

超滤+真空闪蒸法资源化回收废乳化液工艺研究

冯楠 赵发敏 宋士丽 刘杰

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 针对现有废乳化液处理工艺产生污泥量较大、处理效果不理想、产品品质较低、无法有效实现废乳化液资源化回收的情况,提出了超滤+真空闪蒸工艺。介绍了超滤+真空闪蒸工艺的预处理、超滤和真空闪蒸过程及处理效果,并探讨了原料物性、操作压力、操作温度、真空度对工艺的影响,分析了每吨废乳化液的处理成本。结果表明,废乳化液 COD 含量越大,超滤膜出水通量越小;随着操作压力增大,出水通量增加,当压力增至 0.45 MPa,出水通量不再增加;实际生产中,应控制操作温度为 25~45℃和适当提高设备真空度。超滤+真空闪蒸法处理废乳化液具有处置成本低、不额外产生废物、产品品质高等优点,可回收利用废乳化液,将其制备为燃料油。

[关键词] 废乳化液;超滤;真空闪蒸;燃料油;资源化;破乳+气浮;机械式蒸汽再压缩

[中图分类号] X703 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1008-5122(2021)04-0045-04

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2021.04.011

Research on the Resourceful Recycling Technology of Waste Emulsion by Ultra-filtration and Vacuum Flashing

FENG Nan, ZHAO Fa-min, SONG Shi-li, LIU Jie

Abstract: As regards a large amount of sludge produced, undesirable processing effect, low product quality and ineffective realization of waste emulsion recycling concerning the current waste emulsion treatment process, the ultra-filtration plus vacuum flashing process is proposed. This paper introduced pretreatment, process and treatment effect of ultra-filtration and vacuum flashing process, discussed the impact of raw material properties, operation pressure and temperature and vacuum degree on the process, and analyzed the per ton cost of handling waste emulsion. It showed that the greater the COD content of waste emulsion, the smaller the effluent flux of ultra-filtration membrane. As the operating pressure increases, the effluent flux increases, until the operating pressure reaches 0.45 MPa, the effluent flux no longer increases. In the actual production, the operating temperature should be controlled at 25–45℃, and the vacuum degree should be appropriately increased. The vacuum ultra-filtration and vacuum flashing process for waste emulsion treatment is characterized by the advantages of low disposal cost, free of additional waste and high product quality, and the waste emulsion can be recycled and utilized to prepare fuel oil.

Key words: waste emulsion; ultra-filtration; vacuum flashing; fuel oil; recycling; emulsion breaking + gas flotation; mechanical vapor recompression

0 前言

乳化液是一种多相体系的溶液,是由大量基础油、乳化剂、添加剂和水组成。乳化液具有表面活性剂含量高、体系稳定、易稀释、含油量大、COD高等特点,具备良好的冷却性能、润滑性能、防锈性能、除

[收稿日期] 2021-03-04

[作者简介] 冯楠(1988—),男,黑龙江人,硕士,工程师,主要从事固体废物、危险废物处置工艺设计、开发工作。

[引用格式] 冯楠,赵发敏,宋士丽,等.超滤+真空闪蒸法资源化回收废乳化液工艺研究[J].有色冶金节能,2021,37(4):45-48,66.

油清洗性能、防腐功能^[1]。

乳化液使用寿命较短,在加工、生产过程中容易变质、变性、发臭,形成废乳化液。废乳化液主要来自石油化工厂、钢铁厂、焦化厂、煤气发生站、机械加工工厂等工业企业,另外铁路运输业、纺织与轻工业等行业生产过程也会产生废乳化液。失效后产生的废乳化液含有大量矿物油、油脂、乳化剂、防锈剂、防霉杀菌剂、稳定剂、助剂、极压剂、消泡剂、软水剂等,成分复杂,有机污染物含量高,毒性大,难生物降解,属危险废物^[2],若直接排放,对环境危害严重。废乳化液的处理难点主要体现在产生量大、成分复杂、处理成本较高。

目前,市场上主流的废乳化液处理技术包括化学破乳+气浮工艺、机械式蒸汽再压缩工艺(MVR)等。其中,化学破乳+气浮工艺利用破乳剂将空气泡通入污水中,使废水中的较大油滴气浮至液面,从而达到去除污染物的目的。该工艺运行费用较低,设备管理方便,效果稳定,可回收再利用废乳化液;缺点是破乳不彻底,效果不理想,废液 COD 含量较高,并且生化系统周期太长,难以稳定生产,不适应废乳化液复杂、多变的特点,同时还产生大量难以处理的危险废物——油泥状物质^[3]。

MVR 蒸发浓缩技术基于 MVR 蒸发器原理。首先,通过前处理单元排除浮油、泥渣,再利用高能效蒸汽产生的二次蒸汽蒸发母液,得到蒸馏水和浓缩液,达到油水分离的效果。该工艺设备自动化程度高,对原料适应性强,但预处理系统复杂,占地较大,对工作人员要求高,而且多效蒸发器在材质选型上存在局限性。目前国内主流材质为钛材,其优点是防腐性能好,但进料时如未控制氟化物含量,氟离子聚积,同样存在钛材腐蚀问题;另外,相对于碳钢、不锈钢等材质,钛材的改造、维修难度较大,零配件加工等费用也更高;其次,蒸汽品质不高,处理费用较高^[4]。

针对现有废乳化液处理工艺产生污泥量较大、处理效果不理想、产品品质较低、无法有效实现废乳化液资源化回收的现状,本研究采用超滤+真空闪蒸的工艺去除废乳化液中的杂质、水分等,得到燃料油,实现废乳化液的回收再利用。

1 超滤+真空闪蒸工艺技术方案

超滤+真空闪蒸工艺中,超滤过程采用管式有机特种超滤膜,可适应废乳化液高油、高 COD 的特

性。超滤膜以筛分为机理截留乳化油滴,并通过膜表面的特殊处理,强化废乳化液中的油滴聚结,超滤过程中不用添加药剂,便可有效去除大分子有机物,降低废水处理难度,同时回收乳化液中的废油,其浓度达到 75%~85%,可作进一步提炼。

经超滤过程回收的废油仍含有 15%~25% 的水分,难以直接利用,因此采用真空闪蒸工艺对其进行进一步提炼。经过真空闪蒸,废油中的少量水分和油质快速分离,得到油质含量更高的燃料油,其中水分和沉淀物等杂质的含量小于 1%。处理后得到的燃料油可作燃料使用,具有较高的使用价值,因而超滤+真空闪蒸工艺可达到废物资源化的效果。其工艺流程如图 1 所示。

1.1 预处理

废乳化液首先通过卸油池内的筛网过滤掉其中的颗粒物,随后进入废乳化液储罐暂存、静置、分层,随后输送至暂存调节池。根据来料情况,在暂存调节池内添加催化剂,降低乳化液的表面张力,从而加速乳化液在超滤阶段的破乳过程。

之后,废乳化液输送至隔油池内,在隔油池中经过充分的混合、静置、分层,去除其中的浮油及分散油,以防止大量浮油对超滤膜产生污染,同时去除部分 COD。经过暂存隔油后的废乳化液输送至超滤缓冲池,超滤缓冲池是超滤系统的原液池。

1.2 超滤

废乳化液经隔油后进入超滤系统,在超滤系统中被破乳。超滤膜为超滤系统的核心部分,超滤膜孔径为 0.02~0.1 μm ,能够去除废乳化液中大部分油类物质。超滤膜采用错流过滤的方式,在一定的压差和紊流流动的条件下,废液中大于膜孔直径的大分子物质被截留,小分子物质则通过膜。乳化液经过超滤膜破乳后,油水在重力作用下自然分层。

利用超滤膜的亲水疏油特性,可减少膜堵塞情况的发生。需利用清洗剂、蒸汽对膜表面进行定期清洗,去除其上附着的污染物。

经超滤系统过滤后的废油输送至超滤浓缩液罐,作进一步静置分层,顶部废油及油泥渣被泵送至破乳反应釜。在温度 90 $^{\circ}\text{C}$ 、常压条件下,往破乳反应釜内投加酸,实现浓缩液的彻底破乳,形成中性回收油。回收油、渣油、下清液分别进入各自的回调罐。在操作温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 、常压条件下,渣油被泵送至渣油中和箱,下清液被泵送至清液中和箱。加碱液

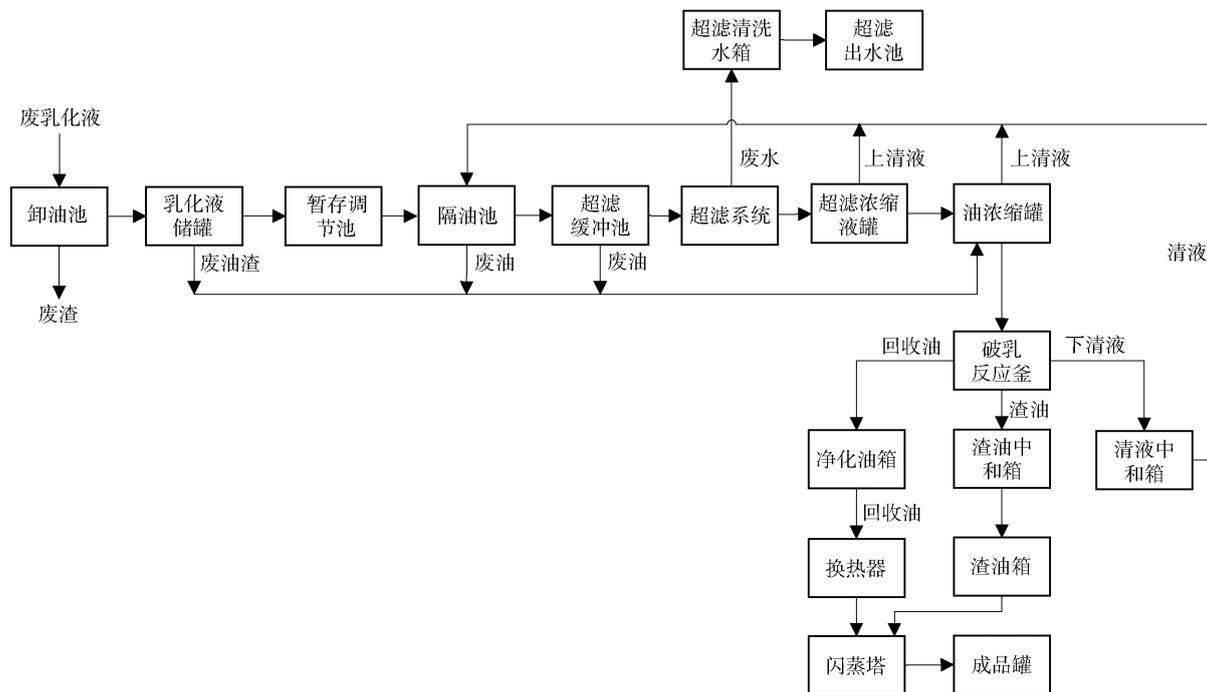


图1 工艺流程图

调整 pH 值至中性后,渣油进入渣油箱,下清液回流至隔油池重新进入系统。回收油送至净化油箱,作为中间原料进一步提炼。

预处理及超滤系统的废乳化液处理效果见表1。通过表1可以看出,超滤装置对于SS、石油类物质、COD具有良好的去除效果,利于废油的下一步提炼。

表1 预处理及超滤系统主要污染物处理效果

工艺段	参数	SS/ mg·L ⁻¹	石油类/ mg·L ⁻¹	COD/ mg·L ⁻¹
暂存调节池	进水	500	50 000	100 000
	出水	400	40 000	90 000
	去除率/%	20	20	10
隔油池	进水	400	40 000	90 000
	出水	280	28 000	81 000
	去除率/%	30	30	10
超滤缓冲池	进水	280	28 000	81 000
	出水	140	26 600	81 000
	去除率/%	50	5	—
超滤装置	进水	140	26 600	81 000
	出水	14	532	20 250
	去除率/%	90	98	75

超滤后产生的废水水质见表2。由表2可以看

出,废水中COD值含量仍较高,需经过污水处理装置进一步处理。

1.3 回收油真空闪蒸

渣油经过滤器过滤后与净化油一起送至真空闪蒸塔,闪蒸塔进料口设喷雾器,使原料进入闪蒸塔内迅速雾化,在塔内分布均匀。真空闪蒸塔工作压力为 $-0.099 \sim -0.095$ MPa,工作温度为 $60 \sim 80$ °C。利用水分在负压条件下沸点降低的特点,回收油中的水分,而少量杂质由塔顶脱出。真空闪蒸塔能够迅速将油、水彻底分离,提高脱水效率,在塔底得到燃料油产品。

压力的突然降低使液体温度高于泡点,导致液体发生部分汽化,汽液混合物在分相罐中分离。闪蒸过程极大程度地降低了物料的受热温度,同时使物料始终处于流动状态。

超滤后的废油经过真空闪蒸工艺去除其中的水分、杂质后,可以制备燃料油,产品指标见表3。由表3可以看出,油的含水率较低,各项指标均较好。

2 工艺影响因素分析

2.1 原料物性对超滤系统的影响

目前处理乳化液的超滤膜有板式超滤膜、中空纤维膜、管式超滤膜和卷式超滤膜。其中,管式超滤膜具有单位膜面积多、占地面积小、管理方便等

表 2 超滤出水水质

指标	PH	SS/ mg·L ⁻¹	全盐/ mg·L ⁻¹	COD/ mg·L ⁻¹	石油类/ mg·L ⁻¹	氨氮/ mg·L ⁻¹	总氮/ mg·L ⁻¹	总磷/ mg·L ⁻¹
数值	6~9	<100	3 000~5 000	25 000~35 000	<500	500~1 000	1 000~1 500	50~100

表 3 产品品质

指标	数值	检测标准
油中含水量/mg·m ⁻³	200	—
油中含气量/%	0.05	—
油清洁度	高于 6 级	NAS 1638—2011
运动粘度/mm ² ·s ⁻¹	60~150	GB/T 11137—1989
开口闪点/℃	>120	GB/T 267—1988
酸值(以 KOH 计)/mg ² ·g ⁻¹	≤2.0	GB/T 7304—2014
硫含量(质量分数)/%	≤2.5	GB/T 387—1990

优点^[5-6]。

由于废乳化液来源广泛,成分复杂,COD 数值由几万到几十万不等,在生产过程中,超滤膜因其多孔特性,易受物料中微粒、胶粒、大分子油质的作用影响,膜表面或膜孔内吸附杂质、堵塞,导致膜的流动通量降低。

超滤系统的生产能力主要受废乳化液原料中 COD 含量影响(图 2)。由图 2 可知,当 COD 为 100 000 mg/L 时,出水通量可以达到约 60 L/(m²·h);随着 COD 值的增加,出水通量不断下降;当 COD 通量达到 200 000 mg/L 时,出水通量约为 38 L/(m²·h),下降幅度达到 37%。由此可以看出,COD 对系统超滤系统生产效率的影响非常大。

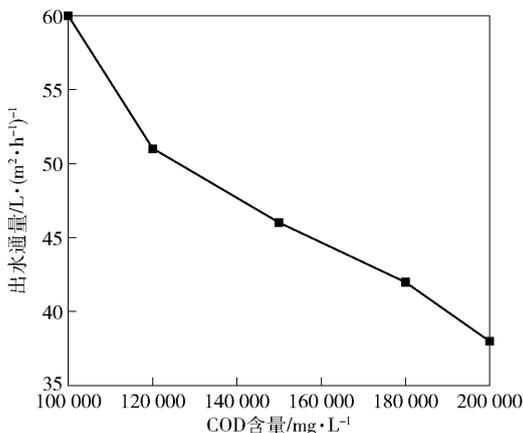


图 2 乳化液 COD 值对超滤膜出水通量的影响

2.2 操作压力对超滤系统的影响

当其他条件不变,压力 0.1~0.45 MPa 时,超滤膜通量随超滤系统操作压力增加而增加;当操作压力增加到 0.3 MPa 之后,由于浓差极化效应,膜表面

出现凝胶层,出水通量增速下降;当操作压力达到 0.45 MPa 之后,膜通量几乎不再受压力影响,出水通量达到最大值。

2.3 操作温度对超滤系统的影响

操作温度主要通过改变物料粘度来影响超滤膜的通量。温度升高,废乳化液中分子扩散加剧,废乳化液粘度降低,超滤膜的通量相应提高;当操作温度超过 45℃,废乳化液粘度增长幅度大幅下降,且需额外消耗能量升温,因此生产过程中控制物料温度在 25~45℃,可以提高超滤系统生产效率。

2.4 真空度对真空闪蒸系统的影响

温度过高可能会改变回收油的特性,并且会增加能耗,因此采用真空闪蒸技术,在设备材质允许范围内,适当提高真空度,使回收油中的水分在较低温度下蒸发,提高脱水效率,避免高温破坏回收油的性质,降低能耗和风险。

3 运行成本分析

超滤+真空闪蒸生产过程的消耗主要包括膜清洗所用的杀菌剂、清洗剂,超滤系统的超滤膜定期更换,超滤膜清洗所用的自来水,超滤膜清洗、真空闪蒸所使用的低压蒸汽等。其中,处理每吨废乳化液消耗的药剂、蒸汽见表 4。

表 4 药剂及蒸汽消耗

名称	用量/t·t ⁻¹	单价/元·t ⁻¹	费用/元·t ⁻¹
碱清洗剂	4.1 × 10 ⁻³	150	0.615
酸清洗剂	4.0 × 10 ⁻³	90	0.360
杀菌剂	6.0 × 10 ⁻³	180	1.080
蒸汽	2.0 × 10 ⁻²	200	4.000
合计	—	—	6.055

超滤膜使用寿命为 1 年,按照年处理 10 000 t 废乳化液的规模,每年超滤膜使用量为 80 根,按 10 000 元/根计算,则处理每吨废液超滤膜费用为 80 元。

处理每吨废乳化液耗水 0.018 m³,按水价格 4 元/m³计算,耗水费用为 0.072 元。

(下转第 66 页)