

应用表面活性剂治理包气带石油污染的研究*

朱 玫**

许嘉琳

田洪海

(北京师范大学环境科学研究所 100875) (北京大学环境科学中心 100871)

摘要 为了探讨地下水石油污染的治理方法,应用灌注表面活性剂溶液法去除地下水系统中包气带石油类物质污染的实验研究。从市售 9 种非离子型表面活性剂中优选出 AEO-9 和 SA-20 2 种脂肪醇聚氧乙烯醚类表面活性剂,确定了实验条件下的最佳去油浓度。1 次性清洗效率最高达 94%,土柱淋洗与块状石灰岩柱淋洗也取得较满意的结果。研究表明原地灌注表面活性剂技术可以在现场污染治理中进一步试验应用。

关键词 地下水,石油污染,表面活性剂,包气带。

国内对应用表面活性剂治理地下水系统中包气带石油污染的研究尚属空白,国外的有关报道也不多,基本上处于实验室研究阶段^[1-4]。本研究着重于应用灌注表面活性剂溶液法清除地下水系统包气带的石油污染。通过对污染地区地理、地质、水文等方面的实地调查,确定并采集了代表性土壤样品,选取了 9 种非离子型表面活性剂进行油和苯的乳化增溶及对土壤的分散能力等实验,优选出 2 种最佳脂肪醇聚氧乙烯醚类表面活性剂,考查了它们的 1 次性清洗和对土柱、石灰岩柱中油的清洗效率。

1 研究方法

1.1 土壤与沉积物样品的采集与处理

土壤样品采自山东淄博市郊区,地下水系统中包气带组成物质为奥陶系灰岩、第四系松散沉积物,黄粘土、红粘土以及地带性土壤褐土,样品采自未受污染的包气带介质。经风干过筛后测定土壤机械组成、有机质含量和 pH 值等参数。选取代表性样品(黄粘土)风干、粉碎后,过 20 目筛,供表面活性剂的优选实验之用。

1.2 表面活性剂的选取

根据市场调查和专家咨询,并考虑到今后的推广应用价值,重点选取亲水-亲油平衡值(HLB 值)在 10—16 之间且易溶于水的非离子型表面活性剂(表 1)。要求所选活性剂便宜、易得,且不造成二次污染,即应具有较强的生物降解特性。

表 1 所选 9 种表面活性剂的特性

No.	商品名	化学名	HLB 值	浊点/℃	pH
1	平平加 O-15	脂肪醇聚氧乙烯醚	14.4	60—65	7—8
2	JFC I	脂肪醇聚氧乙烯醚	12.4	42—45	8—9
3	AEO-9	脂肪醇聚氧乙烯醚	11	80—90	7—8
4	SA-20	脂肪醇聚氧乙烯醚	15	>95	7—8
5	乳百灵	脂肪醇聚氧乙烯醚	13	>70	6—8
6	平平加 C-12.5	蓖麻油聚氧乙烯醚	16	>95	8—9
7	OP-10	壬基酚聚氧乙烯醚	14.5	≥40	8—9
8	OP-15	壬基酚聚氧乙烯醚	16		8—9
9	803	有效物为 AEO-9, OP-10 和 AES, 共占 30%			6—7

* 国家“八五”科技攻关课题

** 现在北京大学环境科学中心(100871)

收稿日期: 1995-11-20

测定各表面活性剂的基本物理参数,并对油和苯等污染物进行乳化增溶实验,选择增溶效果较好的表面活性剂,考查它们对土壤的分散能力.

1.3 对石油类污染物的清洗效率

本研究通过 3 种实验来考查表面活性剂的清洗效率,即 1 次性清洗实验、土柱淋洗实验、石灰岩柱冲洗实验.

1 次性清洗实验是将含油 10000 mg/kg 的土样与不同浓度的表面活性剂溶液混合,在具塞锥形瓶中振荡 1 h,测定上层清液中的油含量.

用 0.5% 的表面活性剂溶液进行土柱淋洗实验,土柱含油 10000 mg/kg,对平行土柱分 3 次淋洗,每次淋洗液用量 500 ml,确定表面活性剂对土柱的淋洗效率.用不同浓度的表面活性剂溶液进行上述实验,确定最佳浓度.

石灰岩层油的清洗实验使用现场石灰岩碎块(直径 7—15 mm),用不同浓度的表面活性剂溶液分别多次淋洗吸附了油的石灰岩柱,每次淋洗液用量 1000 ml,测定流出液中油的含量,确定去油效率.

2 结果与讨论

2.1 土样的主要理化性质

土样的机械组成、pH 值等有关参数见表 2. 3 种样品中粘粒含量顺序为:褐土<黄粘土<红粘土.对清洗作用影响较大的是机械组成,选择粘粒含量居中的黄粘土为主要供试样品.

表 2 土样理化性质

土样含量/%	褐土(粉土)	黄粘土	红粘土
pH 值	8.3	7.9	7.7
粗砂粒(1—0.25 mm)	1.1	5.6	1.5
细砂粒(0.25—0.05 mm)	17.6	2.6	2.3
粗粉粒(0.05—0.01 mm)	46.4	16.4	2.1
细粉粒(0.01—0.005 mm)	6.0	1.0	2.0
粗粘粒(0.005—0.001 mm)	8.1	3.3	2.1
粘粒(<0.001 mm)	20.8	71.3	90.0

2.2 表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)

CMC 数值越小,表面活性剂的清洗效率越高.表 3 列出了 9 种表面活性剂的 CMC 测定结果.

本研究要求表面活性剂具有一定的降低表面张力的能力,因此最低表面张力值较低的 AEO-9、SA-20 等几种表面活性剂较好(表 3).

表 3 9 种表面活性剂的 CMC 测定结果

表面活性剂	最低表面张力 $\times 10^{-3}/\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	CMC/%
平平加 O-15	44	0.066
JFC I	31	0.093
AEO-9	31	0.073
SA-20	37	0.069
乳百灵	39	0.110
平平加 C-12.5	41	0.50
OP-10	31	0.052
OP-15	37	0.069
803	39	1.5

2.3 乳化增溶实验

表面活性剂的增溶作用越强对清除包气带石油类污染越有利,从 9 种表面活性剂的乳化增溶曲线图(图 1)可以看出,对油增溶能力最强的是 AEO-9,SA-20,平平加 O-15 和 JFC I,而对苯增溶效果最佳的是 AEO-9,803,平平加 O-15 和 SA-20.

综合以上实验结果可以看出:AEO-9,平平加 O-15 和 SA-20 对油和苯的增溶作用都较好,因此被选中进行后续实验.

2.4 对土壤的分散能力

如果把零浓度(即蒸馏水)的分散能力定义为 1,则平平加 O-15、AEO-9 和 SA-20 3 种表面活性剂在不同浓度下对土壤分散能力的相对大小如表 4 所示.从表 4 中可以看出,平平加 O-15 对土壤的分散能力最强.

表 4 表面活性剂对于土壤的分散能力

浓度/%	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
平平加 O-15	1	3	3	5	46	62
AEO-9	1	2	2	2	3	3
SA-20	1	2	2	2	4	11

2.5 对石油类污染物的清除效率

3 种表面活性剂的 1 次性清洗效率的大小顺序为 SA-20>AEO-9>平平加 O-15>蒸馏水,AEO-9、SA-20 和平平加 O-15 的最佳浓度分别为 0.5%、1.0%和 1.0%,相应的清洗效率

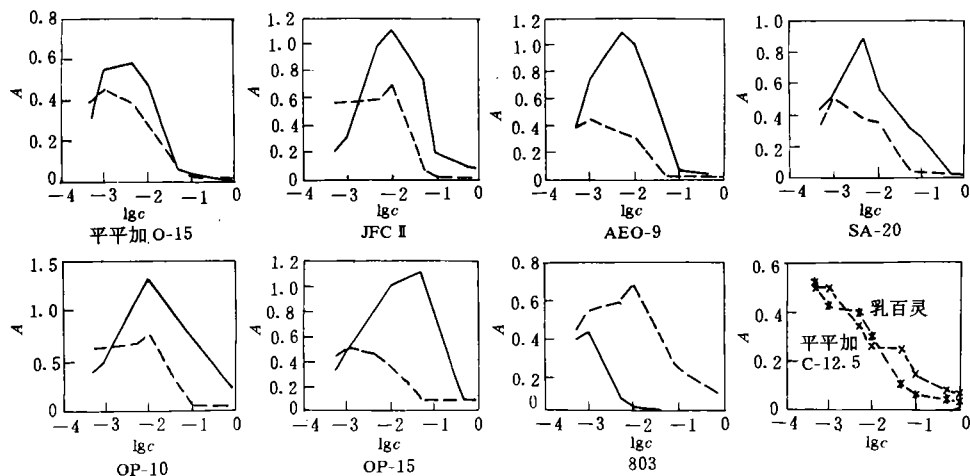


图1 表面活性剂的增溶能力曲线

----- 油 —— 苯

分别为 72%、94% 和 54%。蒸馏水的清洗效率为 14%。

由于平平加 O-15 对土壤的分散能力较强, 1 次性清洗效率又较低, 所以没有进入优选范围。

对 SA-20 和 AEO-9 两种表面活性剂进行了 12 组土柱淋洗实验, 结果表明不同浓度下有不同的淋洗效率, 最高淋洗效率对应的 AEO-9 浓度为 1.0%, SA-20 浓度为 2.0%。而且 2.0% 的 SA-20 淋洗效率高于 1.0% 的 AEO-9。

最后用不同浓度的 AEO-9 溶液对含油量 12—13 g/kg 的石灰岩柱进行了清洗实验。用 1.0% 浓度的 AEO-9 连续 4 次淋洗的总去油量达到 2200 mg/kg。

2.6 讨论

石油类污染物质在包气带土壤和沉积物中主要以 2 种形式存在, 1 种是被土壤胶体通过物理和化学作用吸附的吸附态; 另 1 种是存在于土壤孔隙中的自由态。被吸附的污染物不易解吸, 自由态的石油污染物容易因弥散和动力冲刷等作用去除。能渗入到石灰岩层内部的石油的量极少, 大多附着在岩石表面或存在于岩石孔隙中, 因此表面活性剂对石灰岩层中油的去除效率比对土柱中油的去除效率高。

表面活性剂溶液对于包气带中石油类物质

的去除主要通过 3 种作用: ① 降低界面张力使油分散到水溶液中, 或通过增溶效应使油溶解在表面活性剂的胶团中; ② 液态流体的弥散作用使油分散到水相; ③ 清洗溶液通过动力冲刷作用将油带下来。

其中第 1 种作用是表面活性剂所特有的, 水的冲洗主要是通过后 2 种作用。在 1 次性清洗实验中, 表面活性剂溶液与土壤等介质和油充分混合接触, 加上外力振荡, 以上作用都发挥得很完全, 并且能够达到平衡状态, 自由态和吸附态的油都可以被清除, 因此清洗效率最高。而石灰岩柱孔隙较大, 清洗液停留时间短, 动力冲刷作用较强, 且表面活性剂很少被岩石吸附, 油也多以自由态存在, 其清洗效率较高。在黄粘土土柱实验中, 弥散和动力冲刷作用都较弱, 部分表面活性剂被粘土吸附¹⁾, 降低了有效浓度, 因此清洗效率比上述实验都低。

另外, 在 1 次性清洗和土柱实验中表面活性剂的去油效率并不总是随着浓度的增大而增加。因为土壤的吸附作用会随其浓度的增加而增强, 而且表面活性剂浓度越大形成的胶束也越多, 导致土壤孔隙阻塞, 使清洗液难以流通, 从而抵消了增溶效应和洗涤作用的增强。

1) Cherry J A, 胡竟成译, 第 13 届世界石油会议报告论文集, 1987: 124—132

3 结论

(1) 研究优选出了 SA-20 和 AEO-9, 可望应用于地下水石油污染的治理, 前者的清洗效率较后者高, 但对土壤的分散作用也强于后者, 在现场应用时可根据具体条件选用;

(2) 在实验条件下, 确定了 AEO-9 的最佳去油浓度为 1.0%, SA-20 为 2.0%;

(3) 定量确定了表面活性剂对油的清洗效率。1 次性清洗效率最高可达 94%(1.0% SA-

20); 土柱淋洗最高效率为 500 mg/kg(2.0% SA-20), 块状石灰岩柱的最高去油率达 2200 mg/kg(1.0% AEO-9)。

参 考 文 献

- 1 Ellis W D et al., Tafuri A N (ed.), EPA/600/2-85/129, U. S. EPA, Cincinnati, Ohio, PB86-122561, 1985; 5-50-5-52
- 2 Abdul A S, Gibson T L. Environ. Sci. Technol., 1991, **25**: 665—671
- 3 Abdul A S et al., Ground Water, 1992, **30**(2): 219—231
- 4 Abdul A S et al., Ground Water, 1990, **28**(6): 920—926

“环境、生命元素与健康-长寿国际学术讨论会”在京召开

“环境、生命元素与健康-长寿国际学术讨论会”于 1996 年 5 月 6 日—10 日在北京国际会议中心召开。这次会议是由中国地理学会/医学地理专业委员会、国际地理联合会健康、环境与发展委员会及中国科学院地理研究所联合主办的, 并得到联合国环境规划署国际潜在毒物登记中心、世界卫生组织化学品安全规划处、中国科学院国际合作局、国家自然科学基金委员会和黑龙江农垦总局等国内外 20 多个单位或组织的协助和支持。

中国科学院副院长陈宜瑜院士致欢迎词, 卫生部、国家基金委、中国科协等有关领导到会致词祝贺, 世界卫生组织、联合国环境规划署、国际地理联合会等也派官员或代表出席会议, 予以指导。

出席会议的代表 150 多人, 来自美国、印度、意大利、马来西亚、瑞典、英国、俄罗斯、孟加拉、南非、匈牙利、比利时、以色列、中国和香港等 14 个国家和地区。很多代表是国内外的著名科学家或有关国际组织的负责人。

会议共收到学术论文 200 多篇, 分别以大会报告、分组报告和板报的形式进行交流。论文的主题可以归纳为如下几个方面:

1. 环境、健康与发展。包括医学地理的基本问题, 疾病与长寿区的地理分布, 社会-经济发展与健康-长寿的关系, 医学地理信息系统与制图;

2. 环境-生命系统中的生命元素及其与健康-长寿

的关系, 包括生命元素的地理学、生物学问题, 生命元素与疾病及长寿的关系, 营养与健康及长寿的关系;

3. 环境污染对人群的影响。包括环境污染对健康-长寿的影响, 环境污染评价, 元素的测试方法等。

这次会议是在我国举办的第二次有关环境、生命元素与健康、发展的国际性学术会议。自从 1988 年在北京举行首次会议以来, 这一研究领域取得了令人瞩目的进展, 对人类生存与环境和发展的关系有了更深刻的理解和认识。特别是环境生命元素, 不仅对疾病和健康以及对人类的寿命都至关重要, 而且是关系到未来人类健康和生存发展的重大实际和理论问题。它的发展要靠多学科的合作研究和跨学科的分析综合, 还要有不同地理位置的国家来参加国际合作。它是跨地理科学、生命科学、人体科学和测试技术科学四个部门的边缘学科领域。

本次会议的目的是为各国科学家就本领域的学术思想、研究成果和经验进行交流提供一个良好的机会, 以促进环境、生命元素与健康研究领域的学科合作、国际合作向更高的层次发展。

代表们普遍反映, 本次会议的学术气氛很浓, 学术水平较高, 学到了很多宝贵的经验, 收获很大, 并希望以后继续组织这种多学科的大型国际学术讨论会。

中国地理学会医学地理专业委员会供稿

et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(4), 1996, pp. 14–17

Two catalysts were prepared and used for pretreatment of typical dye intermediate wastewater — tobias acid wastewater by metal oxide catalyzed ozonation. For wastewater with initial COD concentration of 1500 mg/L, when ozonation dose is 0.82 g/L, COD removal efficiency is above 50%. And Ozonation Index (OI) of the two catalysts are 1.44 and 0.7 respectively, while the blank $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is 1.90. The ozonation products of tobias acid identified by gas chromatography-mass spectrography are o-benzendicarboxylic acid, oxalic acid, sulphate ion and nitrate ion, and then the ozonation pathway is proposed. After tobias acid is treated by metal oxide catalyzed ozonation, the biodegradability is improved apparently.

Key words: tobias acid wastewater, catalyst, metal oxide catalyzed ozonation.

Removal of 9 Kinds of Trace Element in Burning Coal in the Layer-Burning Boilers. Wang Qichao et al. (Changchun Institute of Geography, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021), Wang Zhigang et al. (Environmental protection Institute of Northeast Coal Industry); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(4), 1996, pp. 18–20

An empirical formula on the content of trace elements as Be, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zr in fly ash and bottom ash of burning coal in layer-burning boilers was developed, by which the distribution and transfer quantity of trace elements from coal into fly ash, bottom ash and atmosphere was calculated. The grain size distribution of content and mass of trace elements in fly ashes was also studied, and the laws of enrichment or dispersion of trace elements in burning process were approached. The content of most of trace elements in bottom ashes is higher than that in fly ashes, most quantity of 9 trace elements in coal is removed into bottom ash after burning, but the enrichment factor of element in fly ashes is higher than that in bottom ashes. The enrichment extent of trace elements in fly ashes increases as grain size decreases. About 90 percent of total quantity of trace elements in fly ashes are distributed in the particles with the diameter less than 0.125 mm.

Key words: layer-burning boiler, burning coal,

trace element, removal.

The Application of Surfactants on Treatment of Petroleum-contaminated in Unsaturated Zone.

Zhu Mei and Xu Jialin (Institute of Environ. Sci., Beijing Normal University, Beijing 100875), Tian Honghai (Center of Environ. Sci., Peking University, Beijing 100871); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(4), 1996, pp. 21–24

The paper focused on the application of aqueous surfactant washing for cleaning up petroleum contamination in unsaturated zone. Regional geographical features and contamination characteristics have been investigated. Nine commercial non-ionic surfactants were analyzed and tested. Their critical micelle concentrations were measured and their effects on emulsification and solubilization of oil and benzene as well as on soil dispersion were compared. The results showed that the best surfactants are AEO-9 and SA-20, i. e., alcohol polyethoxylated ethers. Their optimum concentrations were also determined. In batch-washing tests the highest removal efficiency can be as high as 94%. Results of leaching tests for soil columns and lime stone columns were satisfactory as well. From this study, it is clear that the application of surfactants can be included in field experimental research for the treatment of contaminated unsaturated zone of groundwater.

Key words: groundwater, petroleum contamination, surfactant, unsaturated zone.

Studies on Removing Uranium from Digested Solutions of Uranium Bearing Ascharite-Magnetite Syngenetic Mineral by Sulfuric Acid in Wengquegou Liaoning Province. Cao Jiling et al. (School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(4), 1996, pp. 25–27

The digested solution of uranium bearing ascharite-magnetite syngenetic mineral in Wengquegou by sulfuric acid contains a large amount of H_3BO_3 and MgSO_4 and a little Fe^{3+} (after oxidation with NaClO_3) and UO_2^{2+} . The experiments of removing uranium from solutions containing Fe^{3+} and without Fe^{3+} , after adjusting their pH with MgO , were carried out. After precipitation of UO_2^{2+} from solution without Fe^{3+} , the U content is still higher than that in digested solution, whereby it is impossible to remove U. When $\text{Fe}(\text{OH})_3$ exists, which can act as coprecipitant, the U content after purification can be depressed,