

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.03.015

# 黏性土中表面活性剂与有机污染物相互作用特征

汪必达, 许龙, 康博, 查甫生

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**为揭示黏性土中表面活性剂与有机污染物的相互作用特征,文章选用 N-月桂酰肌氨酸钠(sodium lauroylsarcosinate, SLS)为表面活性剂、甲基叔丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE)为有机污染物,系统研究表面活性剂对黏性土中有机污染物的增溶、解吸作用。试验结果表明:表面活性剂对 MTBE 的增溶作用随其质量浓度增加而快速增大并趋于稳定;黏性土对污染物的吸附作用显著,可使用 Henry 模型获取其吸附特性及分配系数;表面活性剂质量浓度较低时,土体对污染物吸附作用较强,当增至 1 300 mg/L 后,表面活性剂将促进污染物解吸;低质量浓度表面活性剂并未显著影响土体整体污染程度,但显著的增溶作用将促进污染物迁移,使其分布更趋均匀;高质量浓度表面活性剂对污染物的显著解吸作用将增加土体中溶解态 MTBE 质量浓度。研究结果可为有机污染物场地修复研究提供参考。

**关键词:**表面活性剂;黏性土;有机污染物;增溶;吸附/解吸

**中图分类号:**X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2023)03-0378-06

## Experimental study on interaction effects between surfactant and organic contaminants in cohesive soils

WANG Bida, XU Long, KANG Bo, ZHA Fusheng

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** In order to reveal the interaction effects between surfactant and organic contaminants in cohesive soils, this paper selected sodium lauroylsarcosinate(SLS) as surfactant and methyl tert-butyl ether(MTBE) as organic contaminants to systematically study the solubilization and desorption of surfactant on organic contaminants in cohesive soils. The results show that the solubilization effect of surfactant on MTBE increases rapidly and tends to be stable with the increase of its concentration; the adsorption of cohesive soils on contaminants is significant, and Henry model can be used to obtain its adsorption characteristics and distribution coefficient; when the mass concentration of surfactant is low, the adsorption of soil on contaminants is strong, when it increases to 1 300 mg/L, surfactant will promote the desorption of contaminants; the low mass concentration surfactant does not significantly affect the overall contamination degree of soil, but the significant solubilization will promote the migration of contaminants and make their distribution more uniform; the significant desorption effect of high mass concentration surfactant on contaminants will increase the mass concentration of dissolved MTBE in soil. The results can provide reference for the study of site remediation of organic contaminants.

**Key words:** surfactant; cohesive soil; organic contaminants; solubilization; adsorption/desorption

收稿日期:2020-09-23;修回日期:2020-10-15

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2019YFC1509903);国家自然科学基金资助项目(41807239;41877262)

作者简介:汪必达(1996—),男,安徽绩溪人,合肥工业大学硕士生;

查甫生(1978—),男,安徽合肥人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师,通信作者, E-mail:geozha@hfut.edu.cn.

石油、皮革、纸业等制造和生产过程中将产生大量石油烃类有机物污染物,这些有机化合物积聚在场地包气带和含水层中将引发显著污染问题,危害土体性质,威胁人类生存环境。国内外研究人员提出曝气法、气相抽提等有机污染场地原位修复方法<sup>[1-6]</sup>。文献[4]利用曝气技术对甲基叔丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE)污染砂土修复效率和反应机理开展试验研究,结果表明,曝气压力驱动下,溶解在水中的 MTBE 通过扩散、挥发得到有效去除,总去除率可以达到 95%;文献[5]对不同粒径砂土中的 MTBE 曝气修复效率进行研究,结果表明,介质的平均粒径越大,MTBE 去除效率越高,污染物的水-气相态转变及伴随的传质挥发过程是主要的修复机理;文献[6-7]针对不同的有机污染土体进行气相抽提试验,指出影响有机污染场地修复效果的主要因素包括污染物在土体中的扩散系数、分配系数及其溶解挥发特性。

上述研究表明,有机污染场地的有效修复依赖于污染物在土体中的溶解、扩散和挥发等传质过程。显然,对于砂土类高渗透性介质,土体中较大的孔隙尺寸及较好的连通性将促进此传质过程,提升场地修复效果。然而,对于黏性土类介质,其极低的渗透特性、极高的毛细阻滞和吸附性能将极大地限制有机污染物在土体中的传质过程<sup>[8]</sup>。文献[9]在低渗地层曝气去除石油烃的试验研究中发现,黏性土的低渗透性会抑制污染物液相传质过程,降低挥发性污染物与气相的质量交换率;文献[10]指出黏性土对有机污染物有强吸附作用,吸附的污染物在地下水环境中难以解吸,极大地限制了有机污染物液相传质行为。这

一系列原因将导致黏性土类介质中有机污染物修复范围小,修复效果差。为促进有机污染物在土体中的传质效率,提升修复效果,研究人员常使用表面活性剂强化修复技术,通过在土体中加入表面活性剂,提高有机污染物在水中的溶解度和流动性,增强污染修复效果<sup>[11]</sup>。文献[12]开展表面活性剂作用下污染土体修复模型箱试验,指出加入并提高表面活性剂质量浓度或注入速率,将明显提升污染土体修复速率;文献[13]研究表明,经表面活性剂处理后,场地中石油烃类污染物洗脱率达到 65.3%,且随表面活性剂质量浓度增加将进一步提升。

已有研究证实,选用合适的表面活性剂类型及质量浓度可改善污染物在黏性土中的传质迁移过程,提升修复效果。然而,黏性土中表面活性剂与有机污染物之间的相互作用特征及其量化描述仍缺乏深入研究。为此,本文选取 N-月桂酰肌氨酸钠(sodium lauroylsarcosinate, SLS)为表面活性剂、MTBE 为有机污染物,开展表面活性剂对黏性土中有机污染物的增溶、解吸作用试验和二维模型箱试验,在此基础上揭示黏性土中表面活性剂与有机污染物之间的相互作用特征。

## 1 试验材料和方案

### 1.1 试验材料

试验用土取自安徽省亳州市某工地基坑,取样深度为 2~3 m,天然密度为 1.82 g/cm<sup>3</sup>,含水率为 25.34%,经 105 °C 烘干 24 h 后,碾磨过 0.5 mm 筛。

经 X 射线荧光光谱分析获取土样化学组分,见表 1 所列。

表 1 试验用土主要化学成分及其质量分数

化学成分	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	其他
w/%	43.52	24.58	13.14	9.29	4.16	1.87	1.73	0.43	1.28

依据文献[14],测试获得试验用土相对密度为 2.69,液限为 32.5%,塑限为 18.7%,塑性指数为 13.8,为典型黏性土。试验用土击实曲线如图 1 所示。

从图 1 可以看出,试验用土的最大干密度为 1.85 g/cm<sup>3</sup>,最优含水率为 15.6%。

有机污染物选用分析纯级 MTBE,表面活性剂选用分析纯级 SLS,其基本性质参数取值分别见表 2、表 3 所列。

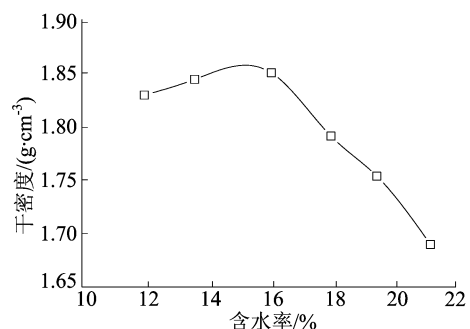


图 1 试验用土击实曲线

表 2 有机污染物 MTBE 基本性质参数取值

参数	取值
密度/(g·mL <sup>-1</sup> )	0.74
绝对黏度/(mPa·s)	0.36
饱和蒸气压/kPa	31.9
表面张力/(mN·m <sup>-1</sup> )	20.0
水溶解度/(g·mL <sup>-1</sup> )	4.8

表 3 表面活性剂 SLS 基本性质参数取值

参数	取值
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.033
水溶解度/(g·L <sup>-1</sup> )	293.0
临界胶束质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	250.0
pH	7.0~9.0

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 表面活性剂增溶试验

取 SLS 与去离子水配制 100 mL 质量浓度为 0、250、500、1 000、1 500 mg/L 的表面活性剂溶液;加入 10 g MTBE,使其达到过饱和状态(25 °C 下,水中 MTBE 溶解度为 0.048 g/mL);密封后置于恒温摇床中,在 25 °C、120 r/min 下振荡 24 h;然后取样,以 4 000 r/min 离心 15 min,取下层清液进行气相色谱分析(上海辉世仪器 GC-450 型气相色谱仪),确定不同表面活性剂质量浓度下 MTBE 在水中的最大溶解度。

### 1.2.2 污染物吸附/解吸试验

取 MTBE 与去离子水配制 100 mL 质量浓度为 250、500、1 000、2 000、3 000 mg/L 的污染物溶液;按液固质量比 1:1 加入 100 g 土样,密封后置于恒温摇床中,在 25 °C、120 r/min 下振荡 24 h;待吸附平衡后取样,以 4 000 r/min 离心 15 min,取上层清液进行气相色谱分析,确定污染物液相质量浓度,进一步确定污染物吸附量。另配制 10 组 3 000 mg/L 污染物溶液,与土样混合、振荡,吸附平衡后取样测定污染物质量浓度;然后分别加入 0、100、250、500、1 000、1 500、2 000、2 500、3 000、4 000 mg/L 表面活性剂溶液;经密封、振荡、吸附平衡后,取样测定污染物质量浓度。

污染物吸附量计算公式为:

$$\omega_s = \frac{V(\rho_{L,0} - \rho_L)}{m} \quad (1)$$

表面活性剂作用下的解吸率  $n$  计算公式为:

$$n = \frac{\omega_s - \omega_{surf}}{\omega_s} \quad (2)$$

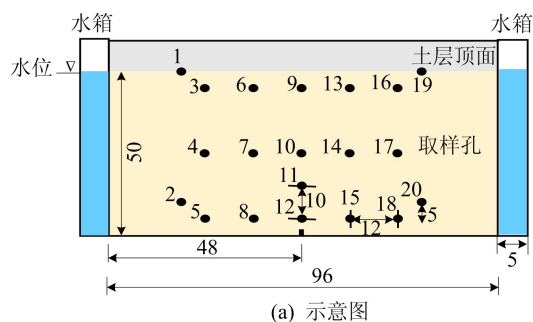
其中: $\rho_{L,0}$ 为吸附试验中溶液初始污染物质量浓度; $\rho_L$ 为吸附平衡后溶液污染物质量浓度; $V$ 为

溶液体积; $m$ 为干土质量; $\omega_s$ 为吸附试验中平衡后污染物吸附质量比或解吸试验中初始吸附质量比; $\omega_{surf}$ 为解吸后吸附质量比。

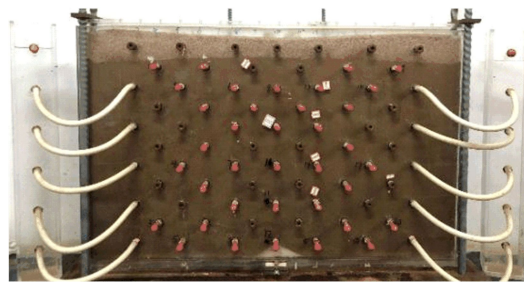
### 1.2.3 污染物质量浓度分布试验

利用自行研制的二维模型箱,在 25 °C 下开展表面活性剂作用下污染物质量浓度分布特征试验。试验装置如图 2 所示(单位为 cm),装置相关参数见文献[15]。

安装好试验装置后,由顶部分层加入试验用土,每 10 cm 压实 1 次至 50 cm 高度。分别取 0、500、1 500 mg/L 表面活性剂与 3 000 mg/L 污染物制备混合溶液,将混合溶液由两侧水箱缓慢注入,待土体完全浸润后撤掉水箱,密封后静置 48 h。在土样不同位置取液样进行气相色谱分析,获取不同表面活性剂质量浓度下污染物质量浓度分布特征。



(a) 示意图



(b) 实物图

图 2 二维模型箱试验装置

## 2 结果与分析

### 2.1 表面活性剂增溶作用

MTBE 最大溶解度  $S_{MTBE}$  随表面活性剂质量浓度变化规律如图 3 所示。

由图 3 可知,未添加表面活性剂时,MTBE 溶解度约为 5 g/L。随着表面活性剂质量浓度增加,MTBE 最大溶解度快速提升,增溶作用显著。当表面活性剂质量浓度增至约 500 mg/L 后,MTBE 最大溶解度趋于稳定,维持在 18 g/L,增溶作用不再明显。此非线性增溶作用依赖于表面

表面活性剂临界胶束质量浓度,试验中使用的 SLS 临界胶束质量浓度<sup>[16]</sup>约为 250 mg/L,当表面活性剂质量浓度趋于临界胶束质量浓度时,分子开始定向排列,产生大量胶束,包裹 MTBE 分子,促使大量非水相 MTBE 由独立相向溶解相转变。当表面活性剂质量浓度增至 500 mg/L 后,表面活性剂胶束不再增加,MTBE 趋于溶解平衡。

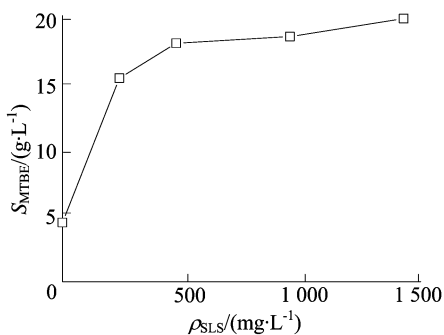


图 3 MTBE 最大溶解度与表面活性剂质量浓度关系曲线

由试验结果可知,表面活性剂质量浓度低于 500 mg/L 时,增溶作用显著。在此基础上引入摩尔增溶比,对表面活性剂作用下的 MTBE 增溶作用进行定量描述<sup>[17]</sup>,即

$$R_{ms} = \frac{S_{MTBE, surf} - S_{MTBE, cm}}{\rho_{surf} - \rho_{cm}} \quad (3)$$

其中: $R_{ms}$ 为摩尔增溶比; $\rho_{surf}$ 为大于临界胶束质量浓度的表面活性剂质量浓度,本文取 500 mg/L,  $S_{MTBE, surf}$ 为对应的 MTBE 最大溶解度; $\rho_{cm}$ 为临界胶束质量浓度,本文取 250 mg/L,  $S_{MTBE, cm}$ 为对应的 MTBE 最大溶解度。

由图 3 所示试验结果和(3)式计算可得表面活性剂对水溶液中 MTBE 的摩尔增溶比为 8,与其他类型表面活性剂增溶作用(吐温 80、吐温 20、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠)<sup>[3]</sup>对比分析可知,SLS 对 MTBE 增溶作用显著,可促使非水

相 MTBE 向溶解相转变。

## 2.2 污染物吸附/解吸作用

不同污染物平衡质量浓度下,MTBE 在土体中的等温吸附曲线如图 4 所示。

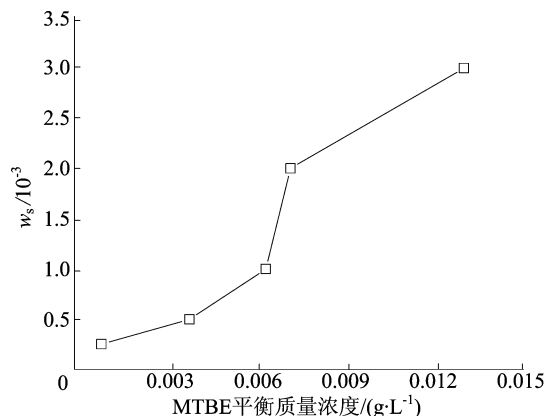


图 4 MTBE 在土体中的等温吸附曲线

由图 4 可知,随着污染物平衡质量浓度增加,土体对 MTBE 的吸附量快速提升,吸附作用显著。在此基础上利用 4 种等温吸附模型对数据进行拟合,获取吸附机理,如图 5 所示。

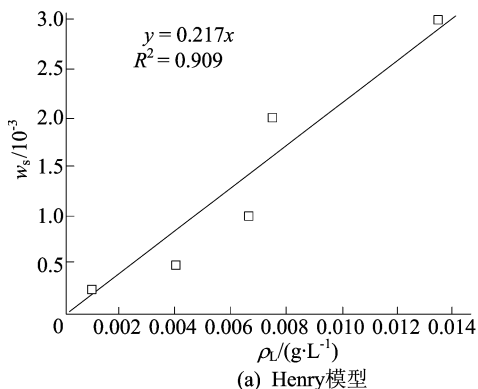
由图 5 可知, Henry 模型和 Freundlich 模型可较好地反映试验用土对 MTBE 的吸附特性,其中 Henry 模型拟合度达到 0.909,表明土体对污染物以线性吸附为主。

根据该模型进一步获取 MTBE 在黏性土中分配系数( $K_d$ )为 0.217 L/g,与常见砂土中 MTBE 分配系数( $1.934 \times 10^{-3}$  L/g)<sup>[18]</sup>对比分析可知,试验所用土样对污染物具有极强的吸附作用。

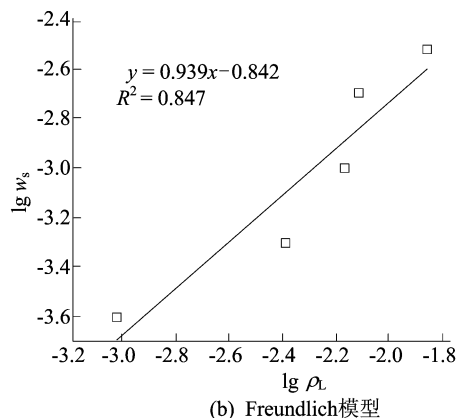
线性吸附 Henry 模型拟合计算公式为:

$$w_s = K_d \rho_L \quad (4)$$

MTBE 解吸率随表面活性剂质量浓度变化规律如图 6 所示。



(a) Henry模型



(b) Freundlich模型

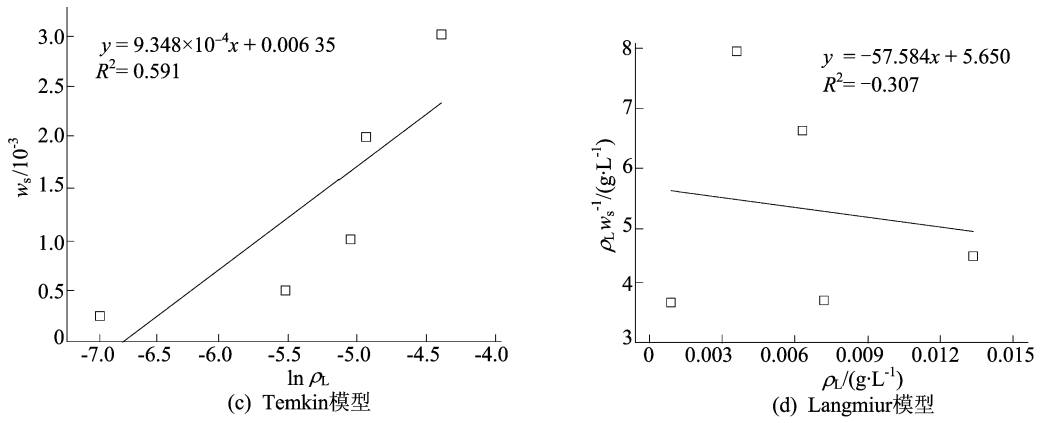


图 5 4 种等温吸附模型拟合分析结果

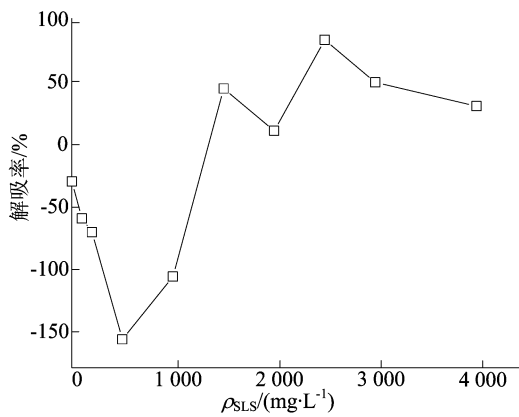


图 6 污染物解吸率与表面活性剂质量浓度关系曲线

由图 6 可知:低质量浓度表面活性剂作用下

(低于 1 300 mg/L),土体对 MTBE 仍发挥了极强的吸附作用;当质量浓度增至 1 300 mg/L 后,表面活性剂将促进 MTBE 解吸,最大解吸率达 80%。文献[10,19]研究指出,表面活性剂质量浓度显著影响 MTBE 的解吸特性。较低质量浓度时,表面活性剂将形成胶束,包裹污染物分子,吸附在土体颗粒上,促进污染物在土体中的吸附;较高质量浓度时,表面活性剂形成的胶束在土体中达到吸附饱和,开始溶解于孔隙液体中,促进污染物在土体中的解吸。

2.3 污染物质量浓度分布

表面活性剂作用下,土体中污染物质量浓度分布如图 7 所示。

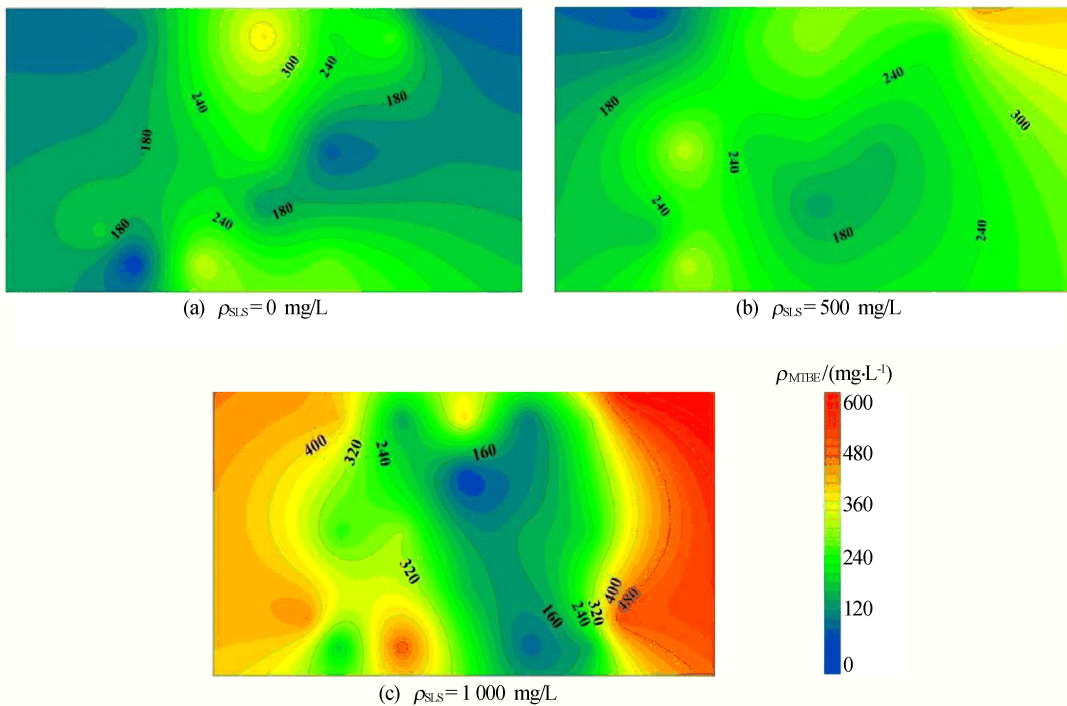


图 7 表面活性剂作用下 MTBE 质量浓度分布

由图 7a、图 7b 可知,低质量浓度表面活性剂并未显著影响土体整体污染程度,但将促进污染物迁移,使其分布更趋均匀。结合图 3 分析可知,这是由于表面活性剂在临界胶束质量浓度左右时,增溶作用显著,促进了 MTBE 在土体中的溶解、扩散和运移等传质过程;同时,表面活性剂质量浓度较低时,土体对 MTBE 仍发挥了极强的吸附作用(图 6),土体污染程度并未受到显著影响。由图 7c 可知,高质量浓度表面活性剂对污染物的显著解吸作用将降低 MTBE 在土-水相之间的分配系数,促进其由非水相向溶解相转变,最终将导致土体中溶解态 MTBE 质量浓度增加,峰值增幅达到 50%。

### 3 结 论

本文系统研究表面活性剂对黏性土中有机污染物的增溶、解吸作用,在此基础上揭示表面活性剂与非水相有机污染物的相互作用特征,主要结论如下:

(1) 表面活性剂的加入及其质量浓度的增加将提升 MTBE 的溶解度,促进其增溶;当表面活性剂质量浓度增至约 500 mg/L 后,MTBE 溶解度将趋于稳定。试验所用 SLS 与其他表面活性剂相比,对 MTBE 增溶作用显著。

(2) 黏性土对污染物的吸附作用显著,其吸附特性可用 Henry 模型表征,在此基础上获取 MTBE 在黏性土中分配系数为 0.217 L/g。低质量浓度表面活性剂作用下,土体对污染物仍发挥了极强的吸附作用;当质量浓度增至 1 300 mg/L 后,表面活性剂将促进污染物解吸,最大解吸率达 80%。

(3) 低质量浓度表面活性剂并未显著影响土体整体污染程度,但显著的增溶作用将促进污染物迁移,使其分布更趋均匀;高质量浓度表面活性剂对污染物的显著解吸作用将导致土体中溶解态 MTBE 质量浓度增加。

### [参 考 文 献]

[1] 姚猛,王贺飞,韩慧慧,等. 表面活性剂强化空气扰动修复中不同介质曝气流量作用及变化规律[J]. 中国环境科学, 2017, 37(9): 3332-3338.

[2] 常月华,姚猛,赵勇胜. 表面活性剂强化原位空气扰动修复实验研究:影响区域及气流分布变化规律[J]. 中国环境科学, 2018, 38(7): 2585-2592.

[3] 王天野,钟爽,吕聪,等. 表面活性剂强化空气扰动技术修复蔡污染含水层[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(11): 4768-4773.

[4] 郑艳梅,李鑫钢,王战强,等. AS 技术修复 MTBE 污染地下水的传质研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(3): 503-505.

[5] 郑艳梅,王战强,黄国强,等. 地下水曝气法处理土壤及地下水中甲基叔丁基醚(MTBE)[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6): 1200-1202.

[6] 杨乐巍,张晓斌,郭丽莉,等. 异位土壤气相抽提修复技术在北京某地铁修复工程中的应用实例[J]. 环境工程, 2016, 34(5): 170-172, 142.

[7] 周友亚,贺晓珍,李发生,等. 气相抽提去除土壤中挥发性有机污染物的去污机理探讨[J]. 环境化学, 2010, 29(1): 39-43.

[8] EDWARDS D A, ADEEL Z, LUTHY R G. Distribution of nonionic surfactant and phenanthrene in a sediment/aqueous system [J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(8): 1550-1560.

[9] KIRTLAND B C, AELION C M. Petroleum mass removal from low permeability sediment using air sparging/soil vapor extraction: impact of continuous or pulsed operation[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2000, 41: 367-383.

[10] ZHOU W J, ZHU L Z. 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.

[11] 李隋. 表面活性剂强化抽取处理修复 DNAPL 污染含水层的实验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.

[12] 郭琼泽,张焱,姜蓓蕾,等. 表面活性剂增强修复地下水中 PCE 的砂箱实验及模拟[J]. 中国环境科学, 2018, 38(9): 3398-3405.

[13] 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.

[14] 交通部公路科学研究院. 公路土工试验规程: JTG E40—2007[S]. 北京: 人民交通出版社, 2007: 38.

[15] XU L, WANG Y S, ZHA F S, et al. Effects of surfactant injection position on the airflow pattern and contaminant removal efficiency of surfactant-enhanced air sparging[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123564.

[16] 李红,黎四芳. N-月桂酰肌氨酸钠的合成研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2005, 44(3): 386-389.

[17] EDWARDS D A, LUTHY R G, LIU Z B. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions[J]. Environmental Science & Technology, 1991, 25(1): 127-133.

[18] 郑艳梅. 原位曝气去除地下水中 MTBE 及数学模拟研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.

[19] 陈静,胡俊栋,王学军,等. 表面活性剂对土壤中多环芳烃解吸行为的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 361-365.

(责任编辑 张淑艳)