剂也会结合一部分污染物, 从而增加了污染物的吸附量^[2]. 目前有关如何减少冲洗过程中吸附损失的研究还鲜见

报道, 因此寻求降低表面活性剂在原位冲洗过程中吸附损失的方法是十分必要的.

近年来, 研究人员发现向冲洗液中投加无机盐可以提高冲洗效率, 美国犹他州空军基地的污染问题就是采用一定配比的 Tween 80 + CaCl_2 作为原位冲洗液, 去除率高达 75% ~ 98%^[3]. 然而无机盐对非离子表面活性剂吸附损失的影响还不确定. 而大量研

收稿日期: 2007-08-20; 修订日期: 2007-10-30

作者简介: 徐巍 (1984 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水土环境污染控制与治理, E-mail: xuweimeibnf@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhaoyongsheng@jlu.edu.cn

究表明^[4-6],非离子与阴离子表面活性剂复配也能够提高增溶效率.土壤颗粒带负电,对阴离子表面活性剂的吸附量相对较小,所以阴离子表面活性剂的加入可能会降低非离子表面活性剂的吸附损失.在三次采油过程中,为了提高表面活性剂驱的经济可行性,常用的方法之一就是在油藏岩石活性吸附位上预吸附廉价的化学剂来降低油藏对表面活性剂的吸附,木质素磺酸盐被认为能达到这种目的^[7].因此,在原位冲洗过程中也可以考虑采用木质素磺酸盐作为牺牲剂,以降低冲洗液的吸附损失.本研究分析了非离子表面活性剂(Tween 80)在中砂上的吸附以及无机盐(CaCl₂)、阴离子表面活性剂(SDS)和木质素磺酸盐对其吸附量的影响,寻求降低其吸附损失的方法.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 所选介质

将取自包气带的砂性介质自然风干,除去杂物,过 0.1~1 mm 筛.对其进行筛分,根据土壤的分类和定名标准^[8]确定所选介质为中砂.

1.1.2 试剂

Tween 80又名聚氧乙烯(20)失水山梨醇单油酸酯,平均分子量为 1 308 g•mol⁻¹, CMC 为 13~15 mg•L⁻¹; SDS 又名十二烷基硫酸钠,分子量为 388 g•mol⁻¹;木质素磺酸钠;木质素磺酸铵.实验所选试剂均为化学纯.

1.2 实验方法

(1) Tween 80的测定方法 采用硫氰酸钴盐比色法^[9].硫氰酸钴盐试剂溶液:称取六水合硝酸钴 30 g、硫氰酸铵 200 g、氯化钾 200 g,用蒸馏水溶解并定容至1 000 mL; 1,2-二氯乙烷,分析纯;酸性磷酸盐缓冲溶液:称取 100 g 二水合磷酸二氢钠,用蒸馏水溶解并定容至1 000 mL.操作步骤:① 标准曲线的绘制:准确称取 1 g Tween 80(精确至0.000 1 g)于 250 mL 容量瓶中,用少量蒸馏水溶解(需要时可加热)并定容至 250 mL,用移液管移取 50 mL 此溶液于 100 mL 容量瓶中,加 20 mL 酸性磷酸盐缓冲溶液,并用蒸馏水稀释定容至 100 mL,充分振荡使其混合.在 5 只 125 mL 分液漏斗中用移液管分别移取 20 mL 硫氰酸钴盐试剂溶液和 20 mL 1,2-二氯乙烷,然后依次移取 2、4、6、8 和 10 mL 上述非离子溶液和 18、16、14、12 和 10 mL 蒸馏水,盖塞子,边振荡边释放其中产生的气体,此过程重复 2~3 次,然后每只分液漏

斗充分振荡约 2 min,静置 15 min 后继续振荡 15 s,静置分层 30 min(在静置分层过程中切勿打开上盖).打开上盖,自下弃去 1,2-二氯乙烷层(下层)的最初几滴,静置 5 min,然后将 1,2-二氯乙烷层溶液充满 1 cm 的比色皿,用 1,2-二氯乙烷作参比液,在 640 nm 处测定吸光度.以标准溶液中所含 Tween 80 的质量为横坐标(*x*),吸光度 *A* 为纵坐标(*y*),得出标准曲线,见图 1.② 溶液中 Tween 80 含量的测定:取 5 mL Tween 80 溶液,加入 2 mL 酸性磷酸盐缓冲溶液、13 mL 蒸馏水充分混合.将混合液加入 125 mL 分液漏斗中,用移液管移取 20 mL 硫氰酸钴盐试剂溶液和 20 mL 1,2-二氯乙烷,按照标准曲线的方法操作测定吸光度,根据标准曲线得出溶液中 Tween 80 含量.

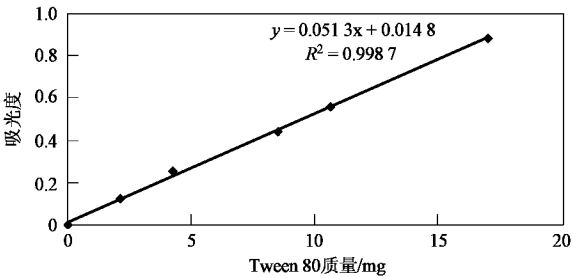


图 1 Tween 80标准曲线

Fig.1 Standard curve of Tween 80

(2) 共存物存在下 Tween 80 的测定 水样预处理^[10]:取 100 mL 水样,加 100 mL 95% 乙醇.将其流过离子交换柱,出水承接在 500 mL 烧杯中.从交换柱上部慢慢加入 100 mL 乙醇溶液(1+1),使柱内水样流出,合并于 500 mL 烧杯中.将流出液在水浴上蒸发至约 30 mL.冷却后将此溶液移至 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容至 100 mL.预处理后采用(1)中方法测定 Tween 80 浓度.其中,离子交换柱是以体积比 1:2 取强酸性阳离子交换树脂和强碱性阴离子交换树脂,加水充分混合,填于高约 0.5 m、内径 1 cm 的玻璃柱内.树脂高度约 20 cm.不要让气泡进入.然后流过 100 mL 乙醇溶液(1+1)备用.

(3) 吸附等温线的测定 配置一定浓度梯度(200~2 000 mg•L⁻¹)的 Tween 80 溶液,以 1:5 的固液比加入 20 g 中砂,在 25℃ 恒温摇床振荡 2 h,静置过夜,取上清液,3 000 r/min 的条件下离心 15 min,测定上清液中非离子表面活性剂 Tween 80 浓度.绘制吸附等温线.

(4) 无机盐、阴离子表面活性剂(SDS)和木质素磺酸盐对 Tween 80 吸附量的影响 分别以 1:2、1:5、

1:10的质量比加入到Tween 80溶液中重复(2)中相同的步骤.

(5) SDS 或木质素磺酸盐预吸附对 Tween 80 吸附量的影响 向介质中分别预先注入一定量 50 mg•L⁻¹ 的 SDS 或木质素磺酸盐溶液,静置过夜,后加入相同浓度梯度 Tween 80 溶液,重复(2)中相同的步骤.

2 结果与讨论

2.1 Tween 80 的吸附等温线

图 2 为 Tween 80 的吸附等温线,对其分别进行 Langmuir 和 Freundlich 拟合^[11],拟合结果列于表 1 和表 2.

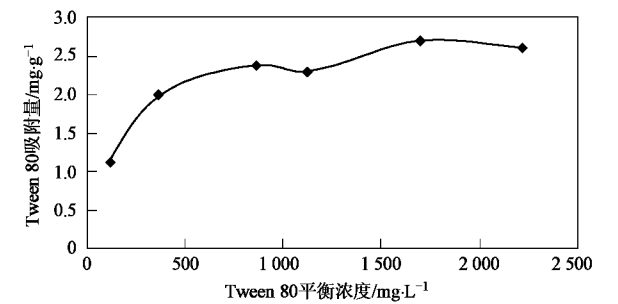


图 2 Tween 80 在中砂上的吸附等温线(25℃)
Fig.2 Adsorption isotherms of Tween 80 on sand at 25℃

表 1 Tween 80 吸附 Langmuir 等温式

Table 1 Langmuir isothermal formula for Tween 80 on sand			
拟合方程	$q^0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	相关系数 R^2
$q_e = 60.35c_e/(1 + 21.37c_e)$	2.82	21.37	0.992 8

表 2 Tween 80 吸附 Freundlich 等温式

Table 2 Freundlich isothermal formula for Tween 80 on sand			
拟合方程	K_f	$1/n$	相关系数 R^2
$q_e = 0.333 7c_e^{0.278 6}$	0.333 7	0.278 6	0.908 3

对于 Langmuir 公式, $q_e = bq^0c_e/(1 + bc_e)$. 式中 q^0 为 Tween 80 吸附量 q_e 的极限,即中砂的吸附容量, b 为常数, c_e 为液相平衡浓度. 对上式两边取倒数,作 $1/q_e - 1/c_e$ 的关系曲线,拟合直线方程的截距的倒数就是中砂的吸附容量 q^0 . Freundlich 拟合公式, $q_e = K_f c_e^{1/n}$, 式中 K_f 和 n 为经验常数, c_e 为液相平衡浓度. 拟合结果表明: Tween 80 在中砂上的吸附符合 Langmuir 吸附规律,相关系数达 0.992 8. 从图 2 中可以看出,在低浓度时 Tween 80 的吸附量很小,随着浓度增加,吸附量增大,最终趋于平衡,平衡吸附量约为 2.82 mg•g⁻¹. Tween 80 为聚氧乙烯型非离子型表面活性剂,亲水基团由不解离的聚氧乙烯链组

成. 只能以氢键形式在固体表面吸附. 此外,由于亲水基团(聚氧乙烯链)较大,因此单个吸附分子在界面上所占面积较大^[12].

2.2 无机盐 CaCl₂ 对 Tween 80 吸附量的影响

由图 3 中可以看出,不同投加量的 CaCl₂ 对 Tween 80 的吸附量的影响是不同的. 投加 CaCl₂ 的量比较小时,对其吸附量几乎没有影响,随着投加量的增加, Tween 80 的吸附量也越来越大,当 CaCl₂ 质量达到一定程度后, Tween 80 的吸附量会达到饱和,很难再被吸附. 无机盐的存在会使溶液离子强度增大、压缩固体表面双电层,从而增大离子型表面活性剂的吸附量^[13],而对于非离子表面活性剂吸附量的影响机制目前尚不清楚. 可能是由于 CaCl₂ 的盐析作用,增加了 Tween 80 胶束的聚集数,从而导致吸附量有所上升^[14].

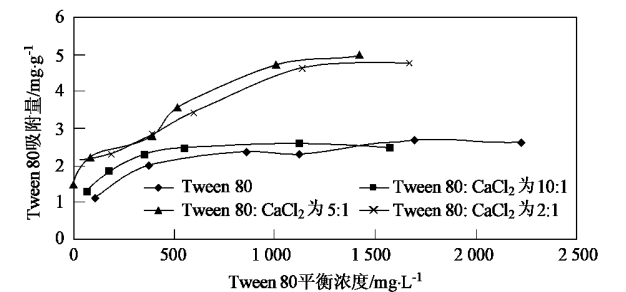


图 3 CaCl₂ 对 Tween 80 吸附量的影响(25℃)
Fig.3 Adsorption of Tween 80 in the presence of varying amounts of CaCl₂ at 25℃

2.3 SDS 对 Tween 80 吸附量的影响

图 4 和图 5 分别为投加不同量的 SDS 以及不同的投加方式对 Tween 80 吸附量的影响. 从中可看出,投加量和投加方式的改变不会影响 Tween 80 的吸附等温线形状,但是都会在一定程度上增加其吸附量. 吸附量随着 SDS 投加量的增加而增加,最终达到饱和. 而以少量的 SDS 预吸附注入也会大大提高 Tween 80 的吸附量.

阴离子型表面活性剂 SDS 在固体颗粒上的吸附动力主要来自静电吸引力,非离子表面活性剂只能以氢键形式在颗粒表面吸附. 它们的吸附行为可能有以下 2 个原因.

① 对于 2 种表面活性剂在介质中的公共吸附位点,由于 Tween 80 有较强的活性,所以可以占据绝大部分公共吸附位点,而且 Tween 80 的聚氧乙烯链较大. 单个吸附分子在界面上所占面积较大,会屏蔽部分 SDS 吸附位点^[15].

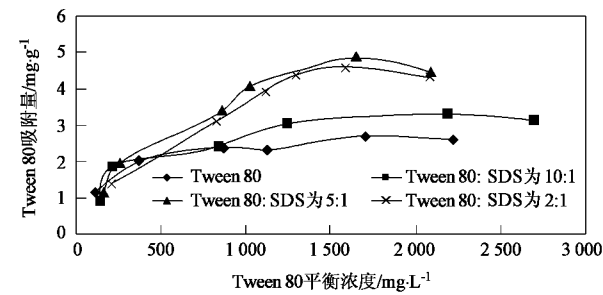


图 4 SDS 投加量对Tween 80吸附量的影响(25℃)
Fig.4 Adsorption of Tween 80 in the presence of varying amounts of SDS at 25℃

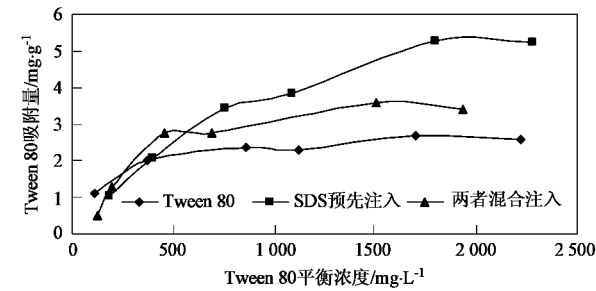


图 5 SDS 投加方式不同对Tween 80吸附量的影响(25℃)
Fig.5 Effect of addition order for SDS on the adsorption of Tween 80 at 25℃

② 由于 SDS 和 Tween 80 分子单体之间碳氢链(憎水部分)具有协同作用,可以相互吸引,因此,被吸附的 SDS 会结合更多的 Tween 80,使 Tween 80 吸附量大大增加^[15]。

因此,少量的 SDS 溶液的加入就可以增加 Tween 80 的吸附量.随着 SDS 浓度增加,会使 Tween 80 吸附量进一步增大,可能的原因是两者之间的协同作用,SDS 浓度增加,在介质上的吸附量增大,通过 2 种表面活性剂分子间碳氢链的相互作用来增加 Tween 80 的吸附量。

而预先加入 SDS,其分子优先在介质上吸附,相对混合注入而言,SDS 的吸附量有所增加,被吸附了的 SDS 分子由于碳氢链的相互作用可以与 Tween 80 分子单体相结合,即使预先加入少量 SDS 也会明显提高 Tween 80 的吸附量.由此可以看出,阴离子表面活性剂的加入并不能降低非离子表面活性剂的吸附量。

2.4 木质素磺酸盐对 Tween 80 吸附量的影响

由图 6 和图 7 可以看出,2 种木质素磺酸盐(木质素磺酸铵、木质素磺酸钠)投加量对 Tween 80 吸附

量的影响.随着投加量的增加, Tween 80 吸附量明显下降,其中,在投加量较低时木质素磺酸铵效果较好,可以减少 20% ~ 75% 的吸附量,而木质素磺酸钠只能减少 10% ~ 60% .当投加较多时,两者都可以明显降低 Tween 80 的吸附量,可达 70% ~ 90% .

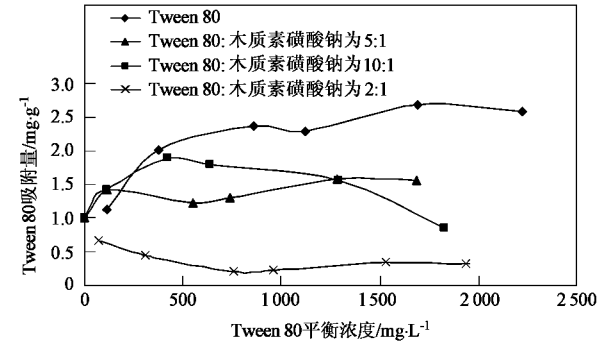


图 6 木质素磺酸钠投加量对 Tween 80 吸附量的影响(25℃)
Fig.6 Adsorption of Tween 80 in the presence of varying amounts of sodium lignosulphonate at 25℃

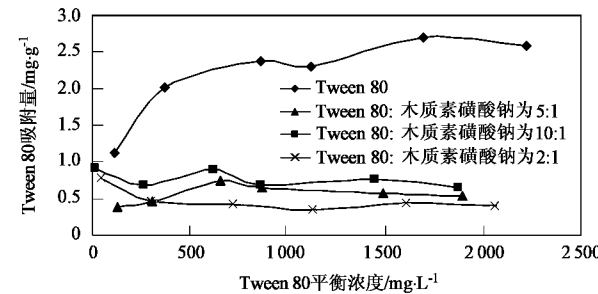


图 7 木质素磺酸铵投加量对 Tween 80 吸附量的影响(25℃)
Fig.7 Adsorption of Tween 80 in the presence of varying amounts of ammonium lignosulphonate at 25℃

而由图 8 和图 9 可以看出,相同投加量的情况下,以木质素磺酸盐预吸附注入所降低的 Tween 80 的吸附量是混合注入时的 1.2 ~ 1.8 倍.所以,用木质素磺酸盐进行预吸附具有更好的效果.目前,我国每年生产木质素磺酸盐可达 $5 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4 \text{ t}$ ^[16],而且木质素磺酸盐价格比表面活性剂低 50% ~ 70%^[7],因此开发利用木质素磺酸盐具有广阔的前景。

木质素磺酸盐分子由非极性芳环的侧链和多个极性磺酸基组成^[17],而且,由于分子内含有多个极性基,在与其他活性剂共存时,木质素磺酸盐分子通过静电引力或氢键作用,在颗粒物表面优先吸附,从而减少其他表面活性剂的吸附损失^[18].所以,当其与 Tween 80 以一定比例混合注入时,可以降低 Tween 80 的吸附量,并且随着投加浓度的增加,

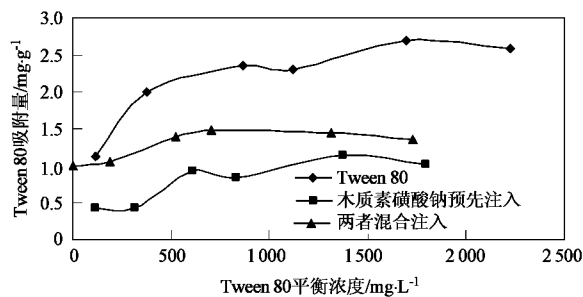


图8 木质素磺酸钠投加方式不同对Tween 80吸附量的影响(25℃)

Fig.8 Effect of addition order for sodium lignosulphonate on the adsorption of Tween 80 at 25℃

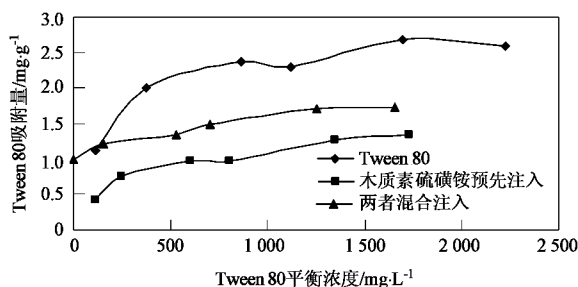


图9 木质素磺铵投加方式不同对Tween 80吸附量的影响(25℃)

Fig.9 Effect of addition order for ammonium lignosulphonate on the adsorption of Tween 80 at 25℃

Tween 80的吸附量越小,而木质素磺酸盐预吸附注入后,在颗粒表面发生不可逆吸附,并且占据了大部分公共吸附位点^[19],所以,使得Tween 80的吸附量较混合注入时更低。

3 结论

(1) 无机盐 CaCl_2 的加入有利于Tween 80的吸附,投加量越大,Tween 80的吸附量越大,吸附损失越严重。

(2) 阴离子表面活性剂 SDS 无论投加方式如何,都会增大Tween 80的吸附量,并且随着 SDS 投加量的增加,Tween 80的吸附量会进一步升高。

(3) 木质素磺酸盐可以与Tween 80产生竞争吸附,从而降低其的吸附量,并且,木质素磺酸盐投加量越高,Tween 80吸附越少,而采用预吸附的方式注入木质素磺酸盐效果最好,能够显著降低Tween 80的吸附量,是混合注入时的 1.2~1.8 倍。

(4) 综上所述,在利用表面活性剂进行原位冲洗时, CaCl_2 和 SDS 的存在都会不同程度地增大

Tween 80在介质上的吸附量;木质素磺酸盐则具有降低Tween 80吸附量的作用,而采用木质素磺酸盐预吸附的方式效果最好,能够很大程度减少Tween 80的吸附损失,提高冲洗效率,从而可以降低冲洗成本。

参考文献:

- [1] Strbak L. *In Situ* Flushing with Surfactants and Cosolvents[R]. US: EPA Technology Innovation Office, 2000.
- [2] Edwards D A, Adeel Z, Luthy R G. Distribution of non-ionic surfactant and phenanthrene in a sediment/aqueous system [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, **28**(8): 1550-1556.
- [3] Brown C L. Design of a Field Scale Project for Surfactant Enhanced Remediation of a DNAPL Contaminated Aquifer[D]. Texas: The University of Texas at Austin, 2004. 8-10.
- [4] 陈宝梁,马战宇,朱利中.表面活性剂对范的增溶作用及应用初探[J]. *环境化学*, 2003, **22**(1): 53-58.
- [5] Yoshikazu T, Hirota U, Masahiko A. Solubilization of Some Synthetic Perfumes by Anionic-nonionic Mixed Surfactant Systems I [J]. *Langmuir*, 1995, **11**: 725-729.
- [6] Yoshikazu T, Hirota U, Masahiko A. Solubilization of Some Synthetic Perfumes by Anionic-nonionic Mixed Surfactant Systems I [J]. *J Phys Chem*, 1994, **98**: 6167-6171.
- [7] 李道山,田燕春.在表面活性剂驱油中木质素磺酸盐作为牺牲剂的实验室评价[J]. *国外油田工程*, 2000, **16**(9): 1-3.
- [8] GBJ 27-88, 供水水文地质勘察规范[S].
- [9] 吴其文,金燕.硫氰酸钴盐比色法测定浓缩粉中脂肪醇聚氧乙烯醚含量[J]. *日用化学工业*, 2002, **32**(4): 68-69.
- [10] 国家环境保护局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].(第三版).北京:中国环境科学出版社, 1989. 431-432.
- [11] 温东辉,唐孝炎,马倩如.天然沸石铵吸附容量研究[J]. *环境科学研究*, 2003, **16**(2): 33-34.
- [12] 毛宏志,林元,李干佐,等.非离子表面活性剂 Tween80 的静态吸附研究[J]. *油田化学*, 1996, **13**(1): 83-87.
- [13] 林景,张常群,赵传钧.第三组分对阴离子表面活性剂在液/固界面吸附的影响[J]. *北京化工大学学报*, 1995, **22**(1): 3-5.
- [14] 莫小刚,刘尚营.非离子表面活性剂油点的研究进展[J]. *化学通报*, 2001, **8**: 483-487.
- [15] Rao P H, He M. Adsorption of anionic and nonionic surfactant mixtures from synthetic detergents on soils[J]. *Chemosphere*, 2006, **63**: 1214-1221.
- [16] 徐艳姝,姜祥成,张夏泽,等.工业木质素磺酸盐与大庆原油形成低界面张力的条件研究[J]. *油气采收率技术*, 2000, **7**(1): 4-6.
- [17] 陶用珍,管映享.木质素的化学结构及其应用[J]. *纤维素科学与技术*, 2003, **11**(1): 42-55.
- [18] Grigg R B, Bai B J. Calcium lignosulfonate adsorption and desorption on Berea sandstone[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **279**(1): 36-45.
- [19] 李道山,侯吉瑞,徐瑞娟.三元复合驱油液各组分在大庆油砂上的吸附研究[J]. *油田化学*, 2001, **18**(4): 358-361.