

皂脚酸化废水处理及综合利用新工艺方案设计介绍

吴鲲海

上海易湃环境工程技术有限公司

DOI:10.12238/eep.v4i3.1313

[摘要] 皂脚是碱式炼动植物油脂时的副产品,是脱酸工段的产物,皂脚中主要含脂肪酸盐,即油脂中的游离脂肪酸与氢氧化钠反应生成的脂肪酸钠。皂脚含有较少的中性油及较多的色素和电解质。随着人们对皂脚研究的不断深入,环保意识的提高,对皂脚的价值也不断挖掘。

[关键词] 皂脚酸化废水; 处理; 综合利用; 新工艺

中图分类号: X703 文献标识码: A

Introduction of new process design for treatment and comprehensive utilization of soapstock acidified wastewater

Kunhai Wu

Shanghai Yipai Environmental Engineering Technology Co., Ltd

[Abstract] soapstock is the by-product of alkaline refining of animal and vegetable oils and fats and it is the product of deacidification section. Soapstock mainly contains fatty acid salt, that is, fatty acid sodium generated by the reaction of free fatty acid in oil and sodium hydroxide. Soapstock contains less neutral oil and more pigment and electrolyte. With the deepening of people's research on soapstock and the improvement of environmental protection awareness, the value of soapstock has been continuously explored.

[Key words] soapstock acidification wastewater; handle; Comprehensive utilization; New technology

如现在普遍使用的工艺方法,是在皂脚中加入过量的强酸后可获得脂肪酸后用于生产生物柴油的酸化油,但此过程会产生大量的酸化废水。废水中污染物以有机皂、油和硫酸盐为主,属于高浓度有机工业废水。其特点为水量大、污染物浓度高、强度大、废水呈强酸性。这种高浓度的酸性废水,不能直接排入水体,否则会严重危害水生生物生命安全,破坏水环境安全;破坏土壤结构,影响植物生长安全。

1 废水水质

大连某油脂企业位于松木岛化工园区内,该企业以生产、加工、研发大豆油脂化学为主产品的大型民营企业,是目前国内专业的酸化油加工企业之一,主要以植物油厂废弃皂角为原料,采用先进的“脂肪酸连续减压蒸馏技术”加工生产油酸、硬脂酸等化工产品,延伸了油脂的产业链条,实现了废旧资源的循环

图表一 记录膜系统中,RO 的运行状况

开机时间	瞬时进水量	瞬时产水量	持续时间	运行状态
9:00	2000L/h	55L/h	——	运行
9:30	1950L/h	42L/h	30min	清水冲洗
9:32	2000L/h	43L/h	15S	运行
10:30	1950L/h	37.5L/h	1h	运行
11:00	1800L/h	34L/h	30min	运行
11:00	1800L/h	34L/h	15min	化学清洗
11:20	2000L/h	40L/h	——	运行

图表二 实验室小试加药量记录

药剂序号	片碱 (NaOH)	纯碱 (Na ₂ CO ₃)	混凝剂 (PAC)	助凝剂 (PAM)	PH 值	评价 除硬效果
1	6g/L	4g/L	0.4g/L	10mg/L	7.5	白色结垢
2	6g/L	6g/L	0.4g/L	10mg/L	7.5	白色结垢
3	6g/L	8g/L	0.4g/L	10mg/L	7.5	淡色垢印
4	6g/L	10g/L	0.4g/L	10mg/L	7.5	无(过量)

利用在此工艺生产中产生了大量的酸化废水。(其废水水质指标在图表四有详细说明)。

2 传统的酸化废水处理工艺

(1)传统的处理工艺是采用加石灰、PAC、PAM等大量药剂除油除皂预处理+气浮+生化处理工艺,其加药除油、除硫酸根效果均不理想,需要大量构筑物池容来调节、絮凝、沉降高浓度的油和皂,没有回收价值。且因为负荷太大、盐度高而生化处理效能下降,生化污泥几乎不能生存。另因为废水中含有大量皂钠及中性油脂。在生化处理阶段会有大量皂钠及中性油导致生化系统泡沫而受到影响,污泥也会因为油夹带而流失,或者因此造成污泥含水率居高不下。这些因素都会促使系统不能正常运行,产水不达标排放。

(2)采用“超滤+纳滤+反渗透”等三膜法或者双膜法+电渗析等变种工艺,受水质影响超滤膜的通量不能保证,现场中试试验,运行4小时膜通量降为设定值的1/2(期间经过2次清水冲洗),经过一段时间超滤膜堵塞运行化学清洗无法恢复其通量。由此可见,在实际运行过程中超滤膜的清洗水量、清洗频次、清洗药剂、运行成本及劳动量大幅增加,清洗水量不小于产水量。工艺方案看似简单却无法保证其连续运行的稳定性。而这些因素也就成为本工艺方案的掣肘。

3 新工艺方案开发

本工艺综合考虑了废水中的硬度、油脂、有机物、盐分、白土等主要污染物做为处理单元的目标,并且以回收废物“甘油”做为亮点。采用“PH调节+加药除硬絮凝沉淀+预热离心系统+陶瓷膜过滤+MPS蒸发结晶+甘油回收+生化处理”以MPS新型蒸发技术为主导设计工艺方案。经实验室小试及现场中试运行试验,方案切实可行、稳定可靠、废物可循环回用、处理效果良好。

3.1 工艺介绍

(1)加药除硬絮凝沉淀工艺。

①原水中按照定量加入片碱将PH值调节至弱碱性7.5,加入纯碱去除硬度,再加入絮凝剂及助凝剂进行沉淀。废水

图表三 MPS进水水质及出水要求

序号	项目	进料指标	出水要求(浓缩液)	备注
1	进料量	345m3/d	浓缩比 5-6	此为中试过程中,验证过的浓缩倍数
2	水温	40度		
3	PH	7-8	----	
4	C ₃ H ₈ O ₃ (甘油)	2.04%	>7.50%	8.9%
5	Na ₂ SO ₄	8.16%	30.20%	30.20%为硫酸钠在80-90度时饱和溶液浓度
6	Na ₂ HPO ₄	1.82%	6.74%	

图表四 新型蒸发工艺处理皂角酸化废水的阶段削减量

序号	水质指标	单位	废水来源		混凝沉淀出水指标		加热反应池出水指标		陶瓷膜出水指标		MPS出水指标	
			酸化油水解废水	皂脚酸化废水								
1	pH	无量纲	4~5	4~5	7~9	7~9	7~8	7~8	7~8	7~8	7	7
2	COD _{cr}	mg/L	40k~100k	30k~40k	40K	<20K	<40K	<20K	<20K	<10K	3000	2600
3	NH ₃ -N	mg/L	200	200	200	200	100	100	100	100	<60	<60
4	TP		200 mg/L	0.50%	200mg/L	0.50%	150mg/L	<0.5%	150mg/L	<0.5%	~	~
5	Na ₂ SO ₄	%	2	8	2	8	2	8	2	8	极微量	极微量
6	Cl	%	3~10	1~2	3~10	1~2	3~10	1~2	<2	<1	极微量	极微量
7	Oil	%	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	<0.1	<0.1	~	~
8	白土	%	1~2	0.5	<2	<0.5	<1	<0.5	<0.1	<0.1	~	~
9	硬度	mg/L		4000-6000		<500		<300		<200	~	~

注：1、“~”表示此项未指标检出；2、“极微量”，盐分经检测电导率<600us/cm。

中会有大量的各类杂质：硬度(Ca²⁺、Mg²⁺离子)、悬浮物、中性油。脂肪酸等进入沉淀。

②控制好药剂的投加量及搅拌时间,可达到较好的沉淀效果。根据加药量的不同的沉淀量有所不同；随着加入纯碱量增加,絮体颜色不断变淡,结垢量不断减少。沉淀时间控制在2.5h时,沉淀区和澄清区分布均为1/2,沉淀时间超过6h,沉淀区降至1/3,澄清区体积随时间变化趋于缓慢。

(2)白土是动植物油在精炼过程中常用食用油脱色剂级产品。利用白土的超强吸附能力,可以去除食用油中的磷脂、生育酚、有害色素等一些物质,从而获得达标的产品。脱色处理后的废白土即失去了活性,成为废白土。而废白土,一般含有25-30%的中性油脂。而在白土

的回收工艺技术中就有弱碱性条件下,蒸汽加热至90℃以上,持续30min,白土解析,回收提取油脂。

皂脚酸化废水,在85~90℃温度蒸发时,会产生大量絮体矾花,且悬浮态的白土也会因为升温离析出油脂而沉降。因此加热温度需要严格控制温度在90℃以上,保证絮体及白土大量产生。在碱性环境下,皂化反应会进行得更彻底。

通过离心方式或者过滤将絮体矾花及白土进行分离去除。经过离心处置后,全部皂钠、白土会被分离出来,上清液杂质会减少,利于后续工艺进行。

(3)陶瓷膜工艺。

①陶瓷膜进行最后的预处理,隔除油脂和悬浮物。最大程度进行削减悬浮白土(富含少量油脂)。因为经过离心处置后的废水,仍有部分悬浮性的白土(因

含有少量油脂)。陶瓷膜用来过滤油脂及含油的悬浮白土。本次中试案例设置陶瓷膜孔径为50纳米,陶瓷膜系统配套设备及材料过流部分材质为SS316L。便于冲洗、清洗。因为经过了预处理,污染物量大幅降低。浓缩倍数大幅增加,可达10倍以上远大于使用三膜法的3-6倍浓缩倍数。浓水排放量少了一半。而且经过前期处理陶瓷膜浓水(浓缩油)纯度很高能返回生产车间使用,清洗频次和清洗水量大幅下降,产水质量优越。

(4)MPS低温蒸发结晶工艺。MPS蒸发技术可以广泛应用于高含盐高有机物浓度的废水的处理以及减量,具有分离效果好、废水回收率高,投资省与运行成本低等特点。陶瓷膜产水废水经过MPS设备蒸发后,可分离为产水、盐分和甘油。能实现废物资源化的利用。产水水质好,可进一步做生化处理。

根据各阶段检测的水质指标来看,与传统的工艺方案相比来新型蒸发工艺方案中试过程中,处理效率高,运行流畅,各阶段针对目标及削减量非常明显。

4 MPS蒸发结晶工艺的介绍

(1)技术原理。

MPS (Multiple-phaseseparation, MPS)多相分离技术是我司自主研发的新型水处理技术。收设备主要由塔体、换热单元、流体输送及冷却结晶系统组成。

是利用水分子在不同温度下在空气中的饱和蒸汽压的差异作为传质动力的新型蒸发技术。水蒸气的饱和蒸汽压随着温度的升高而升高。在室温条件下空气中的水蒸气含量很低,但在接近水的沸点附近(80-90℃)时,水蒸气在空气中的含量可以接近50%-75%。

(2)技术优势。

①蒸发温度低(蒸发温度可调),蒸发体系不沸腾,杜绝了液滴夹带因此出水水质较好,可减少后续处理的工艺段或降低后段负荷。

②正压蒸发可采用非金属材质,节能环保,耐腐蚀和不溶剂负荷;对待特殊高浓特殊盐分(卤族元素)避免了釜罐贵金属的引入,降低了设备投资。

③不易结垢堵塞。外置换热系统,难以生成烧碱型硬垢(防止板换表面的沸腾、颗粒物质的截留),对预处理要求低。

④系统节能简便。热能回收单元多样;可利用废热、余热或低品位热源(电厂废水热能、燃烧烟气余热、锅炉蒸汽),全自动运行控制。

基于以上优点,因此本方案中采用MPS多项分离技术做为本方案的核心,进行最终处理。

5 总结概括

(1)本中试前后经过一周时间实验

室小试实验,现场中试一个多月。进水量约5t/d。换热器换热效果良好。并无结垢堵塞现象。浓缩液全部饱和出盐,产水效果良好。产水清澈,PH值中性,COD 2000~3000mg/L。产水可直接回用至酸化油深度处理的水解工艺段做为生产工艺水,也可通过简单的生化处理,达标排放。

(2)本套工艺方案从实际水质出发,囊括传统方案的各种不利因素解决方案。采用MPS做为主导处理皂脚酸化油废水,整个工艺能安全、稳定、可靠地运行。整个方案能实现废物资源化利用,产水水质优良可综合处理循环利用,是目前高浓度皂脚酸化废水处理的最优工艺。

[参考文献]

[1]陶瑜.皂脚脂肪酸提取和分离生产工艺[J].粮食与油脂,1993,(3):25-31.

[2]费庆志,张耀斌,许芝,等.共凝聚气浮/生物接触氧化处理油脂生产废水[J].大连铁道学院学报,2003,(2):81-84.

[3]宋海云.植物油脂生产废水处理工程设计与运行[J].广东化工,2015,42(21):137-138.

[4]王凤娇,徐银鸿,李秀金,等.皂脚酸化废水的批式厌氧消化处理效果及最佳进料负荷研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2016,43(06):63-70.