

# 土壤-有机溶剂体系中石油污染物的脱附过程研究

廉景燕<sup>1</sup>, 杜永亮<sup>1</sup>, 郭敏<sup>1</sup>, 李鑫钢<sup>2,3</sup>

(1. 天津理工大学化学化工学院, 天津 300384; 2. 天津大学化工学院化工研究所, 天津 300072;  
3. 天津大学精馏技术国家工程中心, 天津 300072)

**摘要:** 采用批实验法考察了土壤-有机溶剂体系中高浓度石油污染物的脱附行为, 包括脱附动力学、脱附等温线和平衡参数。结果表明土壤中石油污染物的脱附过程是一个快速反应过程, 在 5 min 内大约 80% 的污染物得到脱附, 30 min 达到平衡, 脱附平衡过程符合 Freundlich 模型, 烷烃类有机溶剂的脱附效果更佳。

**关键词:** 石油污染物; 土壤; 脱附; 有机溶剂

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)07-0048-03

## Desorption process of petroleum pollutants in soil-organic solvent system

LIAN Jing-yan<sup>1</sup>, DU Yong-liang<sup>1</sup>, GUO Min<sup>1</sup>, LI Xin-gang<sup>2,3</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China;  
2. Research Institute of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;  
3. National Engineering Research Center of Distillation Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The desorption behavior of highly concentrated petroleum pollutants in the soil-organic solvent system is examined by the volume balance method, including desorption kinetics and desorption isotherms and equilibrium parameters. The experimental results show that the desorption process of petroleum pollutants in soil is a process of rapid reaction. Approximately 80% of the petroleum pollutants desorbed in 5 minutes. Desorption balance can establish in 30 minutes and the process of desorption balance is in line with the Freundlich model. The alkane organic solvents desorbs more of petroleum pollution than other organic solvents.

**Key words:** petroleum pollution; soil; desorption; organic solvent

原油和石油初加工产品(如汽油、煤油、柴油、重油和润滑油等)对环境造成的污染通常在勘探、开采、运输及储存过程中引起,尤其在油田区周围土壤中含油量达到 10 000 mg/kg, 远远超过临界值 500 mg/kg<sup>[1]</sup>。石油进入土壤后随之发生一系列物理、化学和生化作用<sup>[2]</sup>, 其中吸附-脱附作用直接影响着污染物在土壤中的迁移和降解过程。研究者对迁移规律、迁移机理和传质数学模型进行了很多研究<sup>[3-7]</sup>, 大多以石油污染物在土壤中的自然吸附与脱附过程为研究对象, 大部分是基于含水介质下的理论模型<sup>[7-9]</sup>。而石油污染物在含水介质中的恢复是一个极其缓慢的释放过程, 常需几年甚至几十年。笔者针对我国油田区高浓度石油污染, 采用有机溶剂萃取法可以在短时间内将石油污染物提取出来,

并回收绝大部分原油, 有机溶剂经分离后循环使用, 基本无二次污染。本文以土壤-有机溶剂体系为研究对象, 模拟物化修复过程, 建立了脱附等温曲线并确定了脱附类型, 以期预测石油污染物在土壤-有机溶剂界面的迁移规律, 为物化法修复技术提供理论依据。

## 1 实验部分

实验土样采自油田区的典型高浓度石油污染土壤, 石油污染物质量分数 10% ~ 14%, 研磨后过 40 目筛自然风干备用; 正己烷、正戊烷、乙酸乙酯等, 均为分析纯。

脱附平衡实验: 分别用乙酸乙酯、复合溶剂 TU-A(正己烷和正戊烷的混合物), 在  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  下

收稿日期: 2009-04-15

基金项目: 国家“863”计划重点项目(2007AA061202); 国家自然科学基金(50879053)资助项目

作者简介: 廉景燕(1960-), 女, 硕士, 副教授, 从事化工传质与分离研究, 022-60214259, swzy@tjut.edu.cn。

采用批实验法对土样进行萃取,用重量法测定不同萃取时间的含油量,含油量不再发生变化可以视为脱附过程达到平衡。

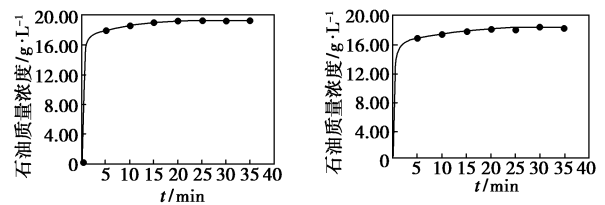
等温脱附实验:取土样 10 g 加入 80 mL 乙酸乙酯和复合溶剂中,在  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  下进行萃取,摇床萃取平衡时间 60 min。取上清液备用,采用重量法分别测固液相含油量。将上述萃取液按不同稀释度进行稀释,在萃取条件维持不变情况下,重复萃取实验,并测定固液相中的含油量。

## 2 结果与讨论

污染物由土壤颗粒内部及表面扩散或迁移到液相中,可以用不同的脱附等温式描述。由于污染物与土壤颗粒的性质和结构因脱附条件的不同而异,其脱附等温曲线反映污染物在土壤中脱附机理的信息<sup>[7,10]</sup>。常见的有 Henry 线性平衡模型、Langmuir 平衡模型、Freundlich 平衡模型和 Temkin 平衡模型等。

### 2.1 脱附动力学

在  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  和液固比为 6:1 的条件下<sup>[11]</sup>,按以下不同萃取时间:5、10、15、20、25、30、35 min,用复合溶剂 TU-A 和乙酸乙酯对石油污染土壤进行洗脱。考察土壤中的石油组分在 2 种不同介质中的脱附动力学,结果如图 1 所示。



(a) 在复合溶剂 TU-A 中

(b) 在乙酸乙酯中

图 1 油分在复合溶剂 TU-A 和乙酸乙酯中的脱附动力学

通过 2 种不同有机溶剂在  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  时的平衡脱附实验数据得出:有机溶剂在 25 min 油浓度不再发生变化,表明固液相中石油含量相对不变,可以认为脱附处于平衡状态,该平衡是一个动态平衡过程。土壤中污染物的脱附过程是一个快速反应过程,大约 80% 的污染物在 5 min 内得到脱附,其余部分可在 30 min 左右脱附。根据相似相溶原理,石油在烷烃溶剂中的溶解度高于乙酸乙酯,在相同时间下复合溶剂的脱除量高于乙酸乙酯。

### 2.2 等温脱附模型和平衡参数确定

土壤对污染物的脱附过程是一个动态平衡过程,在一定的温度下,当脱附达到平衡时土壤颗粒中的污染物浓度  $C_s$  与有机溶剂中溶质的平衡浓度  $C_e$  之间的关系称为脱附等温模型。

(上接第 47 页)

### 参考文献

- [1] Hao X Y, Gai G S, Yang W. Development of the conductive polymer matrix composite with low concentration of the conductive filler[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 109(1): 15 - 19.
- [2] Ai-Saleh M H, Sundararaj U. Electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness of PP/PS polymer blends containing high structure carbon black[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008, 293(7): 621 - 630.
- [3] Knite M, Teteris V, Kiploka A, *et al.* Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials[J]. *Sensors and Actuators: A Physical*, 2004, 110(1/2/3): 142 - 149.
- [4] Ding T H, Wang L H, Wang P. Changes in electrical resistance of carbon-black-filled silicone rubber composite during compression[J]. *Journal of Polymer Science: Part B. Polymer Physics*, 2007, 45: 2700 - 2706.
- [5] Job A E, Oliveira F A, Alves N, *et al.* Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 135(1/2/3): 99 - 100.
- [6] Wang L H, Ding T H, Wang P. Effects of conductive phase content on critical pressure of carbon black filled silicone rubber composite[J]. *Sensors and Actuators: A Physical*, 2007, 135(2): 587 - 592.
- [7] Zhang R, Baxendale M, Peijs T. Universal resistivity-strain dependence of carbon nanotube/polymer composites[J]. *Physical Review: B*, 2007, 76(19): 195433.
- [8] Choi S S, Nah C, Lee S G. Effect of filler-filler interaction on rheological behaviour of natural rubber compounds filled with both carbon black and silica[J]. *Polymer International*, 2003, 52(1): 23 - 28.
- [9] Kang S, Hong S, Choe C R, *et al.* Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process[J]. *Polymer*, 2001, 42(3): 879 - 887.
- [10] Leder G, Ladwig T, Valter V, *et al.* New effects of fumed silica in modern coatings[J]. *Prog Org Coatings*, 2002, 45(2/3): 139 - 144.
- [11] Eitlinger M, Ladwig T, Weise A. Surface modified fumed silicas for modern coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 40(1/2/3/4): 31 - 34.
- [12] Zhang W, Blackburn R S, Dehghani-Sani A A. Electrical conductivity of epoxy resin-carbon black-silica nanocomposites: Effect of silica concentration and analysis of polymer curing reaction by FT-IR[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(10): 949 - 952.
- [13] Dai K, Li Z M, Xu X B. Electrically conductive in situ microfibrillar composite with a selective carbon black distribution: An unusual resistivity-temperature behavior upon cooling[J]. *Polymer*, 2008, 49(4): 1037 - 1048.
- [14] Xu X B, Li Z M, Dai I K. Anomalous attenuation of the positive temperature coefficient of resistivity in a carbon-black-filled polymer composite with electrically conductive in situ microfibrils[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(3): 032105. ■

图 2、图 3 及表 1 为石油污染物在复合溶剂 TU-A 和乙酸乙酯中的平衡脱附特征。对于高浓度石油污染土壤在 TU-A 和乙酸乙酯中达到脱附平衡时,采用 Henry 脱附模型和 Freundlich 脱附模型描述的相关性很高,相关度均在 0.94 以上,尤其是 Freundlich 模型其脱附方程的相关性在 TU-A 和乙酸乙酯中分别达到了 0.9444 和 0.9574,其次是 Temkin 模型,其相关性在 TU-A 和乙酸乙酯中分别为 0.9329 和 0.9365。而当采用 Langmuir 模型回归实验数据时相关度较低,误差较大。

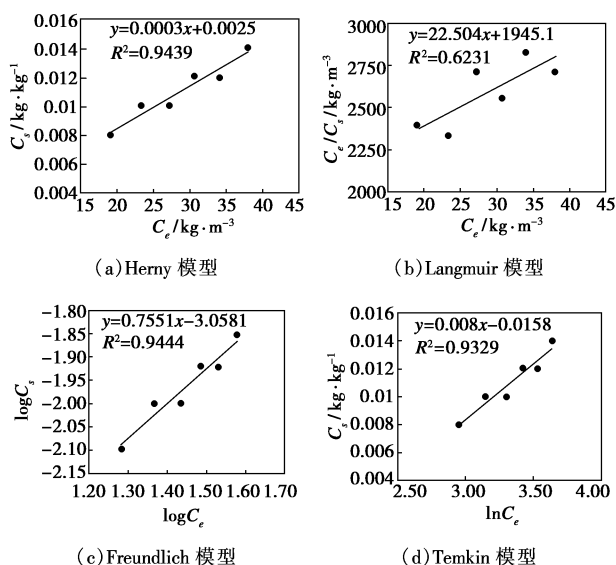


图 2 石油污染土壤在复合溶剂 TU-A 中的脱附等温线

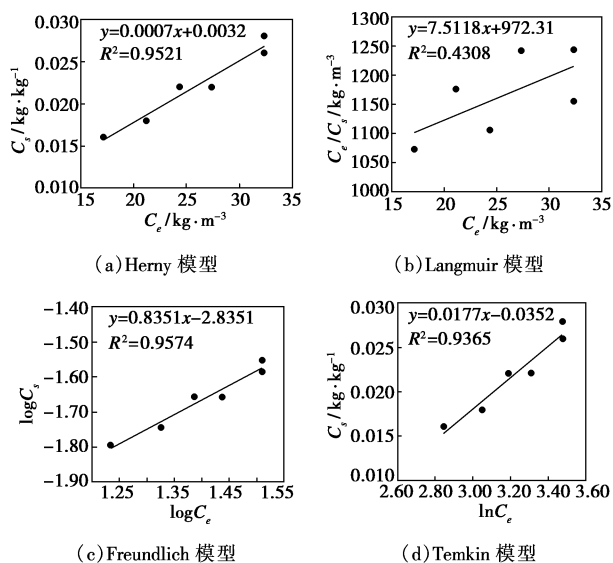


图 3 石油污染土壤在乙酸乙酯中的解吸等温线

结果表明,高浓度石油污染土壤在有机溶液中的脱附过程是一个快速反应过程,污染物质与有机

表 1 不同溶剂中的脱附参数

模型	模型参数	TU-A	乙酸乙酯
Henry	$K_d$	0.0003	0.0007
	$R^2$	0.9439	0.9521
Langmuir	$K$	0.0116	0.0077
	$S_{max}$	0.0444	0.1331
	$R^2$	0.6231	0.4308
Freundlich	$K$	0.0009	0.0015
	$n$	1.3243	1.1975
	$R^2$	0.9444	0.9574
Temkin	$K$	0.0080	0.0177
	$\alpha$	-0.0158	-0.0352
	$R^2$	0.9329	0.9365

溶剂的相互作用力和亲和力远远大于与土壤的吸附力,用 Freundlich 脱附模型可以得到很好的模拟。若在更大的液固比下,脱附过程更接近于 Henry 模型,即脱附等温线的斜率与土壤中溶质含量无关,达到平衡时溶质分配系数  $K_d$  为常数。

在复合溶剂 TU-A 中的 Freundlich 脱附平衡模型为:  $C_s = 0.0009 \cdot C_e^{1/1.3243}$ ;在乙酸乙酯中的 Freundlich 脱附平衡模型为:  $C_s = 0.0015 \cdot C_e^{1/1.1975}$ ;在复合溶剂 TU-A 中的 Henry 脱附平衡模型为:  $C_s = 0.0003 C_e$ ;在乙酸乙酯中的 Henry 脱附平衡模型为:  $C_s = 0.0007 C_e$ 。

### 3 结语

采用有机溶剂脱除土壤中石油污染物是一个快速反应过程,可在 30 min 内达到脱附平衡,5 min 内可脱除 80% 的污染物,远远高于水洗过程。有机溶剂回收后循环使用,不会造成二次污染,同时可回收大部分石油。土壤-有机溶剂体系在常温, pH 中性、低离子强度条件下得到的脱附等温模型符合 Freundlich 平衡模型;实验预测在液固比高于 6 以上时,脱附过程可能更符合 Henry 模型。相对于吸附过程,脱附过程的研究对受污土壤的修复更具实际意义。

### 参考文献

- [1] 陈虹,陈颖,全燮,等.土壤-水体系中固/液比对溶解性石油烃吸附的影响[J].环境科学,2007,28(6):1295-1299.
- [2] 陶雪琴,党志,卢桂宁,等.污染土壤中多环芳烃的微生物降解及其机理研究进展[J].矿物岩石地球化学通报,2003,22(4):356-360.

降温至 5℃ 搅拌 0.5 h (白色片状晶体析出)。然后剧烈搅拌下慢慢加入 60 g 冰水,控温至 0℃ 搅拌 1 h 后进行抽滤,滤饼用 50 g 冰水洗涤 3 次,再用 10 g 冰甲醇洗涤滤饼 1 次后,放入真空干燥箱,35℃ 避光干燥,最终得 18.5 g 白色晶体,收率 94%,熔点 55 ~ 57℃ (文献[2]收率 75%,熔点 55 ~ 56℃)。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 Hz),  $\delta$ : 3.83 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 6.88 (s, 4H, ph-H); IR (KBr),  $\nu$ : 830、1 280、1 618、2 915、3 012、3 108 cm<sup>-1</sup>; C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 元素分析,实验值(理论值): C 69.82(69.57), H 7.46(7.25)。

### 1.2 丙酰氯(2)的合成<sup>[5]</sup>

在干燥的 200 mL 三口瓶中加入丙酸 103.2 g (加入几颗沸石),水浴加热至 30℃。将 142.0 g 氯化亚砷倒入分液漏斗中,缓慢滴加,于 2 h 滴完。缓慢升温至 80℃,回流 2 h。然后停止加热,冷却后将反应液蒸馏,蒸出低于 76℃ 的低馏分,收集 77 ~ 79℃ 的馏分。沸点 77 ~ 79℃; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 Hz),  $\delta$ : 1.07 (t, *J* = 4.5 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>COCl), 2.86 ~ 2.90 (m, 3H, CH<sub>3</sub>O); IR (KBr),  $\nu$ : 875、1 360、1 805 cm<sup>-1</sup>; C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OCl 元素分析,实验值(理论值): C 38.96 (38.92), H 5.43(5.41)。

### 1.3 对二甲氧基苯丙酮(3)的合成<sup>[6]</sup>

室温下将 116 g 对二甲氧基苯溶解于 160 mL 四氯乙烷中,降温至 -10℃,加入 96 g 丙酰氯。在 0℃ 下慢慢加入 150 g 三氯化铝,搅拌 22 h,每隔 2 h 减压一次,以排出 HCl 气体加速反应的进行。然后把反应液倒入 800 mL 的冰水中,加入 20 mL 的盐酸搅拌,静置分层后,将水层弃去,分出下层油状液体。于分液漏斗中将油层用水洗至中性,然后用质量分数 15% 的 NaOH 溶液摇荡洗涤 6 次,每次用量 30 mL。然后再用水洗至中性,用氯化钙脱水,滤去氯化钙,减压蒸出四氯乙烷。然后于 800 Pa (6 mmHg)、140 ~ 145℃ 减压蒸出对二甲氧基苯丙酮,得到 124.0 g

淡黄色油状液体,收率 74%,熔点 85 ~ 87℃。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 Hz),  $\delta$ : 1.18 (t, *J* = 2.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.83 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 6.96 ~ 7.41 (m, 3H, ph-H); IR (KBr),  $\nu$ : 825、1 380、1 715、2 985、3 050、1 624、1 270 cm<sup>-1</sup>; C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> 元素分析,实验值(理论值): C 68.07(68.04), H 7.25(7.22)。

### 1.4 $\alpha$ -(*N*-羟基)亚胺-2,5-二甲氧基苯丙酮(4)的合成

将 97 g 二甲基苯丙酮溶于 400 mL 甲苯中,于 20℃ 下通入大量干燥的 HCl 气体。30 min 后,调节 HCl 的通气速度(每分钟 10 ~ 14 个气泡)。打开亚硝酸甲酯的发生器开关,以每分钟 3 ~ 4 滴的速度滴加稀硫酸(用 60 mL 浓硫酸配制的 50% 的稀硫酸),使亚硝酸甲酯的气体缓慢通入反应器,控制温度在 25 ~ 30℃,反应 5 h。然后冷冻 6 h,再用水泵抽出大量的 HCl 气体,过滤抽干,于研钵中加入适量的水研细,滤干,用水洗至中性,干燥,得到 92 g 淡黄色粉末肟化物<sup>[7-9]</sup>。再用乙醇重结晶,则得正方体状淡黄色晶体,收率 80%,熔点 94℃。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 Hz),  $\delta$ : 3.11 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 7.07 ~ 7.33 (m, 3H, ph-H), 11.08 (s, 1H, NOH); IR (KBr),  $\nu$ : 850、1 285、1 632、1 658、1 718、2 960、3 095、3 120 cm<sup>-1</sup>; C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> 元素分析,实验值(理论值): C 59.23(59.22), H 5.85(5.83), N 6.30(6.28)。

### 1.5 $\alpha$ -氨基-2,5-二甲氧基苯丙酮盐酸盐(5)的合成

将 120 g 肟化物于 60℃ 下溶于 500 mL 的无水乙醇中,加入活性炭 10 g,搅拌 10 min,趁热过滤,滤液为橙黄色,用 100 mL 无水乙醇分 3 次洗滤渣。合并洗液和滤液,投入到三口烧瓶内,再加入 6 g 10% 的钯炭。然后通氢气反应 3.5 h,过滤反应液,减压蒸去乙醇至糖稀状,加入 20 mL 的浓盐酸,磁力搅拌至冷。缓慢加入 150 mL 乙醚,即有浅黄色固体析出。

(上接第 50 页)

- [3] 庄绪亮. 土壤复合污染的联合修复技术研究进展[J]. 生态学报, 2007, 27(6): 4871 - 4876.
- [4] 刘晓艳, 李英丽, 朱谦雅. 等. 石油类有机污染物中的吸附/解吸机理研究及展望[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(1): 82 - 87.
- [5] Weber W J, McGinley Jr M P, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 1. Conceptual basis and equilibrium assessments[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(10): 1955 - 1962.
- [6] Thomas L, Peter K, Thomas H C. Sorption of hydrophobic hydrocarbons on three aquifer materials in a flow through system[J]. Chemosphere, 1992, 24(4): 439 - 451.
- [7] Fergus A M, Mark E G. Kinetics of volatile organic compound sorption/

desorption on clay minerals[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1999, 36(3): 291 - 312.

- [8] 郑西来, 李永乐, 林国庆, 等. 土壤对可溶性油的吸附作用及其影响因素分析[J]. 地球科学. 中国地质大学学报, 2003, 28(5): 563 - 567.
- [9] 陈迪云, 黄伟林. 不同土壤有机质组分对憎水有机物的吸附机理研究[J]. 地球化学, 2003, 32(4): 368 - 374.
- [10] Gunasekara A, Xing B. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: Importance of aromatic and aliphatic components[J]. J Environ Qual, 2003, 32: 240 - 246.
- [11] 廉景燕, 杜永亮, 张凯瑞, 等. 有机溶剂脱附法处理高浓度石油污染土壤的研究[J]. 现代化工, 2008, 28(8): 60 - 63. ■