

表面活性剂对萘和对氯硝基苯在湍流状态下挥发的影响

姚超英^{1,2}, 马战宇³, 孙晓慧³, 沈学优^{1*}

(1. 浙江大学环境科学系, 杭州 310028; 2. 杭州职业技术学院化工系, 杭州 310018; 3. 浙江省环境监测中心, 杭州 310012)

摘要:研究了不同湍流条件下, 十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和聚氧乙烯失水山梨酸醇(Tween20)对萘和对氯硝基苯挥发的影响, 为评价复合污染的水体中, 表面活性剂对亨利系数(H)不同的有机物在湍流状态下挥发的影响提供理论依据. 结果表明, 在湍流状态下, 萘和对氯硝基苯在表面活性剂溶液中的挥发符合一级动力学方程, 拟合方程相关系数均大于 0.99; 表面活性剂的存在抑制有机物的挥发, 扰动过程促进挥发, 二者综合作用下以扰动的促进作用为主; 如表面活性剂在 150~2 000 mg/L 的浓度范围, 扰动速率分别 >39 r/min 和 >65 r/min 时, 萘和对氯硝基苯的挥发速率 $K_{v, \text{扰动}}$ 均大于其在静态纯水中的挥发速率 $K_{v, \text{静止}}$. 在相同的扰动条件下, 表面活性剂对萘和对氯硝基苯抑制作用大小顺序为: CTMAB > Tween 20 > SDS. 对于 H 大的化合物(萘), 扰动过程的促进作用和表面活性剂的抑制作用, 均大于 H 小的化合物(对氯硝基苯).

关键词:湍流; 表面活性剂; 萘; 对氯硝基苯; 挥发; 复合污染

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)07-1684-05

Effect of Surfactant on the Evaporation of *p*-Chloronitrobenzene and Naphthalene in the Turbulent Process

YAO Chao-ying^{1,2}, MA Zhan-yu³, SUN Xiao-hui³, SHEN Xue-you¹

(1. Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China; 2. Department of Chemical Engineering Hangzhou Vocational & Technical College, Hangzhou 310018, China; 3. Zhejiang Environmental Monitoring Centre, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Effect of surfactant on the evaporation of *p*-chloronitrobenzene and naphthalene in the turbulent process was studied in order to understand the effect of surfactant on the evaporation of complex contaminants in dynamic water system. Sodium dodecyl sulfate (SDS), cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB) and polyethylene glycol sorbitan monolaurate (Tween 20) were used in the experiment. The results showed that the evaporation of *p*-chloronitrobenzene and naphthalene from surfactant solution in set turbulence intensity followed the first kinetic equation and all the correlation coefficients were above 0.99. The evaporative loss velocity of component was increased in dynamic water, while it decreased in surfactant solution, comparing with static pure water. The combined impact of these two factors was mainly presented promoting. When the turbulence intensity was above 39 r/min and 65 r/min respectively and the concentrations of surfactants were set from 150mg/L to 2 000 mg/L, the corresponding evaporative loss velocity of naphthalene and *p*-chloronitrobenzene both increased clearly. The evaporative loss velocity of *p*-chloronitrobenzene and naphthalene in the same turbulence intensity were decreased because of the straining ability of surfactant with the rule: CTMAB > Tween 20 > SDS. The impact of both surfactant and turbulence on naphthalene (with higher H) was more distinct than *p*-chloronitrobenzene (with lower H).

Key words: turbulence; surfactant; naphthalene; *p*-chloronitrobenzene; evaporation; complex contamination

挥发是有机物在环境中迁移转化的重要过程之一. 有机物在水环境中的迁移转化与有机物的性质(分子量、溶解度、亨利系数等)密切相关, 且受湍流强度、温度、pH 及其它共存物的影响^[1-8]. 有机物在环境中的迁移转化、分布规律及产生的环境效应已备受关注.

表面活性剂是一类能降低溶液表面张力、对有机物有增溶作用的化合物, 广泛应用于各个领域. 表面活性剂不断汇入水体, 对水环境中有机物的迁移转化产生一定的影响^[9-13], 导致水体污染日趋复

杂. 表面活性剂对有机物在静态水体中的挥发有明显的抑制作用^[14-16], 而关于其对湍流条件下的水体影响规律的报道甚少.

本研究以亨利系数(H)不同的有机物萘和对氯硝基苯为目标化合物, 分析了不同湍流条件下, 十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵

收稿日期: 2009-09-04; 修订日期: 2009-12-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(20477036, 20677048, 2277032)

作者简介: 姚超英(1958~), 女, 副教授, 主要研究方向为环境保护与监测, E-mail: yey5816@126.com

* 通讯联系人, E-mail: shenxueyou@zju.edu.cn

(CTMAB)和聚氧乙烯失水山梨酸醇(Tween 20)的存在对萘和对氯硝基苯挥发的影响及规律,以期为复合污染的水体中,表面活性剂对不同 H 的有机物在湍流状态下挥发的影响提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 试剂和药品

萘、对氯硝基苯均为分析纯;表面活性剂:CTMAB, Tween 20(美国)均为分析纯;SDS, 化学纯(日本);其性质见表1和表2.

表1 有机化合物性质

Table 1 Characteristics of the organic compounds

名称	化学式	相对分子质量	亨利系数 H / atm · (mol · m ³) ⁻¹	溶解度 / g
萘	C ₁₀ H ₈	128.19	5.6195 × 10 ⁻³	3.205 × 10 ⁻³
对氯硝基苯	C ₆ H ₄ ClNO ₂	157.55	2.2881 × 10 ⁻⁵	0.021

表2 表面活性剂性质

Table 2 Characteristics of the surfactants

化合物	结构式	相对分子质量	临界胶束浓度 CMC/mg · L ⁻¹
SDS	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	288	1455
CTMAB	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364.5	335
Tween 20	C ₁₂ S ₆ E ₂₀ ¹⁾	1226	60

1) S₆:C₆H₁₁O

1.2 仪器和装置

UV-2401 PC 紫外分光光度计(日本岛津), JHS-1/60 电子恒速搅拌器(杭州), AR1140 分析天平(上海), WHM5 温湿度表(天津).

实验装置如图1所示. 自制温控水浴槽, 内壁附设加热器、水体循环器和温度计; 温湿度仪监测水表面上方 0.05 m 处环境温度和湿度; 挥发容器是特制的平底圆口玻璃容器(容器间对溶液挥发的影响误

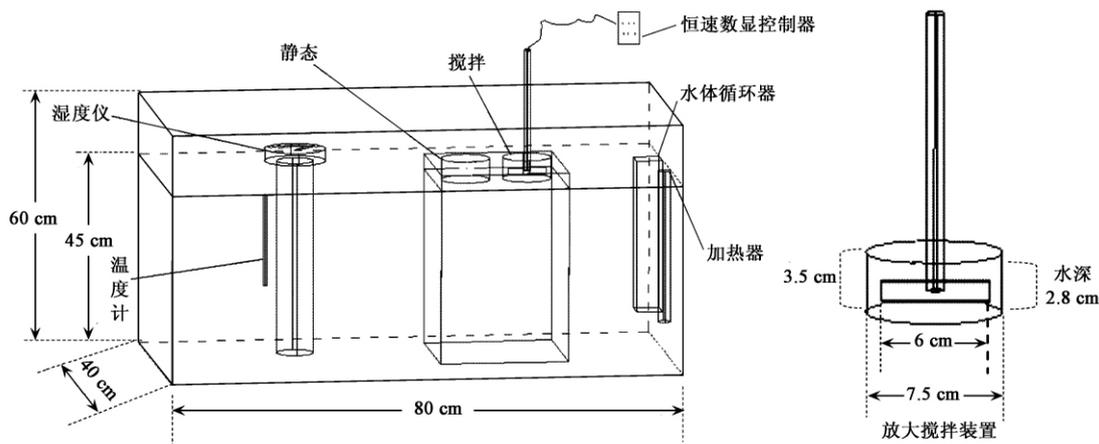


图1 挥发实验装置

Fig. 1 Experimental apparatus of evaporation

差 < 0.01%); 湍流水体通过电子恒速可控数显搅拌器模拟; 搅拌器的转轴安装两叶片, 总长 6 cm, 高 1 cm, 叶片垂直于液面且上端位于液面下 1 cm 处.

1.3 实验方法

1.3.1 萘的等温挥发曲线

称取 0.025 g 萘于 1000 mL 容量瓶中, 定容后用密封膜封紧, 超声溶解; 配制萘与不同浓度的表面活性剂的混合液 100 mL 于挥发容器中. 萘的初始浓度为 18.75 mg/L. 在 25°C, 湿度 75% ~ 85% 的条件下, 每隔 30 min 取样. 用紫外分光光度计测定溶液在 276 nm 处吸光度, 扣除表面活性剂空白, 计算溶液中萘的残留浓度. 扰动速率设置: 0、13、39、65、91 r/min. 每组实验重复 3 次.

1.3.2 对氯硝基苯的等温挥发曲线

称取 0.083 g 对氯硝基苯溶于 20 mL 无水酒精并转入 1000 mL 容量瓶中定容; 配置对氯硝基苯与不同浓度的表面活性剂的混合液 100 mL 于挥发容器中, 对氯硝基苯的初始浓度为 8.3 mg/L. 测定溶液在波长 280 nm 处吸光度, 扣除表面活性剂空白, 计算溶液中对氯硝基苯的残留浓度. 扰动速率设置同萘, 每组实验重复 3 次.

测定结束后将测定液沿容器壁倒回母液, 避免体积差异引起挥发速率的变化并防止气泡产生; 取样前后萘和对氯硝基苯的损失分析表明, 取样过程引起的化合物浓度变化低于检测限, 在此忽略不计. 由于进行中底部搅拌, 在本研究的表面活性剂浓度

和搅拌速率范围内,很少有气泡产生,且实验数据均取自无气泡实验组.

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂存在下萘和对氯硝基苯在湍流过程中的挥发动力学

研究了 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, 湿度 75% ~ 85% 时,

Tween 20 在不同湍流强度下,对萘和对氯硝基苯的挥发影响. 实验结果表明, Tween 20 存在时,萘和对氯硝基苯的挥发速率曲线符合动力学方程:

$$c_L = c_0 \exp(-K_v t) \quad (1)$$

式中 c_L 为组分在液相中的浓度, c_0 为组分初始浓度, K_v 为挥发速率常数, t 为挥发时间. 挥发动力学方程见表 3.

表 3 萘和对氯硝基苯的挥发动力学方程

Table 3 Kinetic equations of evaporative loss velocity of naphthalene and *p*-chloronitrobenzene

Tween 20 浓度 /mg·L ⁻¹	扰动速率 /r·min ⁻¹	拟合方程			拟合方程		
		萘	K_v/h^{-1}	R	对氯硝基苯	K_v/h^{-1}	R
150	0	$c_L = 18.75 \exp(-0.0032t + 0.0410)$	0.0032	0.991	$c_L = 8.3 \exp(-0.0016t - 0.0063)$	0.0016	0.996
	13	$c_L = 18.75 \exp(-0.0082t - 0.0158)$	0.0082	0.999	$c_L = 8.3 \exp(-0.0020t - 0.0123)$	0.0020	0.995
	39	$c_L = 18.75 \exp(-0.0152t - 0.0110)$	0.0152	0.998	$c_L = 8.3 \exp(-0.0023t - 0.0116)$	0.0023	0.998
	65	$c_L = 18.75 \exp(-0.0177t - 0.0974)$	0.0177	0.994	$c_L = 8.3 \exp(-0.0030t - 0.01)$	0.0030	0.998
	91	$c_L = 18.75 \exp(-0.0243t - 0.1376)$	0.0243	0.994	$c_L = 8.3 \exp(-0.0034t - 0.0162)$	0.0034	0.998
900	0	$c_L = 18.75 \exp(-0.0027t - 0.0329)$	0.0027	0.994	$c_L = 8.3 \exp(-0.0012t)$	0.0012	0.997
	13	$c_L = 18.75 \exp(-0.0064t - 0.0386)$	0.0064	0.999	$c_L = 8.3 \exp(-0.0017t)$	0.0017	0.999
	39	$c_L = 18.75 \exp(-0.0102t - 0.0382)$	0.0102	0.999	$c_L = 8.3 \exp(-0.0021t + 0.0061)$	0.0021	0.999
	65	$c_L = 18.75 \exp(-0.0140t - 0.0550)$	0.0140	0.999	$c_L = 8.3 \exp(-0.0028t + 0.0089)$	0.0028	0.999
	91	$c_L = 18.75 \exp(-0.0168t - 0.0607)$	0.0168	0.999	$c_L = 8.3 \exp(-0.0032t + 0.0068)$	0.0032	0.999
1500	0	$c_L = 18.75 \exp(-0.0022t + 0.0027)$	0.0022	0.999	$c_L = 8.3 \exp(-0.0011t + 0.0071)$	0.0011	0.991
	13	$c_L = 18.75 \exp(-0.0053t - 0.0158)$	0.0053	0.998	$c_L = 8.3 \exp(-0.0016t + 0.0135)$	0.0016	0.992
	39	$c_L = 18.75 \exp(-0.0083t - 0.0198)$	0.0083	0.999	$c_L = 8.3 \exp(-0.0019t + 0.0008)$	0.0019	0.997
	65	$c_L = 18.75 \exp(-0.0110t - 0.0605)$	0.0110	0.998	$c_L = 8.3 \exp(-0.0025t + 0.0072)$	0.0025	0.997
	91	$c_L = 18.75 \exp(-0.0129t - 0.0916)$	0.0129	0.995	$c_L = 8.3 \exp(-0.0029t + 0.0089)$	0.0029	0.997

由表 3 可知,拟合方程的相关系数 R 均在 0.99 以上. Tween 20 浓度相同时,扰动速率对 H 较大的萘影响显著大于 H 较小的对氯硝基苯. 如 Tween 20 浓度为 900 mg/L 时,扰动速率从 0 增大到 91 r/min, $K_{v,萘}$ 增大了 5.22 倍, $K_{v,对氯硝基苯}$ 增大了 1.67 倍. 而相同扰动速率下, Tween 20 对萘的抑制作用要强于对氯硝基苯. 如扰动速率为 91 r/min, Tween 20 浓度从 150 mg/L 增大至 1500 mg/L, $K_{v,萘}$ 减小了 0.47 倍, $K_{v,对氯硝基苯}$ 减小了 0.15 倍.

2.2 湍流过程中表面活性剂对萘和对氯硝基苯挥发的影响

在相同的扰动条件下,萘和对氯硝基苯在表面活性剂溶液中的相对挥发速率为:

$$r = K_{vc}/K_{v0} \quad (2)$$

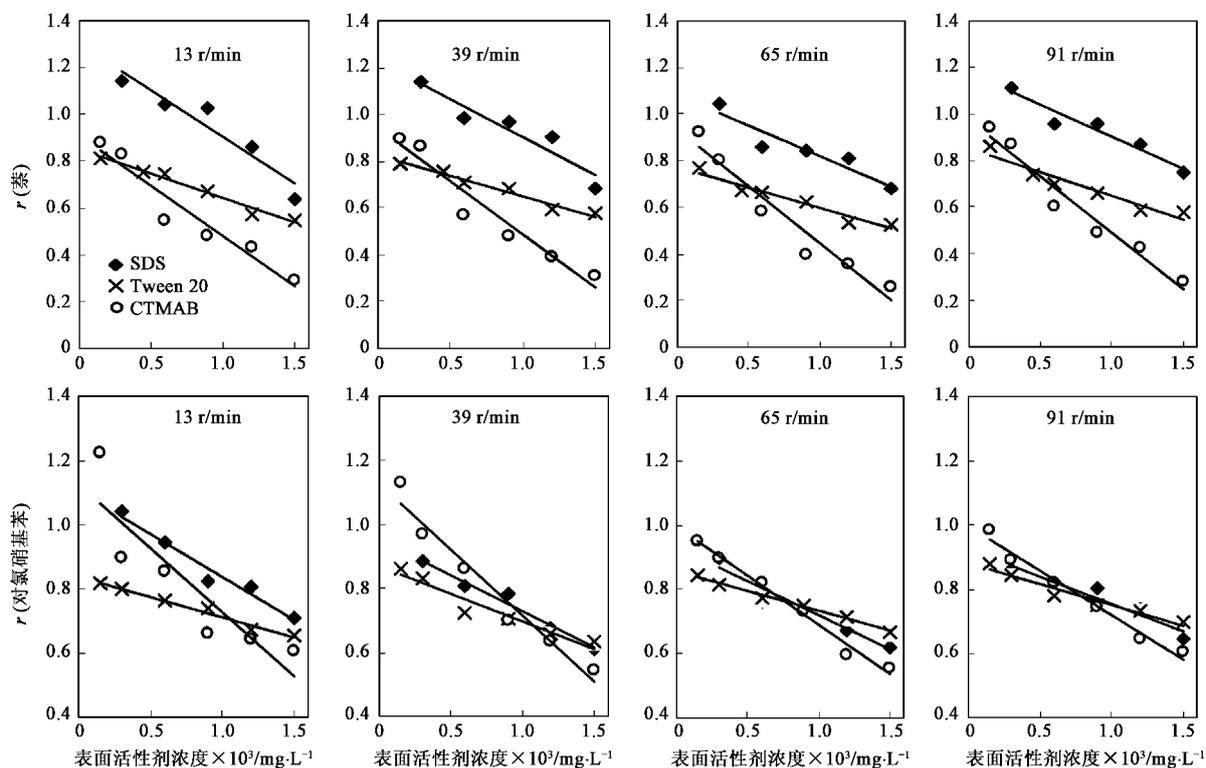
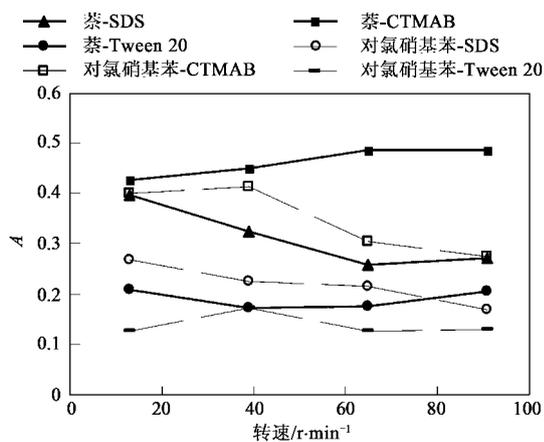
式中 r 为相对挥发速率, K_{vc} 为一定浓度的表面活性剂存在时,组分的挥发速率, K_{v0} 为纯组分的挥发速率. 不同扰动速率和不同表面活性条件下,萘和对氯硝基苯的相对挥发速率见图 2.

由图 2 可知,在相同的扰动速率下,随着表面活性剂浓度的增大, r 值均变小. r 值与表面活性剂浓度进行线性回归后,回归方程斜率绝对值 A 的大小可以表征表面活性剂对有机物挥发作用的强弱. 相同扰动速率下, A 值大小见图 3.

由图 3 可知,扰动速率相同时,相同浓度的表面活性剂对萘和对氯硝基苯的抑制作用强弱顺序为: CTMAB > SDS > Tween 20. 由于 CMC_{SDS} (1455 mg/L) > $CMC_{Tween 20}$ (60 mg/L), 因此表面活性剂浓度分别低于 1500 mg/L 和 1000 mg/L 时, Tween 20 对萘和对氯硝基苯挥发的抑制作用要强于 SDS, 因为 Tween 20 主要以胶团形式对有机物起包结作用,对有机物在液相中的滞留能力要强于以单体形式存在的 SDS; 随着 SDS 浓度增大并不断形成胶团后, SDS 的抑制作用增强并大于 Tween 20.

2.3 表面活性剂和扰动强度对萘和对氯硝基苯挥发的综合作用

扰动增大了萘和对氯硝基苯的挥发速率,表面

图2 不同扰动条件下,萘和对氯硝基苯在不同表面活性剂溶液中的 r 值Fig. 2 Values of r of naphthalene and p -chloronitrobenzene in different surfactant solutions with set turbulence intensity图3 相同扰动条件下的 A 值Fig. 3 Values of A with the same turbulence intensity

表面活性剂对萘和对氯硝基苯的挥发速率具有抑制作用,因此湍流条件下,组分在表面活性剂溶液中的挥发是水体扰动和表面活性剂共同作用的结果.定义 M 为不同表面活性剂浓度,有机物在不同扰动速率条件下的挥发速率 ($K_{v,扰动}$) 与纯水中静态条件下的挥发速率 ($K_{v,静止}$) 之比,即:

$$M = K_{v,扰动} / K_{v,静止} \quad (3)$$

式中, $M = 1$ 表示有机物在静态纯水中挥发; $M > 1$,

表示扰动的促进作用占主导; $M < 1$, 表示表面活性剂的抑制作用占了主导.根据实验结果计算的 M 值见表4.由表4可见,扰动速率 ≥ 39 r/min时, $M_{萘}$ 均大于1,随着表面活性剂浓度的增大, M 值减小,但是综合作用体现为扰动的促进作用.而对氯硝基苯在扰动速率 ≥ 65 r/min时, M 均大于1,且显著小于对应条件下的 $M_{萘}$.因为表面活性剂对萘的抑制作用虽然要强于对氯硝基苯,但因 H 的差异,扰动对萘的作用也强于对氯硝基苯,因此在实验的表面活性剂浓度范围内,对 H 大的萘,扰动占主导地位,且影响比 H 小的对氯硝基苯显著. H 是湍流过程中,萘和对氯硝基苯在表面活性剂溶液中挥发的主要影响因素.

3 结论

(1) 湍流状态下,萘和对氯硝基苯在表面活性剂溶液中的挥发均符合一级动力学方程.

(2) 扰动和表面活性剂对萘和对氯硝基苯挥发的综合作用以扰动的促进作用为主;对于 H 值大的化合物(萘),扰动过程的促进作用和表面活性剂的抑制作用,均大于 H 值小的化合物(对氯硝基苯).

(3) 在设定的湍流状态下,表面活性剂对萘和

表 4 萘和对氯硝基苯的 M 值Table 4 Calculated values of M of naphthalene and p -chloronitrobenzene

表面活性剂	浓度 /mg·L ⁻¹	转速 /r·min ⁻¹							
		13		39		65		91	
		萘	对氯硝基苯	萘	对氯硝基苯	萘	对氯硝基苯	萘	对氯硝基苯
SDS	300	2.154	1.241	3.345	1.328	4.747	1.732	5.756	1.863
	600	1.961	1.120	2.891	1.210	3.918	1.473	4.978	1.771
	900	1.931	0.977	2.854	1.182	3.831	1.449	4.964	1.733
	1 200	1.625	0.959	2.669	1.020	3.690	1.300	4.522	1.602
	1 500	1.196	0.841	2.018	0.917	3.095	1.193	3.868	1.394
	2 000	0.966	0.772	1.494	0.882	2.399	1.070	2.895	1.157
CTMAB	150	1.882	1.452	2.941	1.701	4.555	1.839	5.190	2.135
	300	1.654	1.069	2.638	1.454	4.191	1.730	4.888	1.923
	600	1.564	1.019	2.542	1.299	3.636	1.579	4.530	1.774
	900	1.025	0.787	1.670	1.054	2.660	1.408	3.125	1.613
	1 200	0.907	0.761	1.424	0.957	1.822	1.153	2.530	1.395
	1 500	0.813	0.719	1.156	0.816	1.623	1.066	2.193	1.311
Tween 20	150	1.530	0.971	2.327	1.299	3.502	1.635	4.464	1.904
	300	1.411	0.947	2.224	1.252	3.050	1.576	3.844	1.829
	600	1.406	0.907	2.094	1.092	3.023	1.492	3.636	1.690
	900	1.259	0.879	2.013	1.063	2.844	1.449	3.439	1.626
	1 200	1.081	0.796	1.737	0.991	2.449	1.377	3.028	1.588
	1 500	1.036	0.776	1.695	0.952	2.413	1.286	2.994	1.505

对氯硝基苯的抑制作用大小为:CTMAB > Tween 20 > SDS. 但表面活性剂浓度分别低于1 500 mg/L和1 000 mg/L时,Tween 20 对萘和对氯硝基苯挥发的抑制作用要强于 SDS.

参考文献:

- [1] Peng J, Bewtra J K, Biswas N. Effect of turbulence on volatilization of selected organic compounds from water[J]. Water Environ Res, 1995, **167**:101-107.
- [2] Dewulf J, Langenhove H V, Heireman B. The air/water exchange of volatile organic compounds from waters in the transient and turbulent regime[J]. Water Res, 1998, **32**:2106-2112.
- [3] Sartori E. A critical review on equations employed for the calculation of the evaporation rate from free water surfaces[J]. Sol Energy 2000, **68**:77-89.
- [4] Abou J, Majumdar S, Saraf A, et al. Demonstration of pilot-scale pervaporation systems for volatile organic compound removal from a surfactant enhanced aquifer remediation fluid II: Hollow fiber membrane modules[J]. Environ Prog 2001, **20**:64-73.
- [5] Lee C K, Chao J F. Effect of organic solutes properties on the volatilization processes from water solutions[J]. Water Res, 2004, **38**:365-374.
- [6] Chao H P, Lee J F, Lee C K, et al. An alternative method for predicting organic solute volatilization rates under gas and liquid turbulence[J]. Chemosphere 2005, **59**:711-720.
- [7] Dehkordi A M, Ghasemian S, Bastani D, et al. Model for excess mass transfer resistance of contaminated liquid-liquid systems [J]. Ind Eng Chem Res 2007, **46**:1563-1571.
- [8] Zieverink M M P, Kreutzer M T, Kapteijn F, et al. Gas-liquid mass transfer in benchscale stirred tanks-fluid properties and critical impeller speed for gas induction[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, **45**:4574-4581.
- [9] Valsaraj K T, Gupta A, Thibodeaux L J, et al. Partitioning of chloromethanes between aqueous and surfactant micellar phases [J]. Water Res, 1988, **22**:1173-1183.
- [10] Shimotori T, Arnold W A. Measurement and estimation of Henry's law constants of chlorinated ethylenes in aqueous surfactant solutions[J]. J Chem Eng Data 2003, **48**:253-261.
- [11] Chern J M, Chou S R. Effects of surfactant on volatile organic compound emission rates in a diffused aeration system [J]. Ind Eng Chem Res 2002, **41**:5042-5048.
- [12] Zhou W, Zhu L. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by anionic-nonionic mixed surfactant [J]. Colloid Surfaces A, 2005, **255**:145-152.
- [13] Zhang C, Zheng G, Nichols C M. Micellar partitioning and its effects on Henry's law constants of chlorinated solvents in anionic and nonionic surfactant solutions[J]. Environ Sci Technol 2006, **40**:208-214.
- [14] Shen X, Sun Y, Ma Z, et al. Effects of mixed surfactants on the volatilization of naphthalene from aqueous solutions[J]. J Hazard Mater 2007, **140**:187-193.
- [15] 沈学优, 马战宇, 孙俊杰, 等. 表面活性剂对萘在静水面挥发的影响[J]. 中国环境科学 2004, **24**(3):196-200.
- [16] 沈学优, 孙俊杰, 马战宇, 等. 表面活性剂对苯系物在静水面挥发的影响[J]. 环境科学 2005, **26**(1):122-126.