

湍流水体中表面活性剂对硝基苯挥发的影响

姚超英^{1, 2}

(1. 杭州职业技术学院化学工程系, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江大学环境科学系, 浙江 杭州 310018)

摘要 :研究了在湍流水体中表面活性剂 SDS、CTMAB、Tween20、Tween40、Tween60、Tween80 对硝基苯挥发的影响。其规律表明 :湍流(扰动)促进了硝基苯的挥发,原因是水体表面更新速度剧增和溶液的混合度增加;湍流强度和硝基苯的挥发速率常数成较好的线性关系,各线性方程的 R^2 均大于 0.97。表面活性剂对硝基苯的挥发具有抑制作用,原因是硝基苯分子与表面活性剂胶束结合的几率增加和水体表面处的表面活性剂浓度梯度的形成,不同类型的表面活性剂对硝基苯的挥发抑制能力的顺序为 Tween > CTMAB > SDS;同类型 Tween 系列非离子表面活性剂对硝基苯挥发的抑制作用与其亲水亲油平衡值 HLB 呈正相关。

关键词 :湍流;表面活性剂;硝基苯;挥发

中图分类号 :X131.2 **文献标识码** :A **文章编号** :1004-693X(2008)04-0018-04

Influence of surfactants in turbulent waters on volatility of nitrobenzene

YAO Chao-ying^{1, 2}

(1. Department of Chemical Engineering, Hangzhou Vocational and Technical College, Hangzhou 310018, China; 2. Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract :The influence of surfactants SDS, CTMAB, Tween20, Tween40, Tween60 and Tween80 in turbulent waters on the volatility of nitrobenzene was studied. The results indicate that the turbulence (perturbation) improves the volatility of nitrobenzene because of the sharp increases of its renewal speed at the water surface and mixing in the solution. The nitrobenzene volatility speed is linearly related to the turbulence intensity ($R^2 > 0.97$). The surfactants inhibit the nitrobenzene volatility because of the increasing probability of combination of the nitrobenzene molecule and the surfactant micelle and the formation of a concentration gradient of surfactants at the water surface. Of the surfactants, Tween has the greatest ability to inhibit nitrobenzene volatility, followed by CTMAB, and, finally, SDS. The inhibitory effect on nitrobenzene volatility of the similar Tween series non-ionic surfactants is positively related to their hydrophilic and lipophilic balance (HLB) value.

Key words :turbulent waters; surfactant; nitrobenzene; volatility

挥发是有机物在环境中迁移转化的途径之一,而现实水体是一个多介质复杂的体系,近水面空气的气流速率、大气压的变化、温湿度的变动及共存物质等诸多因素都将影响有机污染物在气/液界面的挥发。迄今研究表明,液体的液相中高强度的湍流可导致液膜和气膜的边界层变薄,改变液/气界面的动力学行为,进而影响有机物的挥发^[1-3]。

表面活性剂能降低气/液界面的张力^[4-5],会造

成额外的迁移屏障,且能改变水体水面的动力学性能。Zhang 等^[6]发现十二烷基硫酸钠(SDS)的存在提高了水的热传导,且 SDS 在界面形成自凝聚层,其疏水基与表面易挥发区域的相互作用阻碍了水体表面的挥发,而 SDS 的存在使相变发生的初始温度降低,又促进了表面挥发。Huang 等^[7]认为表面活性剂单体吸附于溶液表面,在气/液界面形成一层表面活性剂薄膜。Chern 等^[8]研究了有机物在表面活

性剂溶液中的亨利系数,发现有机物的挥发速率随着气流速率的增加和表面活性剂浓度的减小而增加。

本文以硝基苯为目标化合物,研究了十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和聚氧乙烯失水山梨酸醇系列非离子表面活性剂(Tween20、Tween40、Tween60、Tween80)存在下湍流对水体中硝基苯挥发的影响,研究了不同湍流强度下表面活性剂对硝基苯挥发行为的规律,阐述了湍流强度与表面活性剂类型、浓度对硝基苯挥发影响的复合效应。

1 材料与方法

1.1 实验材料

硝基苯、CTMAB 分析纯;SDS 化学纯(日本进口分装);Tween20、Tween40、Tween60 和 Tween80 分析纯(美国)。其性质见表 1。

表 1 化合物性质

化合物	结构式	分子量	临界胶束质量浓度 CMC/(mg·L ⁻¹)	亲水亲油 平衡值 HLB
SDS	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	288	1455	40.0
CTMAB	C ₁₉ H ₄₂ BrN	365	335	100.0
Tween 20	C ₁₂ S ₆ E ₂₀	1226	60	16.7
Tween 40	C ₁₆ S ₆ E ₂₀	1282	29	15.6
Tween60	C ₁₈ S ₆ E ₂₀	1338	26.8	14.9
Tween80	C ₁₈ S ₆ E ₂₀	1310	36	15.0

注 S₆ 为—C₆H₁₁O₄—。

1.2 实验仪器

UV-2401 PC 紫外分光光度计(日本岛津生产),自制温控水浴槽(内壁设加热器、水体循环器和温度计),JHS-1/60 电子恒速搅拌器(杭州仪表电机厂生产),AR1140 分析天平(上海生产),WHM5 温湿度表(天津生产)。

1.3 实验方法

a. 硝基苯标准溶液:取 10 mL 乙醇于 25 mL 容量瓶中,盖紧瓶塞,精确称重。加入 2~3 滴硝基苯,

盖紧瓶塞再称重。用 0.1 mol/L 硫酸溶液稀释至刻度,摇匀。使用时,再用 0.1 mol/L 硫酸溶液稀释,配制成 0.100 mg/mL 硝基苯的使用液。

b. 硝基苯挥发量的测定方法:移取 50 mL 硝基苯使用液于 500 mL 容量瓶中,加 0.1 mol/L 氢氧化钠 100 mL,配成含 10 mg/L 硝基苯和不同表面活性剂浓度的待测液,将待测液分别倒入 5 只挥发皿中。在温度(25±1)℃,湿度 75%~85%,用搅拌器扰动待测液,实验设定转速分别为 0、15、45、75、105 r/min,相对应的湍流强度 G 为 0、16、83、182、301 s⁻¹,每隔 30 min 取样,用紫外分光光度计在波长 268 nm 测定溶液中硝基苯的吸光度(每组实验重复 3 次)。表面活性剂对硝基苯的测定有影响,先做空白,扣除空白吸光值后计算待测液中硝基苯的挥发量。

2 结果与讨论

2.1 湍流条件下表面活性剂对硝基苯等温挥发速率的影响

验证了不同的湍流强度条件下,不同浓度表面活性剂 SDS、CTMAB、Tween20 对硝基苯挥发速率的影响(图 1)。

在表面活性剂共存下,硝基苯在湍流水体中的挥发符合一级动力学方程。在实验条件下,硝基苯的等温挥发速率曲线基本符合指数方程:

$$Q = Ke^{wt} \tag{1}$$

式中: Q 为挥发量,%; t 为挥发时间,h; K 和 w 为特定系数。

在理想状态下($K=100$), w 与溶质的挥发速率呈正相关。因此可以用等温挥发曲线的一级反应方程确定挥发的半衰期($t_{1/2}$),而硝基苯的挥发速率常数 K_v 可用式(2)计算:

$$K_v = 0.693/t_{1/2} \tag{2}$$

计算结果见表 2。

由图 1 和表 2 得出,在相同的湍流条件下,硝基

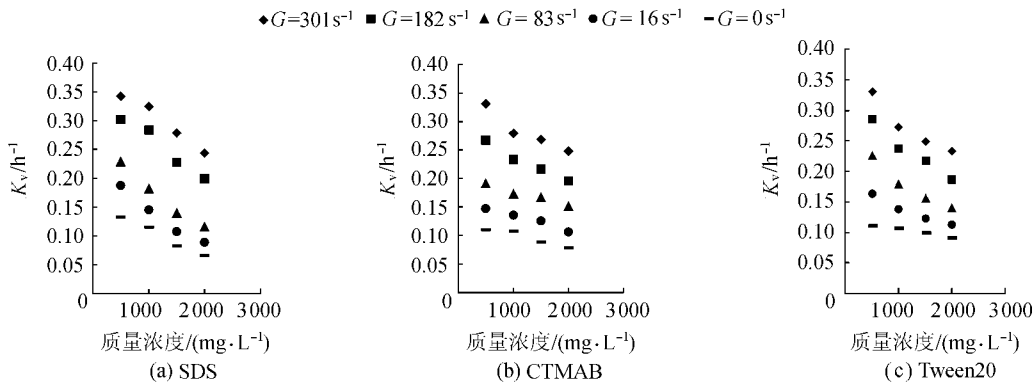


图 1 不同湍流强度下表面活性剂对硝基苯挥发速率的影响

表 2 各种湍流条件下硝基苯的挥发速率常数 K_v 和半衰期 $t_{1/2}$

表面 活性剂	质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$G = 0\text{ s}^{-1}$		$G = 16\text{ s}^{-1}$		$G = 83\text{ s}^{-1}$		$G = 182\text{ s}^{-1}$		$G = 301\text{ s}^{-1}$	
		K_v/h^{-1}	$t_{1/2}/\text{h}$	K_v/h^{-1}	$t_{1/2}/\text{h}$	K_v/h^{-1}	$t_{1/2}/\text{h}$	K_v/h^{-1}	$t_{1/2}/\text{h}$	K_v/h^{-1}	$t_{1/2}/\text{h}$
SDS	500	0.132	5.24	0.188	3.70	0.229	3.03	0.302	2.29	0.343	2.02
	1000	0.115	6.00	0.145	4.76	0.182	3.81	0.284	2.44	0.325	2.13
	1500	0.083	8.39	0.108	6.44	0.139	4.97	0.228	3.04	0.278	2.49
	2000	0.067	10.41	0.089	7.78	0.115	6.01	0.199	3.48	0.244	2.84
CTMAB	500	0.110	6.27	0.147	4.71	0.191	3.62	0.267	2.59	0.332	2.09
	1000	0.107	6.46	0.136	5.10	0.172	4.02	0.233	2.97	0.279	2.48
	1500	0.088	7.88	0.125	5.53	0.166	4.16	0.217	3.20	0.268	2.58
	2000	0.078	8.89	0.106	6.52	0.151	4.59	0.196	3.54	0.248	2.780
Tween20	500	0.111	6.27	0.163	4.25	0.225	3.08	0.286	2.42	0.330	2.10
	1000	0.106	6.51	0.138	5.03	0.178	3.89	0.236	2.94	0.272	2.55
	1500	0.099	6.97	0.123	5.65	0.155	4.46	0.217	3.19	0.249	2.78
	2000	0.091	7.59	0.112	6.17	0.139	4.99	0.187	3.72	0.233	2.98

苯挥发速率常数随不同种类表面活性剂浓度的增大而降低。在不同的湍流条件下,SDS 质量浓度从 500 mg/L 增大至 2000 mg/L,湍流强度为 0 s^{-1} 增加到 16 s^{-1} 时, K_v 增幅最大达 52.31%,而 CTMAB 质量浓度从 500 mg/L 增大至 2000 mg/L,湍流强度为 83 s^{-1} 增加到 182 s^{-1} 时,增幅最大达 77.50%,而 Tween20 质量浓度从 500 mg/L 增大至 2000 mg/L,湍流强度为 16 s^{-1} 增加到 83 s^{-1} 时, K_v 增幅最大达 68.63%。

2.2 湍流条件下表面活性剂对硝基苯挥发的影响与表面活性剂种类的关系

表面活性剂质量浓度一定时(1000 mg/L),不同种类的表面活性剂溶液体系中,硝基苯的挥发速率常数随湍流强度的增加而增加(表 3),呈线性关系(表 4)线性方程的斜率范围为 0.0015~0.0021, R^2 均大于 0.97。与无表面活性剂溶液中硝基苯的挥发

发相比,除 SDS 的表面活性剂浓度小于 CMC 外均能降低硝基苯的挥发速率常数,其中阴离子表面活性剂对挥发速率常数影响最小,其次是阳离子表面活性剂,而非离子表面活性剂影响最大,即 Tween > CTMAB > SDS;且与表面活性剂的临界胶束浓度 CMC 值(见表 1)呈负相关,CMC 值越小,表面活性剂与硝基苯形成胶束浓度越高,硝基苯更易被胶团束缚,硝基苯挥发更易受到抑制。

2.3 湍流条件下表面活性剂对硝基苯挥发的影响与表面活性剂性质之间的关系

以表面活性剂的亲水亲油平衡值 HLB(表 1)作比照,比较 Tween 系列的非离子表面活性剂浓度(1000 mg/L)下不同湍流强度对硝基苯挥发速率的影响(图 2)。对于非离子表面活性剂,挥发速率常数随 HLB 值的增大而增大。硝基苯在 HLB 值为 15.0 的 Tween80 中的 K_v 值明显比 HLB 为 14.9 对应的 Tween60 的 K_v 大,这是因为 Tween80 中含有不饱和键,因此比 Tween60 更容易增溶硝基苯,更容易随湍流状态下的水体流动加速溶液表面更新速度,从而促进硝基苯的挥发。

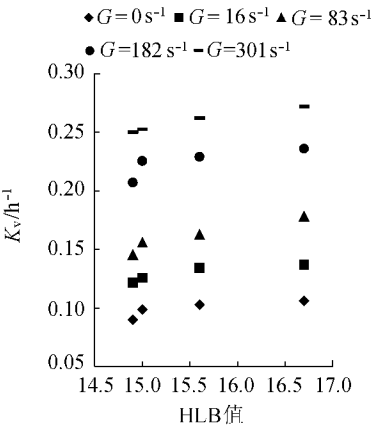


图 2 HLB 值与 K_v 的关系

表 3 在相同质量浓度下(1000 mg/L) 各类表面活性剂不同湍流强度 G 下的 $K_v\text{ h}^{-1}$

表面 活性剂	K_v				
	$G = 0\text{ s}^{-1}$	$G = 16\text{ s}^{-1}$	$G = 83\text{ s}^{-1}$	$G = 182\text{ s}^{-1}$	$G = 301\text{ s}^{-1}$
SDS	0.115	0.145	0.182	0.284	0.325
CTMAB	0.107	0.136	0.171	0.233	0.278
Tween20	0.106	0.138	0.178	0.236	0.272
Tween40	0.103	0.134	0.162	0.229	0.262
Tween60	0.089	0.121	0.145	0.207	0.250
Tween80	0.099	0.126	0.156	0.225	0.253

表 4 K_v 拟合方程

表面活性剂	拟合方程	R^2
无	$y = 0.0018x + 0.1215$	0.9916
SDS	$y = 0.0021x + 0.1107$	0.9736
CTMAB	$y = 0.0016x + 0.1071$	0.9949
Tween20	$y = 0.0016x + 0.1101$	0.9941
Tween40	$y = 0.0015x + 0.1047$	0.9842
Tween60	$y = 0.0015x + 0.0906$	0.9846
Tween80	$y = 0.0015x + 0.0993$	0.9802

注: x 为扰动转速, y 为挥发速率常数 K_v 。

◆ $\rho=500\text{ mg/L}$ ■ $\rho=1000\text{ mg/L}$ ▲ $\rho=1500\text{ mg/L}$ - $\rho=2000\text{ mg/L}$

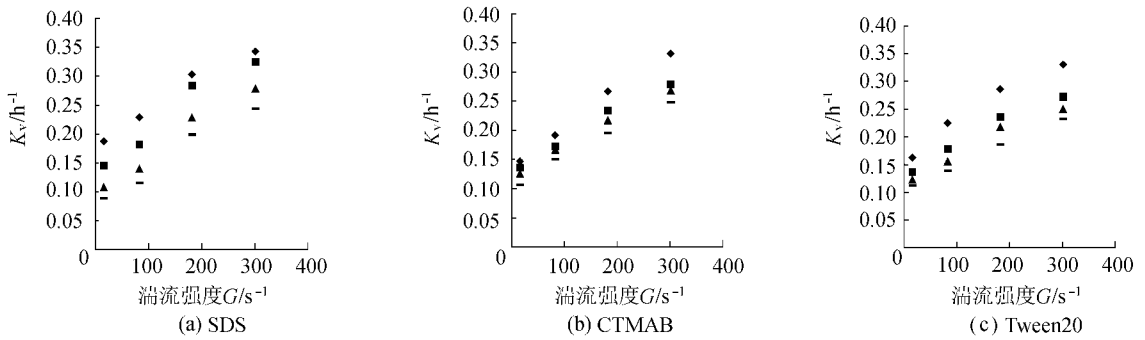


图3 表面活性剂共存体系中湍流强度对硝基苯挥发速率的影响

2.4 表面活性剂存在下湍流强度对硝基苯挥发的影响

表面活性剂浓度一定时,挥发速率常数随湍流强度的增大而增大,且随着湍流强度的增加,挥发速率常数的增加幅度逐渐减小。从表2中数据可见,在CTMAB质量浓度为2000 mg/L情况下,当湍流强度从 16 s^{-1} 增加到 83 s^{-1} 时,挥发速率常数增加了42.45%,而当湍流强度从 182 s^{-1} 增加到 301 s^{-1} 时,挥发速率常数只增加了26.53%。湍流强度与硝基苯的挥发速率常数呈较好的线性正相关(图3)。

3 结论

a. 表面活性剂的浓度一定时,硝基苯的挥发速率 K_v 和湍流强度 G 呈较好的线性正相关(R^2 均大于0.97),原因是液膜的传质阻力随着湍流强度的增大而降低;当湍流强度一定时, K_v 和表面活性剂浓度呈负相关,原因是表面活性剂与硝基苯形成胶束浓度越高,硝基苯更易被胶团束缚,导致硝基苯挥发降低。

b. 湍流强度一定,相同浓度的表面活性剂对硝基苯挥发的抑制作用的顺序为 Tween > CTMAB > SDS。原因是表面活性剂的增溶能力按非离子型 > 阳离子型 > 阴离子型排序。其次非离子表面活性剂有较低的 CMC 值,而阳离子表面活性剂胶束比阴离子表面活性剂胶束在结构上更为疏松,因而对硝基苯挥发的抑制与其 CMC 值呈负相关;同系列非离子表面活性剂对硝基苯挥发的抑制作用还与表面活性剂的亲水亲油平衡值 HLB 呈正相关。

c. 湍流加剧了水体表面浓度的更新速度,同时增加了表面活性剂胶束和硝基苯分子的结合几率。当湍流和表面活性剂同时存在时,一方面胶束浓度随表面活性剂浓度的增加而增大,硝基苯分子以不同形式被胶束束缚(吸着于胶束/水界面或进入胶

束),破坏了纯物质体系的内驱散力,且表面活性剂胶束的存在增加了液膜厚度,显著地降低了硝基苯在液膜中的扩散能力,从而抑制了硝基苯的挥发。表面活性剂的存在削弱了湍流对硝基苯挥发的促进作用;另一方面水体在湍流条件下,界面上表面活性剂和硝基苯的混合溶液能够得到快速更新,即有大量溶液不断地从液相主体传导到界面进而暴露于气相中,使界面处硝基苯的浓度与液相主体浓度梯度降低,使挥发速率明显增加,从而显著促进了挥发。对硝基苯挥发的影响以湍流的促进作用为主,即二者的复合效应表现为对硝基苯挥发的促进。

参考文献:

- [1] CHIOU C T, FREED V H, PETERS L J. Evaporation of solutes from water[J]. Environmental International, 1980, 3: 231-236.
- [2] CHIOU C T, MANES M. On the validity of the codistillation model for the evaporation of pesticides and other solutes from water solution[J]. Environ Sci Technol, 1980, 14: 1253-1254.
- [3] CHIOU C T. Evaporation of components from a miscible solution[J]. Environmental International, 1980, 4: 15-19.
- [4] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991: 26-28.
- [5] 赵国玺, 朱步瑶. 表面活性剂的作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 58-75.
- [6] ZHANG J T, WANG B X. Study on the interfacial evaporation of aqueous solution of SDS surfactant self-assembly monolayer[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003, 46: 5059-5064.
- [7] HUANG H, LEE W. Enhanced naphthalene solubility in the presence of sodium dodecyl sulfate: effect of critical micelle concentration[J]. Chemosphere, 2001, 44: 963-972.
- [8] CHERN J, CHOU S. Effects of surfactant on volatile organic compound emission rates in a diffused aeration system[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41: 5042-5048.

(收稿日期: 2007-05-08 编辑: 傅伟群)