

热碱水洗-机械脱水工艺处理石油污染土壤

谭蔚,邢帅,贡皓霜,刘丽艳
(天津大学化工学院,天津300072)

摘要:采用热碱水洗-机械脱水工艺对国内某油田区的石油污染土壤进行处理。考察了热碱水洗条件(包括NaOH质量分数、液固比、洗涤温度)对含油土壤脱油效果的影响,及絮凝剂种类、质量分数对热碱水洗法处理后的含油污泥过滤脱水性能的影响。结果表明,残余油质量分数随NaOH质量分数及液固比的升高呈现先下降后上升的趋势,而随温度的升高呈现持续下降的趋势。在探究含油污泥脱水性能实验中发现铝盐及铁盐类絮凝剂对于高碱性污泥的适应性较差,而钙盐可以很好地破坏油水细砂混合层,有效地改善含油污泥过滤脱水性能。综合考虑含油污泥的过滤速率、滤饼含水率及滤饼残余油质量分数,0.8%的CaCl₂溶液处理效果最佳。

关键词:环境工程学;石油污染土壤;土壤修复;污泥脱水

中图分类号:TE992.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)06-0063-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.06.015

Treatment of petroleum contaminated soils by hot alkaline water combined with mechanical dewatering process

TAN Wei, XING Shuai, GONG Hao-shuang, LIU Li-yan

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The treatment of petroleum contaminated soils by hot alkaline water combined with mechanical dewatering process is conducted in an oil field in China. The effect of NaOH concentration, alkaline water-oily sludge ratio and temperature on the oil-removal effect is studied. The factors affecting the filtration and dewatering performance of the petroleum contaminated soils treated by hot alkaline water, such as the types and contents flocculating agents, are also investigated. The results show that residual oil is firstly decreased and then increased with increasing the concentration of NaOH and alkaline water-oily sludge ratio. But, the increase in temperature leads to the drastic decrease in residual oil. The proper parameters for hot alkaline water treatment are 0.2% of NaOH, 4:1 of alkaline water-oily sludge ratio and 80°C of temperature. In the experiments of dewatering, the flocculation capability of AlCl₃, Fe₂(SO₄)₃ and PAC are strongly influenced by pH. The Ca²⁺ ions effectively increase the flocculation of tiny particles by forming Ca(OH)⁺ and Ca(OH)₂, thus greatly improving the filtration and dewatering performance. When the concentration of CaCl₂ is 0.8%, the best filtration and dewatering performance can be achieved based on the filtration rate, moisture content and residual oil ratio in the petroleum contaminated soils.

Key words: environmental engineering; petroleum contaminated soil; soil treatment; sludge dewatering

在油田开发生产过程中,难免出现石油的跑、冒、滴、漏等现象,这部分石油进入油田附近的土壤严重影响了生态环境^[1]。随着国家对环保要求的日趋严格,含油土壤的无害化处理已成为未来技术发展的趋势。目前用于含油土壤处理的主要方法有化学热洗法、焚烧法、热解析法、生物处理法、电化学处理法等^[2-5]。国内外应用较多的为化学热洗法,该方法采用热碱水溶液反复清洗含油土壤,具有设备简单,处理成本低等优点。我国在油田环保方面的研究起步比较晚,加之含油土壤成分复杂,因此国内对土壤中油含量尚没有一个明确的标准,只规定了农用污泥含油量应小于3‰,而加拿大及美国对于含油污泥中油含量的规定为:填埋处置小于2‰,筑路、铺路小于5‰^[6]。

笔者采用热碱水洗-机械脱水工艺对国内某油

田石油污染土壤进行处理,以期为油田石油污染土壤修复处理技术提供参考。

1 材料与方法

1.1 土壤预处理

用于实验的土壤采自国内某油田区的石油污染土壤。摘除大的石块、树根及塑料等杂质后初步粉碎,过32目筛,置于恒温箱保存。

1.2 主要试剂及仪器

氢氧化钠,分析纯,天津市江天化工技术有限公司生产;结晶氯化铝,分析纯,天津市奥淇医药销售有限公司生产;无水氯化钙,分析纯,天津市光复精细化工研究所生产;聚合氯化铝,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;硫酸铁,分析纯,天津市光复精细化工研究所生产;去离子水。SXJQ-1

型搅拌机,郑州长城仪器厂生产;DZF-6020型真空干燥箱,上海博讯实业有限公司生产;过滤性能测试装置,自制。

1.3 实验方法

1.3.1 土壤基本理化性质的测定

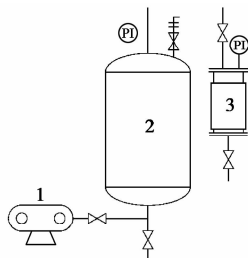
土壤中油含量常用的测定方法有重量法、气相色谱法、紫外吸光光度法和红外吸光光度法等。其中重量法由于不受油品限制,不需要特殊仪器,被广泛使用^[7]。笔者采用重量法测量土壤中油含量;采用玻璃电极法测定土壤的pH;采用烘干法测定含水率。

1.3.2 热碱水洗处理含油土壤

将石油污染的土壤50 g置于烧杯中,加入一定体积、一定质量分数的NaOH溶液,在一定温度及搅拌转速为200 r/min下搅拌20 min,静置2 h后倾出上层洗液,再次加入同等体积及质量分数的NaOH溶液,在同等条件下搅拌20 min,静置2 h后倾出上层洗液。将洗涤后的土壤烘干,测量土壤残余油含量。

1.3.3 过滤性能测试实验

取最佳热碱水洗条件处理后的污染土壤,加入不同质量分数的絮凝剂,在0.3 MPa过滤压力下,利用过滤性能测试装置测定过滤速率,滤饼经烘干后测量含水率及残余油含量。过滤性能测试装置如图1所示。



1—空气压缩机;2—贮气罐;3—加压过滤器;PI—压力显示器

图1 过滤性能测试装置

2 结果与讨论

2.1 原料基本物性

原料的基本物性如表1所示。由表1可知,物料含油量为5.574%,超过了筑路、铺路的最高标准,应进行修复处理。

表1 原料基本物性

项目	含油率/%	含水率/%	pH
指标	5.574	3.312	7.46

2.2 热碱水洗条件对含油土壤脱油效果的影响

2.2.1 NaOH质量分数对含油土壤脱油效果的影响

在液固比为4:1,搅拌温度为60℃的条件下,考

察不同质量分数NaOH(0.1%、0.15%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%)处理后的含油土壤中的残余油质量分数,结果如图2所示。由图2中可以看出,土壤残余油质量分数随着NaOH质量分数的增加大呈现先减小后增大的趋势,当NaOH质量分数为0.2%时,土壤中残余油的质量分数最低,为4.358%。这主要是由于碱与含油土壤中的有机酸类反应会生成类脂类表面活性剂,该类表面活性剂可以促进油水乳化液的形成,在机械力的作用下,原油从土壤表面剥离。当NaOH质量分数增加时,生成的表面活性剂浓度也随之增加,造成油水乳化严重,油滴过于细小,从沙砾中上浮困难,残余油质量分数升高。

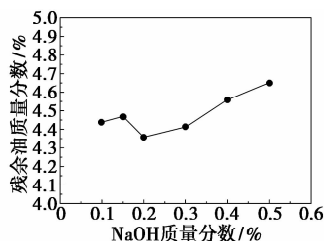


图2 NaOH质量分数对土壤脱油效果的影响

经质量分数为0.2%的NaOH溶液处理并烘干后,可观察到污泥表面有一层呈龟裂状的油壳,该层残余油质量占总残余油质量的94.8%,即大部分残余油存在于油水细砂混合层。这主要是由于土中存在部分黏土,这些细小的颗粒影响了油水界面状态。Qi Dai和K H. Chung发现砂子颗粒越小,油与砂的黏附作用越明显,油滴越难上浮^[8-9]。Tsugita等发现蒙脱土可形成网状结构包裹在小油滴周围,阻止了油滴的并聚。

2.2.2 液固比对含油土壤脱油效果的影响

在NaOH质量分数为0.2%,搅拌温度为60℃的条件下,考察液固比(2:1、3:1、4:1、5:1、6:1)对含油土壤脱油的影响,结果如图3所示。从图3中可以看出,随着液固比的增加,土壤残余油质量分数先减小后增大,当液固比为4:1时,土壤中的含油率

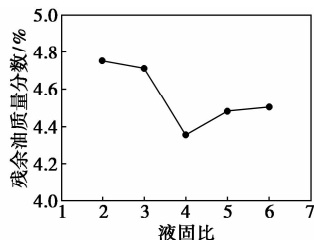


图3 液固比对土壤脱油效果的影响

最低,为4.358%。这是由于当液固比增大时,NaOH质量分数也随之增加,反应生成的表面活性剂的量也会增加,能充分起到去污作用;而当液固比继续增大时,NaOH质量分数较高,导致油水乳化程度增加,土壤中残余油质量分数反而增多。

2.2.3 温度对含油土壤脱油的影响

在NaOH质量分数为0.2%,液固比为4:1的条件下,考察温度(40、50、60、70、80℃)对含油土壤脱油效果的影响,结果如图4所示。从图4中可以看出,随着温度的升高,土壤中的含油率明显下降,在80℃时达到最小,为3.908%。温度的影响主要体现在三个方面:一是温度的升高有助于石油污染物黏度的降低,故其附着于沙粒表面的能力随之降低,更容易分离;二是温度的升高有助于降低油水乳化液黏度,使得小油滴更容易上浮;三是温度的升高有助于提高表面活性剂的活性,加强其增溶作用,去油效果更好^[10]。从成本角度考虑,含油土壤及油砂处理行业一般控制温度在80℃以下,故将最优温度定为80℃。

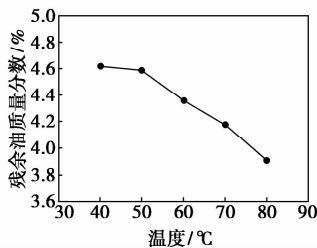


图4 温度对土壤脱油效果的影响

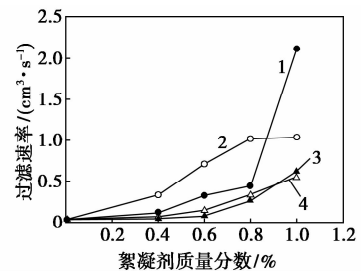
2.3 含油土壤的脱水实验研究

含油土壤经热碱水洗法处理后剩余的含油污泥含有大量水分,不利于运输及储存,因此需要对污泥进行脱水减容处理。热碱水洗后出现的油水细砂混合层位于污泥的上部,颗粒十分细小,该部分在过滤过程中形成致密的滤饼层,过滤通道细小滤饼阻力大,使得脱水过程难以进行。故选用添加絮凝剂的方法改变粒子尺寸,改善污泥过滤脱水性能。

2.3.1 絮凝剂对污泥过滤速率的影响

选用 AlCl_3 、 CaCl_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、聚合 AlCl_3 4种絮凝剂,质量分数分别为0.4%、0.6%、0.8%、1.0%(絮凝剂添加质量与固相物料质量之比)。不同种类及质量分数絮凝剂调理过后污泥的过滤速率如图5所示。由图5可以看出,随着絮凝剂质量分数的增加,过滤速率基本呈现升高的趋势。这是由于无机絮凝剂的添加压缩了双电层,降低了粒子间的静电斥力,且在合适的pH条件下析出的不

溶性金属氢氧化物包覆在粒子上,粒子失稳实现凝聚^[11]。



1— AlCl_3 ;2— CaCl_2 ;3— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;4—聚合 AlCl_3

图5 絮凝剂质量分数对过滤速率的影响

从图5中也可以看到,不同种类的絮凝剂对过滤速率的影响也不尽相同,这主要是受溶液pH的影响。本实验中,经碱水处理后的污泥pH在11左右,当 Al^{3+} 质量分数较小时, Al^{3+} 只能以多核络合物的形式存在,起到压缩双电层的作用,絮凝效果并不明显。当质量分数继续增大到1.0%时,过滤速度明显得到提高,可以推测溶液中形成了 $\text{Al}(\text{OH})_3$,在其网捕作用下,颗粒迅速凝聚沉淀。同样,聚合 AlCl_3 由于pH的影响,絮凝效果不明显^[12]。朱志平在研究铁盐混凝过程最佳pH时指出,在强碱性环境中铁盐中有一部分水解生成了 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ^[13],失去了电中和的作用,因此 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的絮凝破乳效果也不明显。 CaCl_2 不但可以压缩双电层,而且pH适用范围比较宽,可形成比较稳定 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不溶物,絮凝效果明显。综合考虑过滤速度、使用条件及成本, CaCl_2 是较好的处理碱性含油污泥的絮凝剂。

2.3.2 絮凝剂对污泥含水率的影响

不同种类、不同质量分数絮凝剂对污泥含水率的影响如图6所示。从图6中可以看出,当聚合 AlCl_3 质量分数较低时,会使滤饼含水率有所升高。这是由于聚合 AlCl_3 在质量分数低时并不能有效地破坏油水细砂形成的混合层,反而由于分子链较长,形成的絮团较大,包裹了部分水在其中,故滤饼含水



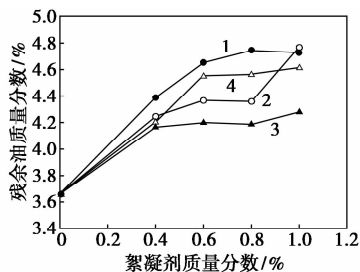
1— AlCl_3 ;2— CaCl_2 ;3— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;4—聚合 AlCl_3

图6 絮凝剂质量分数对滤饼含水率的影响

率较高。 AlCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 在低质量分数时未能破坏油水砂混合层,故滤饼含水率变化不大。当絮凝剂质量分数持续增大时,油水细砂混合层被破坏,过滤速率提高,滤饼含水率也显著降低。而 CaCl_2 在较低质量分数时也有效地破坏了混合层,故其含水率较小,且随质量分数的增加变化不大。

2.3.3 絮凝剂对污泥残余油含量的影响

絮凝剂对滤饼残余油质量分数的影响如图7所示。由图7可以看到,添加絮凝剂后残余油质量分数都出现了明显的升高。徐政和教授在研究 Ca^{2+} 、沥青质和砂粒之间的相互作用时发现, Ca^{2+} 在水中水解成 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 吸附在沙砾的表面,这部分 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 与沥青质中的阴离子表面活性剂作用导致沥青质黏附在沙砾表面^[14-15]。原油经热碱水洗后从沙砾表面分离,形成油水乳液,当加入高价阳离子后,使得原油重新吸附在沙砾表面,此时原油又可充当粘剂将沙砾粘结在一起形成大颗粒,该部分油被包裹在沙砾内部无法通过滤液排出,导致土壤中残余油质量分数升高。在强碱性条件下 Fe^{3+} 主要以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 形式存在,阳离子质量分数低,因此残余油质量分数最低。 AlCl_3 与聚合 AlCl_3 主要以阳离子多核络合物的形式存在,使得沙砾与原油重新黏附,残余油质量分数较高。 CaCl_2 在低质量分数时部分与碱反应生成了 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 包覆在粒子表面实现凝聚,当继续增大 CaCl_2 质量分数到 0.1% 时,多余的 Ca^{2+} 使得原油黏附在沙砾上,残余油质量分数明显升高。



1— AlCl_3 ; 2— CaCl_2 ; 3— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 4—聚合 AlCl_3

图7 絮凝剂质量分数对残余油质量分数的影响

综合考虑含油污泥的过滤速率、滤饼含水率及滤饼残余油质量分数,添加 0.8% 的 CaCl_2 处理效果最好。

3 结论

采用热碱水洗—机械脱水工艺处理含油土壤,结果发现,土壤残余油质量分数随 NaOH 质量分数

及液固比的增加呈现先减小后增大的趋势,而随温度的升高持续降低,故建议在成本允许的情况下尽可能提高温度。最佳碱洗条件为: NaOH 的质量分数为 0.2%,液固比为 4:1,温度为 80°C 。由于实际物料可能存在的差异性,建议工业应用时,采取小试实验确定最佳条件。经热碱水洗法处理后的含油土壤 pH 较高,铝盐铁盐由于受 pH 影响较大,故不能很好地达到絮凝破胶的效果,而 CaCl_2 能很好的适应该碱性环境,有效改善污泥的过滤脱水性能。考虑到含油土壤残余油质量分数及过滤性能,添加 0.8% CaCl_2 效果最佳。

参考文献

- [1] Tahhan R A, Abu-Ateih R Y. Biodegradation of petroleum industry oily-sludge using Jordanian oil refinery contaminated soil[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009, 63(8): 1054-1060.
- [2] 郭耘,彭森,李国峰,等.河南油田含油污泥焚烧和资源化利用[J].西安石油大学学报:自然科学版,2009,24(1):64-66.
- [3] 宋薇,刘建国,聂永丰.含油污泥热解和燃烧的反应过程[J].清华大学学报:自然科学版,2008,48(9):1453-1457.
- [4] 余冬梅,骆永明,刘五星,等.堆肥法处理含油污泥的研究[J].土壤学报,2009,(6):1019-1025.
- [5] 包木太,王兵,李希明,等.含油污泥生物处理技术研究[J].自然资源学报,2007,22(6):865-871.
- [6] 陈忠喜,魏利.油田含油污泥处理技术及工艺应用研究[M].北京:科学出版社,2012:2-3.
- [7] 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):60-61.
- [8] Qi D, Chung K H. Hot water extraction process mechanism using model oil sand[J]. Fuel, 1996, 75(2): 220-226.
- [9] Qi D, Chung K H. Bitumen—sand interaction in oil sand processing[J]. Fuel, 1995, 74(12): 1858-1864.
- [10] 严格.油砂热水洗分离室内研究[D].北京:中国科学院大学,2006.
- [11] 丁启圣,王维一.新型实用过滤技术[M].北京:冶金工业出版社,2000.
- [12] 徐国想,阮复昌.铁系和铝系无机絮凝剂的性能分析[J].重庆环境科学,2001,23(3):52-55.
- [13] 朱志平.铝盐(铁盐)混凝过程行为分析与最佳 pH 值预测[J].水处理技术,1993,19(2):107-114.
- [14] Zhou Z A, Xu Z H, Masliyah J H, et al. Coagulation of bitumen with fine silica in model systems[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 148(3): 199-211.
- [15] Kasongo T, Zhou Z A, Xu Z H, et al. Effect of clays and calcium ions on bitumen extraction from Athabasca oil sands using flotation[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2000, 78(4): 674-681. ■