

表面活性剂 SDBS 胶束溶液与铝盐凝聚特征研究

毛薇, 王栋*, 闫杰, 王琼, 王奕, 吕建晓

(大连理工大学环境与生命学院, 大连 116024)

摘要:表面活性剂因大量被使用, 成为环境水体中普遍存在的物质. 其具有包裹难溶性物质而形成胶体的特点, 是难溶且具有环境风险的有机物在水体中存在和转移的载体. 为了对其处理过程中的行为加以控制, 以阴离子表面活性剂 SDBS 胶束溶液为模型化合物, 研究了其在不同铝盐剂量下的凝聚特征现象, 针对不同 pH 条件下的特征比较, 结合 Zeta 电位和表面张力分析了其作用过程及铝盐和 SDBS 的计量关系. 结果表明, ① pH 在 4 左右时凝聚计量摩尔比 $C_{Al}:C_{SDBS}$ 约为 0.4, 在 pH 为 5~9 范围内约为 0.15. ② pH 在 5~6 范围内, 体系 Zeta 平衡值接近零点, 表面张力峰值较大. ③ Al 与 SDBS 摩尔比增加接近 3 时, 体系凝聚体逐渐减少. 据此认为, 在最佳的絮凝状态下, 表面活性剂与化学凝聚药物之间存在化学计量关系.

关键词:表面活性剂; SDBS; 铝盐; 凝聚

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0151-04

Coagulation Characteristics of Surfactant SDBS Micellar Solution with Aluminum Salt

MAO Wei, WANG Dong, YAN Jie, WANG Qiong, WANG Yi, LÜ Jian-xiao

(School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Surfactant is a ubiquitous substance in aquatic environment owing to its popular usage. Because of the characteristics of enwrapping insoluble substances and forming colloids, it becomes the carrier of insoluble environmental hazardous substances to water body. To control its behaviors in disposal processes, the coagulation characteristics of anionic surfactant sodium dodecyl benzene sulphonate (SDBS) micellar solution with different dosage of Al salt were investigated. Based on several phenomena observed in samples with different pH, combined with the change of Zeta potential and surface tension measurements, the possible mechanism in each case was investigated. With the experimental evidences, the preferable stoichiometric proportion of Al and SDBS was discussed. Results show that, ① The preferable molar ratio of Al to SDBS is about 1:3 in samples around pH 4, and about 1:7 in those of pH within 5-9. ② Under the weak-acidic pH condition about 5-6, the equilibrium zeta potential is near zero and the peak value of surface tension is high. ③ When the molar ratio of Al to SDBS is raised to around 3, the coagulation reduce gradually. It can be thought that the stoichiometric relationship maybe exist between surfactant and coagulant to obtain the rational effect.

Key words: surfactant; SDBS; aluminum salt; coagulation

表面活性剂是大量使用的化学品之一, 其本身和携带的污染物均会引起一系列的水环境问题, 表面活性剂废水的化学凝聚处理受到普遍关注.

混凝水处理一般可分为凝聚 (coagulation) 和絮凝 (flocculation) 2 个阶段, 以产生明显的絮状聚集体为标志, 其中结合了多种化学、电化学过程. 无机混凝剂其水解产物具有复杂性, 与特定混凝底物的作用机制研究仍不够清楚. 汤鸿霄等^[1]指出了铝盐水解时多形态的微观差异. 王晓昌等^[2]、王广华等^[3,4]通过显微摄影分析分别以腐殖酸和高岭土悬浊液为底物, 进行了铝盐混凝体的形态学研究. 曲久辉等^[5]从铝的水解形态转化角度考察了铝盐在高碱度和高有机物浓度水体中的混凝行为. 这些研究表明了混凝过程中微观机制的重要性.

针对表面活性剂底物的凝聚现象, 王栋等^[6,7]指出了铝盐的化学计量关系的可能性, 并实验检验了

铝盐与铁盐作用同样底物时的微观差异. 吕建晓等^[8,9]又进一步通过实验探讨了 SDS (十二烷基硫酸钠) 与 Al 盐在凝聚过程中的化学计量关系, 并获得和解析了热力学数据, 细化了无机混凝剂对表面活性剂混凝过程的特点.

Talens 等^[10,11]提出的一种新型的应用于表面活性剂的分离技术——吸附胶束凝聚, 最常用的体系为 SDS-Al³⁺ 体系, 它可以减小胶束间的静电排斥作用, 造成胶束相互凝聚, 将溶液中胶束态的表面活性剂都包含在一个无定形聚集集体中; 同时还可以在絮体上吸附阴离子有机物, 如苯酚、苯甲酸及农药 2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 等, 最终形成的絮体易于

收稿日期: 2008-01-21; 修订日期: 2008-04-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20577005)

作者简介: 毛薇 (1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理科学, E-mail: 08maowei@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: wangdong@dlut.edu.cn

过滤。

本研究使用表面活性剂 SDBS(十二烷基苯磺酸钠)作为凝聚底物,在控制 pH 的条件下,通过 Zeta 电位、表面张力等检测手段探讨其与铝盐相互作用的特征现象,所得化学计量关系特点可为表面活性剂类废水的处理提供实验理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器和药品

TRW-327 型高精度恒温水浴(精度 0.02 °C); Cyberscan pH1500 型 pH 计(精度,0.01 pH 单位); Nano ZS90 型 Zeta 电位仪; K12 型表面张力仪。

十二烷基苯磺酸钠(分析纯,长春市化学试剂厂);硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津市天河化学试剂厂);所有溶液均以去离子水配制。

1.2 实验方法

1.2.1 表面张力法测定临界胶束浓度

配制一系列不同浓度的 SDBS 溶液,于恒温 30 °C 状态下进行表面张力(SFT)测定,由所测得的数据推算 SDBS 的临界胶束浓度(CMC)。

1.2.2 凝聚 pH 响应特征研究

确定用于凝聚投加量研究体系的 SDBS 溶液浓度在 CMC 以上,改变铝盐的投药量,并调节体系 pH 值进行对比研究。实验时,先将所需量的表面活性剂 SDBS 溶液与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液移入 100 mL 容量瓶中,用去离子水定容。充分摇动混合后,于 30 °C 的恒温水浴中静置 1 h,确保反应达到平衡。平衡后适量加入浓度为 1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液进行 pH 调节,分别调至 4、5、6、7、8、9,稳定 1 h 后,取 5 mL 混合液进行 Zeta 电位扫描分析,取 75 mL 混合液于恒温 30 °C 状态下进行表面张力测定。

2 结果与讨论

2.1 SDBS 临界胶束浓度的确定

表面活性剂溶液表面张力的急剧降低出现在浓度小于 CMC 以前。当浓度达到 CMC 时,溶液内单个分子的浓度保持恒定,表面吸附达到动态平衡,吸附量不再随表面活性剂浓度的增加而增加,表面张力开始平缓下降,在 SFT-C 图上出现明显的转折,此点即 CMC^[12]。

在本实验中体系恒温 30 °C,用 K12 型表面张力仪测定一系列不同浓度的 SDBS 溶液的表面张力值,结果见图 1。根据所得 SFT 数据,分别于拐点区前后拟合趋势线,并交于一点,据此推测 SDBS 的临

界胶束浓度 CMC 约为 $1.273 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,与文献值($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)基本吻合^[13]。图 1 中还可看出,当表面活性剂 SDBS 形成胶束后 SFT 基本在 31 左右。

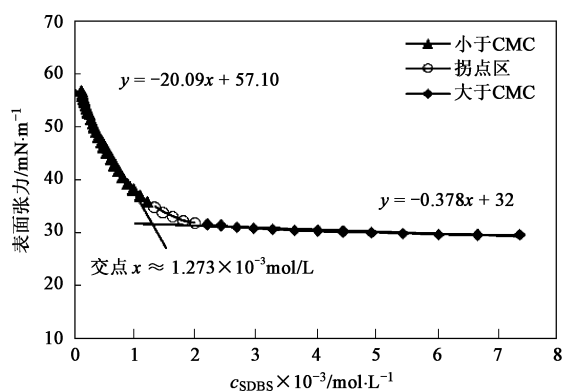


图 1 根据 SFT 数据确定 SDBS 的 CMC

Fig. 1 Estimate of the CMC of SDBS based on SFT data

2.2 絮凝 pH 响应特征研究

以表面活性剂 SDBS 胶束溶液与硫酸铝凝聚体系为研究对象,固定 SDBS 溶液浓度为 0.002 mol/L,改变铝盐投加量,调节体系 pH 值(4、5、6、7、8、9),分别测定各反应体系 Zeta 电位和表面张力,进行对比特征研究。

2.2.1 Zeta 电位测定

图 2 是在不同 pH 条件下,各反应体系 Zeta 电位随 Al 与 SDBS 摩尔比增大而变化的情况。可以看出,随着铝盐的加入,胶体颗粒 Zeta 电位显著增加,并在浓度比达到 0.15~1 之间时,除体系 pH=9 外,其他体系 Zeta 电位都位于 -10~10 之间(此电位区间颗粒间斥力降到最低,极易脱稳沉降除去),并趋于稳定。同时发现,体系 Zeta 电位的平衡值随 pH 值

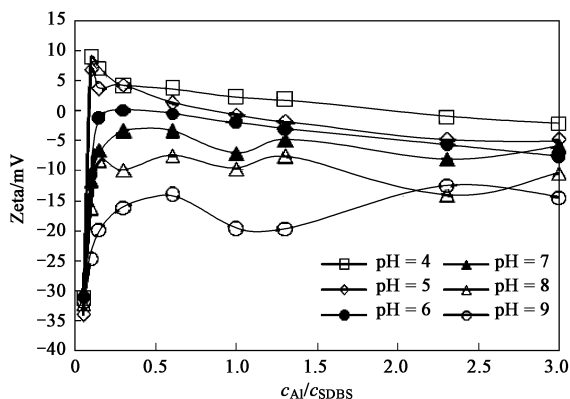


图 2 不同 pH 体系的 Zeta 电位随 Al 与 SDBS 摩尔比的变化

Fig. 2 Change of Zeta potential with molar ratio of Al to SDBS of under different pH

的增大而显著降低, 而 pH 为 5、6 体系平衡值接近零点, 认为其颗粒脱稳效果较好。

从图 2 还可看出, 当 Al 与 SDBS 摩尔比继续增大, 接近 3 时, 体系 Zeta 电位出现降低趋势, 并再次转为负值。在此区间, 实验中可观察到体系凝聚体逐渐减少的现象。这与 Paton 等^[14]研究表面活性剂 SDS (十二烷基硫酸钠) 得出的结论很相近, 他们发现, 随 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的加入, SDS 体系的 Zeta 电位先由负值逐渐趋于零, 然后在较高的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度下又变为负值, 表明沉淀重新溶解并不是由于 Al^{3+} 的过量吸附导致颗粒表面电荷反号所致。他们推断在较高的 Al 浓度下, 表面活性剂分子与 Al 以可溶性溶液络合物的形式存在, 该络合物的形成导致了胶束的解体, 使沉淀溶解。

为了判断在较高 Al 浓度下的凝聚体溶解区中, 表面活性剂分子究竟是以胶束微粒的形式存在, 还是以溶液络合物的形式存在的问题, Young 等^[15]设计了一个验证性实验, 向沉淀溶解后的澄清体系中加入适量的电解质 NaCl, 看体系的浊度是否会增加。如果浊度增加, 则表明体系中的表面活性剂是以胶束形式存在, 大量 NaCl 的加入压缩了胶束的双电层, 使其脱稳凝聚, 从而导致体系浊度的增加。但如果表面活性剂是以溶液络合物的形式存在, 那么 NaCl 的加入就不会导致体系浊度的增加。为了进行对比, 本研究同时在体系第 1 次反号前的体系中也进行了该实验。结果表明, 在反号前的体系中加入适量 NaCl 后, 体系浊度增加, 出现絮状沉淀物, 表明此体系中 SDS 以胶束态存在。但在絮体溶解区的体系中加入大量 NaCl 后, 体系的浊度并没有明显变化, 这表明该体系中不存在表面活性剂的胶束微粒, 即该体系中的表面活性剂是以溶液络合物的形式存在的。

2.2.2 表面张力(SFT)测定

实验中配制了一系列不同浓度的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 于恒温 30℃ 状态下进行了表面张力(SFT)测定, 所得数据如图 3 所示。随着 Al 剂量的增加, 溶液的表面张力只有极小的降低, 比较图 1 表面活性剂降低溶液表面张力的能力则可近似忽略。

图 4 是在不同 pH 条件下, 各反应体 SFT 随溶液中 Al 与 SDBS 摩尔比增大而变化的情况。结合图 1 表明, 表面张力的升高意味着表面活性剂溶液的处理成效。从图 4 可以看出, 随着铝盐的加入, 胶体颗粒表面张力显著增加, 在 pH 为 4 的体系中于摩尔比约为 0.4 时达到最大值, 在其他 pH 体系(5、6、7、

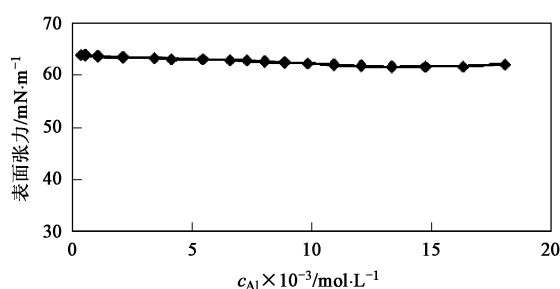


图 3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的表面张力(SFT)随浓度增加的变化

Fig.3 Surface tension change of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution with increasing concentration

8、9) 中, 均于摩尔比为 0.15 左右时达到最大值。pH 为 5、6 体系表面张力峰值最大, 表明表面活性剂去除效果较好。

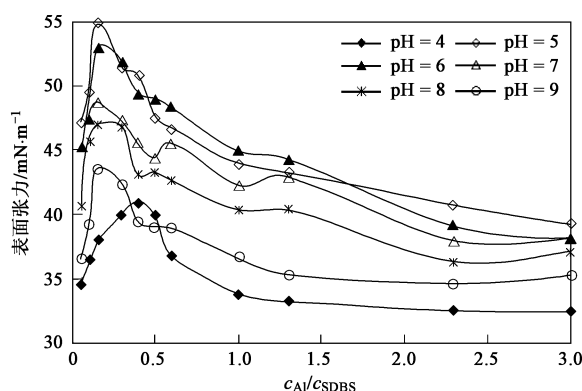


图 4 不同 pH 体系的表面张力随 Al 与 SDBS 摩尔比的变化

Fig.4 Change of surface tension with molar ratio of Al to SDBS under different pH

研究表明^[16], 当 $\text{pH} \leq 4.1$ 时, 为水解单核铝区, 主要以 Al^{3+} 及其水解单核产物 $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})^{+}$ 等形态组成。当 $4.7 < \text{pH} < 9.6$ 时, 是高聚合铝区(主要包括 $\text{Al}_{13} \sim \text{Al}_{54}$ 形态)和溶胶/凝胶区[$\text{Al}(\text{OH})_3$ 形态]。由此为依据, 可推测当 pH 在 4 左右时, 体系中 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})^{+}$ 平均价位应为 2.5 左右, 相当于胶束表面平均每 5 个表面活性剂阴离子头基结合 2 个 Al 水解正离子, 最佳凝聚摩尔比(Al: SDBS)为 0.4。但由于 Al 盐水解聚合产物的复杂性, 最佳摩尔比应理解为在某一比例为中心的统计分布。而当 pH 为 5 ~ 9 时, 其最佳摩尔比为 0.15, 由于高聚合铝区 Al 聚合形态的多样性, 其中详细机制有待深入研究。

图 4 还表明, 各 pH 体系在浓度比接近 3 时, 表面张力降至 35 ~ 40 mN/m 而趋于稳定, 不再随投药量的增加而降低。结合以上 Zeta 电位测定结果分

析,可推断新生成的表面活性剂络合物溶液的表面张力位于此范围.

3 结论

(1) pH 为 4 左右时,最佳凝聚 Al 与 SDBS 摩尔比为 0.4 左右,在 pH 为 5~9 范围内,最佳凝聚摩尔比为 0.15 左右.接近最佳凝聚比值时,体系 Zeta 电位接近零点,认为其凝聚效果较好.

(2) pH 在 5~6 范围为最佳凝聚条件.在此范围内 Zeta 平衡值接近零点,颗粒脱稳效果较好,体系表面张力峰值较大,认为表面活性剂去除效果较好,且适合进一步与高分子絮凝剂相结合研究.

(3) 当体系 Al 与 SDBS 摩尔比接近 3 时,实验中可观察到体系凝聚体逐渐减少的现象,体系 Zeta 出现降低趋势再次转为负值,表面张力降至 35~40 mN/m 之间而趋于稳定.推断此时 SDBS 与 Al 可形成溶液络合物,使得凝聚体逐渐减少,可能不利于去除 SDBS.

参考文献:

- [1] 汤鸿霄. 羟基聚合氯化铝的絮凝形态学[J]. 环境科学学报, 1998, 18(1): 1-10.
- [2] 王晓昌, 金鹏康. 腐殖酸铝盐絮凝体的动态特性[J]. 环境科学, 2002, 23(4): 71-75.
- [3] 王广华, 金鹏康, 王晓昌. 无机悬浮颗粒的混凝特性和絮凝体形态学研究[J]. 水处理技术, 2006, 32(5): 30-32.
- [4] 王广华, 王晓昌, 金鹏康. PAC 为混凝剂时高岭土悬浊液的混凝条件及絮凝体形态学特征[J]. 给水排水, 2007, 33(11): 143-145.
- [5] 胡承志, 刘会娟, 曲久辉. Al_{13} 形态在混凝中的作用机制[J]. 环境科学, 2006, 27(12): 2467-2471.
- [6] 王栋. 洗毛废水的原水浓度对絮凝效果的影响[J]. 环境工程, 1997, 15(4): 17-20.
- [7] 王栋, 赵书平, 林海英. PAC、PFS 对洗毛废水絮凝效果及作用机理的比较[J]. 工业水处理, 2005, 25(4): 22-25.
- [8] 吕建晓, 王栋, 周集体, 等. EMF 和电导率法对 SDS 胶束体系热力学性质研究[J]. 大连理工大学学报, 2006, 46(5): 661-665.
- [9] L J X, Dong W, Zhou JT. Interaction mechanisms between anionic surfactant micelles and different metal ions in aqueous solutions[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2006, 27(8): 1073-1077.
- [10] Talens-Alesson F I. Binding of pesticide 2, 4-D to SDS and AOS micellar flocculates[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 180: 199-203.
- [11] Talens-Alesson F I. Behaviour of SDS micelles bound to mixtures of divalent and trivalent cations during ultrafiltration[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 299: 169-179.
- [12] 沈钟. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 354-355.
- [13] 郭拥军, 李健, 冯玉平, 等. PV/SDBS“复合物”的物理化学性能研究[J]. 日用化学工业, 1999, 5: 1-4.
- [14] Paton P, Talens-Alesson F I. Colloidal Flocculation of Micellar Solutions of Anionic Surfactants [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 1998, 1(3): 399-401.
- [15] Young S L, Matijevic E. Precipitation phenomena of heavy metal soaps in aqueous solutions III. Metal laurates[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1977, 61(2): 287-301.
- [16] 王趁义, 毕树平, 张彩华, 等. 铝盐水解聚合及其形态转化过程的电位滴定曲线研究[J]. 分析测试学报, 2004, 23(5): 1-6.