

# 有机溶剂脱附法处理 高浓度石油污染土壤的研究

廉景燕<sup>1</sup>, 杜永亮<sup>1</sup>, 张凯瑞<sup>1</sup>, 刘 沛<sup>1</sup>, 李忠媛<sup>2</sup>, 李鑫钢<sup>2,3</sup>

(1. 天津理工大学化学化工学院, 天津 300191; 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:** 对有机溶剂脱附法处理高浓度石油污染土壤进行了研究。选用若干种溶剂对采油区典型的高浓度石油污染土壤进行脱附实验, 考察了不同溶剂对石油污染土壤的脱油效果。结果表明复合溶剂 TU-A 是一种良好的脱附溶剂。通过考察该复合溶剂在温度、时间和溶剂用量条件下对脱油率的影响, 得出在室温下, 洗涤 20 min 后脱油率可以达到 95% 左右, 洗涤 2 次后脱油率可以达到 98% 以上。

**关键词:** 石油; 土壤; 重量法; 脱附

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)08-0060-02

## Study on organic solvent desorption of soils contaminated with heavy concentration petroleum hydrocarbons

LIAN Jing-yan<sup>1</sup>, DU Yong-liang<sup>1</sup>, ZHANG Kai-rui<sup>1</sup>, LIU Pei<sup>1</sup>, LI Zhong-yuan<sup>2</sup>, LI Xin-gang<sup>2,3</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China;

2. Research Institute of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072;

3. National Engineering Research Center of Distillation Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The research of organic solvent desorption of soils contaminated with heavy concentration of petroleum hydrocarbons is made. Several solvents are used in desorption experiments of the typical petroleum contaminated soils from oilfield. The desorption efficiency of different solvents are studied. Results showed that TU-A, a composite solvent of *n*-pentane and *n*-hexane (1:4 of volume ratio), has the best capability among them. The effects of temperature, treating time and solvent volume on the removal rate of oil are studied with this TU-A solvent. Room temperature and 20 min of treatment proves to be more efficient, and the oil removal rate can reach 95% and exceed 98% after twice washing.

**Key words:** petroleum; soil; weighing method; desorption

土壤的石油污染已经成为一个严重的全球性环境问题。目前用于石油污染土壤修复的主要技术手段大致可分为物理化学方法和生物修复法。常用的物理化学修复包括焚烧法、隔离法、换土法、萃取法、热水洗涤法和化学氧化法等<sup>[1]</sup>。生物修复主要分为微生物和植物修复 2 部分<sup>[2]</sup>, 生物修复具有修复成本低和对环境影响小的特点, 但对环境的要求比较严格, 只适合于低浓度污染土壤的修复。国内外研究者开展了有关应用溶剂萃取技术处理土壤中有有机污染物方面的研究<sup>[3-5]</sup>, 但对于高浓度石油污染土壤修复的相关研究尚未见文献报道。采用溶剂脱附的办法处理被高浓度石油污染的土壤不仅可以将被污染土壤进行处理, 而且还可以回收原油, 因此具有

重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

主要试剂: 复合溶剂 TU-A (正戊烷与正己烷按以体积比 1:4 复配而成)、乙酸乙酯、丙酮、正戊醇、正己烷、无水乙醇、三氯甲烷等。除复合溶剂外, 上述溶剂均为市售分析纯。

### 1.2 样品预处理

在国内某采油区采集到典型的高浓度石油污染土壤。将采集到的土壤样品初步粉碎后, 除去较大的碎石和动植物残体, 并经 40 目样品筛过筛, 收集过筛后的土样, 备用。

收稿日期: 2008-05-26

基金项目: 国家“863”计划(2007AA061202)和天津市自然科学基金(06YFJMJC06800)共同资助

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, 022-23679245, swzy@tjut.edu.cn。

### 1.3 含油量的测定

常用的关于土壤中石油类物质的定量分析方法有重量法、紫外分光光度法和红外光度法<sup>[6-8]</sup>,其中重量法不受油品限制,不需要特殊仪器,使用广泛。本研究中土壤中的含油量采用重量法测定<sup>[9-10]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测定方法的精度评估

取土样若干,用重量法对其含油量重复测定5次,测定结果为含油质量分数3.21%(相对标准偏差6.81%)。在土样中加入不同的加标量来测定加标回收率,加标回收率可达到93%~110%,说明重量法测定土壤中含油量的精密度和准确度均比较理想。

### 2.2 不同脱附剂的脱附效果

在室温下,用不同的溶剂对石油污染土壤进行洗脱10 min后,测定土样中的含油量,并计算溶剂的脱附效果。洗脱效果如表1所示,几种溶剂中三氯甲烷对土壤中油份的脱除效果最好,正己烷和复合溶剂 TU-A 的脱油效果次之,这3种溶剂的一次脱油率都达到了90%以上。

表1 不同溶剂的脱油率 %

三氯甲烷	正己烷	复合溶剂	乙酸乙酯	丙酮	无水乙醇
96.08	92.16	90.20	84.31	80.39	66.67

石油中的重要组分——胶质在乙酸乙酯和丙酮溶液中几乎不溶,而三氯甲烷、正己烷和复合溶剂可以把胶质从土壤中溶解而去除。如果从毒性和价格方面考虑,三氯甲烷毒性较大,正己烷价格比较昂贵,复合溶剂 TU-A 则价格低廉,因此实验选用复合溶剂作为处理石油污染土壤的脱附溶剂。

### 2.3 温度对脱附效果的影响

采用复合溶剂 TU-A 对污染土壤进行脱附,考察温度对脱油率的影响,结果见图1。随着温度的升高,脱油率不断上升,但是变化不太明显,说明温度对脱油率的影响比较小。故可选室温作为含油土壤的脱附洗涤温度。

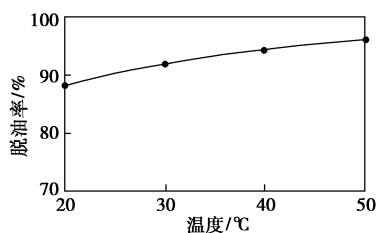


图1 温度对脱油率的影响

### 2.4 溶剂用量对脱附效果的影响

在室温、脱附10 min的条件下,考察溶剂用量对脱除效果的影响。准确称取10 g含油土样加入不同体积的溶剂,溶剂用量分别为20、40、60、80 mL,相应的液固比( $V/m$ , mL/g)为2:1、4:1、6:1、8:1,分别测定其脱油率,结果如图2所示。溶剂用量对土壤中油份脱除的影响较大,脱油率随着溶剂用量的增大而不断上升,特别是在低溶剂用量时变化比较明显,当溶剂用量超过60 mL后脱油率的变化趋于平缓。这主要是因为随着溶剂用量的增加,液固两相接触面积增加、浓度梯度增大,使土壤的脱油率增加。

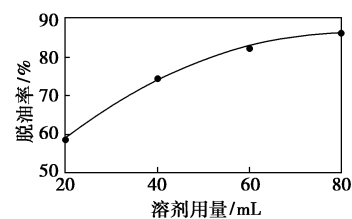


图2 溶剂用量对脱油率的影响

### 2.5 洗涤时间对脱附效果的影响

在室温下考察了洗涤时间对污染土壤中石油组分脱除效果的影响,结果见图3。土壤中油份的脱附过程很快就达到了平衡,在20 min后,脱油率基本没有发生明显的变化。

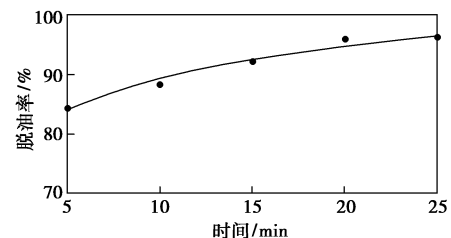


图3 洗涤时间对脱油率的影响

### 2.6 多次洗涤对脱附效果的影响

考察了洗涤次数对脱油率的影响。在温度为室温、溶剂用量80 mL,洗涤时间20 min的条件下,一次洗涤的脱油率达到了96%,再次洗脱后脱油率可达到98%。由此可以看出,在较优条件下,洗脱一次后土样中的含油量已经很低,洗脱两次后含油量进一步降低。在要求不高的情况下,洗脱一次即可以达到预期目标。

## 3 结语

用溶剂脱附法对石油污染土壤的修复进行了系统的研究,其中复合溶剂 TU-A 具有价格低廉、洗脱

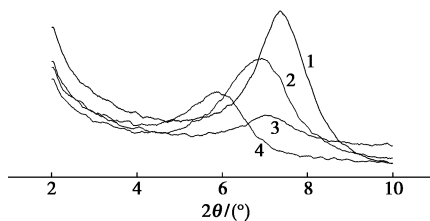
(下转第63页)

(DTA)和热重(TG)分析;采用重量法对蒙脱土的负载量进行测定;采用甲基丙烯酸的均聚反应作为引发剂活性测定的探针反应,以重量法测定聚合反应的单体转化率来反映引发剂的活性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 负载引发剂的表征

对离心处理过的负载引发剂 MMT-X-2 进行表征,在 XRD 谱图中  $d_{001}$  面峰反映了 MMT 层间距的大小。根据 Bragg 方程  $\lambda = 2d\sin\theta$ ,若 MMT 的层间距变大, $2\theta$  减小,反之亦然。由图 1 可见,MMT-KPS-2、MMT-APS-2、MMT-AIBA-2 与 MMT 相比,其层间距从 Na-MMT 的 1.20000 nm 增加到 1.25462、1.23713、1.45727 nm,说明 3 种引发剂已分别进入到 MMT 的片层之间。

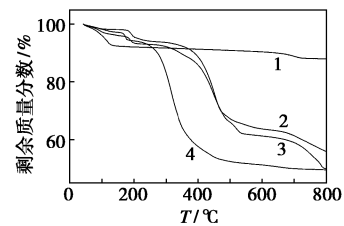


1—MMT;2—MMT-KPS-2;3—MMT-APS-2;  
4—MMT-AIBA-2

图 1 蒙脱土和负载引发剂的 XRD 谱图

图 2 为 MMT 与 MMT-KPS-2、MMT-APS-2 和 MMT-AIBA-2 的 TG 表征。可以看出 3 种负载型引发剂的热分解曲线分为 3 个阶段,第一阶段

( $< 130^\circ\text{C}$ )为 MMT 层间水和吸附水的失重,第二阶段( $130 \sim 650^\circ\text{C}$ )为 MMT 层间引发剂分解造成的失重,第三阶段( $> 650^\circ\text{C}$ )为 MMT 晶格水的失重。在第二阶段,MMT 几乎没有失重,而 3 种负载型引发剂的失重却主要集中在此阶段,这是由于 KPS、APS、AIBA 的分解造成的,通过热失重曲线计算得到 KPS、APS、AIBA 的负载量分别约为 0.5718(由于 KPS 中的  $\text{K}^+$  不会挥发,残留在 MMT 层间,因此 KPS 的负载量是  $\text{K}^+$  的残留量和热失重之和)、0.3676、0.5454 g/g(MMT),说明 3 种引发剂已经负载到蒙脱土片层中。



1—MMT;2—MMT-KPS-2;3—MMT-APS-2;  
4—MMT-AIBA-2

图 2 蒙脱土和负载引发剂的 TG 曲线

由图 3 可见,随着温度的升高,第二阶段( $120 \sim 650^\circ\text{C}$ )MMT-X-2 的曲线存在一个明显的放热峰,而 MMT 曲线基本没有变化,MMT-X-2 中的引发剂发生分解,释放大量的热,最终 MMT-KPS-2、MMT-APS-2 和 MMT-AIBA-2 放热的峰面积分别为 740.7、104.1、585.96  $\mu\text{Vs}/\text{mg}$ 。这说明引发剂已负载到 MMT 层间。

(上接第 61 页)

效果好的优点。溶剂用量是影响脱油率的最主要因素,温度和洗涤时间对脱油率的影响较小,在洗脱 20 min 后,土壤中的油份在溶剂中的脱附过程基本达到了平衡。石油污染土壤在洗脱一次后,脱油率可以达到 95% 左右,再次洗脱后脱油率可达到 98%。

### 参考文献

- [1] 陆秀君,郭书海,孙清,等.石油污染土壤的修复技术研究现状及展望[J].沈阳农业大学学报,2003,34(1):63-67.
- [2] 苏增建,李敏,王颖.土壤石油污染的生物修复原理及研究进展[J].安徽农业科学,2007,35(6):1742-1744.
- [3] Tonangi S K, George G. Acetone extraction of 2,4-DNT from contaminated soil[J]. Separation and Purification Technology, 1999, 16: 1-6.
- [4] Silva A, Delerue-Matos C, Fiuza A. Use of solvent extraction to remedi-

ate soils contaminated with hydrocarbons[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, B124: 224-229.

- [5] Khodadoust A P, Suidan M T, Acheson C A. Remediation of soils contaminated with wood preserving wastes: crosscurrent and countercurrent solvent washing[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 64: 167-179.
- [6] 刘晓艳,毛国成,戴春雷,等.土壤中石油类有机污染物检测方法研究进展[J].中国环境监测,2006,22(2):75-80.
- [7] GB/T 16488—1996.水质 石油类和动植物的测定 红外光度法[S].
- [8] US EPA. Method 1664, Revision A: *n*-hexane extractable material (HEM; Oil and Grease) and silica gel treated *n*-hexane extractable material (SGT-HEM; Non-polar Material) by extraction and gravimetry [M]. Washington, DC: EPA 821/R-98-002, 1999.
- [9] 邱江.重量法测定油砂中矿物油的含量[J].辽宁化工,2006,35(7):421-423.
- [10] US EPA. Method 3550B, Ultrasonic extraction [CP/CD]. Washington, DC: On CD-ROM Version 2, 1996. ■