

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2014.06.027

超声去除土壤中石油污染物的效果*

李 维 喻 鹏 李方敏** 丁 勇
(长江大学化学与环境工程学院, 荆州, 434023)

石油污染土壤后,导致农田作物难以正常生长,并通过食物链影响到人类健康,故需要采取有效措施进行治理.近年来,有研究表明超声处理能促进石油污染物从土壤表面解吸,并随着超声功率的增加,黏土颗粒吸持的稠油显著下降^[1],但超声空化作用对土壤中残油族组分的去除效果则鲜有报道.本文采用 20 kHz 低频超声处理模拟石油污染土壤,探讨不同超声能量和超声时间对残油族组分的去除率,为超声空化技术处理土壤中石油污染物提供依据.

1 材料与方法

1.1 石油污染土样的制备

采集荆州市郊无污染的轻壤质土壤 20—50 cm 土层,经风干、去除砂石和植物残渣等,用木棒碾碎,过 1.43 mm 筛,土壤 pH 值为 7.8,有机质含量为 6.32 g·kg⁻¹.采用文献[2]的方法配制浓度为 25 g·kg⁻¹的石油污染土壤.

1.2 污染土样的超声处理

批量称取上述污染土样 6.000 g 于 50 mL 离心管中,加入蒸馏水 25 mL 后用 Q-700 型探头式超声波仪进行超声处理,离心管置于盛水的大烧杯中防止温度快速升高,超声功率设置为 15、30、45、60、75、90 W,超声时间分别为 5、10、15、20、25、30 min,超声频率为 20 kHz,待超声结束后以 6500 r·min⁻¹离心 10 min,倒去上清液后,于 40 °C 真空干燥箱中烘干土样.同时进行振荡处理作对照实验.

1.3 土样中残油族组分的分离

在上述干燥的土样中加入 35 mL 二氯甲烷,超声波发生器(KQ-300DE 型)萃取 20 min,将 3 次重复萃取液放入 54 °C 旋转蒸发器中浓缩后,无损通过下层装脱脂棉-上层装无水硫酸钠的过滤柱,柱出口置 25 mL 烧杯,采用改进质量法^[3]称取各处理的残油量.利用柱层析法将残油样品分离为饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质,气相色谱法测定各处理中饱和烃量,进样口温度为 290 °C,检测器温度为 300 °C,进样量为 1 μL,升温程序为 70 °C 保持 1 min,再以 5 °C·min⁻¹的速率升至 290 °C,保持 10 min.

2 结果与讨论

2.1 超声功率对土壤 TPH 清除率的影响

由图 1 可知,在功率 60 W 以下时,随着超声时间的延长,土壤残油量的清除率亦随之相应增加,其增加的最大幅度为 32.0%—57.0%;当超声功率在 75 W 以上时,随着超声时间的延长,土壤残油量的清除率则呈现出先增加后下降的趋势,当超声时间达到 20 min 或 25 min 时,其清除率达到最大,继续延长超声时间,残油的清除率并没有明显的增加,这可能是解吸到液相中的石油污染物被土壤胶体再吸附引起的.在相同超声时间时,随着超声功率的增加,土壤残油量的清除率几乎随之相应增加,本实验条件下,最佳的超声功率和超声时间分别为 90 W 和 20 min.

2.2 不同超声功率对残油组分的影响

各处理残油组分质量如图 2 所示.由图 2 可知,对照组残油中饱和烃组分质量最大,其次是胶质和芳香烃类,沥青质含量较少;经不同功率、不同时间超声处理后,土壤中残油质量均比对照有所减少,下降幅度为 9.0%—30.9%,其减少量均随

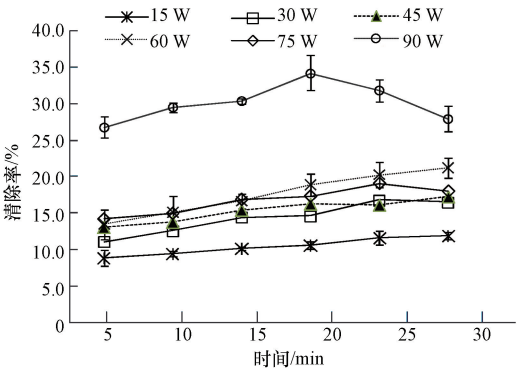


图 1 不同超声功率对土壤中残油清除率的影响

2014 年 3 月 2 日收稿.
* 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室开放基金(SKLURE2012-2-2),国家自然科学基金(41271482)资助.
* * 通讯联系人, E-mail: lifangmin@yeah.net

超声功率的增加而逐渐增大,饱和烃和胶质组分减少十分明显,分别比对照减少 8.3%—28.3%和 9.5%—59.9%;在功率为 45 W、75 W 和 90 W 时,与对照比较,经不同时间处理后饱和烃平均减少量分别为 9.7%、19.4%和 23.3%,胶质减少量分别为 20.3%、40.1%和 54.2%,芳香烃与沥青质之和减少量分别为 9.5%、11.9%和 20.4%.表明经过较高功率超声处理后,土壤残油中饱和烃和胶质组分分解吸的效果十分明显,而对芳香烃和沥青质的解吸有限.

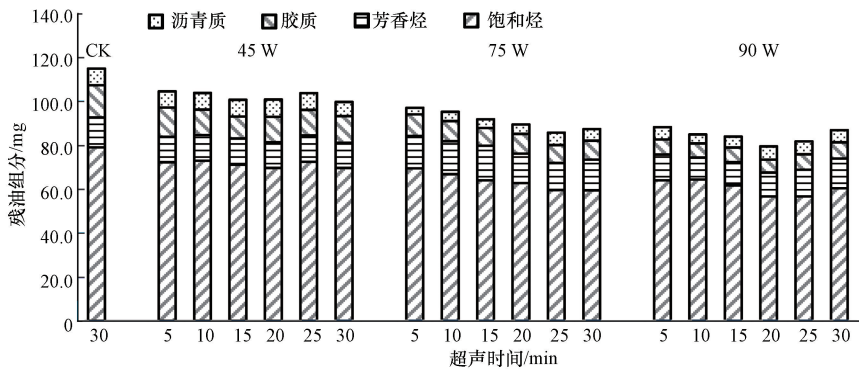


图 2 不同超声功率对土壤中残油量及其组分的影响

2.3 超声功率对残油中正构烷烃组分的影响

经 30 min 不同超声功率处理后(图 3)正构烷烃组分均比对照的浓度高,在 45 W 超声条件下, nC_{14} — nC_{20} 、 nC_{21} — nC_{28} 和 nC_{29} — nC_{32} 的浓度分别高于对照 22.5%—87.4%、7.4%—20.8%和 3.3%—8.3%;在 75 W 超声功率下, nC_{14} — nC_{20} 、 nC_{21} — nC_{25} 和 nC_{26} — nC_{32} 的浓度分别比对照高 89.1%—451.3%、22.9%—59.7%和 -7.1%—25.5%;在 90 W 超声条件下, nC_{14} — nC_{20} 和 nC_{21} — nC_{32} 的浓度分别高于对照 51.3%—138.1%和 50.4%—63.2%.随着超声功率由 45 W 增加到 90 W,残油中 nC_{14} — nC_{20} 的浓度比对照呈现先逐渐增加再减少的趋势,而 nC_{21} — nC_{32} 的浓度比对照则几乎是逐渐增加的趋势,表明超声处理促进了残油中正构烷烃浓度的增加,这更有利于土壤中石油烃类在自然环境微生物下的降解.

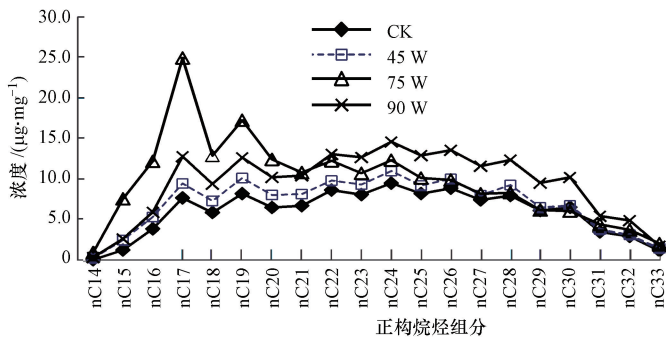


图 3 超声功率对残油中正构烷烃组分的影响

3 结论

在相同超声时间下,随着超声功率的增加,土壤残油量清除率几乎均随之增加,经过 75 W 和 90 W 超声处理后,从土壤中解吸的残油饱和烃和胶质组分效果十分明显,而对芳香烃和沥青质的解吸作用有限,且超声处理增加了残油中正构烷烃 nC_{14} — nC_{32} 的浓度.

关键词:超声, 土壤污染, 石油烃类, 清除率.

参 考 文 献

[1] Zhang J, Li J, Thring R W, et al. Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 203/204:195-203

[2] Yen C H, Chen K F, Kao C M, et al. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186:2097-2102

[3] Villalobos M, Avila-Forcada A P, Gutierrez-Ruiz M E. An improved gravimetric method to determine total petroleum hydrocarbons in contaminated soils [J]. Water Air and Soil Pollution, 2008, 194:151-161