

Jan HUPKA*, Barbara WAWRZACZ*

BADANIE EFEKTYWNOŚCI UWALNIANIA OLEJU Z GRUNTU W WARUNKACH STATYCZNYCH

Zastosowano ługowanie w warunkach statycznych w oryginalnym układzie badawczym do oceny podatności oleju na separację z modelowych próbek zanieczyszczonego gruntu. Zaobserwowano, że próbki zaolejonej ziemi uwalniały olej w kontakcie z alkaliczną fazą wodną o $\text{pH} = 10,5$. Szybkość uwalniania oleju w temperaturze $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ była od 2 do 7 razy większa niż dla $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, w zależności od rodzaju oleju, stężenia substancji powierzchniowo-czynnych (SPC) i wielkości ziaren piasku. Efektywność wydzielania oleju była odwrotnie proporcjonalna do czasu kondycjonowania piasku z olejem oraz uwarunkowana dostatecznie wysokim stężeniem SPC w fazie wodnej, co najmniej 1% wag. dla badanego układu doświadczalnego.

WPROWADZENIE

Separację oleju z gleby lub gruntu za pomocą przemywania prowadzi się w wypadku zanieczyszczenia terenów rekreacyjnych lub plaży i przy bliskości ujęć wody pitnej, a także w razie braku możliwości zastosowania metod biologicznych. W pewnych okolicznościach obróbki zanieczyszczonego gruntu rozkład biologiczny może być poprzedzony ługowaniem fazą wodną. Hankel i współautorzy podkreślili istotę sił mechanicznych do przezwyciężenia sił adhezji podczas obróbki zanieczyszczonej gleby (Hankel et al. 1992), zaś Morris i współautorzy wykazali, że fazę olejową (ściśle: emulsję wody w oleju) można niemal całkowicie usunąć z piasku morskiego za pomocą przemywania wodą morską w bębnie mieszarki betonu, dodając tylko naftę (Morris et al. 1986).

Nie mniej istotnym zadaniem podczas rekultywacji zanieczyszczonych gruntów, zarówno metodą wydobywania i przemywania w mieszalnikach, jak i przemywania *in situ*, jest uwzględnienie warunków termodynamicznych separacji oleju od cząstek mineralnych. Fizykochemiczne uwarunkowania procesu przemywania gruntu są szeroko dyskutowane w literaturze (Schneider 1992; Sobisch et al. 1995; Clarke et al. 1991; Liu i Roy 1992; Martel et al. 1993; Wawrzacz et al. 1994), jakkolwiek brak jest dogodnej metody eksperymentalnej do oceny podatności badanego układu na separację.

W obecnej pracy metodę ługowania zaolejonego piasku w warunkach statycznych („stagnant digestion”) przeprowadzono w oryginalnej, a zarazem prostej aparaturze

* Katedra Technologii Chemicznej, Politechnika Gdańska, 80-952 Gdańsk.

laboratoryjnej. Analizuje się w niej oddziaływania międzyfazowe wieloziarnowych próbek, a nie pojedynczych ziaren. Zastosowana metoda pozwala dobrać parametry procesowe na podstawie badań laboratoryjnych i jednocześnie uwzględnić warunki naturalne prowadzenia procesu, takie jak wielkość i szorstkość ziaren, porowatość gruntu, działanie sił kapilarnych i zdolność zwilżania ziaren mineralnych przez olej.

METODYKA BADAWCZA

Badania kinetyki separacji faz przeprowadzono dla próbek piasku i mikrokulek szklanych. Stosowano piasek o gęstości 2550 kg/m^3 i składzie frakcyjnym podanym w tabeli 1. Analiza petrograficzna wykazała przeważającą obecność ziarn kwarcu z otoczką limonitową, pojedynczych okruchów skaleni, licznych okruchów skał magmowych oraz wapieni. Rentgenogram frakcji pylistej $d < 0,071 \text{ mm}$ potwierdza przewagę kwarcu w próbce. Pozostałe fazy krystaliczne stwierdzone na rentgenogramie, to kalcyt, dolomit i skaleni. Dla trzykrotnie wyższej czułości stwierdzono obecność niewielkich ilości illitu i kaolinitu. Mikrokulki szklane o gęstości $2400\text{--}2600 \text{ kg/m}^3$ i granulacji $0,125\text{--}0,850 \text{ mm}$ są chemicznie obojętne i stanowią bezpostaciową fazę szklistą.

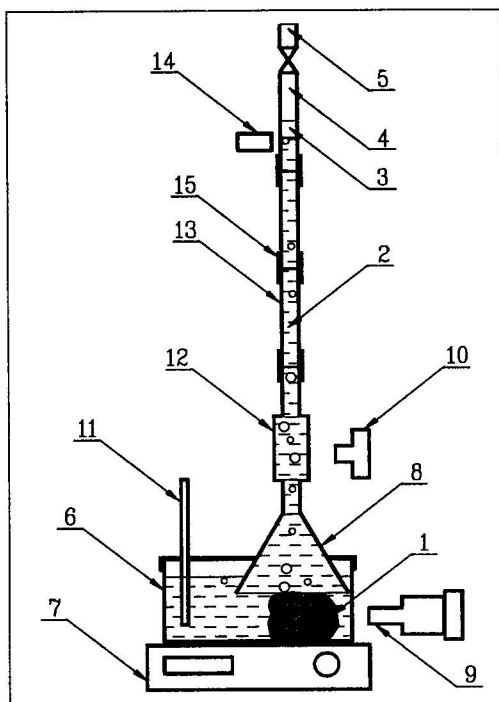
Tabela 1. Skład granulometryczny ziaren piasku
Sand grain size distribution

Średnica oczek sita mm	Udział wagowy ziaren %
>2	
1–2	9,1
0,8–1	5,8
0,5–0,8	19,4
0,4–0,5	13,2
0,25–0,4	24,1
0,16–0,25	14,7
0,071–0,16	9,5
<0,07	13,5

Fazę olejową stanowił olej silnikowy „Lux 10” o lepkości $126 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ i gęstości 890 kg/m^3 w 20°C oraz olej napędowy o lepkości $1,45 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ i gęstości 826 kg/m^3 w 20°C . Fazę wodną stanowił roztwór węglańu sodu o $\text{pH} = 10,5 \pm 0,2$. Spadki pH spowodowane absorpcją dwutlenku węgla z powietrza kompensowano dodając znane ilości stałego węglańu sodu. Jako substancji powierzchniowo-czynnej używano dodecylosiarczanu sodu.

Wyflukany i wysuszony w temperaturze 60°C piasek został po kilku dniach zmieszany z olejem i pozostawiony na okres od 1 dnia do 3 miesięcy. Świeżo zmieszany

piasek z olejem zawierał $11,5 \pm 0,5\%$ wody i $9,5 \pm 0,3\%$ oleju. Piasek sezonowany 3 miesiące utracił nieco wody (do $9,0 \pm 0,2\%$). Równomierność wysycenia piasku olejem i wodą badano stosując ekstrakcję toluenem w aparacie Dean-Starka. Fluktuacje składu były mniejsze niż 6%, dlatego mieszaninę uznano za jednorodną. Badania kinetyki separacji polegały na pomiarze objętości wydzielonego gazu i oleju z modelowej próbki gruntu. Każde ługowanie powtórzono przynajmniej trzy razy, a prezentowane wyniki są średnią arytmetyczną z kilku pomiarów. Do badań wykorzystano układ pomiarowy przedstawiony na rys. 1, opisany wcześniej (Hupka i Wawrzacz 1996).



Rys. 1. Zestaw laboratoryjny do ługowania/wypierania w warunkach równowagi (stagnant digestion): 1 – próbka; 2 – faza wodna; 3 – faza olejowa; 4 – faza gazowa; 5 – do próżni; 6 – pojemnik do ługowania; 7 – podgrzewacz; 8 – lejek; 9 – mikroskop z aparatem fotograficznym lub kamerą video; 10 – aparat fotograficzny; 11 – czujniki (pH, temperatura); 12 – cęła z płaską ścianką; 13 – kalibrowana rurka złożona z segmentów; 14 – lupa; 15 – przezroczysty wąż łączący segmenty

Fig. 1. Experimental set-up used for stagnant digestion of oily soil or sludge.
1 – soil/sludge sample; 2 – aqueous phase; 3 – oil; 4 – gas phase; 5 – to vacuum;
6 – contacting vessel; 7 – thermostat; 8 – funnel; 9 – microscope with photo camera or video camera; 10 – photo camera; 11 – sensors (pH, temperature); 12 – cell with flat wall;
13 – calibrated collecting tube composed of easily detachable segments;
14 – magnifying lens; 15 – transparent tubing joining collecting tube segments

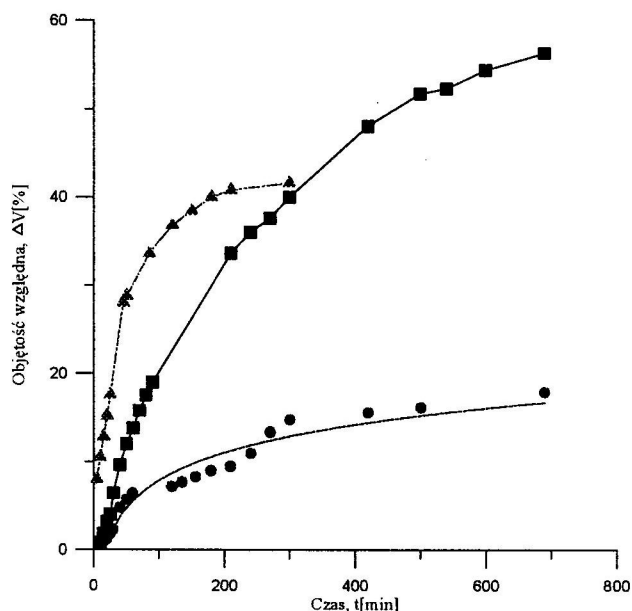
Podstawowymi elementami układu pomiarowego są: celka do separacji faz oraz lejek zakończony rurką pomiarową, podzieloną na segmenty. Pojemność rurki można zmieniać, używając różnej liczby segmentów, w zależności od przewidywanej sumarycznej objętości uwalnianego gazu i oleju. Celkę pomiarową oraz lejek z kalibrowaną rurką napelnia się fazą wodną, podłączając rurkę do próżni. Próbkę modelowe gruntu w kształcie ściętego stożka o średnicy podstawy 5 cm, średnicy górnej podstawy 3,5 cm i wysokości 2,5 cm, o masie 50 g, gęstości nasypowej 1650 kg/m^3 i porowatości 11,5% umieszczano w celce pod lejkiem w taki sposób, aby powietrze nie dostało się pod lejek. W trakcie procesu roztwór w rurce miarowej jest wypierany przez gaz oraz fazę olejową, które są uwalniane z badanej próbki. Termostat umożliwia prowadzenie badań w temperaturach wyższych od otoczenia z dokładnością do $0,5^\circ\text{C}$. Obserwacje mikroskopowe zarówno próbki gleby, jak i powierzchni międzyfazowej w kalibrowanej rurce pozwoliły na śledzenie formowania się kropeł olejowych, ocenę zwilżalności powierzchni próbki przez roztwór wodny na podstawie sposobu uwalniania kropeł, pomiaru czasu koalescencji kropeł olejowych, a także pomiaru średnic uwalnianych pęcherzyków gazu i kropeł oleju.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań szybkości uwalniania oleju z modelowych próbek gruntu przedstawiono na rys. 2–7. Wstępne badania wykonano z wykorzystaniem kulek szklanych jako materiału o bardziej zdefiniowanym składzie granulometrycznym i właściwościach powierzchni. Z wykresu na rys. 2 wynika, że dla tych samych warunków przygotowania i ługowania zaolejonych próbek kulki szklane nieco szybciej uwalniały olej niż piasek kwarcowy, co mogło wynikać z ponad 10% udziału wagowego ziaren piasku o średnicy poniżej 0,16 mm, a zarazem szorstkości i braku sferyczności ziaren piasku. Zdolności zwilżania przez olej zarówno piasku, jak i kulek szklanych, wyznaczone za pomocą pomiaru wysokości wzniesienia kapilarnego, były porównywalne. Negatywny wpływ drobnych frakcji piasku potwierdza przebieg krzywej dla ziaren piasku mniejszych od 0,16 mm. Na kolejnych wykresach przedstawiono efekty uwalniania oleju wyłącznie dla piasku.

Obserwacje mikroskopowe ujawniły, że w czasie pierwszych kilku minut cała powierzchnia próbki pokrywa się formującymi się kropelkami oleju, które w temperaturze 50°C oraz dla 2,5% stężenia surfaktantu szybko przyjmują kształt sferyczny i są uwalniane. W początkowej fazie procesu uwalniane są pęcherzyki gazu otoczone filmem olejowym oraz przylegające do oleju drobne ziarna piasku. Fazę gazową stanowiło powietrze z minimalną zawartością par węglowodorów. Przed koalescencją kropeł i pęcherzyków z fazą olejową zebraną w rurce miarowej, części mineralne opadają na dno. Czas koalescencji kropeł olejowych wynosił na początku procesu od 15 do 30 min (zależnie od stężenia SPC). Po około 4 h prowadzenia procesu, i niezależnie od temperatury, uwalniane krople oleju są pozbawione części mineralnych, natomiast czas koalescencji kropli wzrasta do 24 h.

Z przebiegu krzywej na rys. 2 dla piasku o składzie granulometrycznym podanym w tabeli 1, 5% objętości względnej uwolnionego oleju uzyskuje się już po 30 min, – 10% po 45 min, a 20% po 100 min. Po 12 godzinach trwania procesu uzyskano ok. 60% oleju. Przyrost objętości oleju w czasie malał, ale nie spadł do zera. W trakcie prowadzenia ługowania próbka rozpadła się w czasie pierwszych 30 minut, po czym kształt zewnętrzny nie ulegał już zmianie.



Rys. 2. Wpływ rodzaju ciała stałego na kinetykę separacji oleju „Lux 10”

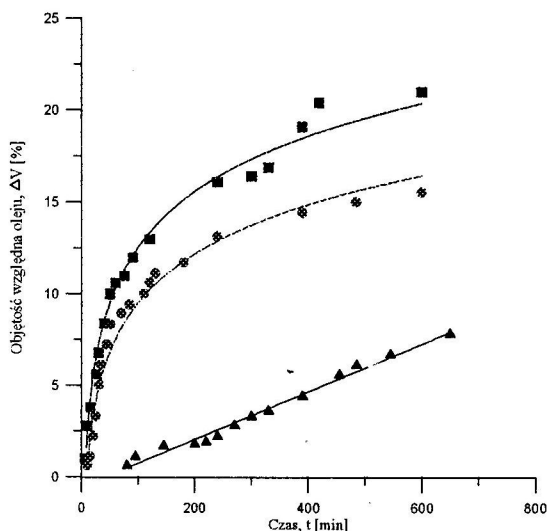
w temperaturze 50 °C i stężeniu SPC 2,5% wag. Czas kondycjonowania próbek: 2 dni;

– Δ kulki szklane, – ■ piasek o uziarnieniu wg tabeli 1, – ● piasek o średnicy ziaren $d < 0,16$ mm

Fig. 2. Influence of kind of solids on separation kinetics of „Lux 10” oil (temperature 50 °C, surfactant concentration 2.5 wt.%, sample conditioning time 2 days)

– Δ glass beads, – ■ sand; size distribution according to table 1, – ● sand; grain size $d < 0.16$ mm

Wpływ stężenia SPC na proces przedstawiono na rys. 3. Zaolejone próbki piasku umieszczono w alkalicznych roztworach substancji powierzchniowo-czynnych o stężeniu 0,5 1,0 i 2,5% wag. Ługowanie prowadzono w 50 °C. Krzywe dla 1% i 2,5% SPC mają podobny przebieg, przy czym dla wyższego stężenia surfaktantu większy jest odzysk oleju. Dla roztworu 0,5% wag. proces ługowania jest nieefektywny, ponieważ pierwsze krople oleju pojawiają się dopiero po 80 min od chwili umieszczenia próbki w roztworze, a 5% objętości względnej uwolnionego oleju uzyskuje się po 7.5 h (450 min) od chwili rozpoczęcia procesu. Według Oma i współautorów, efektywne przemycanie gleby uzyskano dla 2,5% wag. roztworów dodecylosiarczanu sodu (Oma et al. 1993). Jeśli olej miałby ulegać solubilizacji, stężenia SPC powinny być kilkakrotnie większe (Martel et al. 1993).

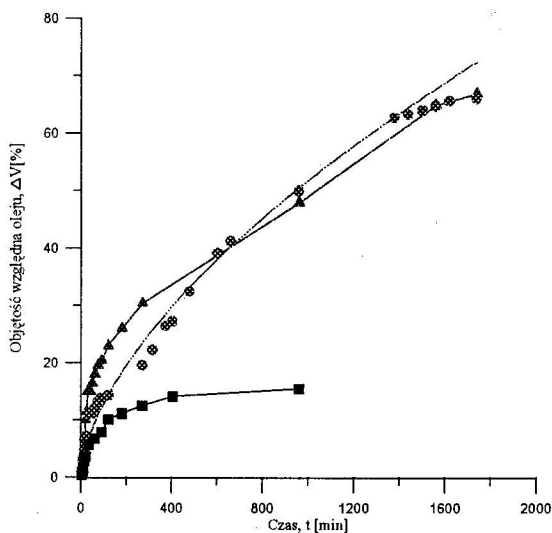


Rys. 3. Wpływ stężenia SPC na kinetykę separacji oleju „Lux 10” z próbek piasku w temperaturze 50 °C po 3 miesiącach ich kondycjonowania

– ■ 2,5 % wag. SPC, – ● 1,0 % wag. SPC, – Δ 0,5 % wag. SPC

Fig. 3. Influence of surfactant concentration on separation kinetics of „Lux 10” oil from sand (temperature 50 °C, sample conditioning time 3 months)

– ■ 2.5 wt. % surfactant, – ● 1.0 wt.% surfactant, – Δ 0.5 wt.% surfactant



Rys. 4. Objętość względna uwolnionego oleju „Lux 10” w funkcji czasu kondycjonowania próbek.

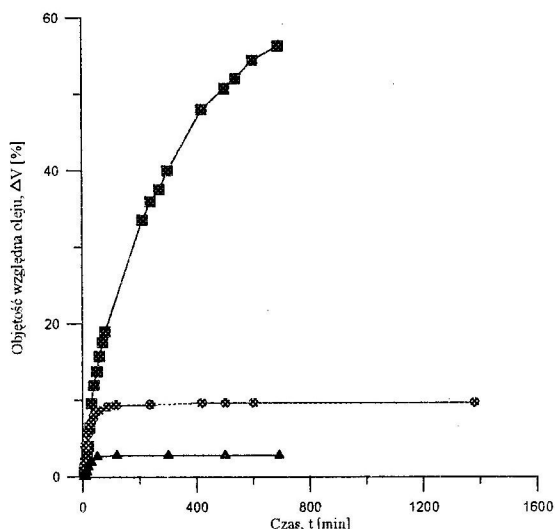
Stężenie SPC 2,5% wag., temperatura prowadzenia procesu 50 °C

– Δ 12 godzin kondycjonowania, – ● 2 dni kondycjonowania, – ■ 3 miesiące kondycjonowania

Fig. 4. Relative volume of released oil vs. sample conditioning time

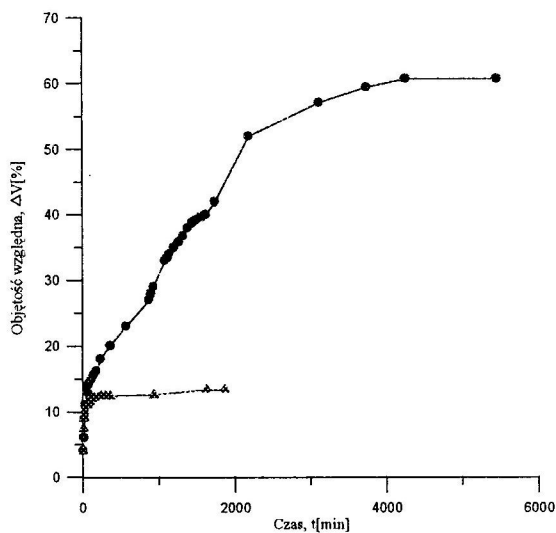
(concentration of surfactant 2.5 wt. %, temperature 50 °C)

– Δ 12 h of conditioning, – ● 2 days of conditioning, – ■ 3 months of conditioning



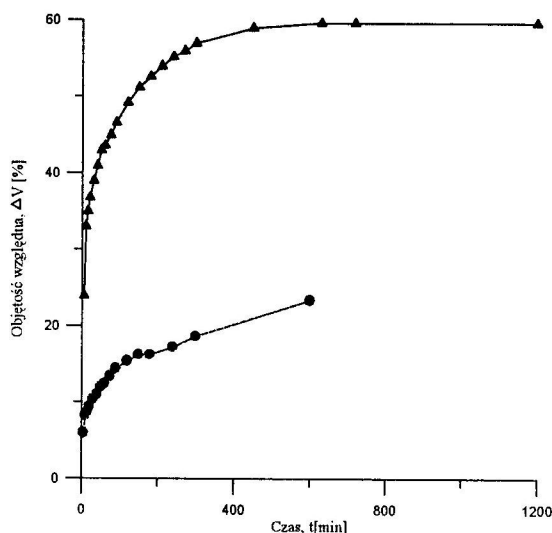
Rys. 5. Objętość względna uwolnionego oleju „Lux 10” w funkcji czasu kondycjonowania próbek. Stężenie SPC 2,5% wag., temperatura prowadzenia procesu 50 °C ; – ■ 2 dni kondycjonowania próbek o uziarnieniu wg tabeli 1, – ● 2 dni kondycjonowania próbek o uziarnieniu $d < 0,16$ mm, – Δ 3 miesiące kondycjonowania próbek o uziarnieniu $d < 0,16$ mm

Fig. 5. Relative volume of released oil vs. sample conditioning time (concentration of surfactant 2,5 wt.%, temperature 50 °C) – Δ 2 days of conditioning; sand size distribution according to table 1, – ● 2 days of conditioning; sand size $d < 0.16$ mm, – ■ 3 months of conditioning; sand size $d < 0.16$ mm



Rys. 6. Objętość względna uwolnionego oleju napędowego od czasu kondycjonowania próbek dla stężenia SPC 1% wag. i temperatury procesu 20 °C – ● 24 godziny kondycjonowania, – Δ 6 dni kondycjonowania

Fig. 6. Relative volume of released diesel oil vs. sample conditioning time (concentration of surfactant 1 wt. %, temperature 20 °C) – ● 24 h of conditioning, – Δ 6 days of conditioning



Rys. 7. Objętość względna uwolnionego oleju napędowego od czasu kondycjonowania próbek dla stężenia SPC 1% wag. i temperatury procesu 50 °C
 – Δ 2 dni kondycjonowania, – ● 6 dni kondycjonowania

Fig. 7. Relative volume of released diesel oil vs. sample conditioning time (concentration of surfactant 1 wt. %, temperature 50 °C)
 – ● 2 days of conditioning, – Δ 6 days of conditioning

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki badań prowadzonych w 50 °C i przy stężeniu 2,5% wag. SPC dla próbek piasku, które po wymieszaniu z olejem „Lux-10” w 18 °C sezonowano przez okres 12 h, 48 h i 3 miesiące. Proces odolejania biegł najefektywniej dla próbek, dla których czas kontaktowania faz był najkrótszy, tj. wynosił 12 h. Podobny przebieg ma krzywa przedstawiająca wyniki zebrane w trakcie obserwacji lugowania po 48 h. W obu seriach badań uwalnianie oleju biegło bardzo dynamicznie, szczególnie na początku prowadzenia procesu. Uwalnianie oleju z próbki sezonowanej 3 miesiące, jakkolwiek szybkie na początku doświadczenia, praktycznie ustalo po 400 min, względna zaś objętość wydzielonego oleju osiągnęła zaledwie 15%. Według dostępnej literatury, czas kontaktu fazy stałej z olejem nie był traktowany jako zmienna w układach modelowych oraz nie był brany pod uwagę dla układów z rzeczywistą glebą zanieczyszczoną (Martel et al. 1993).

Wpływ czasu kontaktowania się faz na efektywność separacji oleju jeszcze dobitniej jest zilustrowany dla ziaren mniejszych od 0,16 mm na rys. 5. Dla wszystkich próbek pierwsze krople olejowe były uwalniane w 2–3 minucie od chwili umieszczenia zaolejonego piasku w roztworze luguującym. Po 10 min powierzchnia wszystkich próbek całkowicie została pokryta kroplami oleju. Po 30 min trwania procesu uzyskano około 5% objętości względnej uwolnionego oleju z próbek poddanych separacji po 2 dniach kondycjonowania i 1,5% objętości względnej z próbek poddanych lugowaniu po 3 miesiącach. Po godzinie trwania procesu uzyskano 16% objętości względnej oleju z próbek

o uziarnieniu wg tabeli 1, około 9% z próbek o uziarnieniu $d < 0,16$ mm i poniżej 3% z próbek o uziarnieniu $d < 0,16$ mm i 3-miesięcznym czasie kontaktowania faz. Dla drobnych ziaren procesy separacji praktycznie ustały po około 100–120 minutach.

Wyniki pomiarów wykonanych dla piasku zanieczyszczonego olejem napędowym i sezonowanego przez 2 i 6 dni przedstawiono na rys. 6 i 7; uziarnienie piasku było zgodne z rozkładem wielkości podanym w tabeli 1, stężenie SPC wynosiło 1% wag., zaś temperatura procesu wynosiła 20 i 50 °C. Dla 20 °C w czasie pierwszych 30 min uzyskano ponad 10% objętości względnej uwolnionego oleju z próbek poddanych separacji po 2 i 6 dniach kondycjonowania. Natomiast w temperaturze 50 °C po 30 min uzyskano 40% oleju z próbek kondycjonowanych 2 dni i ponad 10% dla próbek poddanych ługowaniu po 6 dniach. Po 10 h prowadzenia procesu w 20 °C uzyskano 12% oleju z próbek kondycjonowanych 6 dni i ponad 23% – z próbek kondycjonowanych 2 dni. W temperaturze 50 °C w tym czasie uzyskano ponad 23% oleju z próbek separowanych po 6 dniach i około 60% oleju z próbek separowanych po 2 dniach od momentu zaolejenia. Tak więc separacja oleju w 20 °C po 2 dniach od zaolejenia będzie dużo wolniej niż w 50 °C, osiągając po 62 h wydajność ponad 60% uwolnionego oleju, co w 50 °C uzyskuje się po 7,5 h.

PODSUMOWANIE

1. Czas kondycjonowania piasku z olejem przed procesem separacji wywiera istotny wpływ na efektywność separacji oleju i jest ważną wskazówką technologiczną dla procesu przemycania zaolejonego gruntu w warunkach statycznych. Przemycanie gruntu może być mniej wydajne po okresie dłuższym niż dwa dni od chwili kontaktu oleju z ziarnami piasku.

2. Warunkiem szybkiego uwolnienia ponad połowy oleju z badanych próbek było zastosowanie stosunkowo wysokich stężeń SPC, rzędu 2,5% wag. W świetle wcześniej wykonanych badań (Hupka i Wawrzacz 1996) wpływ stężenia SPC na skuteczność wydzielania oleju jest bardziej znaczący niż wpływ temperatury. Z punktu widzenia oczyszczania zaolejonych gruntów korzystniej będzie stosować fazę wodną o wyższym stężeniu SPC i niższej temperaturze z uwagi na ogromną oszczędność ciepła w procesie.

Pracę wykonano korzystając ze środków finansowych na badania własne Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej – umowa BW nr 950046. Pani dr inż. Annie Pielak z Katedry Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej dziękujemy za wykonanie analizy rentgenograficznej i ocenę petrograficzną próbek piasku.

LITERATURA

CLARKE A.N., PLUMB P.D., WILSON D.J. (1991), *Soil clean-up by surfactant washing. Laboratory results and mathematical modeling*, Sep. Sci. Technol., **26** (3), 301–343.

- HANKEL D., ROSENSTOCK, BIEHLER G. (1992), *The effect of attrition in the Lurgi-Deconterra process for decontamination of soil*, *Aufbereitungs Technik*, **33**(5), 257–266.
- HUPKA J., WAWRZACZ B., HUPKA M., MILLER J.D. (1996), *Characterization of oily sludge by stagnant digestion technique*, *Proceedings, CATS III Congress*, March 18–20 1996, Oostende, Belgium, The Technological Institute of the Royal Flemish Society of Engineers, s. 447–454.
- LIU M., ROY D. (1992), *Washing of hydrophobic organics from contaminated sand with surfactant*, *Minerals and Metallurgical Processing*, November, 206–208.
- MARTEL R., GELINAS P.J., DESNOYERS J.E., MASSON A. (1993), *Phase diagrams to optimize surfactant solutions for oil and DNAPL recovery in aquifers*, *Ground Water*, **31** (5), 789–800.
- MORRIS P.R., NORTH A.A., THOMAS D.H., TOOKEY D.J., TURNER A.C., WALSH T. (1986), *Beach cleaning trials: Pendine Sands*, Warren Spring Laboratory, Stevenage, England, Raport No. PB88–151691, s. 22–25.
- OMA K.H., CLARKE A.N., MEGEHEE M.M., WISON D.J. (1993), *Soil clean-up by surfactant washing. III. Design and evaluation of the integrated pilot-scale surfactant recycle system*, *Sep. Sci. Technol.*, **28** (15&16), 2319–2349.
- SCHNEIDER F.U. (1992), *Fundamentals and practice of soil washing*, *Aufbereitungs Technik*, **33** (9), 501–514.
- SOBISCH T., KUHNEMUND L., HUBNER H., REINISCH G., KRAGEL J. (1995), *Physicochemical aspects of in situ surfactant washing of oil contaminated soils*, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **95** 125–129.
- WAWRZACZ B., HUPKA J., BOKOTKO R., *Podstawy fizykochemiczne separacji olejów z gleby i gruntu*, Materiały Ogólnopolskiego Seminarium Naukowego „Związki ropopochodne – kryteria i metodyka oceny skażenia”, Karwice 13–14.04.1994, Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy, s.174–181.
- WAWRZACZ B., HUPKA J., *Wpływ temperatury na efektywność przemywania zaolejonych gleb i osadów*, Materiały Międzynarodowej Konferencji nt. „Analiza i Utylizacja Zaolejonych Odpadów”, 8–12.09.1996, Gdańsk, Politechnika Gdańska.

Hupka J., Wawrzacz B. (1996), Investigation of oil liberation efficiency from soil during stagnant digestion, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **30**, 177–186 (Polish text)

A new laboratory set-up for stagnant digestion was used to study oil release from model oil-sand aggregates. It was observed that oily soil samples released oil when submerged in an alkaline solution (pH = 10.5). The rate of oil release at 50 °C was from 2 to 7 times greater than at 20 °C depending on the kind of oil, surfactant concentration, and on the size of sand grains. The efficiency of oil liberation from sand was inversely proportional to oil-sand conditioning time and was controlled by sufficient surfactant concentration – at least 1 wt.% in the investigated experimental system.