

表面活性剂溶液清洗油污土壤试验研究

支银芳, 陈家军*, 杨官光, 尉斌

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

摘要: 选用两种阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (LAS) 和十二烷基硫酸钠 (SDS) 及两种非离子型表面活性剂 Triton X-100 和 Tween 80, 研究了临界胶束浓度 (CMC) 附近各表面活性剂溶液对柴油的增溶及一次性清洗油污土壤的能力。结果表明: 在 CMC 附近, 各表面活性剂对柴油的增溶能力大小顺序为 SDS<LAS<Triton X-100<Tween 80; 对油污土壤的一次性清洗中柴油去除率的大小顺序为 LAS>SDS>Triton X-100>Tween 80, 两种阴离子型表面活性剂的清洗效果优于两种非离子型表面活性剂。

关键词: 土壤污染; 柴油; 表面活性剂; 清洗

中图分类号: X131.3

近些年来, 石油溢出或化学品泄漏等原因引起的土壤和地下水非水相流体 (non-aqueous phase liquids, 缩写为 NAPLs, 也简称为“油”) 污染问题越来越引起人们的关注, 已成为当前国际上土壤保护、地下水保护中的热点问题。这些污染物泄漏后首先渗入包气带, 在黏滞力、毛细力和重力的相互作用下进行迁移, 造成土壤污染, 并进而可能导致地下水的污染; 所滞留的污染物也可能作为土壤和地下水的污染源长期存在。表面活性剂冲洗法 (surfactant flushing) 是土壤和地下水污染原位处理方法之一^[1], 主要利用表面活性剂的两种作用机理^[2-3]: 一是利用胶束的溶解作用提高 NAPLs 污染物在土壤水中的溶解度; 二是通过降低表面张力, 提高 NAPLs 的运移能力。由于污染物可能运移到原先未污染的区域或者是渗入低渗透率介质中使污染范围进一步扩大, 通常表面活性剂产生的界面张力降低作用在实际的土壤修复中是不希望出现的。研究者们建议选用在 CMC 处界面张力减小量最小的表面活性剂, 即单纯依靠增溶作用进行污染物去除。通常用于污染土壤修复的合成表面活性剂有非离子型和阴离子型等表面活性剂^[4], 研究油类污染物在表面活性剂溶液中的溶解能力以及表面活性剂溶液对油类污染物的清洗能力, 可为表面活性剂冲洗法治理土壤油污提供重要的试验依据。本试验的研究结果有助于选择合适的表面活性剂处理土壤和地下水油污

染。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用油样^[5]为加油站常有的 0# 柴油, 取自北京市燕山石化厂, 其基本参数列于表 1 中。试验土样采自北京市海淀区东北旺乡, 采用距地表约 3 m 深处的土壤。土样的基本理化性质如表 2 所示。按照国际制土壤质地分类标准, 该土样属于砂质黏壤土。油污土样采用均匀混合方法进行制备: 称取 250 g 土样, 加入用 200 ml 石油醚稀释的含 2500 mg 柴油的溶液, 混合均匀, 自然风干至石油醚完全挥发, 则土样的含油量为 10 g/kg。

表 1 试验柴油的基本参数

Table 1 Properties of diesel studied

参数	性质指标
沸点范围 (°C)	191 ~ 342
黏度 (20°C) (mm ² /s)	3.91
密度 (kg/m ³)	846
T90 (°C)	328
闪点 (°C)	77
十六烷值	48
C 原子数	12 ~ 21
分子量	220 ~ 240

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (40272107) 和教育部重点基金项目 (104012) 共同资助。

* 通讯作者 (jeffchen@bnu.edu.cn)

作者简介: 支银芳 (1978—), 女, 博士研究生, 主要研究环境模拟与污染治理。E-mail: yfzhi2003@126.com

表2 试验土样的基本理化性质

Table 2 Properties of soil studied

性质	测定值
土样颗粒机械组成	720
(g/kg)	60
	220
TOC (g/kg)	17.15
CEC (mmol/kg)	12.49
pH	9.14
干体积质量 (g/cm ³)	1.81
天然含水率 (%)	18.1

试验选用表面活性剂如下：十二烷基苯磺酸钠 (LAS, 分析纯), 十二烷基硫酸钠 (SDS, 化学纯), Triton X-100 (化学纯), Tween 80 (分析纯)。表面活性剂对应性质如表3所示。

表3 表面活性剂的性质及试验质量浓度

Table 3 Properties of the surfactants studied and surfactant concentrations in the study

名称	类型	分子式	平均分子量	CMC (g/L)	试验质量浓度 (g/L)
十二烷基苯磺酸钠 (LAS)	阴离子	C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S	348.48	1.0	1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0
十二烷基硫酸钠 (SDS)	阴离子	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	288.38	2.5	2.0, 3.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0
Triton X-100	非离子	C ₃₄ H ₆₂ NaO ₁₁	646.86	0.15	0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0
Tween 80	非离子	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	1309.70	0.013	0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1

1.3 测定方法

水样中的柴油质量浓度采用石油醚萃取-紫外分光光度法^[6]测定。在水-油类物质-表面活性剂体系中, 用石油醚萃取油类物质时会出现乳化现象, 测定油浓度时需去除乳化干扰。在含非离子型表面活性剂的体系中, 加入约0.1 g的单宁酸^[7] (tannic acid) 生成絮状沉淀, 消除干扰; 在含阴离子表面活性剂的体系中, 加入约10 ml的1:1 H₂SO₄, 起破乳作用。在去除干扰后再用紫外分光光度法测定油浓度值。

2 结果与讨论

2.1 增溶试验

4种表面活性剂在选定试验质量浓度范围内对柴油的增溶趋势如图1中的增溶曲线所示。从图1可以看出: 同清水(表面活性剂质量浓度为零时)相比, 不同试验浓度下各表面活性剂溶液中柴油的表观溶解度都有不同程度的增加, 表面活性剂浓度越高, 柴油的表观溶解度越大。在CMC附近, 表观溶解度增加幅度较大, 随着活性剂浓度的提高, 表观溶解度不断提高, 但增加幅度越来越小。在试验浓度范围内, 柴油表观

1.2 试验设计

分别配制6种不同质量浓度的各种表面活性剂溶液。测定不同质量浓度的表面活性剂溶液对柴油的增溶能力及对油污土样的一次性清洗能力。

增溶试验: 将1 ml柴油和100 ml不同质量浓度的表面活性剂溶液在250 ml具塞锥形瓶中混合, 置于恒温振荡器上在(25 ± 1)°C时以150 r/min的速度振荡12 h。振荡后的溶液在分液漏斗中静置2 h后, 分别取20 ml下部清液进行柴油质量浓度测定。

清洗试验: 称取含油量为10 mg/g的油污土样5 g, 放入250 ml具塞锥形瓶中, 分别加入100 ml不同质量浓度的表面活性剂溶液, 置于恒温振荡器上在(25 ± 1)°C时以150 r/min的速度振荡1 h。振荡完成后的样品静置12 h后, 分别取20 ml上部清液测定柴油质量浓度。

溶解度的大小顺序为 LAS > SDS > Triton X-100 > Tween 80。

在应用表面活性剂清除土壤油类污染物时, 其增溶作用越强越有利, 这是选择表面活性剂时需要考虑的重要因素之一。常用溶质在胶束相和水相间的分配系数 k_{mc} ^[8] 来定量描述表面活性剂对溶质的增溶作用: $k_{mc} = X_{ms}/X_a$, 式中 X_{ms} 是胶束相中溶质的摩尔分数; X_a 是水相中所含溶质的摩尔分数。在稀溶液中, $X_a \approx S_{cmc}V_w$, 其中 S_{cmc} 表示表面活性剂浓度为 CMC 时溶质的表观溶解度, V_w 是水的摩尔体积, 在 25°C 时, $V_w = 1.8 \times 10^{-2} \text{ L/mol}$; 而 $X_{ms} = (S - S_{cmc}) / (C_s - CMC + S - S_{cmc}) = MSR / (1 + MSR)$, 所以 $k_{mc} = 55.4 MSR / [S_{cmc} / (1 + MSR)]$ 。其中摩尔增溶比 MSR (molar solubilization ratio) 用于表示表面活性剂的增溶能力, 其计算公式为, $MSR = (S - S_{cmc}) / (C_s - CMC)$, 式中 S , S_{cmc} 分别表示表面活性剂浓度为 C_s 、CMC 时溶质的表观溶解度。图2给出了各表面活性剂的摩尔浓度与去除柴油摩尔浓度的关系曲线。由公式可知, 该曲线的斜率即为各表面活性剂的摩尔增溶比值。由此所计算出的各表面活性剂溶液中柴油的 MSR 及 k_{mc} 值列于表4中。根据计算结果, 表

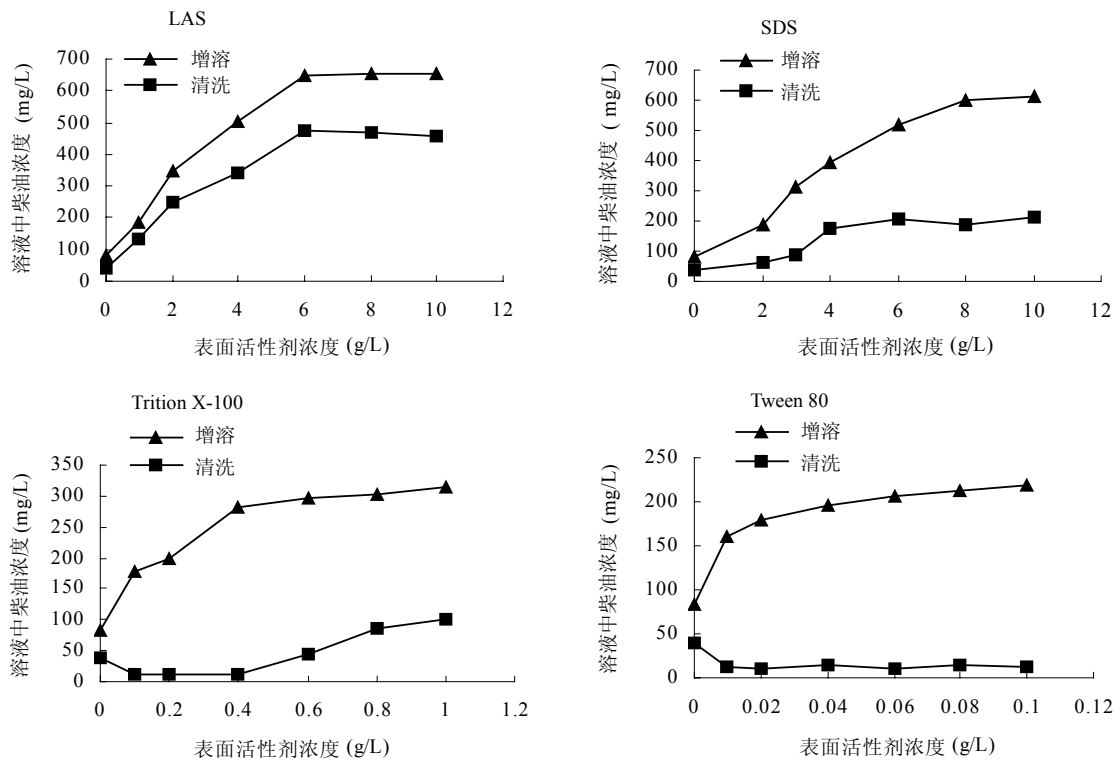


图 1 各表面活性剂增溶和清洗溶液中的柴油浓度趋势图

Fig. 1 Diesel concentration in solubilizing solutions and flushing solutions different in surfactant concentration

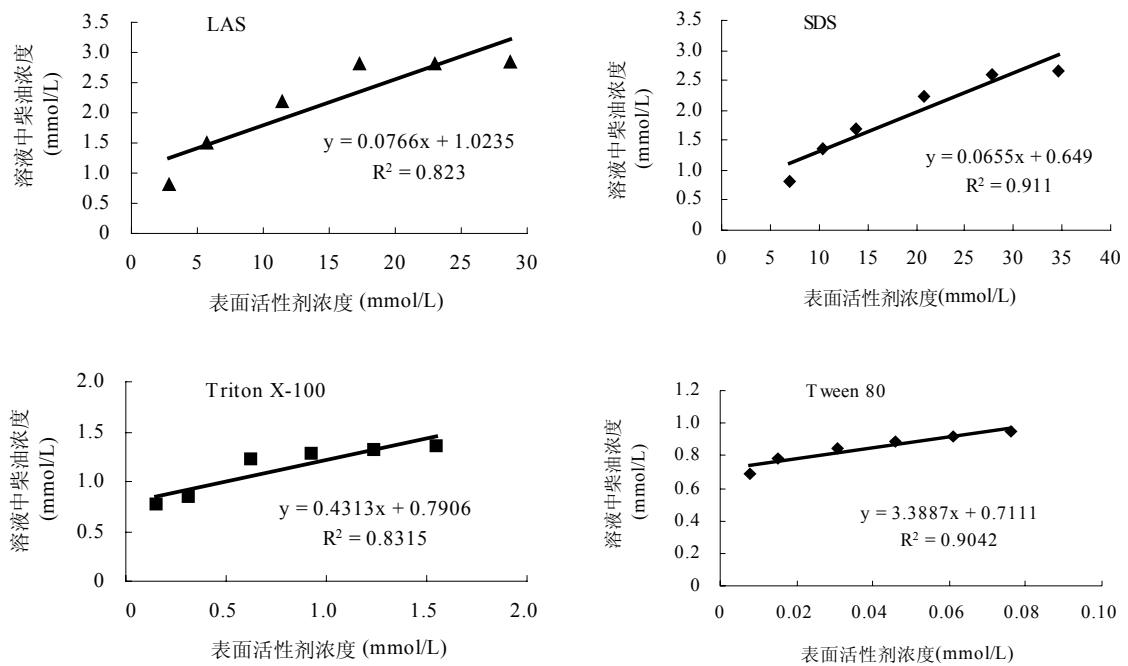


图 2 各表面活性剂摩尔增溶比求解曲线

Fig. 2 Curves of calculated MSR values

面活性剂对柴油的增溶能力大小顺序为: SDS < LAS < Triton X-100 < Tween 80。

表4 MSR和Log k_{mc} 计算值列表

Table 4 Calculated MSR and Log k_{mc}

表面活性剂	CMC (g/L)	S _{cmc} (mmol/L)	MSR	Log k_{mc}
LAS	1.0	0.81	0.0766	3.69
SDS	2.5	1.09	0.0655	3.49
Triton X-100	0.15	0.82	0.4313	4.31
Tween 80	0.013	0.73	3.3887	4.77

2.2 清洗试验

浓度大于 CMC 的表面活性剂溶液加入污染土壤后, 溶液中存在胶束相、水相、土壤相和污染物相。该体系中存在土壤对污染物的吸附作用、水相对污染物的溶解作用、土壤对表面活性剂的吸附作用、土壤吸附的表面活性剂对污染物的吸附作用以及胶束对污染物的溶解作用。表面活性剂溶液对油污土壤的清洗过程实质上就是污染物从土壤表面的解吸过程, 是以上几种作用综合的结果。图 1 的清洗曲线给出了不同质量浓度下各表面活性剂清洗溶液中的柴油浓度趋势, 从图 1 中可以看出: 各表面活性剂对应的清洗溶液中的柴油浓度的大体趋势同于增溶试验的结果, 由于是解吸过程, 对应值均低于柴油在水中的表观溶解度值。图 3 给出了清洗试验中各表面活性剂对应的柴油去除率 (横轴的对浓度编号分别代表各表面活性剂所选定的 6 种试验浓度)。由图 3 可以看出: 柴油去除率的大小顺序为: LAS > SDS > Triton X-100 > Tween 80; LAS 的浓度在 6 ~ 10 g/L 时, 柴油的去除率可达到 90% 以上; 阴离子型表面活性剂的去除效率高于非离子型表面活性剂。

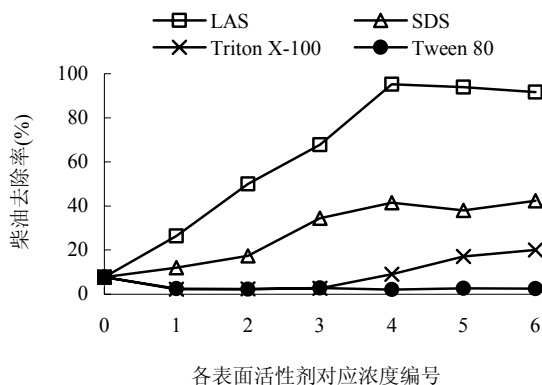


图3 各表面活性剂对应浓度下的柴油去除率

Fig. 3 Diesel removing efficiency of surfactants different in concentration

在溶质解吸过程中, 分配系数 K_d 是一个重要参数。 K_d 为污染物的固相/水相分配系数, K_d 值越大, 解吸平衡时污染物在固相中的浓度越高, 解吸效率越差; K_d 值越小, 解吸平衡时污染物在水相中的浓度越高, 解吸效率越好。表面活性剂溶液中 K_d 计算公式为^[9]: $K_d = K_a f_a / (1.0 + k_{mc} C_s)$, 式中: K_a 是有机 C 分配系数; f_a 是土壤中有有机 C 含量; C_s 是表面活性剂的浓度; k_{mc} 是污染物在胶束相与水相间的分配系数。在 K_a 和 f_a 相同的情况下, K_d 值大小取决于 $k_{mc} C_s$ 值, $k_{mc} C_s$ 值越大, K_d 越小, 解吸效果越好。对于两种离子型表面活性剂 LAS 和 SDS, 表面活性剂试验浓度范围基本相同 (即 C_s 值相同), LAS 的 k_{mc} 值较大, 对应的 K_d 值较小, 解吸效果较好, 因此所得到的去除效率高于 SDS; 两种非离子型表面活性剂虽然在增溶试验中得到的对应 k_{mc} 值较大, 由于试验浓度较低 (即 C_s 值较小), 对应的 K_d 值较大, 解吸效果较差, 因此去除率均较低; 而且在部分浓度下还出现了去除率低于清水的情况, 这可能是由于表面活性剂浓度较低, 土壤颗粒吸附表面活性剂后使得溶液中的浓度低于 CMC 值, 出现了乳化现象, 微溶物 (柴油) 分散并悬浮在溶剂中, 未起到预期的增溶作用, 从而出现去除率低于清水冲洗的情况。此外, 清洗试验中的柴油去除效率并不总是随着表面活性剂浓度的提高而增加, 这一点不同于增溶试验的结果, 这可能是因为土壤的吸附作用随着表面活性剂浓度的提高而增强, 从而抵消了增溶作用的增加。因此建议在选择合适的表面活性剂及对应浓度时, 应考虑土壤对表面活性剂的吸附作用。

3 结论

表面活性剂浓度超过 CMC 时, 胶束的增溶作用可增加油在水中的溶解度, 从而更有效地去除油污染。本文通过表面活性剂对柴油的增溶及油污土样的一次性清洗试验研究, 得出以下结论:

(1) 在选定的试验浓度范围内, 根据所计算的摩尔增溶比 MSR 和分配系数 K_{mc} 值可知, 各表面活性剂对柴油增溶能力的大小顺序为 SDS < LAS < Triton X-100 < Tween 80。

(2) 在一次性清洗试验中, 各表面活性剂对柴油去除率的大小顺序为: LAS > SDS > Triton X-100 > Tween 80; LAS 的浓度在 6 ~ 10 g/L 时, 柴油的去除率可达到 90% 以上, 阴离子型表面活性剂的去除效率高于非离子型表面活性剂。

(3) 增溶能力和清洗效果排序的不一致性以及非

离子型表面活性剂在部分浓度下柴油清洗效率低于清水的试验结果说明在选择合适的表面活性剂及对应浓度时,应考虑土壤对表面活性剂的吸附作用。

参考文献:

- [1] 吴健, 沈根祥, 黄沈发. 挥发性有机物污染土壤工程修复技术研究进展. 土壤通报, 2005, 36 (3): 430-435
- [2] Fortin J, Jury WA, Anderson MA. Enhanced removal of trapped non-aqueous phase liquids from saturated soil using surfactant solutions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1997, 24: 247-267
- [3] Dekker TJ, Abriola LM. The influence of field-scale heterogeneity on the surfactant-enhanced remediation of entrapped nonaqueous phase liquids. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, 42: 219-251
- [4] 沈定华, 许昭怡, 于鑫, 胡文勇. 土壤有机污染生物修复技术影响因素的研究进展. 土壤, 2004, 36 (5): 463-467
- [5] 李玮. 土壤轻质油污染的冲洗及抽气去除实验研究 (博士论文). 北京: 北京师范大学, 2004: 7-8
- [6] 李弘. 环境监测技术. 北京: 化学工业出版社, 2002: 90-92
- [7] 朱玫, 田洪海, 许嘉琳. 水-油-表面活性剂体系中油含量测量方法的改进. 重庆环境科学, 1996, 18 (5): 42-44
- [8] 朱利中, 冯少良. 混合表面活性剂对多环芳烃的增溶作用及机理. 环境科学学报, 2002, 22 (6): 774-778
- [9] Jafvert CT. Sediment and saturated soil associated reactions involving an anionic surfactant (dodecylsulfate). 2. Partition of PAH compounds among phases. *Environmental, Science and Technology*, 1991, 25 (6): 1039-1045

Cleaning of Diesel-Polluted Soil with Surfactants

ZHI Yin-fang, CHEN Jia-jun, YANG Guan-guang, WEI Bin

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

Abstract: Two anionic surfactants, dodecylbenzene sulfonic acid sodium salt (LAS) and sodium dodecyl sulfate (SDS), and two nonionic surfactants, Triton X-100 and Tween 80, were selected in the research on their capability of enhancing water solubility of diesel and cleaning diesel-polluted soil once for all when they were around their critical micelle concentration (CMC). Results showed that in terms of capability of enhancing water solubility of diesel, the four surfactants were in the sequence of SDS<LAS<Triton X-100<Tween 80, whereas in terms of efficiency in cleaning diesel-polluted soil LAS>SDS>Triton X-100>Tween 80, and anionic surfactants showed higher cleaning efficiency than nonionic surfactants.

Key words: Soil contamination, Diesel, Surfactant, Removal