

原油污染土壤中油成分的最佳萃取条件

赵 玲¹ 洪建灵² 朱南文^{1*}

(1 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240; 2 上海元钧环保科技有限公司, 上海, 200336)

摘 要 利用气相色谱和红外分光测油仪测定原油污染土壤中油成分的含量, 对萃取剂种类和用量、萃取时间、萃取次数、温度和 pH 值进行优化。结果表明, 正己烷萃取效果较好, 气相色谱杂峰相对少。萃取剂用量为每克干土样加 6—7ml 正己烷时, 萃取油量最大。萃取时间超过 24h, 萃取效率不再明显升高。萃取效率随萃取次数的增加而增加, 可达到 100%。pH 值小于 3 时, 萃取效果好; pH 值大于 7 时, 萃取能力受到极大抑制。温度则选择 50—60 较为适中。

关键词 红外分光测油仪, 气相色谱, 萃取, 正己烷。

在研究原油的污染程度以及处理效果时, 红外分光光度法是一种较为精确和常用的测定水体和土壤中含油量的国家标准方法^[1]。对于水体中的油成分, 红外分光测油仪测定含油量的分析方法已经形成成熟体系。而对于土壤中的油成分, 其含油量分析方法还不太成熟, 需要不断摸索、完善^[2]。

本文的目的即摸索原油最佳萃取条件, 包括萃取剂种类和用量、萃取时间、萃取次数、pH 值和温度等。对国标法进行了改进, 从而实现了更快更准的测量方法。

1 萃取条件实验

取大庆油田贮油罐底部沉降的油泥 (含油量约为 49.6%, W/W)。选择四氯化碳、正己烷、正辛烷和正庚烷进行萃取。加入 5ml 萃取剂, 以 1:1 硫酸或 20% NaOH 调节 pH ≤ 3, 常温下萃取 24h, 并加入 1g 无水硫酸钠去除水分, 以 3000 r · min⁻¹ 离心 10min, 取上清液, 适当稀释后测定含油量, 并做气相色谱分析^[3] (GC-2010 气相色谱仪, DB21 色谱柱: 20m, 0.25μm, 0.32mm, FID 检测器, 程序升温: 100 → 8 → 295, 16min)。

在干净土壤上泼洒正构烷烃 C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₂₄, C₂₈, C₃₂ 和 C₃₆ 的混合标样, 从而得到正构烷烃-土壤样品。分别以四氯化碳、正己烷、正辛烷和正庚烷做萃取剂进行萃取, 然后以相同条件进行气相色谱分析^[4]。

选取正己烷^[5]对萃取条件进行优化。

萃取剂用量 取 4 份大庆油田原油污染土壤样品 2g (含油 0.128g 左右), 分别加入 5, 10, 20 和 30ml 正己烷, 调节 pH ≤ 3, 在常温下对含油土样快速萃取, 干燥后取萃取液稀释 1000 倍测定含油量。

萃取时间 取 7 份相同土壤样品 2g, 分别加入 5ml 正己烷, 萃取时间分别为 0, 6, 12, 18, 24, 48 和 72h。

萃取次数 称取土壤样品 2g (同上), 加入 5ml 正己烷, 萃取 24h 后, 作为第一次萃取的石油-正己烷溶液。然后重新加入 5ml 正己烷, 重复上述操作。共进行五次萃取并测定含油量。

温度与 pH 值 取 2g 土壤样品 15 份, 其中 9 份用 1:1 硫酸和 20% 氢氧化钠调节 pH 值为 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 分别加入 5ml 正己烷, 常温下快速萃取一次。另 6 份土样, 加入同量正己烷, 并调节 pH ≤ 3, 分别在 10, 20, 30, 40, 50 和 60 水浴中温热 30min 后, 快速萃取, 测定含油量。

2 不同溶剂对原油的萃取效果

用四氯化碳、正己烷、正辛烷和正庚烷分别萃取五次, 总萃取时间为 24h, 萃取液总含油分别为 0.224g, 0.239g, 0.180g 和 0.142g, 总萃取效率分别为 89.9%, 95.8%, 72.2% 和 57.1%。正己烷

2007 年 11 月 12 日收稿。

*通讯联系人。

萃取量较高. 图 1 为不同溶剂对原油萃取的色谱图 (由于正庚烷萃取效率较低, 因此, 没有做气相色谱分析). 从图 1 可以看出, 溶剂的萃取效率由高到低依次为正己烷、四氯化碳和正辛烷, 从而证明正己烷是较好的原油萃取剂.

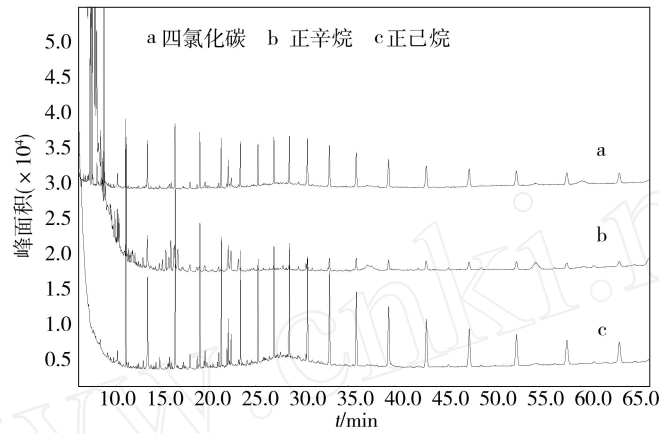


图 1 不同溶剂对原油萃取的气相色谱图

Fig. 1 GC analysis of extracted crude oil by different solvents

3 不同溶剂对正构烷烃标样 土壤的萃取

正构烷烃标样 - 土壤样品的萃取结果见图 2. 从图 2 可以看到, 总体来说, 四氯化碳和正己烷的萃取效果好于正辛烷和正庚烷, 但是在个别的正构烷烃标样上, 正辛烷和正庚烷也有较好的萃取效果, 甚至好于四氯化碳和正己烷, 这需要进一步定量分析. 另外, 正己烷萃取的土壤背景杂峰要少于四氯化碳, 在同等条件下将优先考虑使用正己烷作萃取剂.

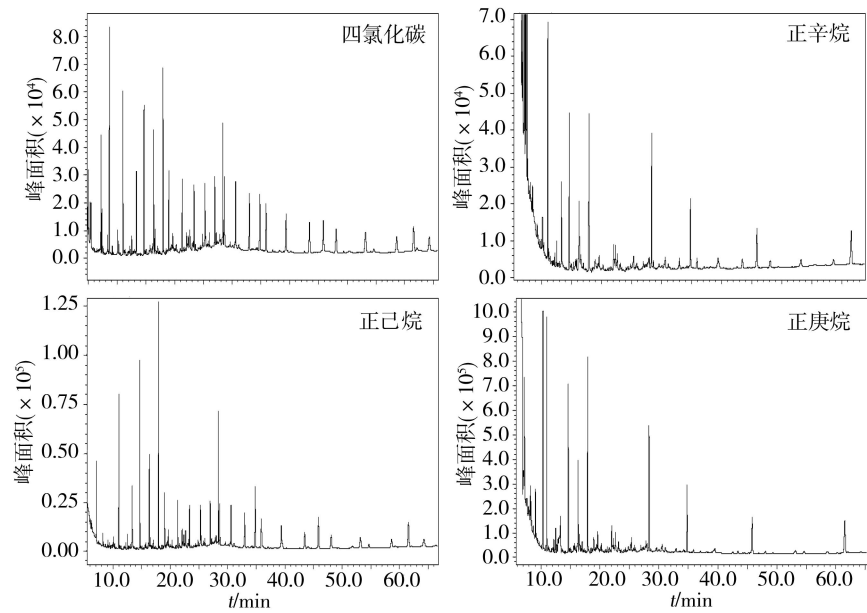


图 2 不同溶剂对正构烷烃标样 土壤萃取的色谱图

Fig. 2 GC analysis of extracted normal alkane standard sample-soil by different solvents

将不同溶剂萃取的正构烷烃标样的色谱峰面积通过标准曲线对应成浓度, 与投加浓度比较, 萃取效率如表 1 所示. 从表 1 可见, 随着正构碳链的加长, 各种溶剂的萃取效率都明显上升. 其中, 正己烷对各种正构烷烃都有较高的萃取效率.

表 1 不同溶剂对正构烷烃的萃取效率比较

Table 1 Extracted efficiency of normal alkane by different solvents

标样	投加浓度 /mg · l ⁻¹	萃取效率 /%			
		四氯化碳	正辛烷	正己烷	正庚烷
C10	8.33	33.88	15.86	45.42	47.61
C12	11.13	50.99	46.52	64.62	75.88
C14	13.88	49.80	44.35	68.13	63.10
C16	16.67	42.03	37.34	60.10	53.39
C24	11.20	48.47	42.60	69.13	54.25
C28	11.61	53.04	49.20	78.91	67.63
C32	12.01	62.19	57.09	85.81	79.90
C36	15.20	61.91	63.74	91.81	90.17

4 萃取剂用量、萃取时间和萃取次数的影响

不同正己烷用量的萃取结果见表 2。当正己烷的萃取用量为每克干土样 6—7ml 时，能得到含油量的一个极大值，证明萃取的效果达到最佳。一般实验中土样的含水率为 50%左右，为了方便起见，同时尽量节省正己烷的用量，一般选取每 1g 湿土样加入 5ml 正己烷。

表 2 正己烷用量对萃取效率的影响

Table 2 Effect of hexane amount on extract efficiency

土壤湿重 /g	土壤干重 /g	正己烷体积 /ml	稀释后含油量 /mg · l ⁻¹	萃取相比 /ml · g ⁻¹ 干重
1.956	1.641	5.0	2.84	3.05
1.938	1.626	10.0	8.43	6.15
1.964	1.648	20.0	1.37	12.14
1.964	1.647	30.0	1.48	18.21

萃取时间对萃取效率的影响见图 3(A)。由图 3(A)可见，在 0 到 24h 内，萃取效率随时间的增加有明显的增加趋势，并逐渐接近 100%，但萃取 24h 后，含油量基本维持不变，因此，认为 24h 即达到了萃取平衡。而快速萃取只能萃取得到大约 80% 的石油。

萃取次数对萃取效率的影响见图 3(B)。将每次含油量累计，计算萃取率，因为四次萃取的萃取率 99.20% 已经非常接近 100%，所以可以近似认为经过五次萃取即达到萃取平衡。作萃取次数对萃取效率的影响曲线。一次萃取效率为 75.56%，试验中为便于对比各个条件参数下的萃取效果，一般采用一次萃取。

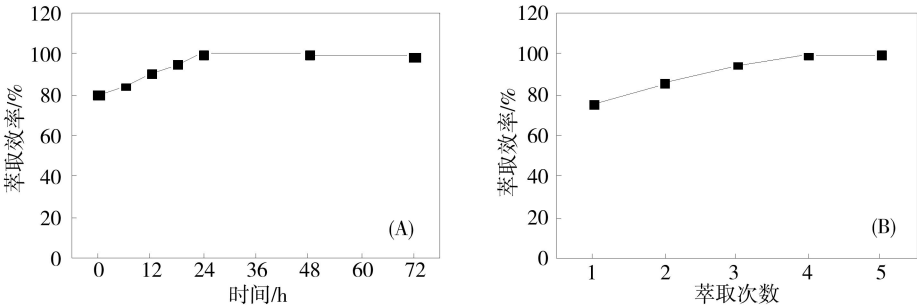


图 3 萃取时间及次数对萃取效率的影响

Fig. 3 Effects of extract time and repeat times on extract efficiency

5 pH值和温度的影响

pH值和温度对萃取效率的影响见图 4。由图 4(A)可见，pH 值对萃取效率有着较大的影响。当 pH 值大于 7 时，正己烷从土壤中萃取石油的能力受到极大抑制，在 pH 值为 10 时，萃取液含油量甚至为零。在酸性条件下，特别是 pH ≤ 3 时，萃取液的含油量明显较高。因为在酸性条件下，石油不

容易发生乳化现象,而容易被有机溶剂萃取.所以,在萃取时,应该加几滴 1:1 的浓硫酸,调节 pH ≤ 3 ,使得土壤中的石油能够完全进入萃取液中,或加入盐类物质也可以阻止乳化.

图 4(B)中,随着温度的升高,萃取效率有一定程度的上升.对于成分单一的有机物,用正己烷萃取,温度在 10—30 范围内,对萃取平衡的影响不是很明显.但是,由于温度对不同油的溶解程度及存在形态的影响程度不同,石油的成分愈复杂,温度对萃取的影响愈大.常温下正己烷只能萃取中等轻质油、轻质油和润滑油;40 时还可以萃取重质油;很重的油必须在 60 以上萃取^[5].

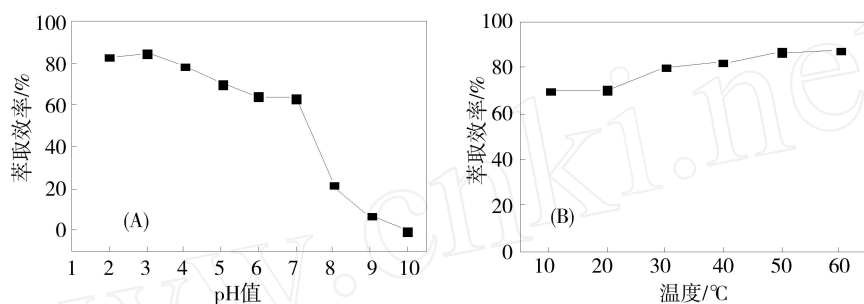


图 4 pH 值及温度对萃取效率的影响

Fig. 4 Effects of pH and temperature on extract efficiency

综上所述,对原油污染土壤中原油的最佳萃取条件为:以正己烷为萃取剂,萃取剂用量为每克干土样约加 6—7ml,萃取时间为 24h.另外,可适当增加萃取次数以提高萃取效率;pH 值以硫酸调至 3 以下,萃取效果好;温度则选择 50—60 较为适中.

参 考 文 献

- [1] 刘琳娟,沈志群,影响红外测油仪测定土壤中石油含量的若干因素[J].环境监测管理与技术,2004,16(4) 47
- [2] 唐松林,红外光度法测定土壤中的石油类[J].中国环境监测,2004,20(1) 36—38
- [3] Walker J D, Colwell R R, Petrakis L, Microbial Petroleum Degradation: Application of Computerized Mass Spectrometry[J]. Can. J. Microbial, 1975, 21 1760—1767
- [4] 胡晓芳,夏福军,朱南文等,原油污染土壤的生物法修复效果研究[J].环境化学,2006,25(5) 593—597
- [5] 杨宏斌,董张法,金朝晖等,正己烷萃取-气相色谱法快速测定水中三氯乙烯[J].中国环境监测,2007,23(4) 37—39
- [6] 王贵宾,王国良,崔新安等,萃取法脱除南海原油中环烷酸的工艺研究[J].石油化工腐蚀与防护,2006,23(2) 6—8

STUDY ON OPTIMIZING EXTRACTION PARAMETERS OF OIL IN OIL-CONTAMINATED SOIL

ZHAO Ling¹ HONG Jian-ling² ZHU Nan-wen¹

(1 School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China;

2 Shanghai Yuanjun Environmental Protection Co., Ltd, Shanghai, 200336, China)

ABSTRACT

The determination of oil in oil-contaminated soil by infrared spectrophotometer and gas chromatography requires sufficient extraction. The extraction parameters including the quantity and type of extraction solvent, the extraction time and repeat times, temperature and pH were studied in the paper. The results showed that hexane was the best solvent. The optimal quantity of used hexane was 6—7ml · g⁻¹ dry soil, at which the most oil extraction was obtained. The extraction efficiency increased within 24h and then the rise was not obvious. It also increased with the repeat times until 100% extraction was obtained. The extraction efficiency was high at relatively low pH and seriously inhibited when pH > 7. The most moderate extraction temperature was 50—60.

Keywords: infrared spectrophotometer, gas chromatography, extraction, hexane