

醇-柴油间界面张力及对砂柱柴油去除率的影响*

郑海亮¹ 陈家军^{1*} 杨建¹ 裴玉梅² 鞠丽萍¹ 蒋晶¹

(1 北京师范大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京, 100875 2 黑龙江省绥滨县环保局, 绥滨, 156200)

摘 要 研究了四种醇类助溶剂表面/界面张力随浓度的变化, 表面张力与界面张力之间的关系, 以及界面张力降低对残油去除率的影响. 结果表明, 醇的浓度与表面张力之间满足 Szyskowski 模型, 与界面张力间呈对数函数关系, 用 Fowkes 模型计算乙醇溶液的色散力与理论预测具有一致性. 四种醇对油水界面降低能力的顺序为: 丁醇>异丙醇>乙醇>异丁醇, 醇溶液-柴油界面张力基本上不随时间发生变化; 乙醇对含油砂柱冲洗试验结果表明除油率与界面张力降低呈指数关系.

关键词 醇, 柴油, 表面张力, 界面张力.

醇类助溶剂增强冲洗修复包气带非水相流体 (NAPL) 污染是一种新兴技术^[1, 2], 降低油-水界面张力可以显著提高土壤中残留油的去除率, 而且, 界面张力的降低也影响非离子表面活性剂 (如 Triton X-100) 对 DNAPL 的溶解性能^[3]. 因此, 研究醇类助溶剂浓度与界面张力间的关系, 以及界面张力降低对土壤中残留油去除率的影响, 以期为醇类助溶剂应用于土壤修复提供技术支持.

本文测定了醇类助溶剂-柴油的表面/界面张力, 并用相关模型进行了验证和分析, 总结了醇类助溶剂对柴油-水界面张力的影响规律, 并对含柴油砂柱进行冲洗试验.

1 试验方法

1.1 表面/界面张力测量方法

采用吊环法测定表面张力, 将密度数据进行校正, 校正公式为^[4]:

$$F = 0.7250 + \sqrt{[(0.01452P)/C^2(D-d)] + 0.04534 - 1.679/(R/r)}$$

式中, P 为显示的读数值, $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$; C 为环的周长, 6.00cm ; R 为环的半径, mm ; D 为下部液体密度 (25°C 时), $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; d 为上部密度 (25°C 时), $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; r 为铂金丝的半径, mm ; 在液体和气体的情况下: D 是液体的密度, d 是气体的密度.

1.2 柱冲洗试验

将 100g 柴油 (0 柴油) 与 1000g 石英砂 ($0.15\text{mm} - 0.2\text{mm}$) 充分混匀, 静置老化 2h , 取 100g 砂样装入 100mL 的注射器 (内径 36mm) 中, 首先用冲洗液饱和砂柱, 再分别注入不同浓度的冲洗液.

将收集到的液体置于 250mL 旋转蒸发瓶中, 根据柴油和醇的沸程, 水浴温度设置为 60°C , 在真空旋转蒸发仪中蒸发 $45\text{min} - 3\text{h}$, 使流出液中的醇得以蒸发, 将所剩液体小心倒入 150mL 分液漏斗中, 静置 10min , 小心放掉漏斗下部分的水, 并用吸水纸吸干漏斗嘴中残余的水, 称重.

2 醇类助溶剂浓度对表面张力和油-水界面张力的影响

乙醇、异丙醇溶液浓度为 5% , 30% , 50% , 70% , 80% 和 90% . 由于正丁醇在水中的溶解度仅为 $74.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此, 正丁醇的浓度范围为 $0 - 0.07 (V/V)$; 异丁醇浓度为 $10\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $20\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $30\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $70\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $100\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $500\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (异丁醇为固体, 按质量浓度配置). 测定醇与柴油间的界面张力, 并用醇类助溶剂溶液的密度校正界面张力的测量值, 试验测试温度为 20°C . 试验结果如图 1 所示.

由图 1 可以看出, 醇类助溶剂溶液的表面张力和柴油-醇类助溶剂溶液之间的界面张力随醇类助溶剂浓度或分子量的增加而降低, 羟基在 1 位取代的醇较羟基在邻位取代的醇降低表面张力的能力强

2008 年 6 月 12 日收稿.

* 国家自然科学基金 (40772148) 和 (40272107) 支持项目. ** 通讯作者, jeffchen@bnu.edu.cn 010-58809850

(如正丁醇和异丁醇). 利用 MATLAB7.0 的 CFTOOL 工具箱对 Szyszkowski 模型中醇类助溶剂的表面张力进行拟合, 其结果见表 1, 表 1 中异丁醇溶液已经折算成体积比. 由表 1 可以看出, 醇类助溶剂水溶液的界面张力与浓度之间满足 Szyszkowski 模型. 模型参数 a 随着分子量的增大而减小. 模型参数 b 不仅非同系物不同, 同系物也不同 (如乙醇和丁醇, 异丙醇和异丁醇).

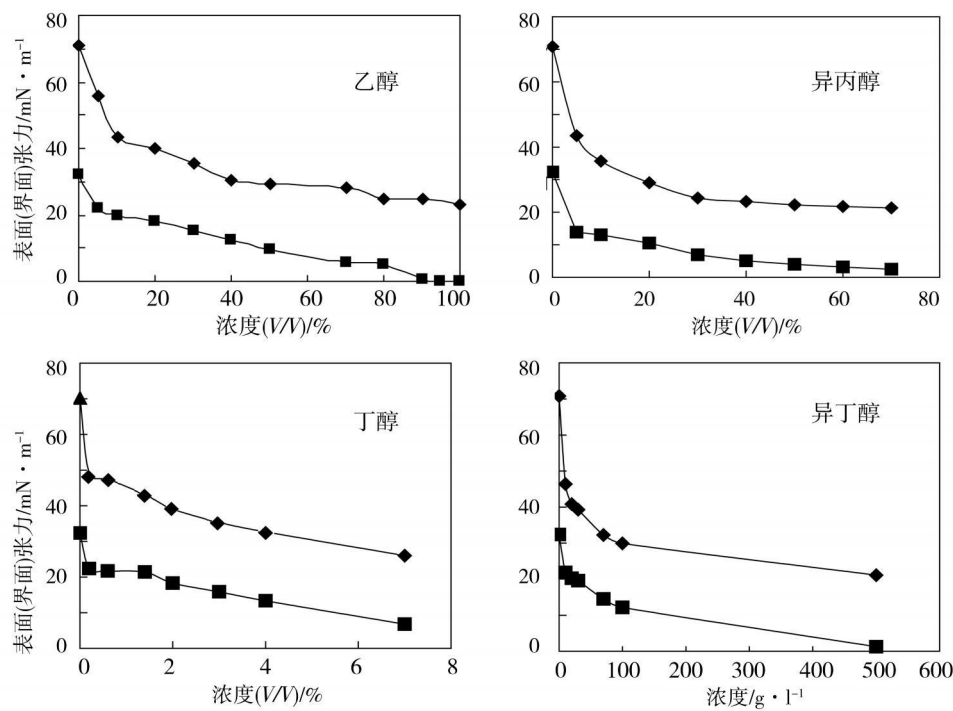


图 1 醇类助溶剂表面张力及其溶液-柴油界面张力
◆表面张力 ■界面张力

Fig 1 The surface/ interfacial tension of cosolvent

表 1 用 Szyszkowski 表面张力模型对醇类助溶剂水溶液表面张力的拟合结果

	a	b	均方差 (SSE)	残差平方和 (RMSE)
乙醇	0.1518	0.0116	0.005335	0.02435
异丙醇	0.118	0.001405	0.00278	0.0217
丁醇	0.0918	0.0001	0.0072	0.0388
异丁醇	0.09243	0.0002	0.00047	0.0108

把油水界面张力降低到 $10\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, 乙醇需达到 50%, 异丙醇浓度要大于 30%, 丁醇浓度要大于 7%, 而异丁醇的浓度要大于 $150\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. 因此, 在相同条件下四种醇对油-水界面张力降低能力的强弱顺序为: 丁醇 > 异丙醇 > 乙醇 > 异丁醇. 醇类助溶剂与柴油间的表面/界面张力随浓度的变化曲线在表面张力斜率发生突变的点之后, 两条直线基本平行. 而且乙醇、异丙醇和丁醇在浓度 5% 都发生了界面张力的突变, 表现出了一定的表面活性.

对醇类助溶剂溶液-柴油界面张力用 Antonoff 模型进行验证, 结果如图 2 所示, 由图 2 可以看出, 界面张力不满足 Antonoff 模型, 即醇类助溶剂-柴油之间的界面张力不等于醇类助溶剂表面张力和柴油表面张力之差. 顾惕人等^[5]指出, Antonoff 规则可以看作是 Gibbs 结果无条件的一般化, 在两种液体中, 表面能较低者能在表面能较高上形成饱和凝聚吸附层的体系才符合这一规则. 柴油和醇类助溶剂溶液的表面张力相差较小, 这可能是造成偏差的原因之一.

柴油的组成成分大多数为非极性, 因此, 柴油的表面张力即是其色散力, 20℃ 时为 $31.2\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. 根据下式求出不同浓度的醇类助溶剂的色散力:

$$\gamma_2^d = \left\{ \frac{\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}}{2 \sqrt{\gamma_1^d}} \right\}^2$$

计算结果见图 3 由图 3可以看出, 由 Fowkes计算出的乙醇溶液的色散力随乙醇浓度达到 10%之后变化就不明显了. 当乙醇浓度增加, 乙醇分子间的距离减小, 表现为溶液的色散力降低, 但距离降低到一定值时, 分子的变形性将不再有明显的变化, 因此, 图 3的趋势与理论预测大体一致.

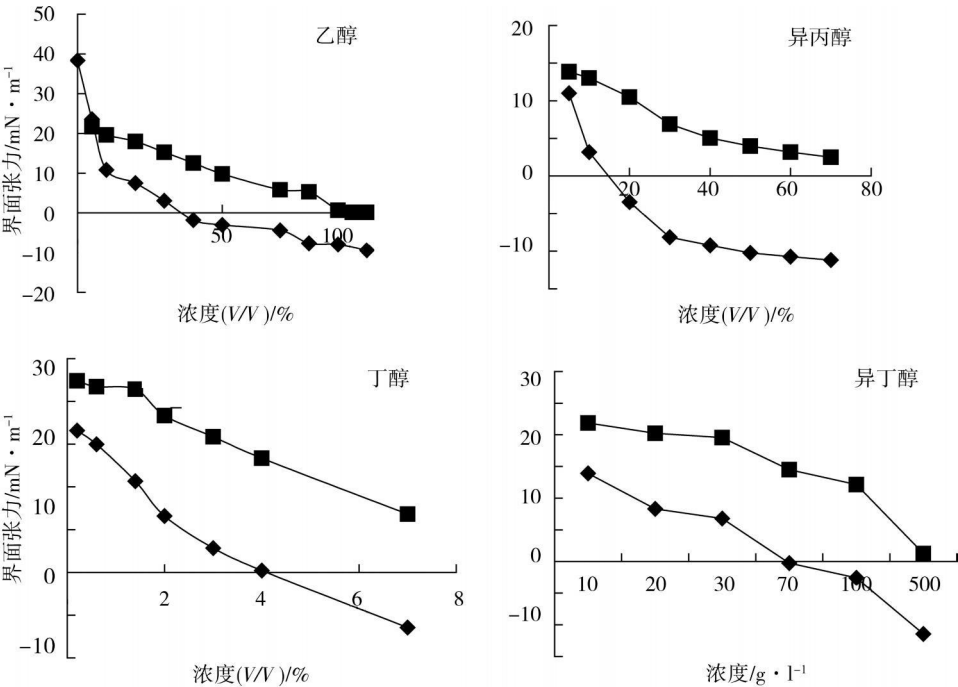


图 2 Antonoff模型验证醇类助溶剂-柴油界面张力的比较

■ 醇类-柴油界面张力 ◆ Antonoff模型计算值

Fig 2 Comparison of surface tension between observed value and calculation by Antonoff model

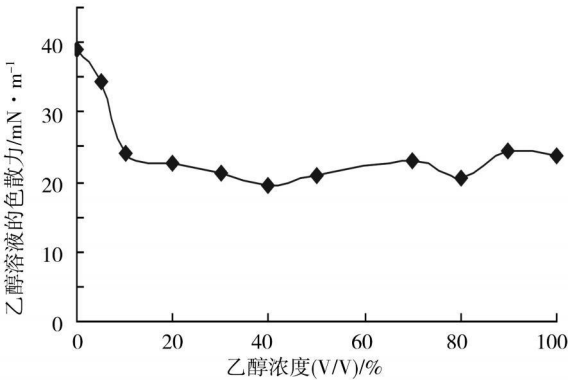


图 3 Fowkes模型计算乙醇溶液的色散力

Fig 3 Diffusion force of ethanol solution calculated by Fowkes model

对丁醇溶液-柴油和乙醇溶液-柴油间的界面张力与醇的浓度值做非线性回归分析, 乙醇浓度对油-水界面张力的影响关系为: $\gamma_{12} = 149.5e^{-0.04276c} - 145.1$ (SSE = 53.78, $R^2 = 0.8707$, RMSE = 2.994), 正丁醇的浓度对油-水界面张力的影响关系为: $\gamma_{12} = 24.39e^{-15.41c}$ (SSE = 7.568, $R^2 = 0.9604$, RMSE = 1.23), 由此可见, 两种体系中油-水界面张力与醇浓度之间均为指数函数关系. Heermann和 Powers^[6]指出, NAPL在含醇溶液内的溶解度与醇的浓度呈指数函数关系, 因此, 醇-柴油界面张力的降低, 可能是由于柴油在含醇溶液内溶解, 降低了醇类助溶剂溶液与柴油间性质的差异.

3 醇类助溶剂降低油水界面张力随时间的变化

分别设定 0min、2min、4min、6min 和 60min 为张力测定时间, 其中乙醇浓度选择 70%、80% 和 90%, 异丙醇浓度选择 50%、60% 和 70%, 丁醇浓度选择 3%、4% 和 7%, 异丁醇浓度为 $30\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $70\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $100\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 油-水界面张力基本上不随时间发生变化. 油-水界面张力降低引起的残留油活动性增强可以认为发生在瞬间. 因此, 用单孔隙体积 (PV) 冲洗液对柴油的去除率来说明界面张力降低对去除率的影响是合适的.

4 界面张力降低与醇类助溶剂对残余油去除率的关系

由于醇类助溶剂引起油-水界面张力降低在很短时间就能达到平衡, 可以不考虑时间的影响. 在本试验中, 虽然丁醇降低界面张力的能力最强, 但在水中的溶解度较小, 异丙醇对柴油的增溶能力要强于乙醇. 为说明界面张力对去除率的影响, 冲洗液选择乙醇溶液. 分别用单孔隙体积的蒸馏水和 30%、50%、70%、90% 的乙醇溶液对含油砂柱进行冲洗, 结果见图 5. 由图 5 可以看出, 随着油-水界面张力的降低, 单孔隙体积的冲洗液对柴油的去除率增大, 去除率与界面张力之间满足负对数函数关系; 曲线在乙醇浓度为 90% 到 70% 段斜率变化最快, 界面张力从 $5.8\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (70% 乙醇) 降低到 $0.62\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (90% 乙醇), 去除率从 55% 升高到 86%, 而界面张力从 $31.5\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (蒸馏水) 降低到 $5.8\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (70% 乙醇), 去除率仅从 25% 升高到 55%.

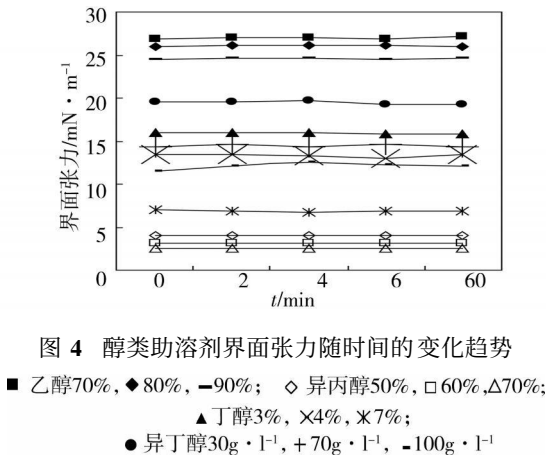


图 4 醇类助溶剂界面张力随时间的变化趋势
■ 乙醇70%, ◆80%, ▲90%; ◇ 异丙醇50%, □60%, △70%;
▲ 丁醇3%, ×4%, *7%;
● 异丁醇30g·l⁻¹, +70g·l⁻¹, -100g·l⁻¹

Fig 4 The interfacial tension of water-diesel oil of cosolvent with time increasing

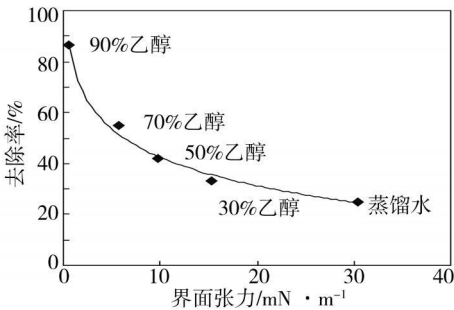


图 5 乙醇对石英砂柱中残留油的去除效率
 $y = -0.1611 \ln x + 0.7948$
 $R^2 = 0.9911$

Fig 5 The removal efficiency of diesel oil in sand column by ethanol

油-水对固体表面的选择性浸润是作用于三相周界的界面张力相互作用的结果, 当平衡时满足杨氏 (Young) 方程. 即:

$$\gamma_{2-3} = \gamma_{1-3} + \gamma_{1-2} \cos\theta$$

式中, γ 为界面张力, $\cos\theta$ 为接触角的余弦值; 1、2、3 分别代表油相、水相、固相.

在等温等压条件下, 单位面积上液体与固体表面粘附时对外所作的最大功称为粘附功, 它是液体能否润湿固体的一种量度, 其单位与界面张力相同. 粘附功愈大, 液体愈能润湿固体, 液-固结合得愈牢. 粘附功 (W_a) 可表示为:

$$W_a = \Delta G^0 = -(\gamma_{1-3} - \gamma_{1-2} - \gamma_{2-3})$$

由杨氏方程浸润功可以写成:

$$W_a = \gamma_{1-2} (1 + \cos\theta)$$

由于柴油与石英砂的接触角一般都小于 12° , $\cos\theta \approx 1$, 粘附功约等于油-水界面张力的 2 倍, 即降低 1 倍的油-水界面张力可以使粘附功降低 2 倍, 当粘附功小到与外界驱动力相当的时候, 油的去除率开始显著增加. 因此在界面张力-去除率曲线上表现出随着界面张力的降低, 去除率增加缓慢, 当界面张力降低到某个值时, 油的去除率突然增大, 理论的解释与试验结果比较吻合. 但也须指出, 影响冲洗液去除多孔介质残留油的因素众多, 除了界面化学性质外, 还有冲洗液的粘度、冲洗流速、多

孔介质的孔隙结构和分布, 以及油与介质的接触时间和介质的初始含水率等, 同时也应看到界面化学性质也随着其它性质的改变而改变 (如增加醇类助溶剂的浓度可以降低油相的粘度, 有利于提高去除率), 这些问题值得进一步研究。

综上所述, 醇类助溶剂的表面张力随着浓度的增加而降低, 随着分子量的增大降低界面张力的能力增强, 异构醇降低界面张力的能力比正构醇要弱。醇类助溶剂表面张力与浓度的关系满足 Szyskowski模型, 回归分析结果表明, 界面张力随着醇类助溶剂浓度的增加呈指数函数关系。醇类助溶剂与柴油间的界面张力随时间变化关系不显著。另外, 对含油量为 10% 的砂柱, 除油率与乙醇浓度之间为对数函数关系。在乙醇浓度为 70% 时, 油的去除率显著增强。当油-水界面张力从 $5.8\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 降低到 $0.62\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 对应乙醇的浓度从 70% 增加到 90%, 单孔隙体积的柴油去除率从 55% 增加到 86%。界面张力降低使得柴油与石英砂的粘附功降低, 除油率得以提高。

参 考 文 献

- [1] Rao C, Annable M D, Sillan R K et al, Field Scale Evaluation of in situ Cosolvent Flushing for Enhanced Aquifer Remediation [J]. *Water Resources Research*, 1997, **33** (12): 2674—2686
- [2] Sillan R K, Annable M D, Rao P S C, Evaluation of in situ Cosolvent Flushing Dynamics Using a Network of Spatially Distributed Multilevel Samplers [J]. *Water Resources Research*, 1998, **34** (9): 2191—2202
- [3] 赵保卫, 朱琨, 陈学民等, 重非水相液体性质对非离子表面活性剂增溶作用的影响 [J]. *环境化学*, 2007, **26** (4): 452—456
- [4] Standard Test Method for Interfacial Tension of Oil Against Water by the Ring Method [EB/OL], <http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D971-99A.htm>
- [5] 顾惕人, 朱瑶, 李外朗等, 表面化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1994 398—406
- [6] Heemam S E, Powers S E, Modeling the Partitioning of BTEX in Water-Reformulated Gasoline Systems Containing Ethanol [J]. *Journal of Contaminant Hydrogeology*, 1998, **34** (4): 315—341

THE EFFECTS OF ALCOHOL ON DIESEL OIL-WATER SURFACE / INTERFACIAL TENSION AND DIESEL OIL REMOVAL EFFICIENCY FROM SAND COLUMN TESTS

ZHENG Hai-liang¹ CHEN Jia-jun¹ YANG Jian¹ PEI Yumei² JU Liping¹ JIANG Jing¹

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

2 Hei Long Jiang Subin Environment Protection Bureau, Subin, 156200, China)

ABSTRACT

The functional relationship of interfacial/surface tension *v.s.* concentration of four alcohols, interfacial tension *v.s.* surface tension and the effect of interfacial tension to residual oil removal efficiency was studied. The results show that surface tension of cosolvent satisfies the Szyskowski model while interfacial tension of cosolvent solution exhibits an exponent function relationship with the concentration of cosolvent, and the diffusion force calculated by Fowkes model consists with the theoretic prediction. The sequence for interfacial tension decreasing of four alcohols is as butanol > isobutanol > ethanol > isopropanol. Moreover, no obvious changes in interfacial tension of cosolvent and diesel oil are observed. Exponential function relationship is found between the concentration of ethanol and removal efficiency of diesel oil from diesel oil-containing sand column. The relationship between interfacial tension and adhesion work can well explain the experimental result.

Keywords alcohol diesel oil surface tension interfacial tension