

磺酸盐型 Gemini 表面活性剂合成及 清洗石油污染土壤性能

曲海栋, 林 彤, 生晓茹, 曾 端, 张龙力, 姜翠玉*

[中国石油大学(华东) 化学化工学院, 山东 青岛 266580]

摘要: 以长链烷基胺、1,3-丙磺酸内酯及环氧氯丙烷为原料, 设计合成了 4 个磺酸盐型 Gemini 表面活性剂 (Gemini- C_n , n 代表疏水烷基链碳原子个数)。采用 ^1H NMR、FTIR 和基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪对其进行表征, 并对其表(界)面性质以及清洗石油污染土壤性能进行了测试, 推测了其清洗机制。结果表明, 不同链长的 Gemini- C_n 表(界)面性质不同, 其中, Gemini- C_{12} 溶液具有较低的表面张力 (28.25 mN/m) 和临界胶束浓度 (0.00867 mmol/L), 而 Gemini- C_{14} 溶液与原油之间的界面张力最小, 为 0.055 mN/m。Gemini- C_{10} 清洗石油污染土壤效果最佳, 其质量浓度仅为十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 的 1/4 时即可达到 SDBS 相同的除油效果。质量浓度均为 8 g/L 时, Gemini- C_{10} 的除油率比 SDBS 提高 21%。其清洗机制为润湿、卷起-乳化、增溶 3 个过程, 在能够充分润湿污染土壤的前提下, 增溶过程为主导作用。

关键词: 磺酸盐; Gemini 表面活性剂; 表面活性; 石油污染土壤; 土壤修复

中图分类号: TQ423.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 11-2456-08

Synthesis of sulfonate Gemini surfactants and their performance in cleaning petroleum-contaminated soil

QU Haidong, LIN Tong, SHENG Xiaoru, ZENG Duan, ZHANG Longli, JIANG Cuiyu*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China)

Abstract: Four sulfonate Gemini surfactants (Gemini- C_n , n represents the number of carbon atoms in the hydrophobic chain) were designed and synthesized from long-chain alkylamine, 1,3-propanesultone as well as epichlorohydrin, characterized by ^1H NMR, FTIR, and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, and evaluated for their surface properties and performance in cleaning petroleum-contaminated soil, with the cleaning mechanism speculated. The results showed that the surface properties of Gemini- C_n surfactants was largely determined by the chain length. Gemini- C_{12} solution exhibited a low surface tension (28.25 mN/m) and critical micelle concentration (0.00867 mmol/L), while Gemini- C_{14} solution displayed the lowest interfacial tension (0.055 mN/m) with crude oil. Gemini- C_{10} showed the best cleaning performance, requiring only a quarter of the sodium dodecyl benzene sulfonate SDBS amount for the same oil removal effect while achieving oil removal rate 21% higher using the same amount (8 g/L) of SDBS. The cleaning mechanism involved three steps of wetting, rolling-emulsification and solubilization, with the solubilization playing a dominant role when the contaminated soil was fully wetted.

Key words: sulfonates; Gemini surfactants; surface activity; petroleum-contaminated soil; soil remediation

石油污染土壤主要是由石油开采、储存、运输、炼化过程中泄漏而产生的^[1]。由于石油中含有大量

的有毒物质, 尤其是含有多环芳烃类物质, 具有极高的致癌风险以及抗降解特性^[2], 其进入土壤后,

收稿日期: 2024-11-11; 定用日期: 2025-01-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240853

基金项目: 中国海洋石油集团有限公司主任基金项目 (CCL2024TJT0NST1336)

作者简介: 曲海栋 (2000—), 男, 硕士生, E-mail: 2244383795@qq.com。联系人: 姜翠玉 (1965—), 女, 教授, E-mail: cyjiang@upc.edu.cn。

若不及时处理, 长时间搁置将会对空气质量、水体环境、土壤性质^[3-4]、植物耕种^[5]以及人类健康^[6]产生巨大的危害。

目前, 针对石油污染土壤修复的方法^[7]可分为物理修复(隔离法、热脱附技术等)、化学修复(表面活性剂淋洗法、氧化法等)、生物修复(微生物修复、植物修复等)以及联合修复。其中, 表面活性剂淋洗法由于周期短、能耗低、成本低、易操作、适应广等特点^[8]被广泛用于实践。常用的表面活性剂有非离子型表面活性剂以及阴离子型表面活性剂。相较而言, 阴离子型表面活性剂除油效果低于非离子型表面活性剂。但由于阴离子型表面活性剂本身带有负电荷, 在负电性的土壤上吸附较少^[9], 所以, 造成的二次污染少, 且更易降解。有时为了达到较好的除油效果, 表面活性剂用量较大, 增加了使用成本。为缓解以上问题, 目前通常采用表面活性剂与无机盐复配^[10]、表面活性剂复配^[11]、与其他技术联用^[12]或者设计开发更多绿色高效、成本低廉的新型表面活性剂^[13]等。

Gemini 表面活性剂是由连接基将 2 个亲水基以及 2 个疏水链连接在一起所形成的特殊结构, 与常规表面活性剂相比, 其具有更高的表面/界面活性、更低的临界胶束浓度(CMC)、更好的乳化性以及增溶性等^[14-16]。其中, 磺酸盐型 Gemini 表面活性剂还具有优异的热稳定性、分散性、耐盐性、抗硬水性以及易生物降解等特点^[17], 可用于采油、印染、洗涤等领域^[18-20]。目前, 将 Gemini 表面活性剂应用于土壤修复的研究相对较少。

基于绿色环保、合成路线简单、成本低廉的理念, 本文拟采用长链烷基胺、1,3-丙磺酸内酯以及环氧氯丙烷为原料, 无需催化剂, 通过两步反应合成一系列磺酸盐型 Gemini 表面活性剂(Gemini- C_n , $n=8, 10, 12, 14$), 测试 Gemini- C_n 的表面张力、CMC、界面张力等表(界)面性质, 并将其应用于清洗石油污染土壤, 旨在降低其用量、提升清洗效果。同时分析 Gemini 表面活性剂的表(界)面性质与清洗性能关系, 进一步探讨 Gemini 表面活性剂清洗机理。以期为 Gemini 表面活性剂用于治理石油污染土壤提供理论指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正辛胺(质量分数 99%)、环氧氯丙烷, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 正癸胺、正十二胺(质量分数 99.4%)、1,3-丙磺酸内酯, AR, 上海毕得医药科技股份有限公司; 正十四胺(质量分

数 96%), 化学纯, 北京迈瑞达科技有限公司; 甲醇、异丙醇、乙酸乙酯、丙酮, AR, 国药集团化学试剂有限公司; NaOH(质量分数 96%), AR, 西陇科学股份有限公司; 二氯甲烷、石油醚(沸程 60~90 °C), AR, 上海泰坦科技股份有限公司。

本文模拟污染土壤所用的干净土壤取自东营某采油厂附近, 经理化性质分析该土壤属于碱性粉黏土, 土壤基本性质见表 1; 污染物原油取自东营孤岛采油厂, 其基本性质见表 2, 该油密度大, 胶质与沥青质含量高达 35.58%, 属于重质原油。

表 1 土壤的基本性质
Table 1 Basic properties of soil

土壤类型	含水率/%	pH	有机质含量/(g/kg)	颗粒组成/%		
				黏粒	粉粒	砂粒
碱性粉黏土	11.97	8.17	1.87	50.2	42.8	7.0

表 2 污染物原油的基本性质
Table 2 Basic properties of contaminant oil

四组分含量/%				含水率/%	密度/(g/cm ³)
饱和分	芳香分	胶质	沥青质		
31.33	33.09	31.82	3.76	10.78	0.9696

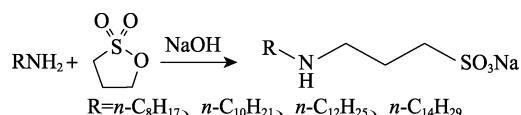
石油污染土壤的制备: 首先, 将干净土壤过 20 目筛, 放入烘箱于 70 °C 下干燥 24 h; 然后, 取 26 g 原油溶于 200 mL 石油醚, 将其缓慢倒入 200 g 过筛干燥后的土壤中, 放置通风位置, 期间不断搅拌; 待石油醚挥发完全, 密封放置 3 个月, 备用(老化 3 个月含油率约为 10%)。

AVANCE III 型核磁共振波谱仪、ALPHA II 型傅里叶变换红外光谱仪、基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪(MALDI-TOF MS), 德国 Bruker 公司; JK99M4 全自动张力仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; CNGTX700 型旋转滴界面张力仪, 北京盛维基业科技有限公司; DSA30 液滴形状分析仪, 德国 Krüss GmbH 公司; SHA-B 水浴恒温振荡器, 天津市赛得利实验分析仪器制造厂; TDZ4-WS 台式低速离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; T9 双光束紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.2 合成方法

1.2.1 烷基氨基丙磺酸钠的合成

烷基氨基丙磺酸钠的合成路线如下所示:

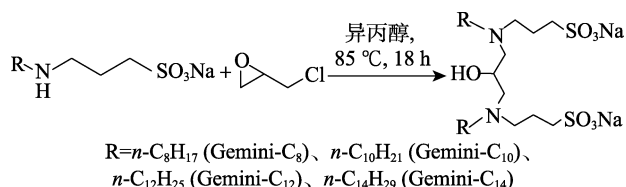


以十二烷基氨基丙磺酸钠的合成为例, 将 11.12

g (0.06 mol) 正十二胺溶于 100 mL 异丙醇后置于 250 mL 三口烧瓶中, 加入 6.11 g (0.05 mol) 1,3-丙磺酸内酯, 室温下反应 6 h。反应结束后, 经减压蒸馏除去溶剂, 用丙酮洗涤, 于 60 °C 下干燥 6 h 后得到白色固体粗产物, 用 $V(\text{甲醇}):V(\text{丙酮})=1:4$ 的混合溶剂进行重结晶, 于 65 °C 下干燥 12 h 得到白色固体, 即十二烷基氨基丙磺酸, 产率为 78%。将 6.15 g (0.02 mol) 十二烷基氨基丙磺酸与 0.80 g (0.02 mol) NaOH 置于圆底烧瓶中, 加入 200 mL 甲醇, 加热至 60 °C 完全溶解后, 搅拌加热 1 h, 减压蒸馏除去溶剂, 于 65 °C 下干燥 12 h 后得到白色固体, 即十二烷基氨基丙磺酸钠, 并通过 ^1H NMR 与 FTIR 进行结构表征。

1.2.2 Gemini- C_n 的合成

磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的合成路线如下所示:



以 Gemini- C_{12} [化学名为 3,3'-(N,N' -双十二烷基)-2-羟基-1,3-丙二氨基双(1-丙磺酸钠)] 的合成为例, 首先, 向 100 mL 圆底烧瓶中分别加入 4.94 g (0.015 mol) 十二烷基氨基丙磺酸钠和 0.69 g (0.0075 mol) 环氧氯丙烷, 再加入 30 mL 异丙醇溶剂, 升温至 85 °C 回流反应 18 h; 然后, 向反应液中加入 20 mL 质量浓度为 15 g/L 的 NaOH 甲醇溶液, 继续反应 2 h, 减压蒸馏除去溶剂, 通过柱层析 (展开剂为体积比为 5:1 的二氯甲烷和甲醇) 分离提纯, 于 65 °C 下干燥 12 h 后得到白色固体产物, 即 Gemini- C_{12} , 产率为 50%。按照上述步骤, 以辛基氨基丙磺酸钠、癸基氨基丙磺酸钠和十四烷基氨基丙磺酸钠替换十二烷基氨基丙磺酸钠分别合成了 Gemini- C_8 、Gemini- C_{10} 、Gemini- C_{14} , 并通过 ^1H NMR、FTIR 以及 MALDI-TOF MS 进行结构表征。

1.3 Gemini- C_n 表 (界) 面性质测试

1.3.1 表面张力及 CMC 测试

在 25 °C 下, 配制不同浓度的 Gemini- C_n 水溶液, 采用 Wilhelmy 吊片法测量溶液平衡表面张力 (γ)^[21]。使用去离子水校准仪器, 测得水的表面张力为 (72.0±0.8) mN/m 时符合使用标准。根据测得的数据绘制表面张力 (γ)-表面活性剂溶液浓度 (c , mmol/L) 的关系曲线, 曲线转折点时的浓度为 CMC, 在 CMC 处对应的表面张力为 γ_{CMC} 。

1.3.2 界面张力测试

使用界面张力仪测定 Gemini- C_n 水溶液与污染土壤所用原油之间的平衡界面张力^[22]。测试温度 50 °C, 转速为 5000 r/min。

1.3.3 润湿时间测试

将少量制备的污染土壤置于载玻片上, 压实 10 s, 制备简易固体表面。在 25 °C 下, 采用“坐滴法”测定 Gemini- C_n 水溶液完全润湿污染土壤表面所需时间。

1.4 清洗石油污染土壤性能测试

1.4.1 清洗石油污染土壤实验

将 5 g 污染土壤倒入 250 mL 锥形瓶中, 再加入 40 mL 不同质量浓度的表面活性剂水溶液 (分别为 2、4、6、8 g/L), 放入水浴恒温振荡器中, 在 50 °C、回旋振荡速率 200 r/min 的条件下清洗 1 h, 离心去除溶液后, 固体用自来水清洗 3 次, 除去土壤表层浮油以及残留的表面活性剂后, 将土壤置于 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 备用。

1.4.2 除油率测定

将清洗后的土壤研磨, 以氯仿为萃取剂, 采用超声萃取-紫外分光光度法^[23-24]测定土壤的含油率 (即土壤中油含量), 并根据清洗前后土壤的含油率, 按公式 (1) 计算清洗后土壤的除油率。

$$\text{除油率}/\% = \left(1 - \frac{\text{含油率}_{\text{洗后土壤}}}{\text{含油率}_{\text{原污染土壤}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 结构表征分析

2.1.1 烷基氨基丙磺酸钠的结构表征

分别对疏水链长为 8、10、12、14 的烷基氨基丙磺酸钠进行 ^1H NMR 表征, 结果见图 1。

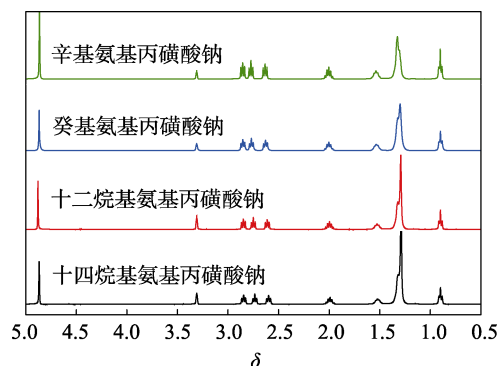


图 1 不同疏水链长烷基氨基丙磺酸钠的 ^1H NMR 谱图
Fig. 1 ^1H NMR spectra of alkylaminopropanesulfonic acid sodium with different hydrophobic chain lengths

由图 1 可知, ^1H NMR (400 MHz, MeOD), δ : 2.85 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$), 2.75 (t, 2H, $-\text{NH}-$)

$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Na}$), 2.61 (t, 2H, $\text{—CH}_2\text{—NH—}$), 2.00 (m, 2H, $\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Na}$), 1.52 (m, 2H, $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—}$), 1.39~1.23 [m, (2n-6)H, $\text{—(CH}_2\text{)}_{n-3}\text{—}$], 0.90 (t, 3H, —CH_3)。谱图分析得出各类型氢的化学位移与烷基氨基丙磺酸钠相符^[25]。

不同疏水链长烷基氨基丙磺酸钠的 FTIR 谱图见图 2。

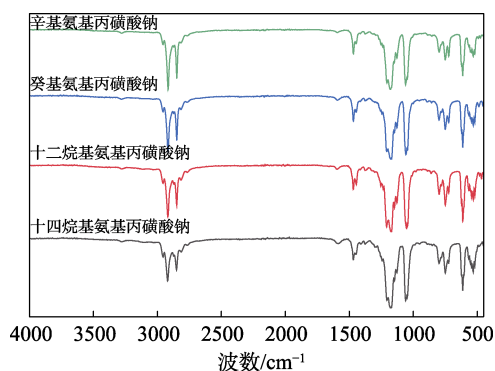


图 2 不同疏水链长烷基氨基丙磺酸钠的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of sodium alkylaminopropane sulfonic acid sodium with different hydrophobic chain lengths

由图 2 可知, 3282 cm^{-1} 为仲胺基的 N—H 伸缩振动峰; 2956 cm^{-1} 为甲基的 C—H 不对称伸缩振动峰; 2917 cm^{-1} 为亚甲基的 C—H 不对称伸缩振动峰; 2872 cm^{-1} 为甲基的 C—H 对称伸缩振动峰; 2850 cm^{-1} 为亚甲基的 C—H 对称伸缩振动峰; 1469 cm^{-1} 为甲基的 C—H 不对称弯曲振动峰; 1377 cm^{-1} 为甲基的 C—H 对称弯曲振动峰; 1207 cm^{-1} 为 C—N 键的伸缩振动峰; 1179 cm^{-1} 为磺酸钠基 S=O 键的不对称伸缩振动峰; 1059 cm^{-1} 为磺酸钠基 S=O 键的对称伸缩振动峰; 723 cm^{-1} 为亚甲基 C—H 面内摇摆振动吸收峰。此分析结果与烷基氨基丙磺酸钠的官能团结构吻合^[26]。

2.1.2 磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的结构表征

对目标产物不同疏水链长的 Gemini- C_n 进行 ^1H NMR 表征, 结果见图 3。

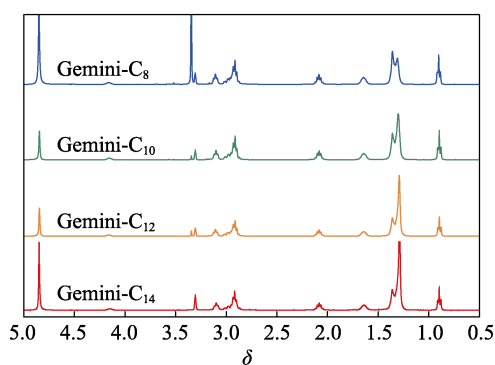


图 3 不同疏水链长 Gemini- C_n 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 3 ^1H NMR spectra of Gemini- C_n with different hydrophobic chain lengths

由图 3 可知, ^1H NMR (400 MHz, MeOD), δ : 4.14 (t, 1H, —CH—OH), 3.10 (t, 4H, $\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Na}$), 2.99~2.87 [m, 12H, $\text{N—(CH}_2\text{)}_3\text{—}$], 2.09 (m, 4H, $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Na}$), 1.65 (m, 4H, $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—}$), 1.37~1.29 [m, (4n-12)H, $\text{—(CH}_2\text{)}_{n-3}\text{—}$], 0.90 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{—}$)。所有氢原子化学位移与目标产物吻合。

不同疏水链长 Gemini- C_n 的 FTIR 谱图, 如图 4 所示。

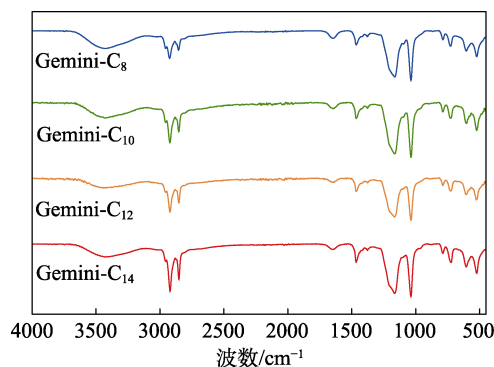


图 4 不同疏水链长 Gemini- C_n 的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectra of Gemini- C_n with different hydrophobic chain lengths

由图 4 可知, 3405 cm^{-1} 为羟基的 O—H 伸缩振动峰; 2956 cm^{-1} 为甲基的 C—H 不对称伸缩振动峰; 2920 cm^{-1} 为亚甲基的 C—H 不对称伸缩振动峰; 2871 cm^{-1} 为甲基的 C—H 对称伸缩振动峰; 2851 cm^{-1} 为亚甲基 C—H 对称伸缩振动峰; 1465 cm^{-1} 为甲基 C—H 不对称弯曲振动峰; 1376 cm^{-1} 为甲基 C—H 对称弯曲振动峰; 1201 cm^{-1} 为 C—O 键的伸缩振动峰; 1165 cm^{-1} 为磺酸钠基 S=O 键的不对称伸缩振动峰; 1101 cm^{-1} 为 C—N 键的伸缩振动峰; 1038 cm^{-1} 为磺酸钠基 S=O 键的对称伸缩振动峰; 723 cm^{-1} 为亚甲基 C—H 面内摇摆振动峰。结果表明, 该产物中存在的官能团皆与目标产物结构相符。

为进一步确定目标产物分子结构, 通过 MALDI-TOF MS 对其进行表征。m/Z, $[\text{M}+\text{Na}]^+$: Gemini- C_8 为 625.2973; Gemini- C_{10} 为 681.3540; Gemini- C_{12} 为 737.4198; Gemini- C_{14} 为 793.4793。以上结果的测试值与理论值相符, 证实所有目标产物化学式结构正确。

综合 ^1H NMR、FTIR 以及 MALDI-TOF MS 分析结果, 证明合成的产物为目标产物 Gemini- C_n 。

2.2 磺酸盐型 Gemini 表面活性剂表(界)面性质分析

2.2.1 表面张力及 CMC 分析

表面张力测定是评价表面活性剂表面活性最常用的方法。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, 不同疏水链长 Gemini- C_n 溶液

以及市售十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 的 γ - c 的关系曲线如图 5 所示。

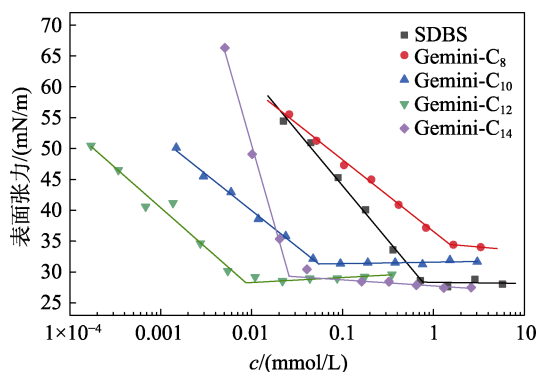


图 5 Gemini- C_n 和 SDBS 的 γ - c 曲线
Fig. 5 γ - c curves of Gemini- C_n and SDBS

由图 5 可知, 随着疏水链长的增加, γ_{CMC} 先减小后增大; Gemini- C_{12} 的 γ_{CMC} 最小, 为 28.25 mN/m。随着疏水链长的增加, 表面活性剂疏水作用增强, 在溶液表面吸附排列更加紧密, 表面活性增强, 从而降低了表面张力^[27]; 但当 $n=14$ 时, γ_{CMC} 反而变大, 可能是因为, 尾链碳数为 14 时, 更容易发生自由旋转和卷曲, 使更多的一 CH_2 —暴露于气/液界面, 而一 CH_2 —比一 CH_3 具有更高的表面能, 导致表面活性降低, 造成表面张力增大^[28]。

同样, 随着疏水链长的增加, CMC 也呈现先减小后增大的趋势, Gemini- C_{12} 的 CMC 最低, 为 0.00867 mmol/L。这是由于, 疏水链长增加, 疏水链的相互作用增强, 当气/液界面达到吸附平衡时所需表面活性剂分子减少^[29]; 其次, 表面活性剂在溶液中的胶束化行为与疏水链长短有关, 在一定链长范围内, 疏水链越长, 表面活性剂更倾向于在水溶液中形成胶束, 使得 CMC 降低^[30-31]。但当疏水链碳数为 14 时 CMC 反而变大, 可能的原因是其水溶性变差, 胶束化行为减弱, 更易在水相表面吸附。

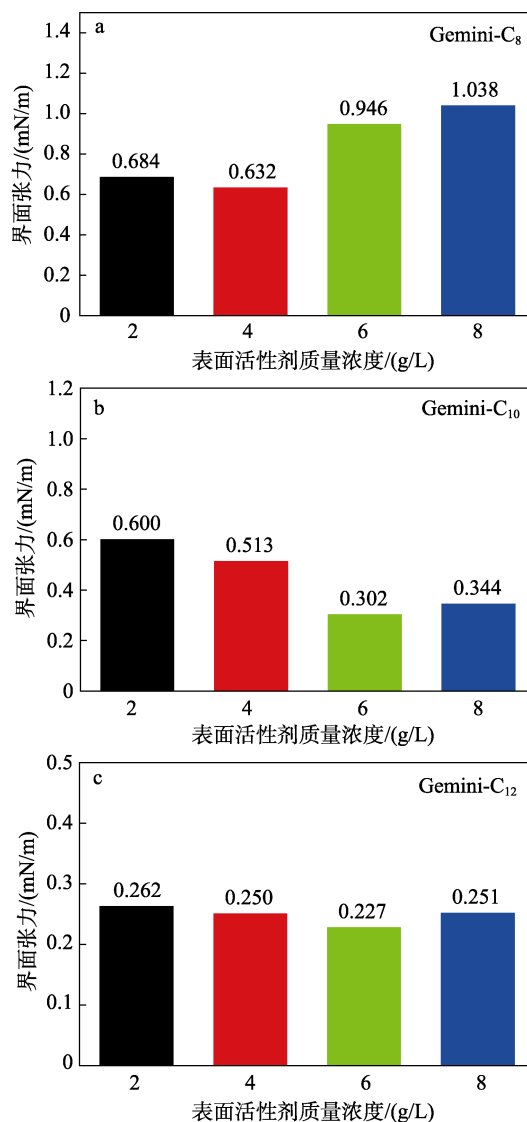
与市售 SDBS 的表面性质 ($\gamma_{\text{CMC}}=28.36$ mN/m、CMC 为 0.76444 mmol/L) 相比, Gemini- C_{12} 拥有更高的表面活性 (γ_{CMC} 更低, CMC 值低 2 个数量级)。这是因为, Gemini 表面活性剂分子中由于连接基作用, 会削减亲水头基之间的相互作用, 使得表面活性剂在水相表面排列得更加紧密, 进而拥有更高的表面活性; 同时削减了两亲水头基间的排斥力, 使其更易形成胶束, 拥有更低的 CMC^[32]。

2.2.2 界面张力分析

界面张力是评价清洗石油污染土壤性能的重要指标之一。在清洗过程中, 表面活性剂吸附聚集在油水界面处, 可以有效降低界面张力, 促使吸附在

土壤上的油滴剥离, 同时有助于土壤表面润湿性反转, 进而影响除油效果^[33]。采用旋滴法测定 Gemini- C_n 以及市售 SDBS 与污染土壤所用原油之间平衡时的界面张力, 并探讨表面活性剂质量浓度以及疏水链长短对其界面张力的影响, 结果见图 6。

从图 6 可以看出, 随着表面活性剂水溶液质量浓度的增大, 表面活性剂的界面张力皆呈现先降低后升高的趋势。以 Gemini- C_8 为例, 当 Gemini- C_8 的质量浓度 < 4 g/L 时, 随着质量浓度的增加, 界面张力持续降低至最低, 为 0.632 mN/m, 当质量浓度 > 4 g/L 后, 随着质量浓度的增加, 界面张力反而增大。这是因为, 在低质量浓度下表面活性剂在油水界面的吸附聚集尚未达到饱和, 随着质量浓度的增大, 油水界面吸附的表面活性剂持续增多, 界面张力持续降低^[34]; 当达到最大吸附量时, 界面张力达到最低; 此时再增大质量浓度, 表面活性剂在油水界面上会发生过度吸附, 导致界面吸附层的厚度以及刚性增加, 使得界面张力不减反升^[35-36]。



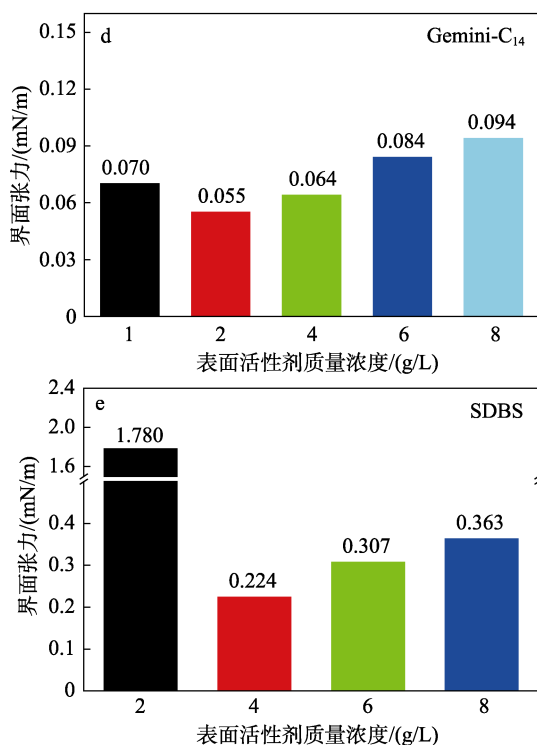


图 6 Gemini-C₈ (a)、Gemini-C₁₀ (b)、Gemini-C₁₂ (c)、Gemini-C₁₄ (d) 和 SDBS (e) 的平衡界面张力

Fig. 6 Equilibrium interfacial tension of Gemini-C₈ (a), Gemini-C₁₀ (b), Gemini-C₁₂ (c), Gemini-C₁₄ (d) and SDBS (e)

相同质量浓度下, 随着疏水链长的增加, 界面张力呈下降趋势。当表面活性剂质量浓度为 2 g/L 时, 疏水链碳数为 8 时界面张力为 0.684 mN/m (图 6a), 尾链碳数增加到 14 时界面张力降为 0.055 mN/m (图 6d), 下降 1 个数量级。原因在于疏水链长增加, 疏水性增强, 表面活性剂在油水界面的相互作用增大, 界面活性提高, 使得界面张力有效降低^[37], 甚至使得 Gemini-C₁₂、Gemini-C₁₄ 比 SDBS 的界面活性还要高。

2.2.3 润湿性分析

润湿过程是清洗污染土壤中必不可少的过程, 此过程中表面活性剂疏水尾链吸附在油污表面, 亲水头基朝向水相, 将污染土壤疏水表面转变为亲水表面, 这有利于水分子顶替驱逐土壤孔隙中的空气, 进而达到润湿效果^[38]。本工作采用污染土壤作为固体表面, 以“完全润湿时间”来评价表面活性剂润湿性能差异, 润湿时间越短润湿性能越好。不同质量浓度以及疏水链长的 Gemini-C_n 对土壤的润湿性能如图 7 所示。

由图 7 可以看出, 随着质量浓度的增大, 润湿时间缩短, 润湿性提高。以 Gemini-C₈ 为例, 质量浓度从 2 g/L 升高至 8 g/L 时, 润湿时间从 5.00 s 降低至 1.26 s。这是因为, 随着表面活性剂质量浓度的逐渐增大, 表面活性剂分子吸附在污染土壤表面的数量增加, 使得在界面处朝向水相的亲水头基数目增加, 导致土壤表面亲水性更强, 更易被水溶液润湿。

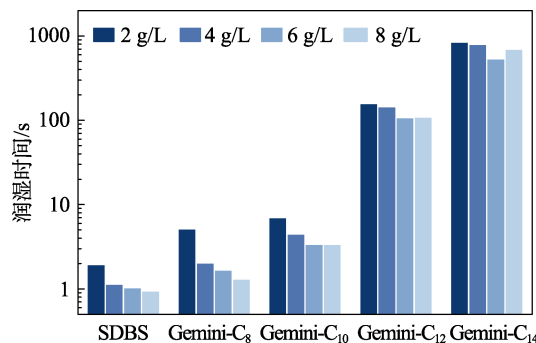


图 7 不同质量浓度 Gemini-C_n 及 SDBS 在污染土壤表面的润湿时间

Fig. 7 Wetting time of Gemini-C_n and SDBS with different mass concentrations on contaminated soil surface

相同质量浓度下, 随着疏水链的增长, 润湿性能逐渐变差, Gemini-C₈ 和 Gemini-C₁₀ 润湿性能较好, 可在 5 s 内完全润湿污染土壤表面。以质量浓度 8 g/L 为例, 疏水链碳数从 8 增长到 14, 润湿时间从 1.26 s 升高至 673.00 s, 润湿性明显下降。造成这种现象的原因可能是, 疏水链长增加, 表面活性剂分子体积变大, 不利于表面活性剂进入土壤小孔隙中发挥润湿反转作用, 从而导致润湿性能减弱。另外, SDBS 的润湿时间更短, 这也与分子体积较小有关。

2.3 磺酸盐型 Gemini 表面活性剂清洗石油污染土壤性能分析

固定其他清洗条件 (固液比 (g : mL) 1 : 8、振荡速率 200 r/min、50 °C 下清洗 1 h), 采用单因素实验变量法探讨磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的质量浓度以及疏水链长对石油污染土壤清洗效果的影响, 结果见图 8。

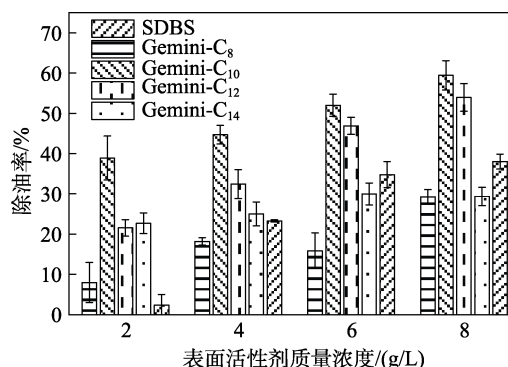


图 8 不同质量浓度下 Gemini-C_n 及 SDBS 的除油率

Fig. 8 Oil removal rate of Gemini-C_n and SDBS with different mass concentration

从图 8 可以看出, 随着表面活性剂质量浓度的增大, 除油率大致呈增大的趋势, 其中 SDBS 与 Gemini-C₁₄ 质量浓度 > 6 g/L 后除油率变得平稳。相同质量浓度下, 对于不同链长的 Gemini-C_n, 随着疏

水链长的增大, 除油率大体上先增大后减小, Gemini-C₈ 和 Gemini-C₁₄ 的除油效果较差, 而 Gemini-C₁₀ 和 Gemini-C₁₂ 的除油效果都比 SDBS 好, 尤其是 Gemini-C₁₀, 当其质量浓度为 2 g/L 时, 除油率达到 39%, 当其质量浓度为 8 g/L 时, 除油率为 59%。与质量浓度为 8 g/L 的 SDBS 的除油率 (38%) 相比, Gemini-C₁₀ 质量浓度为 SDBS 的 1/4 即可达到相同的除油效果; 质量浓度均为 8 g/L 时, Gemini-C₁₀ 的除油率比 SDBS 同比提高 21%, 除油性能增效明显。

2.4 表 (界) 面性质与清洗性能关系分析及清洗机理初探

2.4.1 表 (界) 面性质与清洗性能关系

在固液质量比 1 : 8、振荡速率 200 r/min、50 °C 下清洗 1 h, 表面活性剂质量浓度为 8 g/L 下, 测试 Gemini-C_n 以及 SDBS 的除油率, 对比其表 (界) 面性质, 探讨不同表面活性剂性质与性能之间的关系, 结果见表 3。

由表 3 可知, Gemini-C₈ 的润湿时间较短, 但表面张力、CMC 以及界面张力都不如其他表面活性剂, 其虽然可以快速润湿土壤表面, 但难以将油剥离土壤并分散在水相中, 导致除油率低。此外, Gemini-C₁₄ 的表面活性与界面张力较好, 但润湿性很差, 其除油率也不高, 这说明如果不能很好地润湿土壤表面, 其他性质也会被大大削弱。对比 Gemini-C₁₀、

Gemini-C₁₂ 与 SDBS, Gemini-C₁₀ 和 Gemini-C₁₂ 表现出较好的除油性能, 这是较高的表 (界) 面活性和润湿性共同作用的结果。润湿性能好才能确保表面活性剂与土壤表面及内部的油污充分地作用, 进而将油污拖拽入水中, 同时较小的 CMC 会使溶液中胶束的数量增多, 有利于油污在水相中形成纳米级聚集体, 增加对油污的增溶作用, 进而提高除油效果。

表 3 Gemini-C_n、SDBS 的表 (界) 面性质与除油率
Table 3 Surface properties of Gemini-C_n and SDBS and their oil removal efficiency

表面活性剂	$\gamma_{\text{CMC}}/(\text{mN/m})$	CMC/(mmol/L)	$\sigma^{\text{①}}/(\text{mN/m})$	$t_{\text{润湿}}^{\text{②}}/\text{s}$	除油率/%
Gemini-C ₈	34.47	1.51495	1.038	1.26	29
Gemini-C ₁₀	31.30	0.05486	0.344	3.26	59
Gemini-C ₁₂	28.25	0.00867	0.251	105.00	54
Gemini-C ₁₄	29.30	0.02588	0.094	673.00	29
SDBS	28.36	0.76444	0.363	0.91	38

① σ 为油水界面张力; ② $t_{\text{润湿}}$ 为润湿时间。

2.4.2 清洗机理初探

综合考虑 Gemini 表面活性剂的表 (界) 面性质与清洗性能关系, 本文提出 Gemini 表面活性剂清洗机理主要包括润湿 (a)、卷起-乳化 (b)、增溶 (c) 3 个步骤, 其机理示意图见图 9。

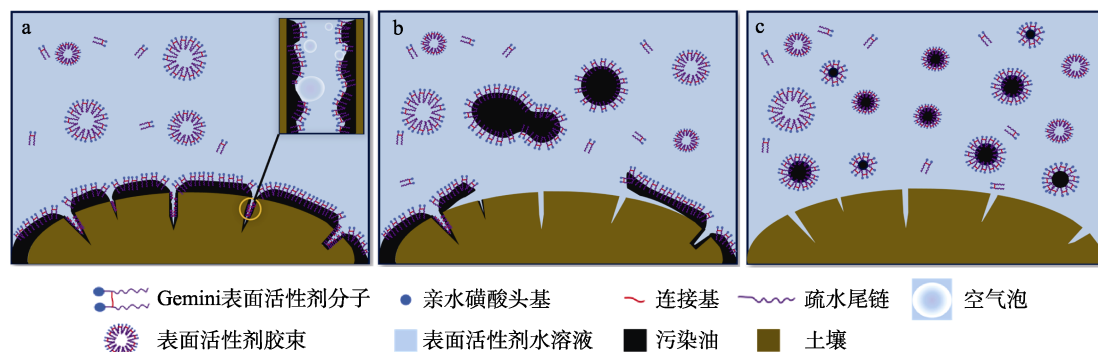


图 9 清洗石油污染土壤机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of mechanism for cleaning petroleum-contaminated soil

(1) 润湿过程: 如图 9a 所示, 原油通过范德华力、双电层作用力以及氢键等作用力吸附于土壤表面以及微小孔隙中, 进而形成污染土壤, 这导致污染土壤被疏水油层覆盖^[39]。当表面活性剂溶液与土壤接触时, 表面活性剂分子疏水尾链由于相似相溶作用吸附在土壤表层以及孔隙内表面的油污上, 亲水头基朝向水相, 使污染土壤发生润湿性反转, 使得水溶液更易在土壤表面润湿铺展。此外, 在外加搅拌或振荡下, 表面活性剂溶液更易渗透至土壤微小孔隙中, 驱逐并顶替孔隙中的空气, 达到深层润

湿。此时表面活性剂与油污进行充分的相互作用, 破坏了油污与土壤间的吸附作用, 有利于下一步的油土分离。

(2) 卷起-乳化过程: 如图 9b 所示, 润湿土壤表面后, 在外加搅拌或振荡下, 表面活性剂对油污产生卷起和拖拽作用, 加快土壤表面的油层剥离。在较大油滴被剥离后, 由于油水界面处聚集着大量表面活性剂分子, 有效降低了油水界面张力, 使得油滴更倾向于在溶液中形成 O/W 的乳液或微乳液状态。但较大尺寸的乳液处于亚稳态, 容易发生油

滴的聚结, 可能会导致油污再次吸附于土壤。

(3) 增溶过程: 如图 9c 所示, 为防止油滴的聚集, 胶束的增溶起到至关重要的作用。在搅拌或振荡下, 大尺寸的油滴逐渐被分散, 小尺寸油滴被溶液中表面活性剂胶束捕获包裹, 形成纳米尺寸的聚集体。而吸附在聚集体表层的表面活性剂分子存在头基之间的排斥作用, 可以有效阻止油滴的聚结, 防止油滴再次吸附土壤, 达到除油效果。

综合 Gemini- C_n 清洗土壤机理以及表(界)面性质与清洗性能关系来看, 关键一步是润湿过程, 其次在能够充分润湿污染土壤前提下, 增溶过程起主导作用。

3 结论

(1) 以长链烷基胺(包括正辛胺、正癸胺、正十二胺以及正十四胺)、1,3-丙磺酸内酯以及环氧氯丙烷为原料, 无需催化剂, 通过简单两步反应合成了一系列磺酸盐型 Gemini 表面活性剂, 利用 ^1H NMR、FTIR 和 MALDI-TOF MS 对中间产物(烷基氨基丙磺酸钠)以及 4 个磺酸盐型 Gemini 表面活性剂(Gemini- C_n)进行结构表征, 并确认得到目标化合物。

(2) 合成的 Gemini- C_n 中, Gemini- C_{12} 的 γ_{CMC} 和 CMC 最低, 分别为 28.25 mN/m 和 0.00867 mmol/L; Gemini- C_{14} 的界面张力最低, 在 50 °C 下, 质量浓度为 2 g/L 的 Gemini- C_{14} 的界面张力为 0.055 mN/m; 随着疏水链的增长, 润湿性能逐渐变差, Gemini- C_8 和 Gemini- C_{10} 润湿性能较好, 可在 5 s 内完全润湿污染土壤表面。

(3) 不同表面活性剂对石油污染土壤的清洗效果与其表(界)面性质综合作用有关。Gemini- C_{10} 的清洗效果最佳, 在质量浓度 8 g/L、固液比 1:8、清洗温度 50 °C、振荡速率 200 r/min、振荡时间 1 h 的条件下, 除油率为 59%, 比 SDBS 同比提高 21%。结合表(界)面性质与清洗性能关系, 推测出 Gemini 表面活性剂清洗石油污染土壤机理包括润湿、卷起-乳化以及增溶, 且在能够充分润湿污染土壤的前提下, 增溶过程起主导作用。

综上所述, 本文结果可为石油污染土壤处理提供实践和理论基础。此外, 进一步优化清洗工艺参数, 并与其他无机盐或表面活性剂复配, 有望进一步提升除油性能, 应用前景可期。

参考文献:

- [1] YU C H (余春浩). Review of soil pollution in petrochemical industry[J]. Contemporary Chemical Industry (当代化工), 2019, 48(10): 2385-2387, 2423.
- [2] AIGBERUA A O, IZAH S C, AIGBERUA A A. Occurrence, source delineation, and health hazard of polycyclic aromatic hydrocarbons in tissues of sarotherodon melanothron and chrysichthys nigrodigitatus from okulu river, nigeria[J]. Environmental Monitoring and Assessment,

- 2023, 195(3): 364.
- [3] CHEN G T, YUAN M, MA B, *et al.* Responses of petroleum contamination at different sites to soil physicochemical properties and indigenous microbial communities[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2023, 234(8): 494.
- [4] WEI Y (魏样). The harm and present situation of soil oil pollution[J]. China Resources Comprehensive Utilization (中国资源综合利用), 2020, 38(4): 120-122.
- [5] POLYAK Y M, BAKINA L G, MAYACHKINA N V, *et al.* Long-term effects of oil contamination on soil quality and metabolic function[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2023, 46(1): 13.
- [6] LI W J (李文静), LI Y (李杨), FU X W (傅晓文), *et al.* Distribution and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of residential areas of an oil field: A case study on shengli oilfield, China[J]. Science Technology and Engineering (科学技术与工程), 2021, 21(22): 9634-9643.
- [7] LYU Y F, BAO J F, ZHU L D. A comprehensive review of recent and perspective technologies and challenges for the remediation of oil-contaminated sites[J]. Energy Reports, 2022, 8: 7976-7988.
- [8] ZHANG N (张楠), WANG Y J (王宇晶), LIU S J (刘涉江), *et al.* Progress and prospects on the thermochemical cleaning of oily sludge[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2021, 40(3): 1276-1283.
- [9] BEFKADU A A, CHEN Q Y. Surfactant-enhanced soil washing for removal of petroleum hydrocarbons from contaminated soils: A review[J]. Pedosphere, 2018, 28(3): 383-410.
- [10] HUANG Z L (黄昭露), CHEN Q Y (陈泉源), ZHOU J (周娟), *et al.* Strengthening effects of sodium salts on washing kerosene contaminated soil with surfactants[J]. Environmental Science (环境科学), 2015, 36(5): 1849-1855.
- [11] ZHANG T, CHENG J J, TAN H Y, *et al.* Particle-size-based elution of petroleum hydrocarbon contaminated soil by surfactant mixture[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 302: 113983.
- [12] LI J (李俊), HU J (胡健), MA W M (马文敏), *et al.* Research progress on remediation technology of petroleum contaminated soil[J]. Chinese Journal of Ecology (生态学杂志), 2024, 43(8): 2502-2512.
- [13] LI J (李静), JIAO Y J (焦艳军), TANG C L (唐春凌), *et al.* Cleaning performance and mechanism of medium-chain branched nonionic surfactant to petroleum-contaminated soil[J]. Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保), 2021, 41(5): 651-657.
- [14] DEYAB M A, IBRAHIM I Z, EL-SHAMY O A A, *et al.* Synthesis, surface activity, and corrosion inhibition capabilities of new non-ionic Gemini surfactants[J]. Scientific Reports, 2024, 14(1): 8040.
- [15] SHARMA R, KAMAL A, ABDINEJAD M, *et al.* Advances in the synthesis, molecular architectures and potential applications of Gemini surfactants[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 248: 35-68.
- [16] JIN L J (金礼俊), TANG S F (唐善法), CUI Y Q (崔琰奇), *et al.* Synthesis and properties of N,N' -dipalmitoyl p -phenylenediamine diethyl sulfonate[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(3): 437-441, 448.
- [17] HUA P (华平), YE J (叶俊), YU H M (喻红梅), *et al.* Synthesis and properties of ethylene glycol Gemini sodium 2-ethyl-1-butanol sulfosuccinate[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2012, 29(8): 742-745.
- [18] ZHOU M, CHEN Y P, ZOU J X, *et al.* Recent advances in the synthesis of sulfonate Gemini surfactants[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2018, 21(4): 443-453.
- [19] GUO N N (郭乃妮), ZHENG M Y (郑敏燕). Progress on synthesis and application of sulfonate Gemini surfactants[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2018, 47(8): 889-895.
- [20] LI X R (李小瑞), XIE Y (解颖), WANG H H (王海花), *et al.* Synthesis and oil displacement performance of Gemini surfactants with ester group[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(12): 1370-1378.
- [21] LI X, LI J Q, JIA Z Z, *et al.* Renewable dissymmetric sulfonate Gemini surfactants from addition of sodium hydrogensulfite to alkyl linoleate[J]. AIChE Journal, 2023, 69(2): e17898.
- [22] JIANG Z W (姜昭文), ZHENG P F (郑攀飞), ZHENG J L (郑继龙), *et al.* The synthesis and performance of sulfonate Gemini surfactant[J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition) (华南师范大学学报: 自然科学版), 2021, 53(5): 23-29.
- [23] YIN Z H (殷智慧). Selection of contaminated soil cleaning agents and desorption of petroleum hydrocarbon[D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University (沈阳建筑大学), 2021.

(下转第 2492 页)