

醇类助溶剂去除砂土中多氯联苯作用机制

卢毅, 陈家军*, 林婷

(北京师范大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100875)

摘要:醇类助溶剂单一使用及复配表面活性剂使用去除砂土中多氯联苯(PCBs)的关键是增溶和降低界面张力. 通过降低界面张力实验和振荡增溶实验分析了醇类助溶剂单一使用对多氯联苯界面张力的降低作用和增溶作用, 以及醇类复配 Triton X-100 使用时醇对 Triton X-100 降低界面张力和增溶 PCBs 的影响. 结果表明, 醇-PCBs 油的界面张力与醇浓度、醇含碳原子数均呈负相关, 甲醇、乙醇、异丙醇的最佳解吸浓度分别为 70%、55%、40%, 最佳解吸效率达 90% 以上; Triton X-100-PCBs 油界面张力与 Triton X-100 浓度呈负相关, Triton X-100 浓度低于 3 000 mg/L 时复配 10% 乙醇、10% 异丙醇比单一 Triton X-100 振荡洗脱效率低, Triton X-100 浓度在 3 000~7 500 mg/L 时 3 组差异不大, Triton X-100 浓度为 10 000 mg/L 时单一、10% 乙醇、10% 异丙醇 Triton X-100 溶液解吸效率分别为 80.9%、90.36%、89.36%. 表明醇类单一使用对降低界面张力与增溶均有很好的效果, 但需要其体积分数达 40% 以上; 醇类复配 Triton X-100 时醇的存在弱化了 Triton X-100 增溶和降低界面张力的作用, 乙醇与异丙醇弱化作用差异性不大, 当 Triton X-100 浓度高于 3 000 mg/L 时, 弱化作用不显著.

关键词:醇类助溶剂; 多氯联苯; 增溶; 界面张力

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)01-0205-06

Removal Mechanism of Polychlorinated Biphenyls from Soil by Cosolvent

LU Yi, CHEN Jia-jun, LING Ting

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Alcohol cosolvent only or with surfactant increases solubilization of PCBs and reduces interfacial tension between washing solution and PCBs, which are very important for the removal of residual PCBs in sandy soils. Through the experiment of the alcohol oscillating solubilization and reducing interfacial tension between alcohol and PCBs oil, it was analyzed that alcohol cosolvent increases solubilization of PCBs and reduces interfacial tension between solution and PCBs oil, and the influence of alcohol on the Triton X-100 solution increases solubilization and reduces the interfacial tension between the solution and PCBs oil. The experimental results show that: the reduction of interfacial tension is inversely proportional to alcohol concentration, the number of carbon atoms in an alcohol molecule, the best concentration of methanol, ethanol, isopropanol is 70%, 55%, 40% respectively, the best removal efficiency of PCBs by desorption reaches 90% and above. The interfacial tension between the solution of Triton X-100 and PCBs oil is inversely proportional to Triton X-100 concentration. When Triton X-100 concentration is lower than 3 000 mg/L, the removal efficiency of PCBs by Triton X-100 alone is higher than that by Triton X-100 with 10% ethanol or 10% isopropanol. When Triton X-100 concentration is between 3 000 mg/L and 7 500 mg/L, removal efficiency by the three groups varies in difference. When Triton X-100 concentration is 10 000 mg/L, the removal efficiency by Triton X-100 alone, with 10% ethanol, with 10% isopropanol is 80.9%, 90.36%, 89.36% respectively. Therefore it is concluded from the experimental results that: Alcohols weaken the ability of the Triton X-100 solution increasing the solubilization of PCBs and reducing the interfacial tension between the solution and PCBs oil when alcohol is used with Triton X-100. However, when Triton X-100 concentration is greater than 3 000 mg/L, that weakening effect has been very little.

Key words: alcohol cosolvent; polychlorinated biphenyl; solubilization; interfacial tension

多氯联苯(PCBs)是被不同程度氯化的氯化联苯混合物^[1],是首批列入《斯德哥尔摩公约》控制的十二类 POPs 之一^[2],其广泛存在于环境中,我国东北、华北、华南甚至西北地区都存在 PCBs 污染现象^[3-6].据推算,中国高浓度 PCBs 废物(> 500 mg/kg,主要包括 PCBs 油、废弃 PCBs 电力设备、重度污染土壤)约有 50 000 t,低浓度 PCBs 废物(50~500 mg/kg,主要为轻度污染土壤)约有 500 000 t^[2].由于低于 500 mg/kg 的轻度污染土壤数量巨大,直接焚烧过于昂贵,因而需要寻找经济可行的新技术,而

原位土壤冲洗(*in-situ* soil flushing)技术便是其中之一.由于 PCBs 具有非常低的水溶性,故其在土壤中的迁移速率还不到数 cm/a,这种性质限制了 PCBs 污染的扩散但同样也限制了 PCBs 从污染土壤中水洗出来的程度,使得土壤冲洗技术难以发挥作用^[7].为了提高土壤冲洗处理体系中 PCBs 的去除效率,在冲

收稿日期: 2009-02-22; 修订日期: 2009-07-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(40772148)

作者简介: 卢毅(1982~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境模拟与污染治理, E-mail: wingofping@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: jeffchen@bnu.edu.cn

洗液中加入表面活性剂和助溶剂成为了必然的选择。

助溶剂是一类可以提高有机物质在水相中溶解度的物质,主要包括甲醇、乙醇、异丙醇等醇类物质^[7],其去除机制主要有:①增溶(solubilization),增加目标污染物在水相中的溶解性;②降低溶液界面张力,提高污染物的移动性(mobilization)。单用醇类助溶剂进行冲洗的研究较少^[8]。表面活性剂冲洗去除PCBs的实验室研究很多,但中试研究较少,这些研究主要集中在表面活性剂单独使用或者2种表面活性剂复配使用方面^[9-16]。由于表面活性剂易于起泡,黏度高,易被土壤吸附,用于冲洗存在冲洗时间长、易造成堵塞以及土壤残留率高等缺陷,而醇类助溶剂可以有效地改善溶液流动性,降低溶液吸附性,因而表面活性剂与醇类助溶剂复配使用研究十分必要。目前醇类复配表面活性剂研究较少,醇类对表面活性剂降低界面张力与增溶的影响尚不明确,醇类对表面活性剂溶液黏性、起泡性、吸附性的降低机制还不明了,因此需要进一步研究。

本研究选用PCBs油、2,4,5-三氯联苯、砂介质作为实验材料,通过降低界面张力实验分析了醇单一使用和复配表面活性剂Triton X-100对洗脱液与PCBs油间界面张力的影响,通过振荡增溶实验探究了醇单一使用时对2,4,5-三氯联苯的增溶效果和影响因素,以及醇复配Triton X-100时醇对Triton X-100增溶效果的影响,以获得醇单一使用和复配表面活性剂时去除砂土中多氯联苯的作用机制。

1 材料与方法

1.1 实验试剂和仪器

实验所用的试剂和材料主要有:2,4,5-三氯联苯(色谱纯,北京J&K化学公司),2,2,4,4-四氯联苯(色谱纯,北京J&K化学公司),变压器PCBs绝缘油(某地废物处置中心),正己烷(色谱纯,北京J&K化学公司),乙醇(分析纯,北京锐志汉兴科技有限公司),异丙醇(分析纯,北京锐志汉兴科技有限公司),甲醇(分析纯,北京锐志汉兴科技有限公司),表面活性剂Triton X-100(化学纯,北京化学试剂公司),0.2~0.5 mm(40~70目)普通标准石英砂,0.15~0.2 mm(70~100目)普通标准石英砂,蒸馏水(北京江川水处理技术有限公司)。

实验所用仪器包括:Varian 3800气相色谱仪(美国瓦里安技术有限公司),冷冻高速离心机(Thermo公司),HZQ-F160振荡培养箱(哈尔滨东联电子技术

开发有限公司),JYW-200A自动界面张力仪(北京金盛鑫检测仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 醇类单独使用

(1) 降低界面张力实验

配制体积分数分别为0、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%的甲醇、乙醇、异丙醇溶液,在特制的样品杯(内径 $d=44.55$ mm,外径 $D=49.90$ mm,高 $h=50.75$ mm)中倒入1 cm高的PCBs油,再倒入1 cm高不同浓度的甲醇、乙醇、异丙醇溶液,用JYW-200A自动界面张力仪测量其界面张力,平行测定3次,取平均值。测量过程中,按甲醇、乙醇、异丙醇顺序且浓度从低到高顺序测定与PCBs油的界面张力。

采用式(1)计算界面张力(mN/m):

$$V = P \times F \quad (1)$$

式中, P 为液膜破裂时的实测读数,mN/m; F 为实测界面张力读数的校正因子。

校正因子 F 的计算方法^[13]:

$$F = 0.7250 + \frac{1.452P}{\sqrt{C^2(D-d)}} + 0.04534 - \frac{1.679}{R/r} \quad (2)$$

式中, C 为环的周长,mm; D 为25℃时下层液体的密度,g/mL; d 为25℃时上层液体的密度,g/mL; R 为环的半径,mm; r 为环丝的半径,mm。

(2) 振荡增溶实验

配制体积分数分别为10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%的甲醇、乙醇、异丙醇溶液,在一系列100 mL具塞三角瓶中加入1 g 2,4,5-三氯联苯污染砂样(150、300、450 mg/kg)与一定浓度的甲醇、乙醇或异丙醇溶液,配成固液比1:10的固液共存体系,置于恒温振荡培养箱中,在温度为30℃、转速为150 r/min条件下,振荡48 h,然后取上层液体1.5 mL置入1.5 mL塑料离心管中,在温度为20℃、转速为12 000 r/min的离心机上离心分离20 min;取其中1 mL置于10 mL带聚四氟乙烯盖的玻璃离心管中,加入4 mL正己烷,置于恒温振荡箱中振荡混合30 min,取上清液0.5 mL,稀释适当倍数(根据污染样品浓度而定),再从中取1 mL样品加入0.1 mL浓度为1 mg/kg的2,2,4,4-四氯联苯作为内标物质,以Varian 3800气相色谱仪测定。本实验的回收率为75.95%~97.58%。色谱分析条件:色谱柱型号HP-SE-54;柱长30 m;分流比1:1;载气流量 N_2 ,1 mL/min;柱温,80~180℃(升温速率为25

℃/min), 180~205℃(升温速率为 2.5℃/min), 205~250℃(升温速率为 30℃/min), 250℃(保持 1 min); 检测器 ECD, 280℃; 总分析时间 16.5 min.

1.2.2 醇类作为助溶剂使用

(1) 降低界面张力实验

根据对 Triton X-100、Brij35、十二烷基硫酸钠(SDS)、Tween80、烷基多苷(APG)这 5 种表面活性剂振荡解吸 2, 4, 5-三氯联苯浓度为 150 mg/kg 的砂样实验结果, 得出 Triton X-100 解吸效果最好, 故选择 Triton X-100 作为表面活性剂的代表.

分别配制不含醇、含 10% 乙醇、含 10% 异丙醇的浓度分别为 10、30、50、75、10、300、500、750、1 000、3 000、5 000、7 500、10 000 mg/L 的 Triton X-100 溶液, 在特制的样品杯(内径 $d=44.55$ mm, 外径 $D=49.90$ mm, 高 $h=50.75$ mm)中倒入约 1 cm 高的 PCBs 油, 再倒入约 1 cm 高的 Triton X-100 溶液, 用 JYW-200A 自动界面张力仪测量其界面张力, 平行测定 3 次, 取平均值. 测量过程中, 按不含醇、含 10% 乙醇、含 10% 异丙醇顺序且 Triton X-100 溶液浓度从低到高顺序测定与 PCB 油的界面张力. 计算方法见式(1)和式(2).

(2) 振荡增溶实验

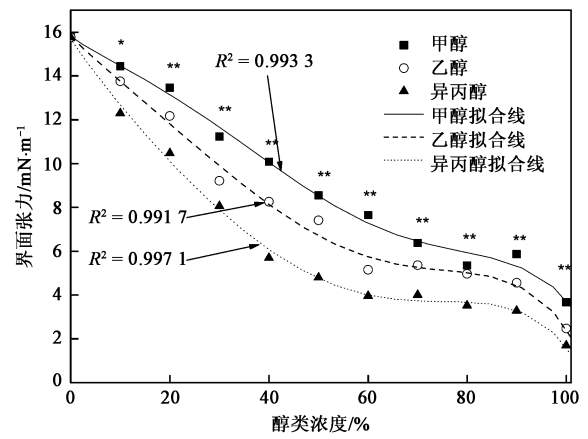
分别配制不含醇、含 10% 乙醇、含 10% 异丙醇的浓度分别为 100、300、500、750、1 000、3 000、5 000、7 500、10 000 mg/L 的 Triton X-100 溶液, 将 10 mL 上面配好的各种溶液分别加入一系列装有 1 g 细砂(70~100 目石英砂, 2, 4, 5-三氯联苯的浓度为 300 mg/kg)的具塞三角瓶中, 然后按照 1.2.1 里(2)中的步骤进行处理和测试.

2 结果与讨论

2.1 醇溶液-PCBs 油界面张力关系

甲醇、乙醇、异丙醇 3 种醇溶液-PCBs 油界面张力随醇浓度的变化情况见图 1. PCBs 油与纯水之间的界面张力经测量为 15.8 mN/m, 将纯水换为不同的醇溶液, 且浓度不同, 其界面张力也有不同程度的降低. 相同浓度的甲醇、乙醇、异丙醇溶液与 PCBs 油之间的界面张力关系为: 甲醇>乙醇>异丙醇, 这说明醇的碳原子数量越高, 其与 PCBs 油之间的界面张力越小, 这是由于醇类碳原子数越高, 羟基对整个醇分子极性的影响就越小, 醇的极性越弱, 其水溶液的极性也就越小, 与 PCBs 油的界面张力就越小. 3 种醇的醇-PCBs 油间的界面张力与醇溶液浓度呈负相关, 对 3 系列醇-PCBs 油间的界面张力与醇浓度数

据点使用不同模型进行拟合, 结果表明 5 阶多项式模型的拟合效果最好(甲醇 $R^2=0.9933$, 乙醇 $R^2=0.9917$, 异丙醇 $R^2=0.9971$, 可决系数 R^2 反映模型的拟合效果, R 为相关系数). 随着甲醇、乙醇、异丙醇浓度升高, 3 系列界面张力均快速下降, 其中甲醇最慢, 乙醇次之, 异丙醇最快; 当醇溶液浓度分别达到 70%、60%、60% 后, 界面张力降低趋于平缓, 界面张力值分别稳定在 6、5、4 mN/m 左右, 这说明随着醇浓度的增加, 其界面张力会随之降低, 但是醇浓度达到一定浓度以后, 再增加醇浓度对界面张力影响不大, 且醇的极性越低, 达到稳定值所需的醇浓度也越低; 当醇浓度达到 100% 时, 与 90% 浓度以前稳定段相比, 3 种醇与 PCBs 油的界面张力又有一个突然的降低, 分别达到 3.67、2.47、1.7 mN/m, 这是因为水具有很高的极性且能与甲醇、乙醇、异丙醇混溶, 当非油相有水存在时, 无论含水量多少都会极大提高非油相的整体极性, 使得界面张力增大, 因而, 当非油相没有水存在时, 界面张力会突然降低.



用 t 检验法进行分析, 3 条曲线两两对比, * * 表示三者两两差异性均极显著($p < 0.01$), * 表示差异性显著($p < 0.05$), 不标者表示差异性不显著($p > 0.05$)

图 1 3 种醇类和变压器 PCBs 油间的界面张力变化规律

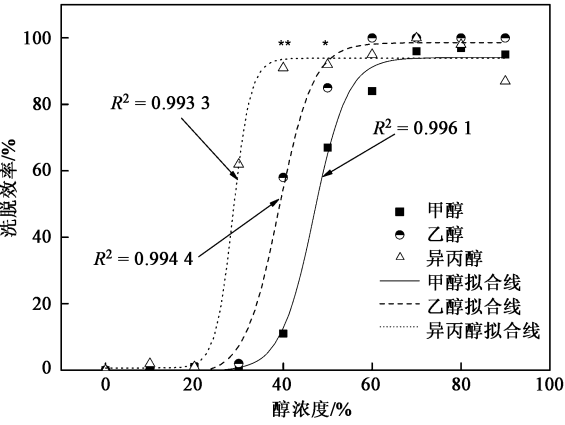
Fig. 1 Variations of the interface tension between the three kinds of alcohol and transformer PCBs oil

2.2 醇溶液振荡增溶解吸 2, 4, 5-三氯联苯污染砂样

在本振荡增溶解吸实验中, 对不同种类、浓度的醇溶液以及不同粒径、PCBs 含量的砂介质的振荡增溶解吸效率进行了对比研究.

2.2.1 醇的种类对解吸效果的影响

图 2 为甲醇、乙醇、异丙醇 3 种醇浓度与解吸效率之间的关系, 其中的 3 个系列均使用 300 mg/kg 的



用 t 检验法进行分析, 3 条曲线两两对比, * * 表示三者两两差异性均极显著 ($p < 0.01$), * 表示差异性显著 ($p < 0.05$), 不标者表示差异性不显著 ($p > 0.05$)

图 2 3 种醇溶液解吸效率对比 (细砂, 300 mg/kg)
Fig. 2 Contrast of the three kinds of alcohols solution washing efficiency

2, 4, 5 三氯联苯污染细砂样品, 固液比为 1: 10.

甲醇、乙醇、异丙醇水溶液溶解砂颗粒上 2, 4, 5-三氯联苯, 随着醇浓度的增加, 3 种醇溶液的振荡增溶解吸效率均先是稳定在 5% 以下, 然后急剧升高, 直至达到 90% 以上, 最后在 95% 上下波动. 通过 t 检验分析, 醇浓度在 0~ 20% 间时 3 种醇洗脱效率无显著差异, 醇浓度 30% 时甲醇与乙醇差异性不显著, 异丙醇与前两者存在极显著性差异, 醇浓度在 40% ~ 50% 间时 3 种醇均存在显著性差异, 醇浓度高于 60% 后 3 种醇差异性不显著.

为了探究洗脱效率与醇溶液浓度之间的变化规律, 对 3 系列点分别采用 Boltzmann 模型进行拟合, 模型函数如式 (3):

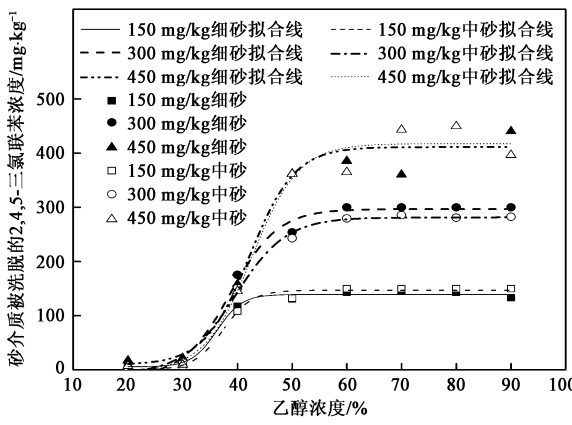
$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\left(\frac{x-x_0}{dx}\right)}} + A_1 \quad (3)$$

式中, A_1 为 y 初值, A_2 为 y 终值, dx 为宽度, x_0 为 y 取 A_1 和 A_2 之和的平均值时对应的 x 值.

拟合结果较好, 可决系数 (R^2) 分别达到了 0.996 1 (甲醇)、0.994 4 (乙醇)、0.993 3 (异丙醇). 其中, 甲醇溶液的解吸效率上升段是 30% ~ 70%, 乙醇溶液和异丙醇溶液则分别是 30% ~ 55%、20% ~ 40%, 甲醇、乙醇、异丙醇溶液对固液比为 1: 10 的体系最佳振荡增溶解吸浓度分别为 70%、55%、40%, 异丙醇对 2, 4, 5-三氯联苯溶解能力最高, 乙醇次之, 甲醇最低. 这是由于 3 种醇中甲醇极性最高, 乙醇次之, 异丙醇最低, 根据相似相溶原理, 极性越低, 其对 2, 4, 5-三氯联苯的溶解度越高.

2.2.2 振荡增溶解吸效果的影响因素

介质粒径、初始多氯联苯浓度对多氯联苯去除效果的影响见图 3, 6 个系列均使用乙醇溶液作为洗脱液, 固液比为 1: 10.



用 t 检验法进行分析. 相同初始浓度的中砂和细砂进行对比, * * 表示三者两两差异性均极显著 ($p < 0.01$), * 表示差异性显著 ($p < 0.05$), 不标者表示差异性不显著 ($p > 0.05$)

图 3 不同初始多氯联苯浓度、不同粒径砂介质的去除效果对比

Fig. 3 Contrast of removal effects in different original PCB concentration and different sand size

图 3 中曲线同样用 Boltzmann 模型拟合. 对比 3 种 2, 4, 5-三氯联苯初始浓度污染的中砂和细砂砂样解吸效率曲线, 150、300、450 mg/kg 污染砂样曲线上端拐点估计值分别为 48%、55%、62%, 这表明在使用相同体积洗脱液前提下, 被解吸污染样品初始浓度越低, 所需洗脱液中醇浓度越小, 但 3 种 PCB 浓度的污染砂样拐点酒精浓度差值最大也只有 14%, 而对应的污染砂样浓度差了 300 mg/kg, 无论污染砂样初始浓度大小都需要相当浓度的乙醇溶液作为洗脱液, 因此, 砂土中 2, 4, 5-三氯联苯的初始浓度对振荡增溶解吸影响较小, 同时污染砂样初始浓度越高, 洗脱液利用率也越高.

通过 t 检验分析, 150、300、450 mg/kg 中砂解吸效果与相同初始浓度细砂解吸效果差异性均不显著, 这表明砂土粒径差异对振荡解吸影响不显著. 虽然由于中砂比细砂的粒径大, 渗透性高, 毛细作用小, 易于振荡洗脱, 介质中 2, 4, 5-三氯联苯残留率本应偏低, 但是本实验中恒温振荡箱转速为 150r/min, 此时细砂样品中部分颗粒随着液相旋转运动, 使得细砂颗粒表面充分与洗脱液体接触, 提高了解吸效果; 而中砂样品中砂颗粒基本未曾悬浮于溶液当中, 其表面与洗脱液体的接触表面较细砂为小.

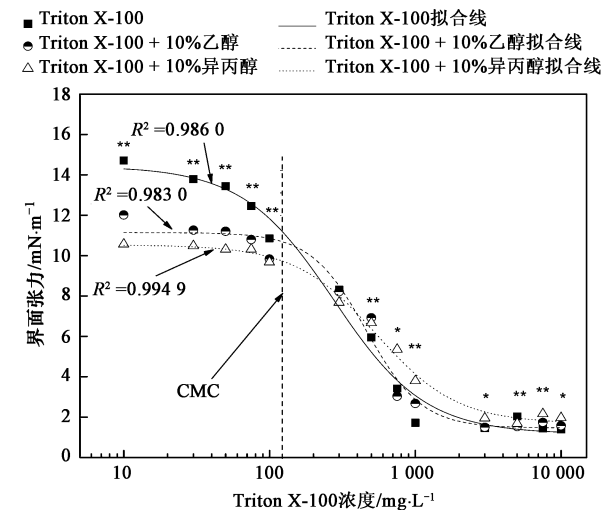
2.3 醇类作为助溶剂对 Triton X-100 去除 PCBs 的影响

2.3.1 醇类对 Triton X-100 界面张力的影响

醇类对 Triton X-100-PCB 油界面张力的影响见图 4。可以看出, 界面张力与 Triton X-100 浓度呈负相关, 3 系列点分布均符合 Logistic 模型, 其模型函数如式(4):

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + (x/x_0)^p} + A_1 \tag{4}$$

式中, A_1 、 A_2 、 x_0 与式(3)中意义相同, p 为幂数。



用 t 检验法进行分析。三条曲线两两对比, * * 表示三者两两差异性均极显著($p < 0.01$), * 表示差异性显著($p < 0.05$), 不标者表示差异性不显著($p > 0.05$)

图 4 醇类对 Triton X-100 与 PCBs 油间界面张力的影响

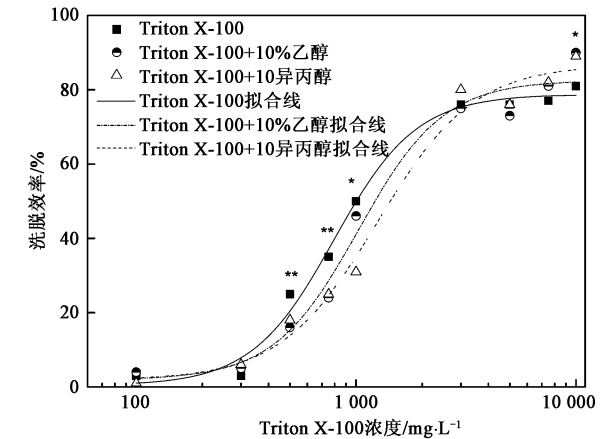
Fig. 4 Influence of alcohols on the interface tension between Triton X-100 solution and PCBs oil

当 Triton X-100 浓度小于 Triton X-100 临界胶束浓度(CMC, 106.06 mg/L)^[14]时, 加入少量乙醇和异丙醇可以有效地降低 Triton X-100 与 PCBs 油之间的界面张力, 其界面张力关系为: Triton X-100> Triton X-100+ 10% 乙醇> Triton X-100+ 10% 异丙醇, 这是因为醇本身具有降低界面张力的作用, 此时 Triton X-100 浓度还很低, 起主导作用的是溶液中的醇, 且醇极性越低, 界面张力越低; 当 Triton X-100 浓度在 106.06~ 3 000 mg/L 之间时, 3 种 Triton X-100 溶液界面张力均迅速降低, 界面张力下降速率关系为: Triton X-100> Triton X-100+ 10% 乙醇> Triton X-100+ 10% 异丙醇, 这表明乙醇和异丙醇阻碍了 Triton X-100 溶液与 PCBs 油间界面张力的降低, 且醇极性越低其阻碍性越强; 当 Triton X-100 浓度在 3 000~

10 000 mg/L 之间时, 单一、加 10% 乙醇、加 10% 异丙醇的 Triton X-100 与 PCBs 油间界面张力稳定于 1.5、1.7、2.0 mN/m, 虽然仍然有阻碍作用, 但差别已经很小。因而, 使用醇复配 Triton X-100 时, 醇弱化了 Triton X-100 降低界面张力的能力, 这是因为醇的存在使得水相极性降低所致, 且醇的极性越低, 其弱化作用越明显; 当 Triton X-100 浓度足够高时, 醇的这种弱化作用已可以忽略。

2.3.2 醇类对 Triton X-100 振荡增溶解吸效果的影响

醇类对 Triton X-100 振荡洗脱 PCBs 的影响结果如图 5 所示。可以看出, 洗脱效率与 Triton X-100 浓度呈正相关, 其点分布符合 Logistic 模型。通过 t 检验法分析, Triton X-100+ 10% 乙醇实验组与 Triton X-100+ 10% 异丙醇实验组差异性不显著, 2 种醇对解吸效果影响差别不大; 当 Triton X-100 浓度为 100~ 300 mg/L 时, Triton X-100 对照组与 2 个实验组差异性不显著, 这表明 Triton X-100 浓度很低时, 醇对解吸效率基本无影响; 当 Triton X-100 浓度在 300~ 3 000 mg/L 之间时, 对照组与 2 个实验组之间有明显差异, 对照组解吸效率高于实验组, 这说明本阶段, 醇的存在反而降低了 Triton X-100 对 2, 4, 5-三氯联苯的溶解度, 使得解吸效果变差, 且醇极性越弱, 其阻碍性就越强, 这是因为本阶段醇类降低了水相中非胶束部分的极性, 使得胶束的形成比单一 Triton X-100 溶液要困难, 同时醇分子还会插入胶团, 这也会干扰胶束的形成, 形成的胶束较少, 且醇极性越



用 t 检验法进行分析。以 Triton X-100 为对照组, 另两组为实验组, * * 表示差异性均极显著($p < 0.01$), * 表示差异性显著($p < 0.05$), 不标者表示差异性不显著($p > 0.05$)

图 5 醇类对 Triton X-100 振荡增溶解吸效果的影响

Fig. 5 Influence of alcohols on Triton X-100 oscillating washing efficiency

弱,对胶束形成所造成的阻碍越强;当 Triton X-100 浓度在 3 000~7 500 mg/L 之间时,实验组与对照组无显著差异,2 种醇对 Triton X-100 增溶的阻碍作用减弱至可以忽略的程度;当 Triton X-100 浓度达到 10 000 mg/L 时,乙醇、异丙醇实验组解吸效率比对照组要分别高出 9.46%、8.46%,2 种醇的效果基本无差别,这是因为本阶段胶束量已经足够高,醇的阻碍作用已经可以忽略不计,而醇类又可以降低 Triton X-100 的吸附性,控制其黏度,阻止液态晶体形成等现象发生^[12],有效改善了 Triton X-100 的性质,降低了其在多孔介质的残留率,提高了解吸效果。

2.3.3 醇类单一使用与醇类复配 Triton X-100 解吸效率对比

对图 2 和图 5 进行比较,可以发现适宜浓度醇类解吸效率普遍高于单一 Triton X-100 或醇类复配 Triton X-100 溶液,这是因为:①醇类洗脱液增溶本身对多氯联苯有一定溶解度,多氯联苯进入水相比较容易,而 Triton X-100 增溶主要依赖溶液中的胶束,多氯联苯必须进入胶束中央的疏水孔隙中才能起到增溶效果,这比直接溶解于溶液中要困难;②醇类洗脱液黏度小,吸附性低,易于解吸且不会被多孔介质吸附,而 Triton X-100 溶液黏度高且易被多孔介质吸附,振荡增溶实验时必然会有部分胶束和里面的多氯联苯被吸附于多孔介质中,导致解吸效率偏低。

虽然醇类单一使用最佳解吸效率比表面活性剂 Triton X-100 溶液的最佳效率高,但这并不能说明醇类单一使用更优越。因为醇类要想达到理想的解吸效率其浓度要相当高(甲醇、乙醇、异丙醇体积分数分别为 70%、55%、40%),如果应用于实际工程醇的用量将很大,因此,醇的回用问题必须得到解决,否则使用醇类助溶剂冲洗法的成本将十分高昂。Brooks 等^[17]在对 PCE 污染区域的醇类冲洗实验中让冲洗流出液经过 2~3 级活性炭或者 1 级气提和 1 级活性炭联合使用处理回收,其回收率达到了 99% 以上;此方法对 PCBs 洗脱流出液中醇的回用有借鉴作用。

3 结论

(1) 醇-PCBs 油间的界面张力与醇浓度、醇含碳原子数均呈负相关;解吸效率与醇所含碳原子数及醇浓度均呈正相关,解吸效率随醇浓度的变化规律符合 Boltzmann 模型,甲醇、乙醇、异丙醇的最佳解吸浓度为 70%、55%、40%,最佳解吸效率达 90% 以上;砂土中 2,4,5-三氯联苯初始浓度对振荡解吸影响较小,实验所选砂粒径范围内砂介质粒径大小对

振荡解吸影响不大。

(2) 醇类复配 Triton X-100 时会弱化 Triton X-100 降低界面张力的能力,但是当 Triton X-100 浓度足够高这种弱化作用可以忽略。

(3) 醇类复配 Triton X-100 时会阻碍胶束形成,但当 Triton X-100 浓度足够高、胶束量过量时,醇的阻碍作用已可以忽略,这时醇对整体溶液黏性、吸附性等性质的改善起到主要作用,提高了解吸效率。

(4) 3 种醇类振荡增溶解吸的最佳效率普遍比单一 Triton X-100 以及醇助溶 Triton X-100 溶液高,但达到最佳效率所需的醇浓度也很高。

参考文献:

- [1] Abdul A S, Gibson T L, Ang C C, *et al.* Pilot test of *in situ* surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated site[J]. *Ground Water*, 1992, **30**(2): 219-231.
- [2] 陈家军,鲁成钢,刘新会,等.中国多氯联苯削减处置初步战略研究[M].北京:中国环境科学出版社,2008.1-40.
- [3] 刘耕耘,陈左生,史焯弘,等.北京土壤中的 PCBs 含量与组成[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(12): 2013-2017.
- [4] 储少岗,刘晓星.典型污染地区底泥和土壤中残留多氯联苯(PCBs)的情况调查[J]. *中国环境科学*, 1995, **15**(3): 199-203.
- [5] 耿存珍,李明伦,杨勇亮,等.青岛地区土壤中 OCPs 和 PCBs 污染现状研究[J]. *青岛大学学报(工程技术版)*, 2006, **21**(2): 42-48.
- [6] 谢海,程金平,胡晓芳,等.上海市某工业区表层土壤中 PCBs 分布特征研究[J]. *南开大学学报(自然科学版)*, 2005, **38**(4): 7-11.
- [7] Strhak L. *In situ* flushing with surfactants and cosolvents[R]. Washington, DC: NNEMS Fellow, 2000.
- [8] Gauthier M, Kueper B H. Removal of PCB-DNAPL from a rough-walled fracture using alcohol/polymer flooding[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2006, **84**(1-2): 1-20.
- [9] Abdul A S, Gibson T L. Laboratory studies of surfactant-enhanced washing of polychlorinated biphenyls from sandy material[J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, **25**(4): 665-671.
- [10] Abdul A S, Ang C C. *In situ* surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated field site: Phase II pilot study[J]. *Ground Water*, 1994, **32**(5): 727-734.
- [11] Wu Q, Marshall W D. Approaches to the remediation of a polychlorinated biphenyl (PCB) contaminated soil-a laboratory study[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, **3**(3): 281-288.
- [12] Svab M, Kubal M, Mullerova M, *et al.* Soil flushing by surfactant solution: Pilot-scale demonstration of complete technology[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(1): 410-417.
- [13] 马满英,施周,刘有势.鼠李糖脂洗脱土壤中多氯联苯影响因素的研究[J]. *环境工程学报*, 2008, **2**(1): 83-87.
- [14] 马满英,刘有势,施周.生物与化学表面活性剂对多氯联苯的协同增溶作用[J]. *生态环境*, 2008, **2**(17): 466-470.
- [15] Matel R, Foy S, Saumure L, *et al.* Polychlorinated biphenyl (PCB) recovery under a building with an *in situ* technology using micellar solutions[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2005, **42**(3): 932-938.
- [16] 杨成建,曾清如,杨海君,等.几种聚氧乙烯型非离子表面活性剂的分光光度法测定及其应用[J]. *分析化学*, 2006, **34**(5): 642-646.
- [17] Brooks M C, Annable M D, Rao P S C, *et al.* Controlled release, blind test of DNAPL remediation by ethanol flushing[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2004, **69**(3-4): 281-297.