

## 表面活性剂及其复配对石油烃污染土壤的增溶效果

罗倩<sup>1,2</sup>, 杨兴伦<sup>1\*</sup>, 马智勇<sup>1,2</sup>, 卞永荣<sup>1</sup>, 谷成刚<sup>1</sup>, 宋洋<sup>1</sup>, 王芳<sup>1</sup>, 蒋新<sup>1</sup>

(1. 中国科学院南京土壤研究所, 土壤化学与环境保护研究室, 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 以石油烃污染土壤为研究对象, 选择十二烷基硫酸钠 (SDS)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 和聚氧乙烯失水山梨单油酸酯 (Tween80) 3 种表面活性剂, 通过批试验, 考察 3 种表面活性剂单独使用及不同复配类型对土壤中石油污染物的增溶效果, 并开展效果分析和适宜性评价。结果表明: (1) SDBS、SDS 和 Tween80 对污染土壤中石油烃增溶作用的最佳浓度分别为 6、10 和 15 g·L<sup>-1</sup>, 最佳固液比分别为 1:15、1:20 和 1:15 (g·mL<sup>-1</sup>), 最佳处理时间为 12、12 和 24 h, 3 种表面活性剂在各考察因素范围内的增溶能力始终为 SDBS > SDS > Tween80。由于非离子表面活性剂受土壤吸附影响更大, 导致其有效作用浓度较低, 故研究中选取的阴离子表面活性剂增溶效果均优于非离子表面活性剂。(2) 阴-非离子表面活性剂的复配能够减少同类型表面活性剂之间的排斥作用, SDS、SDBS 与 Tween80 复配后有协同增溶的效果, 且体系中 SDS、SDBS 占比越大, 石油烃的洗脱率也越高。因为结构性质差异, 3 种表面活性剂对石油烃表现出不同配合性, 再与合适的电解质助剂 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 复配后, 洗脱性能均得到了强化, 依次为 SDBS(97.56%)> SDS (97.24%) > Tween 80 (92.71%), 其中 Tween 80 在与 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 复配后增效最为显著, 洗脱效率比单独作用时提高了 25.41%。因此, 在油污土壤增溶洗脱处理中, 清洗剂的选择和科学复配是提高洗脱效率的关键。

**关键词:** 石油烃污染土壤; 表面活性剂; 复配; 增溶

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2022)03-0491-07

### The solubilization effect of surfactants and their combinations on petroleum hydrocarbon contaminated soil

LUO Qian<sup>1,2</sup>, YANG Xinglun<sup>1</sup>, MA Zhiyong<sup>1,2</sup>, BIAN Yongrong<sup>1</sup>,  
GU Chenggang<sup>1</sup>, SONG Yang<sup>1</sup>, WANG Fang<sup>1</sup>, JIANG Xin<sup>1</sup>

(1. Department of Soil Chemistry and Environmental Protection, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**Abstract:** In this paper, three surfactants, sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and polysorbate 80 (Tween80), were selected to study the solubilization of petroleum hydrocarbons-contaminated soil. The solubilization effect of surfactants on petroleum pollutants in soil was investigated by batch experiments, and the effect analysis and suitability evaluation were also conducted. The results showed that: (1) The optimal concentrations of SDBS, SDS and Tween80 for the solubilization of petroleum hydrocarbons in contaminated soil were 6, 10 and 15 g·L<sup>-1</sup>, respectively, the best solid-liquid ratios were 1:15, 1:20 and 1:15 (g·mL<sup>-1</sup>), and the best treatment time were 12, 12 and 24 h, respectively. The solubilizing ability of the three surfactants within the scope of each investigation factor was always SDBS > SDS > Tween80. Since non-ionic surfactants were more affected by soil adsorption, resulting in a lower effective concentration, the solubilization effects of the anionic surfactants selected in the study were better than those of non-ionic surfactants. (2) The compound of anionic-nonionic surfactants could reduce the repulsion between the same type of surfactants. The combination of SDS, SDBS and Tween80 had synergistic solubilization effect, and the more the proportion of SDS and SDBS in the system, the higher the elution rate of petroleum hydrocarbon. Because of the differences in structure and properties, the three surfactants showed different coordination for petroleum hydrocarbons. After compounding with the appropriate electrolyte promoter of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, the elution performance was enhanced, and the order was SDBS (97.56%) > SDS (97.24%) > Tween80 (92.71%),

收稿日期: 2021-11-07

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC18020006, 2020YFC18086001) 资助。

作者简介: 罗倩, 硕士研究生。E-mail: luqian@issas.ac.cn

\* 通信作者: 杨兴伦, 副研究员。E-mail: xlyang@issas.ac.cn

among which, Tween80 had the most significant synergy after being compounded with  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , and the elution efficiency was increased by 25.41% than that when it was used alone. Therefore, in the solubilization elution treatment of oily soil, the selection and scientific combination of cleaning agents are the key to improve elution efficiency.

**Key words:** petroleum hydrocarbons contaminated soil; surfactant; combination; solubilization

作为当今社会最重要能源之一的石油,其整个生产过程的直接开采品及加工品会进入到土壤环境中,造成土壤石油烃污染日益严重。土壤中的石油烃浓度超标会破坏土壤生态系统<sup>[1]</sup>,危害植物的正常生长,同时还会随着地表径流、渗透作用污染地表和地下水。石油烃中存在有毒且疑有“三致”效应<sup>[2]</sup>的物质,如多环芳烃、苯系物等,这些污染物质经由食物链等途径进入人体内积累,会对人体健康产生危害<sup>[3]</sup>。石油烃的成分一般分为两部分,  $\text{C}_6\text{-C}_9$  和  $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ,前者容易挥发,而后者由于具有粘性,且难溶于水,易被吸附到土壤组分中或以非水相液体存在。因此,当采用物理、化学方法修复污染场地土壤时,存在石油烃解吸附困难,传质性差、修复效果低等问题。表面活性剂可以通过降低(空气/水)表面张力、(油/水)界面张力和胶束增溶作用,使油性物质从非水相液体(non-aqueous phase liquids, NAPL)或固相迁移和溶解到水中<sup>[4]</sup>。用表面活性剂溶液清洗石油烃污染土壤,被解吸的石油烃随着洗脱液脱离土壤,有利于联合其他物理、化学方法达到对污染土壤快速而有效的修复目的<sup>[5]</sup>。

目前,通过化学方法生产合成的一类表面活性剂应用最多,且主要是阴、非离子型表面活性剂<sup>[6]</sup>,阳离子型表面活性剂带正电,极易被土壤(带负电)吸附而应用较少<sup>[7]</sup>。阴离子型表面活性剂活性较高,但也会受到环境的影响,限制了其应用的范围;非离子表面活性剂稳定性好,但容易被带负电的土壤吸附,想要达到一定效果往往用量较大<sup>[8]</sup>。两者复配后,既可以扩大体系的应用范围,又能达到好的洗脱效果,且用量成本方面也有改善。此外,采用表面活性剂溶液处理石油烃污染土壤,除了对不同种表面活性剂进行复配,还可以加入中性电解质、磷酸盐或硅酸盐等作为助剂,络合屏蔽土壤环境中的阳离子,提升该项技术的修复效率,拓宽其适用范围,提高了经济效益<sup>[9-10]</sup>。

本研究选用阴离子型表面活性剂 SDS、SDBS、非离子型表面活性剂 Tween80 以及助剂  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  作为试验对象,全面细致地研究其单独及不同类型复配对石油烃(TPHs)污染土壤的增溶效果,并设计了石油烃污染土壤前处理及测定的详细流程和仪器方法,以期表面活性剂修复石油污染土壤的应用提供一定的理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

清洁土壤取自南京郊区某菜地土壤。土壤样品于室内避光处风干、破碎、去除杂质及研磨,过 30 目筛。

研究中所采用的石油烃污染土壤,是将上述清洁土壤在实验室人工进行配制的。具体制备方法为:取一定量的 0# 柴油置于烧杯中,加入适量体积的正己烷溶解,再用玻璃棒充分搅匀,然后与处理好的无污染土壤混合,土壤与上述溶剂体积比约为 1:1(溶剂要没过土壤),用玻璃棒充分搅拌均匀后,放入通风橱中 25 °C、避光老化,每日搅拌 1 次,待土壤中正己烷完全挥发后继续通风老化 2 周,然后再多次搅拌混匀再装瓶避光保存备用。采用以上方法,配制石油烃污染土壤的初始浓度为 4 000  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,每批试验以检测的土样中目标污染物背景含量为准。0# 柴油购买于南京某加油站。

研究所用的主要试剂信息如表 1 所示。其中 3 种表面活性剂均已实现大规模的商品化,廉价易得,且绿色可生物降解,基本性质见表 2。

### 1.2 方法

**1.2.1 单一表面活性剂对石油烃污染土壤的增溶试验设计** 采用批试验分别研究表面活性剂 SDS、SDBS 和 Tween80 对污染土壤中石油烃的增溶作用。

增溶试验步骤:首先,用容量瓶配制一定质量浓度的表面活性剂溶液。再准确称取 10 g 污染土壤置于 250 mL 锥形瓶中,加入一定体积配制好的表面活性剂溶液,将锥形瓶放置在恒温摇床中(25 °C, 160  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ),振荡一定时间后取出,将混合液转移至 50 mL 离心管中,用低速离心机(3 000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 10 min)进行固液分离,然后弃去上清液,将固相倒入结晶皿中,置于通风橱中风干(温度 25 °C),待干燥后称取 2 g 土壤进行剩余污染物含量测定。

试验中考察的因素有:浓度(SDS 和 SDBS: 0、1、3、6、10、15 和 20  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Tween80: 0、0.5、1、3、5、7、10、15 和 20  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )、固液比( $m/v$ ,  $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) (1:0、1:3、1:5、1:10、1:15 和 1:20)和时间(0、12、24、36 和 48 h),初始固液比为 1:10,时间为 24 h,后续参数依次参考上一批试验结果,重复增溶试验过程。每个条件设置 3 个重复样品。

**1.2.2 复配型表面活性剂对石油烃污染土壤的增溶**

试验设计 阴-非离子型表面活性剂复配试验设计: 设计 SDS-Tween80 和 SDBS-Tween80 两种复配类型。根据单一表面活性剂增溶试验结果, 选定合适的阴-非离子表面活性剂复配溶液总浓度、固液比及时间。然后分别称取不同质量比例的表面活性剂 SDS (SDBS) 和 Tween80, 用容量瓶配制一系列复配比的 SDS -Tween80 和 SDBS-Tween80 复合表面活性剂溶液进行增溶试验, 具体步骤见 1.2.1。

表面活性剂与助剂硅酸钠复配试验设计: 在表面活性剂溶液中加入  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 配制不同质量浓度 (1%、3%、5%、7%和 10%) 的复合溶液, 参

考单一表面活性剂增溶试验结果, 确定与  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  复配的试验条件, 对增溶后土壤进行剩余石油烃含量测定, 并计算洗脱率。

### 1.3 土壤中石油烃的提取与分析

1.3.1 土壤中石油烃的提取 采用加速溶剂萃取仪 (accelerated solvent extractor, ASE) 提取样土中的石油烃, 其提取方法参照 HJ 783 的要求进行萃取条件设置和优化。确定以正己烷作提取溶剂, ASE 提取温度  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 提取压力 1 450 psi, 静止提取时间 5 min, 冲洗时间 2 min, 氮气吹扫 2 min, 循环提取 2 次。

表 1 主要试剂信息

Table 1 The information of major reagents

试剂名称	级别	生产厂家
石油烃 ( $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ) 正构混合标液 ( $\rho_{\text{总量}} = 31\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	--	上海安谱实验科技股份有限公司
正癸烷标准品 ( $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	--	英国政府化学家实验室
正四十烷 ( $300\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	--	北京曼哈格生物科技有限公司
正己烷	HPLC 级	默克股份两合公司
二氯甲烷	HPLC 级	安徽天地高纯溶剂有限公司
无水硫酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
弗罗里硅土	农残级	美国 Aanqua 安可化学
石英砂	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硅藻土	化学纯	上海市奉贤奉城试剂厂
十二烷基硫酸钠	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
十二烷基苯磺酸钠	化学纯	上海凌峰化学化学试剂有限公司
吐温 80	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
硅酸钠, 九水	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

表 2 3 种表面活性剂的基本性质

Table 2 Basic properties of three surfactants

简写式	化学名称	临界胶束浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	类型
SDS	十二烷基硫酸钠	2 100	阴离子型
SDBS	十二烷基苯磺酸钠	1 000	阴离子型
Tween80	聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	13	非离子型

1.3.2 固相萃取与洗脱 固相萃取柱 (solid phase extraction, SPE) 制备: 6 mL 固相萃取小柱填充净化填料, 填充物及顺序由下至上为: 垫片—0.5 g 无水硫酸钠—1 g 弗罗里硅土—1.0 g 无水硫酸钠—垫片。

SPE 萃取及洗脱过程: 首先依次用 10 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶液和 10 mL 正己烷活化 SPE 净化柱, 加入提取浓缩液后, 用 5 mL 正己烷洗涤浓缩瓶, 洗涤液全部转移到 SPE 柱中, 重复 3 次; 用浓缩瓶接收洗脱液, 待洗脱液完全过 SPE 后, 再次旋蒸浓缩定容至 1.0 mL, 转移至进样瓶中待测。

1.3.3 石油烃的分析测定方法 采用 Agilent GC (7890, Flame Ionization Detector, FID), HP-5 毛细管

柱 ( $30\ \text{m} \times 0.32\ \text{mm} \times 0.25\ \mu\text{m}$ ) 对样品液中石油烃进行定量分析, 设定检测分析条件。其中进样口温度:  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ; 进样方式: 不分流进样; 柱温: 初始温度  $60\text{ }^\circ\text{C}$  保持 1 min, 以  $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升至  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , 以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升至  $300\text{ }^\circ\text{C}$  保持 25 min; 气体流量为氮气  $1.5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 氢气  $30\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 空气  $300\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 检测器温度:  $325\text{ }^\circ\text{C}$ ; 进样量:  $1.0\ \mu\text{L}$ 。

按照上述仪器分析条件测定正癸烷和正四十烷的标准溶液, 根据正癸烷的出峰时间确定为石油烃 ( $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ) 的开始时间, 正四十烷出峰结束时间为石油烃 ( $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ) 结束时间, 得到石油烃 ( $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ) 保留时间窗。

用色谱纯正己烷稀释  $\rho_{\text{总量}} = 31\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的石油烃 C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> 正构混合标液, 配制成石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 质量浓度分别为 0、248、775、1 550、3 100 和 6 200  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的标准系列。按照仪器分析条件, 从低浓度到高浓度依次测定。以浓度为横坐标, 以确定的保留时间窗以内所有色谱峰的峰面积和为纵坐标, 建立标准曲线, 相关系数大于 0.999, 达到使用标准。方法的加标回收率在 84.66% ~ 97.83%, 满足使用范围。

在该分析方法下, 石油烃 C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> 正构混合标液的气相色谱峰图 (图 1) 显示, 出峰效果很好, 方法参数合适。人工配置的污染土中柴油的气相色谱图示例如图 2 所示。

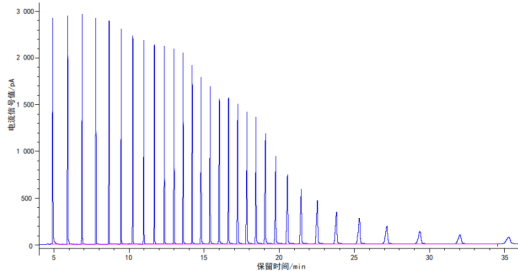


图 1 石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 气相色谱图

Figure 1 Gas chromatography of petroleum hydrocarbons (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)

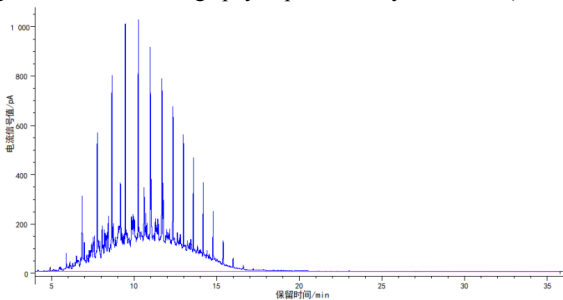


图 2 污染土中柴油的气相色谱图

Figure 2 Gas chromatogram of diesel oil in contaminated soil

### 1.4 数据分析

研究中所有实验条件均设置 3 组平行。数据整理使用 Excel 2010, 图的绘制、均值和标准差的计算使用 Origin 8.0, 其他数据统计分析使用 SPSS 22.0。

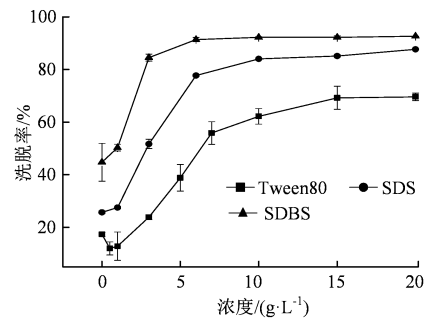
## 2 结果与分析

### 2.1 单一表面活性剂对石油烃的增溶效果

**2.2.1 表面活性剂浓度对增溶效果的影响** 试验设计初始固液比 1:10, 增溶时间为 24 h, 用不同浓度的 3 种表面活性剂溶液分别对污染土壤进行增溶处理。结果 (图 3) 显示, 表面活性剂的浓度对土壤中石油烃洗脱率的影响趋势一致, 即当浓度逐渐增大时, 石油烃的洗脱率也不断提高, 浓度增加到一定值之后, 继续增大, 洗脱率的增幅不明显, 洗脱率趋于稳定。临界胶束浓度 (CMC) 是每种表面活性

剂都具备的性质参数, 溶液浓度低于 CMC 值时, 无法起到“增溶”作用, 清洗效果较差; 达到/高于 CMC 值时, 表面活性剂逐渐形成球型或棒状胶束, 胶束能够包裹油性物质, 降低油水界面张力, 从而起到“增溶”作用以去除有机物<sup>[1]</sup>。表面活性剂用量越大, 胶束产生的就越多<sup>[12]</sup>, 石油烃的洗脱率也会升高。当发挥作用的胶束量达到“饱和”后, 继续增加表面活性剂的浓度, 洗脱效果也不会有明显提升。因此, 表面活性剂用量的合理选择, 不仅可以提高洗脱效率, 减少资金投入, 还可以使后续废水处理负荷降低。故在本研究中, 确定 SDBS、SDS 和 Tween80 的最佳浓度分别为 6、10 和 15  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

SDBS、SDS 和 Tween80 3 种表面活性剂在其最佳浓度下对石油烃的洗脱率分别为 91.38%、84.06% 和 69.24%, 即增溶效果 SDBS > SDS > Tween80。从图 3 中分析可得非离子型表面活性剂的效果明显低于两种阴离子型。这是由于 Tween80 临界胶束浓度值虽然在 3 种表面活性剂中最低, 土壤表面的基团会与其形成氢键吸附, 致使其有效作用量变低<sup>[13]</sup>。而阴离子表面活性剂 (带负电) 几乎不会被污染土壤吸附, 这样吸附带来的损失很小, 因此两者中阴离子表面活性剂在现场修复方面的优势更加明显。

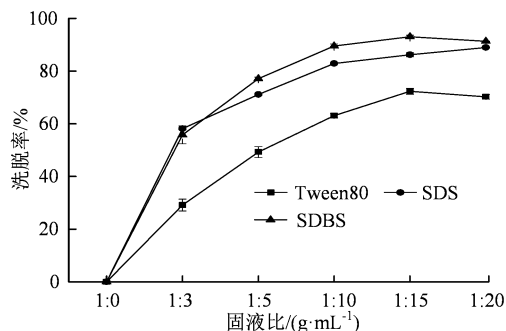


固液比 1:10; 增溶时间 24 h。

图 3 3 种表面活性剂浓度对土壤中石油烃增溶效果的影响  
Figure 3 Effects of three surfactants concentrations on the solubilization of TPHs from soil

**2.1.2 固液比对增溶效果的影响** 为得出固液比对土壤中石油烃增溶效果的影响, 确定每种表面活性剂达到增溶效果最佳时的固液比 ( $m/v$ ,  $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), 分别按照 1:3、1:5、1:10、1:15 和 1:20 的固液比向石油烃污染土壤样品中分别加入 SDBS、SDS 和 Tween 80 共 3 种表面活性剂溶液, 浓度分别是 6、10 和 15  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (由 2.1.1 试验得), 增溶时间为 24 h。结果 (图 4) 显示: 当固液比从 1:3 增大到 1:15 时, 3 种表面活性剂对石油烃的洗脱率也逐渐增大, 这是因为增大反应固液比, 体系内表面活性剂含量也增多了; 但当固液比从 1:15 增加到 1:20 时, SDBS

和 Tween 80 对石油烃的洗脱率反而有所下降, 这是因为固液比过大有可能将油水混合物乳化, 降低洗脱效果。固液比过小, 水土体系不能充分混合接触, 不利于洗脱进行, 过大会导致废液产生量的增加, 设备负担加重<sup>[4]</sup>。因此, 在本研究中, SDBS、SDS 和 Tween 80 的最佳固液比为 1:15、1:20 和 1:15。

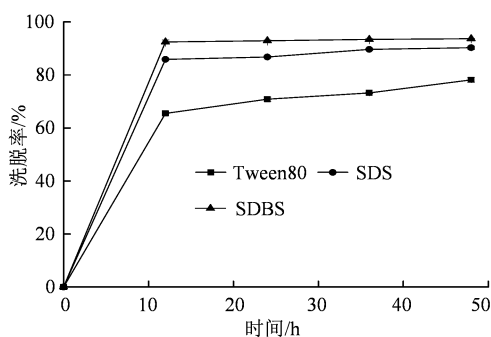


SDBS: 6 g·L<sup>-1</sup>, SDS: 10 g·L<sup>-1</sup>, Tween 80: 15 g·L<sup>-1</sup>; 增溶时间 24 h。

图 4 表面活性剂溶液与污染土壤的固液比对石油烃增溶效果的影响

Figure 4 Effects of soil-water ratio on the solubilization of TPHs from soil

**2.1.3 增溶时间对增溶效果的影响** 为确定每种表面活性剂达到去除效果最佳时的增溶时间, 按照设计的批试验方法, 向石油烃污染壤土样品中分别加入 SDBS、SDS 和 Tween 80 3 种表面活性剂溶液, 浓度分别是 6、10 和 15 g·L<sup>-1</sup>, 固液比选择 1:15, 然后分别经过 12、24、36 和 48 h 的恒温振荡处理, 通过测定初始和最终土壤中的石油烃含量计算确定洗脱率。研究结果 (图 5) 发现, 在增溶处理的前 12 h 内, 3 种表面活性剂对土壤中石油烃的洗脱率共同特点是都随时间的增加迅速加强。这一现象是由于石油烃与土壤表面和颗粒的结合不够紧密, 初始振荡阶段迅速解吸下来, 而结合较紧密的污染物需要一定的时间才能与表面活性剂溶液充分接触反应, 所以振荡初期的洗脱率较大<sup>[13]</sup>。在 12 h 之后, SDBS 和 SDS 对石油烃的洗脱率基本不变, 而 Tween80 在 12~24 h 对石油烃的洗脱率仍有所增加, 这可能与前面说到的 Tween80 易被土壤吸附有关, 想要达到吸附解吸平衡的时间就相对较长。马浩等<sup>[15]</sup>在研究表面活性剂羧甲基纤维素钠洗脱石油烃污染土壤时得到, 污染物主要洗脱量是在最初的 24 h 完成的。研究表明, 增溶时间过长不仅使能耗升高, 而且可能导致洗脱液产生 O/W 型乳化, 并且其在碱性条件下乳液可稳定存在, 增加了后续处理难度<sup>[16]</sup>。因此确定 SDBS、SDS 和 Tween 80 的最佳增溶时间分别为 12、12 和 24 h。



SDBS: 6 g·L<sup>-1</sup>, SDS: 10 g·L<sup>-1</sup>, Tween 80: 15 g·L<sup>-1</sup>; 固液比 1:15。

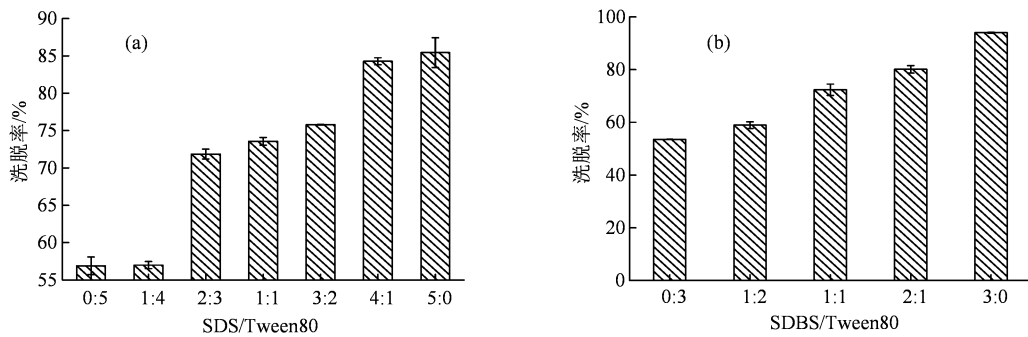
图 5 增溶时间对 3 种表面活性剂增溶土壤中石油烃效果的影响

Figure 5 Effects of solubilization time on the solubilization of TPHs from soil

## 2.2 复配型表面活性剂对石油烃的增溶效果

本研究中阴-非离子复配表面活性剂为 SDS-Tween80 和 SDBS-Tween80, 表面活性剂与助剂复配类型有 Tween80-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、SDS-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 和 SDBS-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 共 3 种。

**2.2.1 阴-非离子型表面活性剂复配对石油烃增溶效果** 参考单一表面活性剂增溶试验结果, SDS-Tween80 复配试验确定复配溶液总浓度为 10 g·L<sup>-1</sup>, 故设计复配比例为 0:5、1:4、2:3、1:1、3:2、4:1 和 5:0。SDBS-Tween80 复配溶液总浓度确定为 6 g·L<sup>-1</sup>, 设计复配比例为 0:3、1:2、1:1、2:1 和 3:0。固液比 1:15, 时间 24 h。结果 (图 6) 显示, 在两种复配体系中, 石油烃的洗脱率是随着阴离子表面活性剂占比提高而升高的。单一表面活性剂 (Tween80) 和复配后的表面活性剂对 TPHs 污染土壤的洗脱率的影响结果表明, 复配后溶液效果均较单一型高, 这与程桦璠<sup>[10]</sup>在研究 Tween80 与 SDS 复配溶液增溶高浓度 TPHs 土壤时现象一致。造成这一现象的原因是复配溶液中含有的两种阴离子表面活性剂 SDS 和 SDBS 都比 Tween80 的效果好, 且土壤吸附损失量小<sup>[17]</sup>, 同时它们会抑制土壤对 Tween80 的吸附作用, 提高 Tween80 的有效浓度, 从而提高 TPHs 的增溶率。Zhou 等<sup>[18]</sup>研究发现 SDS 能够抑制土壤颗粒对 Triton X-100 (曲拉通 100) 的吸附作用, Triton X-100 与 SDS 复配对菲的洗脱率随着溶液中 SDS 占比的增大而增大, 并且比单一 Triton X-100 高。Wei 等<sup>[19]</sup>研究指出, 阴离子与非离子表面活性剂复配, 减少了同类型表面活性剂之间的静电排斥和空间排斥作用。因而阴-非离子表面活性剂复合体系比单一体系具有更低的 CMC 值和更少的吸附、沉淀损失, 并且对 pH、温度、无机盐等环境因素变化更具耐受力。

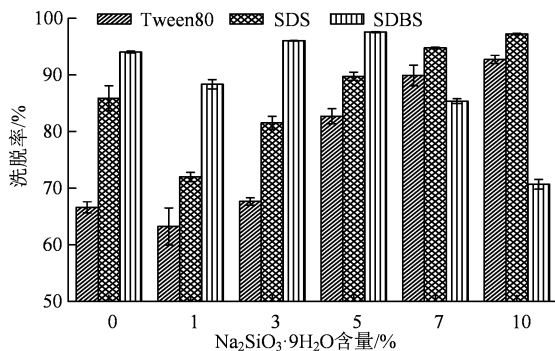


固液比 1:15; 增溶时间 24 h。

图 6 阴-非离子型表面活性剂复配的比例对土壤石油烃增溶效果的影响

Figure 6 Effects of anionic-nonionic surfactants ratio on the solubilization of TPHs from soil

**2.2.2 表面活性剂与硅酸钠复配对石油烃的增溶效果** 在 Tween80(15 g·L<sup>-1</sup>)、SDS(10 g·L<sup>-1</sup>)和 SDBS(6 g·L<sup>-1</sup>) 3种表面活性剂的增溶体系中,分别加入一定量的 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O,配制含不同质量浓度 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(0%、1%、3%、5%、7%和 10%)的电解质-表面活性剂复合溶液进行增溶试验。增溶条件参考单一表面活性剂增溶试验结果,统一确定增溶时间 24 h,固液比 1:15,石油烃洗脱效果如图 7 所示。



SDBS: 6 g·L<sup>-1</sup>, SDS: 10 g·L<sup>-1</sup>, Tween 80: 15 g·L<sup>-1</sup>;

固液比 1:15; 增溶时间 24 h。

图 7 不同浓度助剂复合表面活性剂对土壤中石油烃的增溶效果的影响

Figure 7 Effects of different concentrations of additive compound surfactants on the solubilization of TPHs from soil

由图 7 可知,适宜剂量的硅酸钠显著提高了 3 种表面活性剂对土壤石油烃的洗脱率。对于表面活性剂 Tween80 和 SDS,当 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 的浓度为 10% 时石油烃洗脱率达到最高,分别为 92.71% 和 97.24%,与对照组(0%)相比,洗脱率分别提高了 25.41% 和 11.34%;对于 SDBS,当 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 浓度为 5% 时,即达到复配条件中最大的油污洗脱率 97.56%,比空白组增加了 4.23%。故 3 种表面活性剂与无机盐 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 复配时,在各自最佳复配体系下,洗脱效果仍是 SDBS > SDS > Tween80,但洗

脱率增量却是 Tween80 > SDS > SDBS。

研究表明,在石油烃污染土壤清洗体系中,助剂的加入会提高表面活性剂对石油烃的增溶能力。这主要有以下几点原因:第一, Xiong<sup>[20]</sup>研究发现 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 电离产生的 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>可与土壤中其他离子结合反应,例如 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与土壤中 Mg<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>等结合产生沉淀,就会减少表面活性剂的沉淀损失。Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 水解产物 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 一般以胶体粒子形式存在,而表面活性剂易与胶体粒子形成混合胶体,进一步降低表面活性剂的 CMC,加大了石油的溶解度。第二,复配溶液中的 Na<sup>+</sup>会压缩表面活性剂胶束的扩散双电层结构,弱化电荷间的排斥作用<sup>[21]</sup>,致使表面活性剂分子排列更紧密,更容易形成胶束,提高增溶能力。第三,助剂的引入可改变清洗体系 pH 值,碱性环境有利于化学清洗。Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 溶液呈碱性,与油类物质中的酸性组分反应生成盐类,提高污水水溶性<sup>[22]</sup>。李一川等<sup>[23]</sup>研究表明,对于石油中环烷酸类等酸性物质可以通过碱皂化处理提高石油洗脱效果,碱皂化处理后形成类表面活性物质。

值得注意的是,单独使用时增溶能力最弱的非离子表面活性剂 Tween80,在与 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 复配后对油污的洗脱能力得到了很大的提升。王琦等<sup>[24]</sup>在研究非离子表面活性剂 AEO(脂肪醇聚氧乙烯醚)与助剂复配后清洗能力的实验时,也同样发现当无机电解质特别是 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 加入后,激发了非离子表面活性剂 AEO 的增溶能力,表现出 AEO + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 的药剂配型具有最佳洗脱性能。黄昭露等<sup>[5]</sup>研究不同钠盐对非离子表面活性剂 Tween80 和 TX-100 的清洗时认为,通过利用钠盐防止油污“重吸附”及抗表面活性剂“沉淀”,增大胶团体积来实现非离子型表面活性剂的增效作用。对于 SDBS,复配体系达到最大洗脱率后,继续增加无机盐浓度,洗脱效率反而逐渐下降。造成这一现象的原因是随着 pH 值升高,体系携带

负电荷持续增大, 而离子型分子极性头基之间的互斥型静电作用力增大, 导致分子相互排斥和疏松排列, CMC 增加。虽然 pH 值增加可使氢键力(使分子间排列紧密)和静电排斥力都增加, 但在碱性条件下静电互斥力的作用占主导地位<sup>[25]</sup>, 进而影响了表面活性, 降低了增溶作用。

### 3 结论

单一表面活性剂清洗时, 3 种表面活性剂都能大幅提高土壤中石油烃的溶解量, 且属 SDBS 效果最佳。表面活性剂的浓度、增溶时间、固液比等因素都会影响洗脱的效果, 在实际应用中, 除了要确保洗脱的效果, 还应当考虑应用的成本问题, 因此, 选择合适的清洗条件很有必要。在阴-非离子型表面活性剂复配的两个体系中, 复配后溶液的适用范围也更广; 表面活性剂与助剂  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  复配后, 溶液的洗脱能力都有显著提高, 尤其是单独使用时增溶能力最弱的 Tween80。因此, 在表面活性剂清洗污染土壤的应用中, 构建不同类型、多组分的复合清洗剂来提高洗脱效率是很有必要的。同时, 也还应注意表面活性剂与 ISCO (in-situ chemical oxidation)、生物修复等技术的结合, 降低二次污染风险。

### 参考文献:

[1] 任硕仪, 管硕, 史军, 等. 国内外含油污泥处理现状与建议[J]. 油气田环境保护, 2019, 29(4): 4-7,68.

[2] 李蕊, 谢文军, 陆兆华, 等. 盐渍化土壤石油污染修复技术[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(5): 69-73.

[3] 张伟娜, 殷永泉, 冉德钦, 等. 阴-非离子表面活性剂复配修复石油污染的土壤[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2014, 34(3): 279-283.

[4] LIU J W, WEI K H, XU S W, et al. Surfactant-enhanced remediation of oil-contaminated soil and groundwater: a review[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 756: 144142.

[5] 黄昭露, 陈泉源, 周娟, 等. 钠盐类型对表面活性剂清洗煤油污染土壤的强化效应[J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1849-1855.

[6] RAMIREZ D, SHAW L J, COLLINS C D. Oil sludge washing with surfactants and co-solvents: oil recovery from different types of oil sludges[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2021, 28(5): 5867-5879.

[7] 黄莉莉, 侯向阳. 表面活性剂-振荡法处理柴油污染陕北地区土壤的实验研究[J]. 延安大学学报(自然科学版), 2013, 32(4): 63-66.

[8] 张鑫. 复配表面活性剂增溶洗脱修复多环芳烃污染土壤实验[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017.

[9] BEFKADU A A, CHEN Q Y. Surfactant-enhanced soil washing for removal of petroleum hydrocarbons from

contaminated soils: a review[J]. *Pedosphere*, 2018, 28(3): 383-410.

[10] 程桦璿. 复合表面活性剂对石油烃污染土壤增溶修复试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.

[11] LI Y F, WANG M X, SUN D J, et al. Effective removal of emulsified oil from oily wastewater using surfactant-modified sepiolite[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 157: 227-236.

[12] 牛明芬, 殷智慧, 王琦, 等. 石油污染土壤清洗药剂筛选及效果评价[J]. 生态学杂志, 2020, 39(7): 2302-2308.

[13] 毕璐莎. 表面活性剂淋洗修复石油类污染土壤实验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.

[14] BAJAGAIN R, PARK Y, JEONG S W. Feasibility of oxidation-biodegradation serial foam spraying for total petroleum hydrocarbon removal without soil disturbance[J]. *Sci Total Environ*, 2018, 626: 1236-1242.

[15] 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.

[16] 肖楠, 朱玲, 王春雨, 等. 含油污泥化学清洗处理实验研究与工艺参数优化[J]. 环境工程学报, 2019, 13(5): 1202-1208.

[17] WANG X, CHEN J, LV C. Evaluation of foam surfactant for foam-Flushing technique in remediation of DDT-contaminated soil using data envelopment analysis method[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2015, 22(4): 2994-3003.

[18] ZHOU W J, ZHU L Z. Enhanced soil flushing of phenanthrene by anionic-nonionic mixed surfactant[J]. *Water Res*, 2008, 42(1/2): 101-108.

[19] WEI Y F, LIANG X J, TONG L, et al. Enhanced solubilization and desorption of Pyrene from soils by saline anionic-nonionic surfactant systems[J]. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2015, 468: 211-218.

[20] XIONG X. Study on Adsorption Mechanism of Anionic Surfactant SDBS in Soil[C]//中国土壤学会土壤环境专业委员会第二十次会议暨农田土壤污染与修复研讨会摘要集. 合肥, 2018: 168.

[21] WANG M X, ZHANG B, LI G R, et al. Efficient remediation of crude oil-contaminated soil using a solvent/surfactant system[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(5): 2402-2411.

[22] LÓPEZ-VIZCAÍNO R, SÁEZ C, CAÑIZARES P, et al. The use of a combined process of surfactant-aided soil washing and coagulation for PAH-contaminated soils treatment[J]. *Sep Purif Technol*, 2012, 88: 46-51.

[23] 李一川, 王栋, 王宇, 等. 热化学清洗法洗脱油泥一回收石油的工艺条件研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(3): 39-42.

[24] 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性能[J]. 环境工程, 2021, 39(3): 195-203,110.

[25] KARTHICK A, ROY B, CHATTOPADHYAY P. A review on the application of chemical surfactant and surfactant foam for remediation of petroleum oil contaminated soil[J]. *J Environ Manage*, 2019, 243: 187-205.