## (19) 国家知识产权局



# (12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 112588807 B (45) 授权公告日 2022. 06. 24

**B09C** 1/08 (2006.01)

(21) 申请号 202011587635.8

(22) 申请日 2020.12.29

(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 112588807 A

(43) 申请公布日 2021.04.02

(73) 专利权人 中国科学院沈阳应用生态研究所 地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路 72号

(72) 发明人 李刚 郭书海 吴波 王卅 李柏林

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限 公司 21002

专利代理师 何薇 李颖

(51) Int.CI.

B09C 1/02 (2006.01)

### (56) 对比文件

CN 110986575 A,2020.04.10

JP 2002372803 A,2002.12.26

JP 2011020066 A,2011.02.03

US 2016289801 A1,2016.10.06

CN 111099956 A,2020.05.05

JP 2001137792 A,2001.05.22

审查员 彭兵

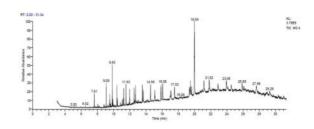
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

#### (54) 发明名称

一种对石油污染土壤中粘土矿物粘附的老 化型芳烃组分的洗脱方法

#### (57) 摘要

本发明涉及一种石油污染土壤中粘土矿物 粘附的老化型芳烃组分的洗脱方法。该方法主要 通过设计两级清洗工艺,分别采取不同配伍条件 的清洗药剂。第一级清洗预处理主要是对矿物粘 附的饱和烷烃类脱附分离,在特定清洗参数下, 第一级清洗处理以非离子型表面活性剂壬基酚 聚氧乙烯醚为主剂,复配石油磺酸盐,以硅酸钠 为助剂进行清洗;第二级清洗处理主要是对粘土 吸附的老化型芳烃类脱附分离,以阴离子型十八 烷基二甲苯磺酸钠为主剂,复配十二烷基苯磺酸 钠,以二乙胺为助剂进行清洗。本发明中,一级清 m 洗预处理主要对饱和烷烃类分离;二级清洗重点 对含苯环类的老化芳烃类组分脱附。本发明工艺 简单、目标性强、药剂成本低,可提高土壤中石油 类总体洗脱效率。



1.一种对石油污染土壤中粘土矿物粘附的老化型芳烃组分的洗脱药剂,其特征在于:药剂分为预处理药剂和芳烃洗脱药剂;所述预处理药剂由清洗主剂和助剂组成,其中清洗主剂为质量比1:0.4-0.7的壬基酚聚氧乙烯醚与石油磺酸盐的混合物,投加量为待清洗土壤含油量的8-10%比例,助剂为硅酸钠,投加量选择15-20 g/kg土壤;所述芳烃洗脱药剂也分为清洗主剂和助剂,其中清洗主剂为C16-C24的烷基取代的二甲苯磺酸钠中的一种物质和十二烷基苯磺酸钠的混合物,按质量比1:1.6-2.0混合,投加量为待清洗土壤含油量的5%比例,助剂为二乙胺,投加量选择5-10 mL/kg土壤;

所述C16-C24的烷基取代的二甲苯磺酸钠中的一种物质的合成制备是以 $\alpha$ -烯烃和苯或取代的苯混合比1:5-1:6为原料,以液体三氯化铝为催化剂进行烷基化反应,催化剂与 $\alpha$ -烯烃摩尔比为0.03:1-0.05:1,60~70℃恒温条件烷基化反应2-2.5小时;烷基化反应后,在水浴条件下,药剂体系保持温度50~60℃,加入S0<sub>3</sub>进行磺化反应,所用的S0<sub>3</sub>与 $\alpha$ -烯烃摩尔比为1.1:1,磺化反应处理1小时;反应结束后,用50%氢氧化钠溶液中和,使药剂体系pH值大于10,即可。

2.一种对石油污染土壤中粘土矿物粘附的老化型芳烃组分的洗脱方法,其特征在于:洗脱方法为两级清洗,其中,一级清洗采用预处理药剂,二级清洗采用芳烃洗脱药剂;两级洗脱过程的清洗主剂量按照污染物浓度比例对应增加,总投加量控制在污染土壤量的0.8%-1.4%(wt)范围;

所述一级清洗参数,清洗体系温度50-60℃、土与清洗液体系的固液比为1:10-1:20、清洗用机械搅拌器转数200-300转/分,清洗后采取离心方式,分离出底层土壤固体;二级清洗,在一级清洗后分离的土壤固体中加入芳烃洗脱药剂,清洗体系温度60-80℃、土与清洗液体系的固液比为1:5-1:10、机械搅拌器转数300-500转/分下进行清洗,实现对老化型芳烃组分洗脱;

所述预处理药剂由清洗主剂和助剂组成,其中清洗主剂为质量比1:0.4-0.7的壬基酚聚氧乙烯醚与石油磺酸盐的混合物,投加量为待清洗土壤含油量的8-10%比例,助剂为硅酸钠,投加量选择15-20 g/kg土壤;所述芳烃洗脱药剂也分为清洗主剂和助剂,其中清洗主剂为C16-C24的烷基取代的二甲苯磺酸钠中的一种物质和十二烷基苯磺酸钠的混合物,按质量比1:1.6-2.0混合,投加量为待清洗土壤含油量的5%比例,助剂为二乙胺,投加量选择5-10 mL/kg土壤;

所述一级清洗通过分离饱和烃类,减少了饱和芳烃对老化芳烃组分专属脱附药剂的作用干扰;所述二级清洗在助剂二乙胺的联合作用下,进一步脱附芳烃类污染物,最终提高污染土壤的总石油类脱附效率。

# 一种对石油污染土壤中粘土矿物粘附的老化型芳烃组分的洗 脱方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及土壤污染修复领域,尤其适用于油田开采区积存的石油污染土壤,这类土壤特征是轻质有机污染组分受挥发、氧化及生物降解作用,含量明显减少,石油污染物老化明显,族组成中重质组分含量高。具体的涉及一种对石油污染土壤中粘土矿物粘附的老化型芳烃组分洗脱方法。

## 背景技术

[0002] 油田区石油污染土壤来源于开采、运输和储存等多个生产环节。油污土壤组成复杂、污染老化程度高,土壤修复难度极大。水基药剂清洗是解决油田土壤石油污染问题的首选方法,主要是通过对水-土分散体系加热、投加清洗用表面活性剂及清洗助剂,实现土壤中矿物表面粘附的污油组分逐级脱附分离。该技术自由度大,普适性强。

[0003] 影响石油污染土壤清洗效果的因素有两个方面:一是土壤矿物组成、石油类污染物的挥发及老化程度;二是清洗药剂配方及清洗工艺条件。在矿物组成方面,污染土壤的油土交互作用明显,土壤矿物中,原生矿物一般占比30%-60%,以SiO<sub>2</sub>为主,这类原生矿物表层吸附的石油污染物脱附比较容易,在普通的机械搅拌下,通过投加表面活性剂,在润湿、乳化、增溶等化学作用和矿物表面摩擦剪切物理作用下,原生矿物表面的污油一般可获得较高污染脱附效率;对应地,粘土矿物粘附的石油类污染物,脱附就相对困难,主要是粘土中伊蒙混层矿物具有较大的比表面积和表面电荷,与石油类污染物形成更强的吸附结合力,粘土矿物吸附的污染物脱附率在很大程度上决定了土壤修复总体效率。在污染物性质方面,未经风化的新鲜型油污土壤,石油烃与土壤的结合尚未紧密,污染物组成并未经过长期自然氧化等作用而导致芳烃化或稠化度增加;但土壤积存一定时间后,土壤中低分子量、轻质烃类通过挥发、氧化、生物降解等作用,高分子量、重组分石油类含量比例增加,这部分污染脱附较困难。综上,对于油田积存的老化型污染土壤,清洗修复技术重点关注粘土矿物吸附的石油类脱附以及污染物中芳烃类组分脱附。因此,要提高土壤中总石油类脱附效率,重点是提高粘土矿物粘附的老化型芳烃污染物的脱附率。

[0004] 石油污染土壤清洗药剂材料,可分为以下几个类别:一是热水加强碱液型的清洗剂(体系pH值约12以上),通过降低油水界面张力,使土壤矿物表面的石油乳化到水相中;二是热水加常规表面活性剂(如十二烷基硫酸钠、Tween80等),这种短分子链表面活性剂体系可以对低分子量、低沸点的石油类污染物直接脱附;三是用热水和阳离子表面活性剂、油相(正庚烷类)、助剂(醇类)、盐(氯化钠)等,配制成微乳液,实现油、水、土三相分离。

[0005] 上述三类清洗剂,存在共同缺陷,一是以日用洗化类表面活性剂构成为主清洗药剂,这些材料对原油组分的脱油能力均不足,且容易造成矿物的二次吸附;二是缺乏特定石油族组分的目标性脱附清洗药剂设计,尤其是对老化型芳环类以及重质成分含量高的石油污染土壤,没有考虑过特定目标的脱附技术方法;三是清洗材料的化学性质不同,要对应设计清洗温度范围、药剂配比与最适剪切条件等。总体上,提高石油污染土壤清洗效果,需要

在清洗对象的目标性和清洗药剂结构设计上进行创新,才能够提高污染土壤的总石油类脱附效率。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是提供一种对石油污染土壤中粘土矿物粘附的老化型芳烃组分的洗脱方法。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用技术方案为:

[0008] 一种对油污土壤中粘土矿物粘附的老化型芳烃组分的洗脱药剂:药剂分为预处理药剂和芳烃洗脱药剂;所述预处理药剂为清洗主剂和助剂组成,其中清洗主剂为质量比1:0.4-0.7的壬基酚聚氧乙烯醚与石油磺酸盐,投加量为土壤含油量的8-10%比例,助剂为硅酸钠,投加量选择15-20 g/kg土壤;所述芳烃洗脱药剂也分为清洗主剂和助剂,其中清洗剂主剂为C16-C24的烷基取代的二甲苯磺酸钠中的一种物质和十二烷基苯磺酸钠的混合物,按质量比1:1.6-2.0混合,投加量为待清洗土壤含油量的5%比例,助剂为二乙胺,投加量选择5-10 mL/kg土壤。

[0009] 所述C16-C24的烷基取代的二甲苯磺酸钠中的一种物质和合成制备是以 $\alpha$ -烯烃 ( $\alpha$ -  $C_{16}$ , $C_{18}$ , $C_{20}$ )等)和苯或取代的苯混合(1:5-1:6)为原料,以液体三氯化铝为催化剂(催化剂与烯烃摩尔比为0.03:1-0.05:1)进行烷基化反应,60~70℃恒温条件烷基化反应2-2.5小时;烷基化反应后,在水浴条件下,保持温度50~60℃,加入S0<sub>3</sub>进行磺化反应,使得S0<sub>3</sub>/ $\alpha$ -烯烃摩尔比在1.1:1,磺化反应1小时;结束后,用50%氢氧化钠水溶液中和至pH值大于10,即可。

[0010] 一种对油污土壤中粘土矿物粘附的老化型芳烃组分的洗脱方法:两级清洗实现对油污土壤中粘土矿物粘附的老化型芳烃组分的洗脱;其中,一级清洗采用预处理药剂,二级清洗采用芳烃洗脱药剂;两级洗脱过程的清洗主剂量按照污染物浓度比例对应增加,总投加量控制在污染土壤量的0.8%-1.4%(wt)范围。

[0011] 在清洗过程中,一级清洗主要是通过低温、低剪切的脱附和分离,分离大颗粒的原生矿物及细颗粒的粘土矿物,具体清洗参数,清洗体系温度50-60℃、土与清洗液体系的固液比为1:10-1:20、清洗用机械搅拌器转数200-300转/分,清洗后采取离心方式,分离出底层土壤固相;二级清洗是采用针对药剂对粘土吸附的污染脱附,在一级清洗后分离的土壤固体中加入芳烃洗脱药剂,清洗体系温度60-80℃、土与清洗液体系的固液比为1:5-1:10、机械搅拌器转数300-500转/分下进行清洗,实现对老化型芳烃组分洗脱。

[0012] 上述洗脱过程中,根据待处理土壤中粘土矿物粘附在矿物上的质量比情况不同,实际调整污染土与清洗剂之间的比例:

[0013] 当待处理土壤中粘土矿物粘附老化芳烃类低于30%时,一级清洗和二级清洗的主剂用量比例范围3:1-1:1;

[0014] 当待处理土壤中粘土矿物粘附老化芳烃类高于30%但小于50%时,一级清洗和二级清洗的主剂用量比例范围1.5:1-1:1;

[0015] 当待处理土壤中粘土矿物粘附老化芳烃类高于50%时,一级清洗和二级清洗的主剂用量比例范围1:1-1:2。

[0016] 与现有技术相比,本发明的优点:

[0017] 本发明针对油污土壤中粘土矿物粘附的老化型芳烃污染物洗脱,其包括特定药剂配方以及对应清洗工艺参数;实现土壤中粘土矿物吸附的老化芳烃石油组分脱附,该方法对长时间积存污染土壤的石油类污染物洗脱率高,工艺简单、药剂成本低,药剂合成工艺简单,清洗设备简易,有较高的实际应用价值。

[0018] 本发明药剂分两级清洗液体系,其中一级清洗液主要用壬基酚聚氧乙烯醚与石油磺酸盐特定比例下的混合清洗液作为预处理,通过分离饱和烃类,减少了饱和芳烃对老化芳烃组分专属脱附药剂的作用干扰;二级清洗是C16-C24的烷基取代的二甲苯磺酸钠中的一种物质和十二烷基苯磺酸钠特定比例下复配,在助剂二乙胺的联合作用下,进一步脱附芳烃类污染物,最终提高污染土壤的总石油类脱附效率,其用于污染土壤清洗当中,借助于烷基苯结构属性对污染土壤中的芳烃类物质,尤其是烷基二甲苯磺酸钠与长链碳烷基苯磺酸钠,对矿物表面的含苯环类的石油类溶出和脱附能力更强,进而提高污染物脱附效率。

[0019] 本发明利用特定药剂以及针对性的条件设置,使药剂能够先通过壬基酚聚氧乙烯醚与石油磺酸盐的复配药剂重点分离饱和烷烃类,降低这部分饱和烷烃类污染物对后续清洗的药剂干扰,再通过长链烷基苯结构的药剂目标性脱附芳烃类污染物,实现芳烃类污染物含量高的的污染土壤洗脱效率提升目标,本发明对待修复土壤的不同特定石油族组分的脱附目标设计更具有针对性。

### 附图说明

[0020] 图1为本发明实施例提供的污染土壤洗脱前后的土壤中饱和烷烃和芳烃的组成GC-MS分析图。其中,A为洗脱前,B为洗脱后。

[0021] 具体实施方式:

[0022] 以下结合实例对本发明的具体实施方式做进一步说明,应当指出的是,此处所描述的具体实施方式只是为了说明和解释本发明,并不局限于本发明。

[0023] 下述实施例的样品油污土壤为粘土矿物比例超过40%,芳烃含量大于30%的污染土壤样品。

[0024] 实施例1:清洗主剂十八烷基二甲苯磺酸钠制备。

[0025] 以 $\alpha$ -烯烃( $\alpha$ - $C_{18}$ )和二甲苯比例1:5混合为原料,以液体三氯化铝为催化剂(催化剂与烯烃摩尔比为0.05:1)进行烷基化反应,60°C恒温条件烷基化反应2小时;烷基化反应后在水浴条件下,保持温度50°C~60°C,加入S0<sub>3</sub>进行磺化反应,设计S0<sub>3</sub>/ $\alpha$ -烯烃摩尔比为1.1:1,磺化反应1小时;磺化反应结束后,用50%氢氧化钠水溶液中和至pH值为10.7。经由上述制备方法,制备成十八烷基二甲苯磺酸钠,经测试,所含活性物产率为61.5%。

[0026] 实施例2:油田堆积的老化型油污土壤洗脱。

[0027] 取吉林油田长时间积存的老化型油污土壤样品,测定含油量为10.6%(wt),对污染土壤中的污油组分提取,进行族组成分析,其中饱和烃23.2%,芳香烃49.7%,胶质沥青质27.1%,结果可知,这种污染土壤是典型的老化后芳烃类组分比例增加型污染土壤,其芳香烃组分含量达到石油类组成的一半左右。

[0028] 对该污染土壤进行石油类洗脱,称取20 g供试土壤样品,放入300 mL三角瓶中,进行第一级清洗,向样品中加入预处理清洗药剂,固液质量比1:10,将三角瓶置于六联电动搅拌器中,55±2℃温度下对样品以300转/分强度搅拌清洗,结束后将其转移至离心管中离

心,弃去液相,剩余固体放置通风厨中自然风干,称取4 g经一级清洗后自然风干处理的样品进行土壤含油量测定。另外称取10 g经一级清洗后自然风干处理后样品加入二级清洗药剂,固液质量比1:5,将三角瓶置于六联电动搅拌器中,68±2℃温度下对样品以400转/分强度搅拌清洗,对土壤中老化型石油组分脱附,处理后样品进行土壤含油量测定。

[0029] 上述两级清洗中,一级清洗药剂总浓度为0.5 wt%,壬基酚聚氧乙烯醚与石油磺酸盐质量比为1:0.5,硅酸钠的加入量为5.0 g/L;其中,先向样品中投加壬基酚聚氧乙烯醚,搅拌清洗5分钟,再投加石油磺酸盐,搅拌8分钟,最后投加硅酸钠,总清洗时间为30分钟;

[0030] 二级清洗药剂总浓度为0.5 wt%,十八烷基二甲苯磺酸钠与十二烷基苯磺酸钠质量比1:2,二乙胺的加入的终浓度为2.5 g/L;其中,首先将十八烷基二甲苯磺酸钠与十二烷基苯磺酸钠同时加入,搅拌清洗5分钟,再投加二乙胺溶液,总清洗时间为30分钟。

[0031] 清洗结果表明:经一级清洗处理后,污染土壤中剩余石油污染物含量为2.85%,二级清洗处理后,土壤石油污染物含量0.79%,远低于地方标准(2%),同时经清洗处理后,土壤表观颜色变为黄褐色,无明显油气味道,进而将土壤中石油污染物已经脱除掉,清洗后土壤中烷烃和芳烃的GC-MS分析,芳烃的物质数量和总体含量显著降低(参见图1)。

[0032] 实施例3:油田高比例芳烃含量的油污土壤洗脱。

[0033] 取辽河油田油污土壤样品,测定含油量为12.1%(wt),对污染土壤中的污油组分提取,进行族组成分析,其中饱和烃26%、芳烃类55%、胶质沥青质类19%。辽河油田是我国重要的稠油产区,从组分分析结果可见,这种污染土壤芳烃类组分含量超过一半比例。因此,增加芳烃类污染物清洗效率,是提高污染土壤石油类脱附效率的关键。此外,对矿物组成分析,结果表明,粘土矿物含量较高,次生粘土矿物比例占47%以上。

[0034] 清洗土壤量和清洗步骤及仪器等同实施例1,两级清洗投加药剂的比例不同。具体为:一级清洗药剂总浓度为0.5 wt%,将壬基酚聚氧乙烯醚与石油磺酸盐按质量配比为1:0.7混合,而后加入5.0 g/L硅酸钠混匀。二级清洗药剂总浓度为0.8 wt%,十八烷基二甲苯磺酸钠与十二烷基苯磺酸钠质量配比1:1.6,混合后加入二乙胺3.0 g/L。

[0035] 清洗结果表明:经一级清洗处理后,污染土壤中剩余石油含量为4.85%,二级清洗处理后,土壤石油污染物含量1.79%,低于地方标准(2%)。

[0036] 本实施例中,因为油污土壤来源与实施例1不同,本实施例的样品中芳烃组分的含量更高,因此在清洗过程中,第一级清洗的药剂量不变的情况下,清洗对芳烃脱附能力一般。因此,一级清洗的出料土壤中油含量还相对较高,在二级清洗时,增加了药剂投加量,并提高了十八烷基二甲苯磺酸钠的相对比例,进而使得芳烃类污染物得以脱附,通过二级清洗提高对污染物的脱附效率。

[0037] 相应地,按照上述记载,处理相应的污染土壤,仅进行进行单一药剂投加洗脱效果处理对比:若只进行一级清洗,即将一级清洗药剂总浓度为1.3 wt%,清洗后污染土壤中剩余石油含量为3.24%;若只进行二级清洗,投加二级清洗药剂总浓度1.3 wt%,清洗后污染土壤中剩余石油含量为2.86%。结果可以看出,单独投加一级或者二级清洗药剂,即使相同的清洗条件及药剂浓度,最终石油类洗脱效果都不如分级清洗效果好。

[0038] 实施例4:自制模拟高浓度饱和烷烃的粘土基污染土壤洗脱。

[0039] 模拟样品制备:

[0040] 选用高岭石、蒙脱石和伊利石三种粘土矿物,制作成模拟污染土壤,三种矿物质量

比例分别为60%、30%和10%。将新鲜原油溶于三氯甲烷溶液,与模拟土壤混合均匀,控制土壤石油浓度含量在8%,每天搅拌2~3次,直到一周后土壤中的三氯甲烷挥发完全,储存好备用。称取20 g样品,提取其中的石油组分,进行族组成分析,结果表明,模拟土壤中的石油类各组分比例为饱和烷烃类含量55.3%,芳烃类含量32.4%,胶质沥青质含量12.3%。

[0041] 清洗过程:清洗土壤量和清洗步骤及仪器等同实施例2,两级清洗投加药剂的投加量同实施例2。

[0042] 清洗结果:经一级清洗处理后,模拟污染土壤中剩余石油含量为3.73%,二级清洗处理后,模拟污染土壤石油污染物含量1.94%,虽然低于地方标准(2%),但同实际污染土壤相比(实施例2),即便是在污染浓度较低的情况下(实施例4是8%,低于实施例2的10.6%),同等药剂水平下,清洗效果稍差,原因是本实施例中以粘土矿物配置的土壤,清洗难度要比实际自然土壤大,进一步证明了污染土壤中污染物组成和矿物组成是影响清洗效果的重要因素。

[0043] 实施例5:自制模拟高浓度芳烃的粘土基污染土壤洗脱。

[0044] 模拟样品制备:

[0045] 选用高岭石、蒙脱石和伊利石三种粘土矿物,制作成模拟污染土壤,三种矿物质量比例分别为60%、30%和10%。污染物老化及污染样品制备:将人工老化(烘箱120℃老化24小时)的原油溶于三氯甲烷溶液,与模拟土壤混合均匀,控制土壤石油浓度含量在8%,每天搅拌2~3次,直到一周后土壤中的三氯甲烷挥发完全,储存好备用。称取20 g样品,提取土壤中的石油类,进行族组成分析,结果表明,经过老化后的污染物组成,饱和烷烃类含量33%,芳烃类含量42%,胶质沥青质含量25%。

[0046] 清洗过程:清洗土壤量和清洗步骤及仪器等同实施例2,两级清洗投加药剂的投加量与实施例2进行了对比。开展了两种情况实验,第一,按照实施例2的药剂投加,一级清洗药剂总浓度为0.5 wt%,二级清洗药剂总浓度为0.5 wt%;第二,增加二级清洗药剂量,一级清洗药剂总浓度为0.5 wt%,二级清洗药剂总浓度为0.8 wt%。

[0047] 清洗结果:经一级清洗处理后,模拟污染土壤中剩余石油含量为4.25%,二级清洗,药剂投加0.5 wt%时,模拟污染土壤石油含量2.75%,药剂投加0.8 wt%时,模拟污染土壤石油含量0.88%。可见,二级药剂投加量增加,总体石油脱附效率提升。同实施例4相比,本实施例的污染土壤中芳烃含量更高,调整二级清洗药剂的投加量,对提高总体的清洗效率有明显提升。

[0048] 实施例6:清洗药剂投加顺序实验。

[0049] 实验用土壤样品同实施例2,将一级清洗和二级清洗的药剂顺序对调(一级投加十八烷基二甲苯磺酸钠与十二烷基苯磺酸钠混合液、二乙胺,二级投加壬基酚聚氧乙烯醚与石油磺酸盐、硅酸钠),除了药剂施加顺序外,其他实验参数均同实施例2。清洗结果表明:经一级清洗处理后,污染土壤中剩余石油含量为3.43%,二级清洗处理后,土壤石油污染物含量2.66%。结果对比实施例2,石油清洗效率差,结果表明,药剂施加的先后顺序对于石油清洗结果非常重要。

[0050] 实施例7:二级清洗药剂投加量不同的效果验证。

[0051] 实验用土壤样品同实施例2,改变一级清洗和二级清洗药剂的投加比例,一级清洗药剂总浓度为0.5 wt%,壬基酚聚氧乙烯醚与石油磺酸盐质量比为1: 0.5,硅酸钠的加入量

为5.0 g/L;二级清洗药剂总浓度为0.3 wt%,十八烷基二甲苯磺酸钠与十二烷基苯磺酸钠 质量比1:2,二乙胺的加入的终浓度为2.5 g/L。两级药剂总投加浓度0.8 wt %。其他清洗实验参数均同实施例2。清洗结果表明:经一级清洗处理后,污染土壤中剩余石油含量为2.85%,二级清洗处理后,土壤石油污染物含量1.47%。结果对比实施例2,由于二级清洗的药剂投加浓度降低,未满足土壤中老化芳烃类高于50%时,一级清洗和二级清洗的主剂用量比例1:1-1:2范围,石油清洗效率降低。

[0052] 由实施例1-7结果表明:应用本发明的方法,合成的十八烷基二甲苯磺酸钠,所含活性物产率61.5%,满足药剂使用要求;为了验证本发明的两级清洗方法、药剂投加比例以及清洗参数条件,选择了三种类型的污染土壤:积存的老化型油污土壤、高比例芳烃含量的油污土壤、以及自制的模拟粘土基污染土壤,进行多种实验条件的清洗验证,结果表明,按照本发明设计的两种药剂投加顺序和投加浓度比例,设计针对土壤中粘土矿物粘附的老化型芳烃类污染物组分的脱附材料与工艺,可以显著增加土壤中石油类总脱附效率。

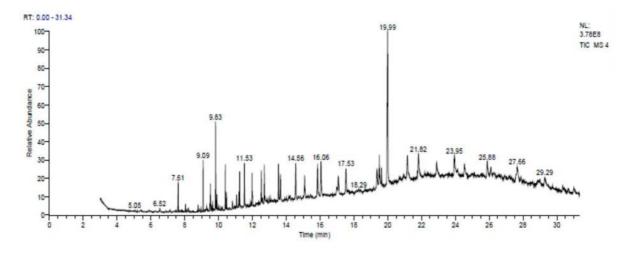


图1A

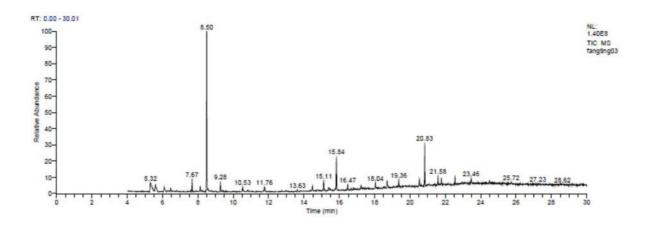


图1B