

表面活性剂单甘酯修复石油污染土壤的研究

高耘飞

(上海申环环境工程有限公司, 上海市 200092)

摘 要: 针对实际石油污染土壤, 该研究采用环境友好型表面活性剂淋洗修复的方法进行洗脱处理。选用非离子表面活性剂单甘酯(Monoglycerides, MG)作用于污染土壤, 考察了不同投加量、清洗温度、清洗时间以及固液比对土壤中石油烃(TPHs)去除的影响。研究结果表明: 表面活性剂投加量 10 g/L, 清洗温度 35℃, 清洗时间 60 min, 固液比 0.1 时, 土壤中 TPHs 的去除率可达 85% 以上。无机盐的加入可小幅提高 TPHs 去除率, 不同盐类对不同石油组分的洗脱作用有区别。在超过表面活性剂 CMC 的投加量下, 随着投加量的增加, 固相中的 TPHs 小幅减少但液相中的 TPHs 大幅增加, 这与 MG 的临界胶束浓度以及土壤对 MG 本身的吸附有关。

关键词: 表面活性剂; 单甘酯; 石油烃; 土壤修复

中图分类号: X53

文献标志码: B

文章编号: 1009-7716(2021)06-0265-05

1 概 述

土壤作为重要的生态资源, 其安全问题日益受到重视, 其中石油污染已成为土壤污染的一个重要方面^[1]。石油污染主要来自石油勘探与开发过程, 稳定运行的油田土壤, 其石油烃含量可达 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ mg/kg^[2], 我国部分地区石油污染量甚至高达 $5 \sim 60$ g/kg^[3]。石油的污染会对土壤的结构性质、微生物群落和植被产生严重的影响^[4-6], 还可能通过下渗作用污染地下水, 成为水体的长期污染源^[7]。

石油污染土壤的修复方法可分为物理修复法、化学修复法、微生物修复法、以及复合修复法等^[1,8]。表面活性剂淋洗修复技术作为一种物理修复方法, 因其操作简单、成本低、修复效果好而被广泛的应用于各类污染土壤的修复工程中^[1]。表面活性剂强化修复(SER)技术采用表面活性剂淋洗污染土壤, 利用表面活性剂的增溶作用, 显著提高污染物在淋洗液中的溶解能力, 加速污染物从土壤中的洗脱去除。表面活性剂的亲水亲油特质可以改变污染物与土壤颗粒之间的相互作用, 降低固液两相的界面张力, 从而起到显著提高污染物在淋洗液中的溶解能力^[9-10]。表面活性剂可分为阳离子型、阴离子型和非离子型。由于土壤表面带负电荷, 阳离子表面活性剂容易受静电作用影响吸附土壤颗粒上; 阴离子表面活性剂

虽然避免了在土壤中的吸附, 但容易与土壤中的二价离子发生沉淀反应^[11]。因此探索去除效率高且不易造成二次污染的表面活性剂非常重要。

单甘酯(Monoglycerides, MG)是一种多元醇型非离子表面活性剂, 为甘油单硬脂酸酯和甘油单软脂酸酯的混合物, 由长链脂肪酸与丙三醇酯化反应制得^[12], 分子量为 358.56 g/mol。单甘酯具有长链亲油烷基和两个亲水的羟基, 可在水中形成较为稳定的分散体, 具有优异的增溶、乳化性能。而常用作食品乳化剂^[13-14]的单甘酯还具有环境友好的特性, 可 100% 被生物降解, 降解产物为甘油和脂肪酸, 安全无毒, 不会造成环境污染。本研究首次探索将其应用于石油污染土壤的修复, 考察多种影响因素和优化土壤修复工艺的技术参数, 同时研究石油烃在固相和液相中的迁移规律, 为 MG 进行石油污染土壤修复的工业化应用提供理论和小试基础。

2 材料与方法

2.1 实验材料

土壤样品取自上海某历史遗留石化工业场地。土壤样品风干后粉碎, 过 18 目筛。土壤理化性质如为: pH 值 6.87, 为中性; 质地类型为粉质粘土, 含水量 30.1%, 土壤粒径信息见表 1。实验采用的非离子表面活性剂单甘酯购自阿拉丁试剂(上海)有限公司, 其他药品购自国药集团上海公司。所有实验用水均为 Milli-Q 超纯水。

收稿日期: 2021-03-17

作者简介: 高耘飞(1987—), 男, 学士, 工程师, 从事环境咨询工作。

表1 实验土壤的理化性质

粒径/mm	0.25~0.075	0.075~0.005	<0.005
占比/%	31.6	55.1	13.3

2.2 实验方法

实验称取 20 g 的土壤样品置于 250 mL 锥形瓶中,加入一定浓度的表面活性剂溶液 200 mL,空白组中加入同等体积的去离子水,充分混匀后在 35℃ 下振荡 1 h(200 r/min)。实验结束后,用离心机对样品进行固液分离,其中固相在通风橱中干燥,上清液用 0.45 μm 膜过滤,分别用于进一步检测。

2.3 检测方法

总石油烃含量采用红外分光光度法^[15]检测,称取 1 g 土壤样品于 50 mL 比色管中,加入 20 mL 四氯化碳,密封并超声 30 min,静置 10 min 后经玻璃纤维滤膜的漏斗过滤将萃取液转移,并定容至 50 mL。定标后的萃取液经硅酸镁吸附柱过滤,弃去前 5 mL 溶液,将剩余滤液接入样品瓶中,用红外分光光度仪进行测定。

水样中的石油烃采用高效液相色谱法(Agilent 1200)进行测定,分离柱采用 CNW C18 柱(210 mm × 4.6 mm, 5 μm),流动相 A:B(超纯水:乙腈)以体积比 90/10 进行等度洗脱,流速 1.0 mL/min,柱温 35℃,检测波长 237 nm,进样量 10 μL。土壤理化性质采用《土壤农业分析化学》^[16]中的标准方法进行检测。

3 结果与讨论

3.1 表面活性剂浓度的影响

采用浓度为 2~30 g/L 的 MG 对土壤进行处理,反应结束后上清液和剩余土壤中 TPHs 浓度见图 1。空白组不投加 MG,经过 60 min 的反应,仅有约 36.7% 的 TPHs 从土壤中转移至液相;随着 MG 投加量的增加,土壤中 TPHs 的去除率增加;当 MG 投加量达到 10 g/L 以上后,土壤 TPHs 的去除率可稳定在 85% 以上。MG 的临界胶束浓度约为 4.50×10^{-2} mol/L(即 8.60 g/L)^[17],投加量达到 10 g/L 时,表面活性剂的浓度超过其临界胶束浓度,呈胶束状态的单甘酯降低了油水之间的界面张力,提高了有机物的分配系数,显示出对有机物的增溶作用^[4,9]。

不同表面活性剂对石油烃污染的去除效果不同,李莎莎等^[18]研究了五种非离子表面活性剂洗脱土壤石油烃的表现,发现 6 g/L 的表面活性剂投加量

下,聚氧乙烯(20)失水山梨醇单油酸酯(Tween-80)和聚乙二醇辛基苯基醚(TritonX-100)对石油烃的洗脱效果最好,去除率在 60% 以上。王琦^[19]采用 AEO 和 NP10 处理土壤中石油烃,去除率最高可达 54%~60%。本研究中,MG 可将 TPHs 去除 85% 以上,体现出了 MG 作为 TPHs 污染土壤强化修复材料的优势。

由图 1 可知,当 MG 投加量为 5 g/L 时,土壤中的 TPHs 去除率较空白组有明显的下降,这可能与 MG 本身被土壤吸附有关。Mata-Sandoval 等^[20]将表面活性剂用于处理杀虫剂污染土壤时,发现表面活性剂浓度低于在土壤的饱和量时,表面活性剂本身会被土壤吸附,对目标物的去除能力减弱;只有在浓度接近土壤饱和量时才会表现出增溶去除的作用。

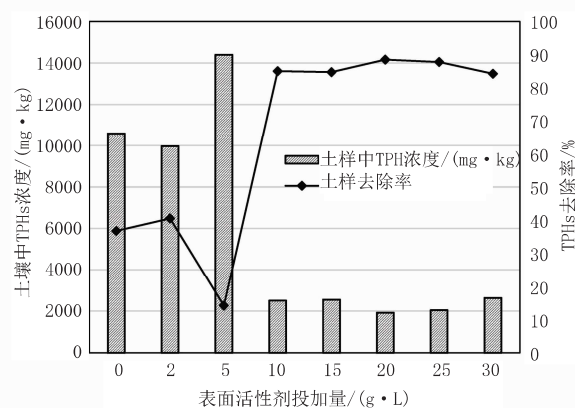


图1 TPHs去除率随表面活性剂添加量变化情况

当 MG 投加量从 10 g/L 增加到 25 g/L 后,土壤中 TPHs 的去除率仅提高 2.7%(由 85.1% 至 87.8%)。马浩等^[21]研究阴离子表面活性剂(羧甲基纤维素钠)去除土壤石油烃也表现出同样的趋势,随着表面活性剂浓度的增加,石油烃的去除率先增加后趋于稳定。有研究^[22-23]表明,表面活性剂浓度过高时,会与污染物形成乳状物,堵塞土壤颗粒空隙,影响洗脱效率。同时,过高的表面活性剂投加量会导致后续上清液处理负荷增加以及材料浪费。综上,表面活性剂浓度 10 g/L 是处理本实验污染土壤时较为合理的投加量。

3.2 洗脱温度

温度对土壤中 TPHs 去除的影响见图 2。随着温度的上升,土壤 TPHs 的去除率逐渐增加并趋于稳定。洗脱温度从 25℃ 升高至 35℃ 时,TPHs 去除率增加显著;超过 35℃ 以后,TPHs 去除率增加较为缓慢。卢媛等^[11]研究阴离子-非离子复配表面活性剂处理石油污染土壤也有类似的趋势,25℃ 时几乎没有处理效果,而温度从 60℃ 升至 95℃ 时,石油烃的去除

率随温度的上升明显提高。对于非离子表面活性剂来说,温度升高可以破坏表面活性剂中羟基与水分子的氢键作用,从而减弱水化作用;同时温度升高还有助于表面活性剂中疏水端的聚合,有利于胶束的形成,即临界胶束浓度会随着温度的升高而下降^[17, 24],从而有助于污染物的洗脱。此外,温度的升高也有利于降低原油黏度,加快其从土壤中脱附的速率^[25]。考虑到项目的经济成本及工业化应用程度,后续清洗温度均采用 35℃。

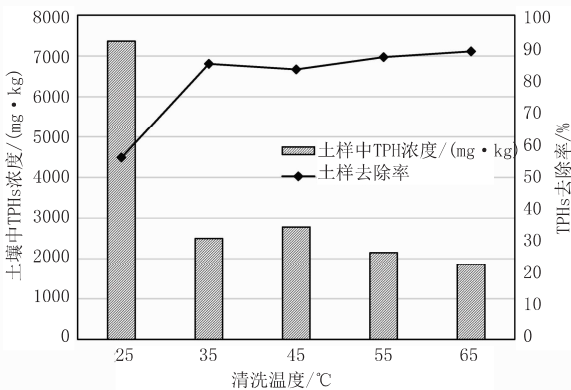


图 2 TPHs 去除率随洗脱温度变化情况

3.3 清洗时间

清洗时间是表面活性剂强化修复过程中的重要因素。如图 3 所示,随着清洗时间从 30 min 增加到 60 min,TPHs 去除率从开始的仅约 45% 提高到 85%;继续增加清洗时间到 120 min,TPHs 去除率增加不明显,仅增加约 3%。说明超过一小时后,继续延长清洗时间对 TPHs 去除率影响不大。马浩等^[21]研究两种阴离子表面活性剂对石油污染土壤的处理,在最初的 12 h 内,TPHs 的去除率迅速增加;24 h 以后 TPHs 的去除率反而略有下降,因为过长的清洗时间可能使油水混合物乳化,导致淋洗液脱附困难、处理难度增加^[26-27]。综上,确定最佳清洗时间为 60 min。

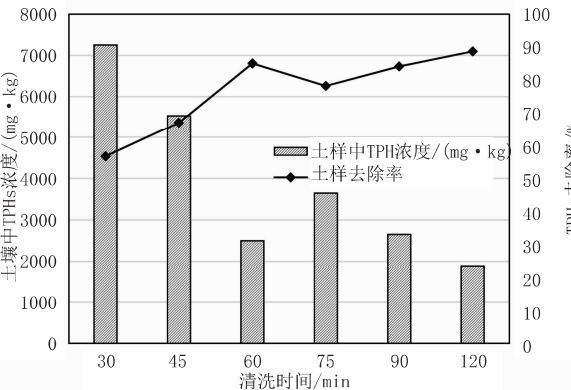


图 3 TPHs 去除率随清洗时间变化情况

3.4 固液比

不同固液比对石油污染土壤修复的影响见图 4。

随着固液比的提高,土壤中 TPHs 的去除率呈下降趋势。由图 4 可知,当固液比超过 0.1 后,TPHs 的去除率明显下降,这是由于固液比过高,土壤和表面活性剂的接触有限,难以形成胶束,且容易发生乳化作用^[18],使表面活性剂无法发挥增溶作用。当固液比从 0.1 减少至 0.04 时,土壤中 TPHs 的去除率较为稳定,均能达到 80% 以上。王琦等^[19]研究非离子表面活性剂处理含油土壤时,发现几种表面活性剂的固液比在 0.2 时表现最佳,去除率均能达到 70% 以上。考虑到固液比过低会增加表面活性剂的消耗,还会引起对环境的二次污染^[28],将本实验中的最佳固液比确定为 0.1。

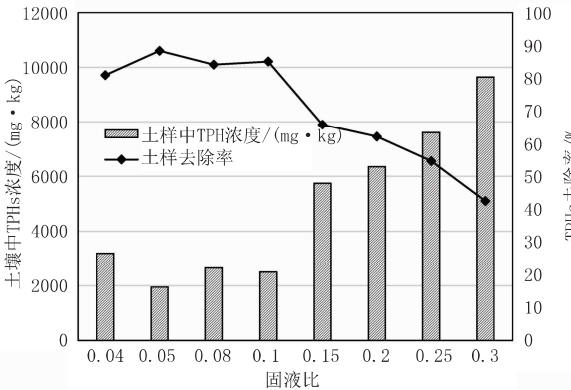


图 4 TPHs 去除率随固液比变化情况

3.5 无机盐助剂

土壤中存在各种无机盐,会对表面活性剂的淋洗产生影响,本研究添加 0.02 mol/L 常见的无机盐(氯化钠、硅酸钠、碳酸钠、氯化镁、氯化钙)对 TPHs 去除的影响,结果见图 5。仅有氯化镁和氯化钙对 TPHs 的去除率起到了负面影响,而钠盐类的添加均对 TPHs 的去除率有小幅促进。无机盐对离子型表面活性剂可以通过压缩扩散双电层的作用和增强解离反应来提高其对 TPHs 的增溶作用^[29-30],对非离子表面活性剂则主要是通过疏水基团的“盐析”或“盐溶”作用^[31]。碳酸钠的引入会改变反应体系的 pH 值,研究表明^[32-33],弱碱环境可与石油中的酸性组分反应生成盐类,增加污染物中这类组分的水溶性;此外,石油中的酸性组分还可能被碱皂化,形成类表面活性物质,有助于洗脱。王琦等^[19]对石油组分的研究表明,碳酸钠加入可显著增加石油组分中饱和烃的洗脱,硅酸钠则对饱和烃和芳香烃的洗脱均有明显的促进作用。实际应用时,可根据受污染土壤的组分不同,针对性地施用无机盐助剂,以达到最佳的去除效果。

3.6 清洗前后 TPHs 的迁移规律

为了考察 TPHs 在表面活性剂强化修复过程中固液两相的迁移规律,研究了不同 MG 投加量时淋

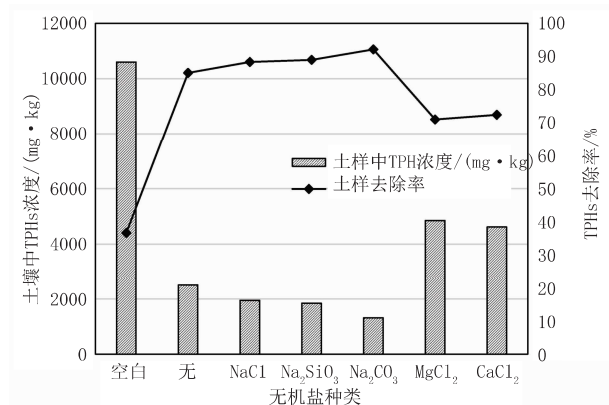


图5 无机盐助剂对TPHs去除率的影响

洗液上清液中TPHs的浓度。如图6所示,随着MG投加量的增加以及固相TPHs浓度的下降,液相中TPHs的量逐渐增加。值得注意的是,MG投加量在10g/L以下时,土壤中的TPHs浓度大幅下降,但淋洗液中的TPHs增加并不明显;而当MG投加量从10g/L增加到25g/L后,尽管土壤中TPHs的浓度仅有小幅下降(2500 mg/kg到2040 mg/kg),但是淋洗液中的TPHs浓度显著增加,由4.21 mg/L提高到10.7 mg/L。分析物料平衡显示,当投加量在10g/L以下时,液相中的TPHs主要存在于MG胶束中,上清液中的TPHs占比不及1%;而投加量大于10g/L时,MG胶束中的TPHs基本稳定,上清液中的TPHs浓度显著增加。说明,当MG的投加量超过临界胶束浓度以后,MG胶束对TPHs的增溶吸附已经饱和,游离MG逐渐发挥对污染物的去除作用,从而导致上清液中的TPHs浓度增加。

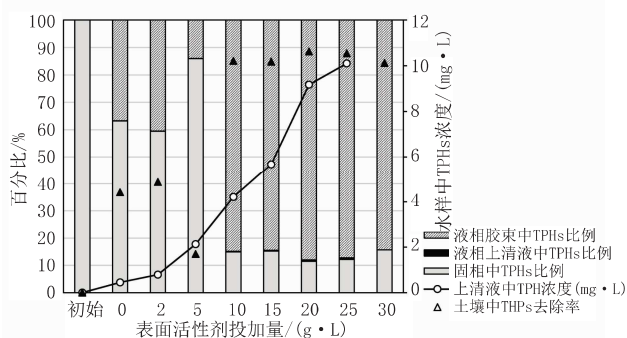


图6 固/液相中TPHs浓度变化规律

另外,土壤对MG本身的吸附也影响了TPHs在两相的分布。多个文献报道过非离子表面活性剂在土壤中的吸附^[23,34-36],在远高于MG临界胶束浓度的投加量下,尽管MG对TPHs的吸附已经饱和,但由于土壤对MG本身也达到了吸附饱和,随着投加量的增加,淋洗液中可洗脱出更多的表面活性剂,故液相中的污染物浓度也随之增加。

4 结论

(1)对污染土壤的实验表明,采用非离子表面活性剂MG强化修复可有效去除土壤中的石油烃类污染物,去除率可达85%以上。

(2)考察不同影响因素,当表面活性剂投加量为10g/L、清洗温度为35℃、清洗时间60min、固液比0.1时,既能对土壤中的污染物有较好的去除率,也同时具有较好的经济性。

(3)无机盐MG的加入可小幅提高TPHs的去除率;不同盐类对不同石油组分的洗脱作用有区别,实际应用中应根据土壤中石油组分的具体类型进行优化。

(4)研究TPHs的迁移规律,在超过表面活性剂CMC的投加量下,随着投加量的增加,固相中的TPHs小幅减少但液相中的TPHs大幅增加,这与MG的临界胶束浓度以及土壤对MG本身的吸附有关。

参考文献:

- [1] 李佳,曹兴涛,隋红,等.石油污染土壤修复技术研究现状与展望[J].石油学报(石油加工),2017,33(5):811-833.
- [2] 陈嫣,李广贺,张旭,等.石油污染土壤植物根际微生态环境与降解效应[J].清华大学学报(自然科学版),2005,45(6):784-787.
- [3] 李刚,蔡苗,魏样,等.陕北地区石油开采对土壤环境污染研究[J].广东化工,2016,43(23):47-49.
- [4] Wenjun Zhou, Lizhong Zhu. Enhanced desorption of phenanthrene from contaminated soil using anionic/nonionic mixed surfactant[J]. Environmental Pollution, 2007, 147(2):350-357.
- [5] 白静,赵勇胜,周冰,等.非离子表面活性剂Tween80增溶实验模拟[J].中国环境科学,2013,33(11):1993-1998.
- [6] Ee Von Lau, Suyin Gan, Hoon Kiat Ng, etc. Extraction agents for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil in soil washing technologies [J]. Environmental Pollution, 2014, 184: 640-649.
- [7] 卢媛.表面活性剂清洗处理重度石油污染土壤[D].天津:南开大学,2009.
- [8] 黄昭露.表面活性剂清洗石油烃污染土壤的效果及钠盐强化作用[D].上海:东华大学,2015.
- [9] Kile, Daniel E., Cary T. Chiou. Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration[J]. Environmental Science & Technology, 1989, 23(7):832-838.
- [10] Deshpande S, Wade D, Shiau BJ, etc. Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing [J]. Water research: A journal of the international water association, 1999, 33(2):1.
- [11] 卢媛,马小东,孙红文,等.表面活性剂清洗处理重度石油污染土壤[J].环境工程学报,2009,3(8):1483-1487.

- [12] 谷玉杰, 吕剑. 高纯度单硬脂酸甘油酯的合成 [J]. 应用化工, 2004, 33(2):27-28, 51.
- [13] 刘晓艳, 刘珊. 单甘酯的功能特性及其在面制品中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2004(6):110-114.
- [14] 张贞发. 食品添加剂单甘酯的合成研究进展[J]. 化工中间体, 2010(9):7-11.
- [15] HJ 637—2018, 水质石油类和动植物油的测定红外光度法[S].
- [16] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
- [17] Obi Chidi, Idowu Victor Adebayo. Determination of critical micelle concentration and thermodynamic evaluations of micellization of GMS[J]. Modern Chemistry & Applications, 2018, 6(2):251.
- [18] 李莎莎, 孙玉焕, 胡学锋, 等. 表面活性剂对土壤中石油类污染物的洗脱效果研究[J]. 土壤, 2016, 48(3):516-522.
- [19] 王琦, 郭书海, 李刚, 等. 表面活性剂 - 无机电解质 - 石油烃的匹配性与石油污染土壤清洗[J]. 环境工程, 2020, 2020-06-11.
- [20] Mata-Sandoval, J. C., Karns, J., etc. Influence of rhamnolipids and Triton X-100 on the desorption of pesticides from soils[J]. Environmental science & technology, 2002, 36(21):4669-4675.
- [21] 马浩, 刘元元, 肖文燕, 等. 表面活性剂 CMC 对石油烃污染土壤的增溶[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12):7333-7338.
- [22] 何泽能, 李振山, 籍国东. 油田污染土壤中石油回收的模拟研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2005, 13(2):136-145.
- [23] Wenjun Zhou, Lizhong Zhu. Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant - PAHs system[J]. Environmental Pollution, 2007, 147(1):66-73.
- [24] 舒梦, 陈萍华, 蒋华麟, 等. 十二烷基硫酸钠的临界胶束浓度的测定及影响分析[J]. 化工时刊, 2014, 28(3):1-3, 15.
- [25] 巩赫, 秦冰, 赵锐. 原油污染土壤中石油烃含量的测定及洗脱实验[J]. 沈阳工业大学学报, 2020, 42(3):281-286.
- [26] 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.
- [27] 杨娟娟, 楼林洁, 周文军. 皂角苷对芘的增溶作用及影响因素[J]. 环境科学学报, 2011, 31(1):172-176.
- [28] Peng, Sheng, Wei Wu, Jiajun Chen. Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: influencing factors and removal effectiveness[J]. Chemosphere, 2011, 82(8):1173-1177.
- [29] Wang, Maoxin, Bo Zhang, etc. Efficient remediation of crude oil-contaminated soil using a solvent/surfactant system [J]. RSC advances, 2019, 9(5):2402-2411.
- [30] Trelu, Clément, Oleksandra Ganzenko, etc. Combination of anodic oxidation and biological treatment for the removal of phenanthrene and Tween 80 from soil washing solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 306:588-596.
- [31] 黄昭露, 陈泉源. 五种表面活性剂对柴油污染土壤清洗效果的比较[J]. 环境工程, 2015, 33(2):168-172.
- [32] P. Canizares, R. Lopez-Vizcaino, C. Saez. The use of a combined process of surfactant-aided soil washing and coagulation for PAH-contaminated soils treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 88:46-51.
- [33] 李一川, 王栋, 王宇, 等. 热化学清洗法洗涤油泥 - 回收石油的工艺条件研究[J]. 清洗世界, 2008, 24(11):34-38, 45.
- [34] Rosen, M. J., Fang Li. The Adsorption of Gemini and Conventional Surfactants onto Some Soil Solids and the Removal of 2-Naphthol by the Soil Surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 234(2):418-424.
- [35] Brownawell, Bruce J., Hua Chen, etc. Sorption of nonionic surfactants on sediment materials[J]. Environmental science & technology, 1997, 31(6):1735-1741.
- [36] Li, Fang, M. J. Rosen. Adsorption of gemini and conventional cationic surfactants onto montmorillonite and the removal of some pollutants by the clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 224(2):265-271.

(上接第 241 页)

主桁变形与内力出现不均匀时, 横向构件起到约束作用, 限制这种不均匀性的倾向与效应, 横向刚度是影响各主桁内力和位移分配的主要因素。

(3) 横向刚度对 3 主桁受力的均衡性有较大影响, 且随着横向刚度的增大, 横向 3 桁受力趋于均衡。

(4) 由于桥梁结构在使用期间经常承受对称荷载和偏载作用, 在 3 主桁连续梁桥的设计中, 应考虑采用适当加大横向刚度以改善主桁受力状态、提高桥梁经济指标和优化结构设计。

参考文献:

- [1] 朱志虎, 易伦雄, 高宗余. 南京大胜关长江大桥三主桁结构受力特性分析与施工控制措施研究[J]. 桥梁建设, 2009(3):1-4.
- [2] 鲍利霞. 三主桁结构内力分配影响因素研究[J]. 桥梁建设, 2010(4):40-42.
- [3] 余宏. 大跨度三主桁四线铁路变高度连续钢桁梁桥的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [4] 尹一平. 大跨度三主桁高速铁路桥梁静力特性分析[D]. 武汉: 华中科技大学, 2004.