

一种新型含油污泥清洗剂的研究*

魏艺涵 文天祥 段欣欣 吴世根 刘宇程

(西南石油大学化学化工学院)

摘 要 茶皂素是一种从茶树籽中提取出的性能良好的天然非离子表面活性剂,将茶皂素与烷基酚聚氧乙烯醚类表面活性剂(OP)、硅酸钠(Na_2SiO_3)、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)、仲烷基磺酸钠(SAS)进行复配,筛选出一种清洗效率高、环境友好的新型含油污泥清洗剂。该清洗剂茶皂素、 Na_2SiO_3 、AEO、 NaHCO_3 质量比为1:3:3:3,最优清洗条件为热水浴温度65℃、搅拌时间40 min、转速100 r/min、溶液pH值为10、最佳处理量为2.0 g 含油污泥/50 mL 清洗剂,优化的二次清洗剂浓度为0.3 g AEO/50 mL 蒸馏水。该清洗剂和二次清洗剂可以较好的处理含油污泥,脱油率最高可达95.35%。

关键词 环境友好; 茶皂素; 含油污泥; 配比; 最优清洗条件

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.04.003

文章编号:1005-3158(2019)04-0008-04

0 引 言

石油开采、炼制、废物处理及炼钢等行业均可产生含油污泥。含油污泥成分复杂,多为黏状、稳定性强的均匀混合物,一般由油包水(W/O)、水包油(O/W)及悬浮固体等组成。由于含油污泥含水率高且充分乳化、黏度较大,难以沉降处理^[1-3],并且其中还含有硫化物、苯的同系物等对人体有危害作用的物质,已被列入《国家危险废物名录》。

目前国内含油污泥的主要处理方法包括焚烧法、热解法、固化法、热化学清洗法等,其中热化学清洗法因其清洗效率较高、成本低廉被广泛关注。但热化学清洗法往往需要额外添加成本昂贵的化学试剂及匹配的处理设施,处理过程复杂,还会引起废水、废渣等二次污染问题^[4-5]。因此,研究一种清洗效果好、生物毒性小、易降解、造价低的环境友好型含油污泥清洗剂迫在眉睫。

茶皂素是一种从茶树种子中提取出的性能良好的天然表面活性剂。相比化学表面活性剂,茶皂素具有无毒或低毒、可生物降解、不造成二次污染、生产成本低等特点^[6-7]。因此,可将茶皂素与现有的表面活性剂进行复配,从而筛选出环境友好型含油污泥清洗剂。

1 实 验

1.1 样品、试剂、仪器及计算方法

1) 样品

实验泥样取自炼钢厂生产过程中产生的含油污

泥,黑色,质黏稠,伴有刺鼻臭味。其中所含油为废机油,含油率80%左右。性质较不稳定。

2) 试剂

茶皂素:纯度98%,西安博联特化工有限公司制;硅酸钠(Na_2SiO_3):AR,成都市科龙化工试剂厂制;脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO):纯度99%,山东优索化工科技有限公司制;碳酸氢钠(NaHCO_3):纯度99.5%,成都市科龙化工试剂厂制;烷基酚聚氧乙烯醚类表面活性剂(OP):纯度99%,成都市科龙化工试剂厂制;仲烷基磺酸钠(SAS):纯度60%,山东优索化工科技有限公司制;无水乙醇。

3) 仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S型)、电热鼓风干燥箱(101-1AB型)、索氏提取器、分析天平、电热套。

4) 计算方法

以脱油率为指标衡量清洗剂的效果。

$$A = \frac{M_1 - M_2}{80\% \times M_1} \times 100\%$$

式中:A为脱油率,%; M_1 为所取含油污泥样品质量,g; M_2 为经过脱油和烘干处理后的含油污泥质量,g。

1.2 清洗过程

1.2.1 一次清洗

将按一定比例复配的50 mL清洗剂加入至2 g含油污泥中,在一定温度下水浴加热、搅拌一定时间。

1.2.2 一次沉降

将1.2.1得到的溶液静置沉降,待分层。

* 基金项目:四川省科技厅重点项目资助;钻井固废不落地处理工艺及综合利用技术研究,编号:2017FZ0075。

魏艺涵,西南石油大学化学化工学院环境工程专业2016级在读本科生。通信地址:四川省成都市新都区新都大道8号,610500。E-mail:13980741600@163.com。

1.2.3 二次沉降和二次清洗

将1.2.2中已分层溶液的油相和水相吸出,继续沉降,待分层;向剩余的固相中加入二次清洗剂50 mL,在和1.2.1相同的温度下水浴加热、搅拌5 min。

1.2.4 烘干

将1.2.3中经二次沉降和二次清洗后得到的溶液的油相和水相吸出,剩余的固相放进电热鼓风干燥箱烘干,得到经过清洗脱油处理后的污泥。

1.3 实验内容

1.3.1 提取茶皂素

将20 g茶籽粉放入索氏提取器,加入300 mL无水乙醇,电热套加热,浸提6~7 h,至圆底烧瓶中的溶液由无色变为黄色^[8]。将黄色溶液烘干得到固体物质,将该固体物质放入研钵磨碎,得到茶皂素。

1.3.2 寻找最佳配比

1.3.2.1 茶皂素与一种表面活性剂复配

AEO类表面活性剂是典型的绿色表面活性剂,具有对人体刺激性小,易于生物降解的优点^[9];OP是除AEO之外的第二大类非离子型表面活性剂,与其他非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂配伍性较好,能够发挥协同效应,使脱油率进一步提高^[10];SAS是阴离子表面活性剂中渗透力较好的产品,具有一定的洗净能力,且生物降解性极佳,25℃、3 d后生物降解率可达95%^[11];Na₂SiO₃可以通过皂化、转化、中和与螯合等作用使污垢解离去除^[12],且为无机试剂,对环境的危害相对较小。因此,综合考虑除油效果和环境友好性,选用上述4种清洗剂分别与茶皂素进行复配。

将AEO、OP、Na₂SiO₃、SAS分别与茶皂素以不同比例复配,并溶于50 mL去离子水中,配制成清洗剂。将配制的不同的清洗剂加入同一批次的2 g含油污泥中,在相同的条件下完成整个清洗过程,最后通过计算得到每种复配清洗剂对应的脱油率。通过对脱油率大小的比较,确定脱油效果较好的配方。

1.3.2.2 正交实验

为了增大茶皂素溶解度,稳定脱油效果,使清洗剂更充分地含油污泥接触反应,加入碱性助洗剂NaHCO₃,并选用茶皂素及1.3.2.1中和茶皂素复配脱油效果最好的两种清洗剂,设计四因素三水平的正交实验,探究最高脱油率的清洗剂组成。其中三水平指在清洗剂中的占比分别为1,2,3。配制清洗剂的过程及处理的含油污泥量与1.3.2.1保持一致,通过计算选出脱油率最高时的配比,即最佳配比。

1.3.3 最优清洗条件探究

分别从溶液pH值、温度、处理时间、转速、最佳处理量5个角度研究最优处理条件。

1) 溶液pH值

向同一批次相同质量的含油污泥中加入等量按最佳比例配制的清洗剂,将其放入相同温度的热水中水浴加热、搅拌相同的时间,测定其pH=10。设置两组对比实验,通过加盐酸和氢氧化钠将pH值调整为9和11,然后完成整个清洗过程,测定3个pH值条件下的脱油率。

2) 温度

向同一批次相同质量的含油污泥中加入等量按最佳比例配制的清洗剂,将其放入不同温度的热水中水浴加热、搅拌相同的时间,然后在相同的条件下完成整个清洗过程,测定不同温度下的脱油率,得到脱油率随处理温度变化的结果。

3) 处理时间

向同一批次的若干组相同质量的含油污泥中加入等量按最佳比例配制的清洗剂,将其放入相同温度的热水中水浴加热、搅拌不同的时间,然后在相同的条件下完成整个清洗过程,测定经过不同处理时间后的脱油率,得到脱油率随搅拌处理时间变化的结果。

4) 转速

向同一批次相同质量的含油污泥中加入等量按最佳比例配制的清洗剂,将其放入相同温度的热水中水浴加热,并以不同的转速搅拌相同的时间,然后在相同的条件下完成整个清洗过程,测定每组脱油率,得到脱油率随转速变化的结果。

5) 最佳处理量

向同一批次不同质量的含油污泥中加入等量按最佳比例配制的清洗剂,然后在相同的条件下完成整个清洗过程,测定不同含油污泥质量对应的脱油率,得到脱油率随含油污泥质量变化的结果。

1.3.4 优化二次清洗剂

一次清洗可以去除含油污泥中大部分的油。为了进一步提高脱油率,对一次清洗后的固相继续进行二次清洗。因为其含油率较低,采用单一清洗剂做二次清洗剂。其中Na₂SiO₃单独与含油污泥作用时容易凝固,故以AEO、茶皂素和NaHCO₃为研究对象。AEO、茶皂素和NaHCO₃均各取0.1,0.2,0.3 g溶于50 mL去离子水中,作用于2 g含油污泥,在最优清洗条件下完成整个清洗过程,比较脱油率的大小,选择脱油率最高的清洗剂及其浓度作为二次清洗剂。

2 结果与讨论

2.1 最佳配比

将 OP、Na₂SiO₃、AEO、SAS 分别与茶皂素按不同比例进行复配,清洗效果见表 1。

表 1 茶皂素与一种表面活性剂复配后清洗效果

比例	含油 污泥/g	茶皂 素/g	OP/ g	Na ₂ SiO ₃ / g	AEO/ g	SAS/ g	脱油率/ %
1 : 9	2.039 4	0.055 6	0.459 6	—	—	—	68.36
1 : 9	2.053 2	0.055 5	—	—	0.452 4	—	62.72
1 : 9	2.037 5	0.052 1	—	—	—	0.452 8	36.73
5 : 9	2.090 3	0.507 2	—	—	0.913 5	—	52.34
5 : 9	2.066 1	0.505 4	—	—	—	0.907 0	55.37
5 : 9	1.979 3	0.513 6	0.942 6	—	—	—	67.49
2 : 1	2.105 2	0.492 8	—	0.242 8	—	—	85.38
2 : 1	2.038 8	0.665 2	—	—	0.344 4	—	91.03
2 : 1	2.036 4	0.667 1	—	0.334 1	—	—	84.88
1 : 1	1.975 9	0.511 6	—	—	0.505 1	—	82.39
1 : 1	2.029 3	0.516 3	—	—	0.496 7	—	64.12

注:水温 55℃;搅拌 30 min。

由表 1 可知,当茶皂素 : Na₂SiO₃ = 2 : 1(质量比)、茶皂素 : AEO = 2 : 1(质量比)时,脱油率较高,分别为 85.38%和 91.03%。

为了提高茶皂素的溶解度,稳定脱油效果,在配方中加入碱性助洗剂 NaHCO₃。设计四因素三水平的正交实验。其中四因素为茶皂素、Na₂SiO₃、AEO 和 NaHCO₃,三水平在清洗剂中的占比分别为 1,2,3。处理相同质量的含油污泥(2 g),在相同条件下完成整个清洗过程,结果见表 2。

表 2 正交实验结果

比例	含油 污泥/g	茶皂素/ g	Na ₂ SiO ₃ / g	AEO/ g	NaHCO ₃ / g	脱油 率/%
1 : 1 : 1 : 1	2.040 3	0.250 9	0.250 8	0.249 1	0.248 0	79.43
1 : 2 : 2 : 2	2.001 7	0.143 1	0.285 6	0.284 9	0.285 6	74.84
1 : 3 : 3 : 3	2.002 8	0.100 5	0.301 1	0.300 1	0.300 7	95.35
2 : 1 : 2 : 3	1.999 9	0.250 3	0.250 2	0.125 3	0.375 0	79.24
2 : 2 : 3 : 1	2.001 2	0.250 8	0.375 1	0.250 5	0.125 3	35.63
2 : 3 : 1 : 2	2.001 1	0.250 7	0.125 5	0.375 7	0.250 7	63.71
3 : 1 : 3 : 2	1.999 9	0.333 2	0.333 4	0.111 0	0.222 3	65.67
3 : 2 : 1 : 3	1.999 6	0.334 5	0.111 9	0.222 0	0.333 1	78.17
3 : 3 : 2 : 1	2.000 7	0.333 9	0.222 3	0.333 0	0.111 6	72.85

注:水温 65℃;搅拌 40 min;清洗剂浓度:1 g 清洗剂/50 mL 蒸馏水;二次清洗剂浓度:0.3 g 清洗剂/50 mL 蒸馏水。

由表 2 可知,当茶皂素 : Na₂SiO₃ : AEO : NaHCO₃ = 1 : 3 : 3 : 3(质量比)时,脱油率较高,为 95.35%,且比茶皂素只与一种清洗剂复配的清洗效果好。

2.2 最优清洗条件

2.2.1 溶液 pH 值

实验现象随溶液 pH 值变化的情况见表 3。

表 3 不同 pH 值条件下的实验现象

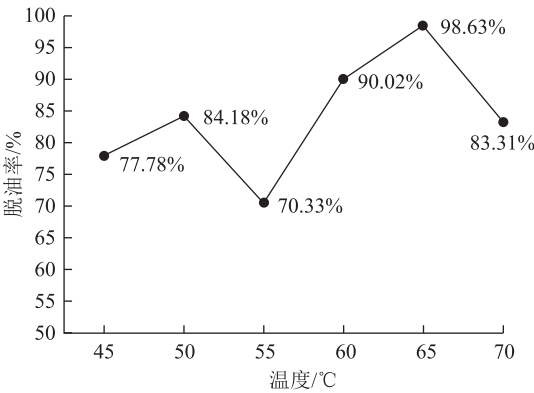
pH 值	实验现象
9	分层不明显
10	分层明显,脱油率为 81.82%
11	体系凝固

注:水温 65℃;搅拌 40 min;清洗剂浓度:1 g 清洗剂/50 mL 蒸馏水;含油污泥 2 g。

由表 3 可知,当 pH = 10 时,脱油率为 81.82%,而在 pH = 9 和 pH = 11 时均无分层现象出现,进而无法得出结果。因此,该清洗过程的 pH 值不用刻意调节,只需将清洗剂加入待处理的含油污泥中,完成整个清洗过程即可。

2.2.2 温度

脱油率随温度变化的曲线如图 1 所示,脱油率随着处理温度的增加而呈现波动性变化。当温度为 65℃时,脱油率最高。因此,清洗过程的最佳温度为 65℃。



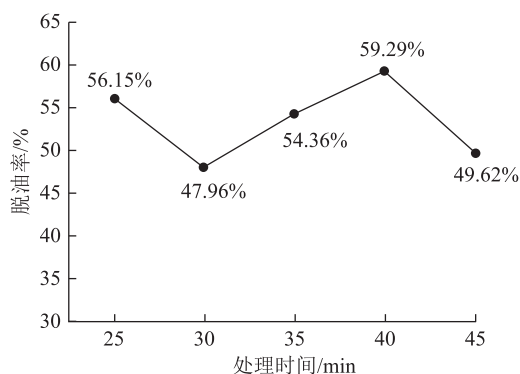
注:搅拌 40 min;清洗剂浓度:1 g 清洗剂/50 mL 蒸馏水;含油污泥 2 g。

图 1 温度-脱油率变化曲线

2.2.3 处理时间

脱油率随水浴加热、搅拌时间变化的曲线如图 2 所示,脱油率随水浴加热、搅拌时间的增加而呈现波动性变化。当水浴加热、搅拌时间为 40 min 时,脱油率

最高。因此,清洗过程水浴加热、搅拌处理时间为40 min。



注:水温 65℃;清洗剂浓度:1 g 清洗剂/50 mL 蒸馏水;
含油污泥 2 g。

图2 搅拌热处理时间-脱油率变化曲线

2.2.4 转速

转速分别为 100, 120, 140 r/min 时的脱油率分别为 80.72%, 80.47%, 80.34%, 脱油率随转速的增大而逐渐下降。当转速为 100 r/min 时,脱油率最高。因此,清洗过程的最佳转速为 100 r/min。

2.2.5 最佳处理量

以 2.0 g 含油污泥/50 mL 清洗剂为基准,0.1 g 含油污泥为梯度,做 10 组实验,并人为规定脱油率为 70% 以下时不予考虑。最终得出:2.6 g 含油污泥/50 mL 清洗剂为最大处理量,2.0 g 含油污泥/50 mL 清洗剂为最佳处理量,脱油率在 80%~90%,最高达 95.35%。

2.3 二次清洗剂的优化

不同质量的茶皂素、AEO、 NaHCO_3 与 2 g 含油污泥作用后,脱油率见表 4。

表4 二次清洗剂的优化

项目	质量浓度/(g · 50 mL ⁻¹ 蒸馏水)	脱油率/%
茶皂素	0.1	—
	0.2	
	0.3	
AEO	0.1	78.1
	0.2	72.32
	0.3	83.04
NaHCO_3	0.1	—
	0.2	
	0.3	

当茶皂素与含油污泥单独作用时,处理后溶液呈黑色,无分层现象出现;当 NaHCO_3 与含油污泥单独作用时,污泥不易散开,且处理后溶液上层浮有许多细小泥颗粒,影响脱油效率。由表 4 可知,当 AEO 质量浓度为 0.3 g AEO/50 mL 蒸馏水时,脱油率最高,为 83.04%。因此,以 0.3 g AEO/50 mL 蒸馏水为二次清洗剂。

3 结论

新型含油污泥清洗剂配方为茶皂素 : Na_2SiO_3 : AEO : NaHCO_3 = 1 : 3 : 3 : 3 (质量比);脱油的最优清洗条件为 2.0 g 含油污泥/50 mL 清洗剂、65℃ 水浴加热、搅拌处理 40 min、转速 100 r/min、pH=10,优化的二次清洗剂浓度为 0.3 g AEO/50 mL 蒸馏水。经该清洗剂和二次清洗剂处理后的含油污泥,脱油率最高可达 95.35%,清洗效率较高,且其成分对环境伤害小,易被降解,可用于石油工业罐底泥和落地含油污泥的处理。

参考文献

- [1] 朱文英,唐景春,王斐,等. 油田含油污泥污染与国内外处理、处置技术[J]. 石油化工应用, 2012, 31(8): 1-5.
- [2] 吴少林,孙智毅,楼紫阳. 含油污泥研究现状及发展方向[J]. 有色冶金设计与研究, 2017, 38(6): 114-118.
- [3] 岳海鹏,李松. 油田含油污泥处理技术的发展现状、探讨及展望[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(4): 17-20.
- [4] 杨涛. 关于含油污泥热处理技术的探析[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2018, 38(18): 161-162.
- [5] 王君. 基于热处理的含油污泥资源化利用技术[D]. 杭州: 浙江大学, 2018: 1-147.
- [6] 尤龙,张营,范传海,等. 国内茶皂素应用研究进展[J]. 山东化工, 2018, 47(17): 64-65.
- [7] 张龙,刘彤,曹阳,等. 茶皂素生物表面活性剂在环境保护领域的运用研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(15): 68-69.
- [8] 张健文,王锦锋,罗国超,等. 茶皂素提取工艺的优化[J]. 广东化工, 2017, 44(11): 106-107.
- [9] 刘迎. 基于绿色表面活性剂的农药环境友好型制剂的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012: 1-114.
- [10] 吴自强,吴昱. OP 表面活性剂在洗涤剂工业中的应用[J]. 化学清洗, 1997(6): 29-32.
- [11] 刘晓军,钟良. 仲烷基磺酸钠的合成及其在印染中的应用[J]. 应用化工, 2013, 42(5): 877-880.
- [12] 肖楠,朱玲,张芮鑫,等. 含油底泥高效清洗剂的研究[J]. 工业安全与环保, 2018, 44(7): 103-106.

(收稿日期 2019-04-12)

(编辑 郎延红)