

应用技术

干法预处理及分酸二步法生产生物柴油新工艺

王立, 李梁斌, 张伟, 王辉, 赵立发, 宋少勇

(荆州大地生物工程股份有限公司, 湖北荆州 434000)

摘要:用化学法生产生物柴油时常规工艺会产生大量的废水,随着国家对环境保护工作的重视,废水处理量大是制约企业生产与发展的一大技术瓶颈。介绍了干法预处理及分酸二步法生产生物柴油的新工艺,主要为原料油经过干法脱杂、油酸分离、分别进行酯化与酯交换、酸碱平衡等工艺过程生产出合格生物柴油。新工艺节能、环保,大大减少了废水排放量。

关键词:生物柴油;干法预处理;分酸二步法;废水排放

中图分类号:TE08;TQ51

文献标识码:B

文章编号:1003-7969(2018)02-0158-03

New production process of biodiesel by dry process pretreatment and acid separation two-step method

WANG Li, LI Liangbin, ZHANG Wei, WANG Hui, ZHAO Lifa, SONG Shaoyong

(Jingzhou Dady Bioengineering Co., Ltd., Jingzhou 434000, Hubei, China)

Abstract: There is a large amount of waste water in the conventional process of production of biodiesel by chemical method. With the attention of the state to environmental protection, large waste water treatment is a major bottleneck restricting the production and development of enterprises. A new production process of biodiesel by dry process pretreatment and acid separation two-step method was introduced. Qualified biodiesel was produced by removing impurities by dry method, separation of oil and acid, esterification and transesterification respectively, acid-base balance, etc. The new process had the advantages of energy saving, environmental protection and great reduction of discharge of waste water.

Key words: biodiesel; dry process pretreatment; acid separation two-step method; discharge of waste water

生物柴油的主要原料是各种草本油脂、木本油脂、废弃的动植物油、酸化油等^[1],为了使其理化性质接近0#矿物质柴油,需对这些原料油进行加工处理^[2-3]。合格的生物柴油原料油中的有效成分为脂肪酸和甘油三酯,生产生物柴油的基本工艺为将脂肪酸和甘油三酯分别通过酯化、酯交换反应生成低级醇酯即粗品生物柴油,再将粗品生物柴油去除杂质使其质量指标达到相应的国家标准。目前,国内生物柴油的生产方法主要有化学法^[4-5]、酶法^[6-7]、树脂催化法^[8]和超临界法^[9]。化学法工艺较成熟、设备要求低,所以用化学法生产生物柴油在国内应用比较普遍,但化学法存在产生大量废水的问题。

下面主要对废水产生的原因进行分析,并提出改进措施及方案。

1 原有化学法生产过程中存在的问题

1.1 原料预处理产生的废水

原料油含有一定量的杂质,如细小颗粒悬浮物、磷脂、聚合蛋白质和分解物等,这些杂质如不去除会影响生物柴油的品质及收率。原料预处理的传统工艺是采用水、电解质及磷酸进行脱胶精制^[10]。水化脱胶法是油脂精制过程中的传统工艺,脱胶原理是将原料油中杂质在水及特定电解质产生的带电离子吸附下产生水聚合物,此外原料油中的磷脂等在磷酸及水的作用下会发生吸水性体积膨胀现象,杂质与废水发生沉降,将沉降物与原料油分离就能达到精制原料油的目的。水化脱胶法传统工艺要用约30%的电解水,这是产生废水的主要原因之一。

收稿日期:2017-08-23;修回日期:2017-11-27

作者简介:王立(1961),男,高级工程师,主要从事生物柴油生产工艺与应用研究工作(E-mail)13875977775@139.com。

1.2 原有化学二步催化法产生的废水

生物柴油的原料油酸值(KOH)通常在10~170 mg/g,需进行酯化和酯交换二步反应才能获得生物柴油。利用酸值(KOH)小于2 mg/g的原料油,只需进行酯交换一步反应生成生物柴油,但这种情况很少。国内主要是利用酸值(KOH)在30~150 mg/g的废弃动植物油脂,采用酸催化酯化和碱催化酯交换二步法生产生物柴油,在两次转换酸、碱催化剂过程中必须要进行多次水洗,否则会影响反应效果、减少产品收率、降低产品质量。多次水洗过程中会有大量的废水产生,这是产生废水的第二个原因。

1.3 原有化学法工艺流程及产生废水的危害

常规化学法生产生物柴油基本工艺流程为:原料油加热及脱水→1次加酸水洗脱胶、脱杂→脱水干燥→酯化反应→3次水洗成中性→酯交换反应→加酸中和至pH 6.0左右→2次水洗成微酸性→脱水干燥→粗甲酯蒸馏→成品油检验入库。

从常规化学法生产生物柴油基本工艺流程可以看出要经过6次水洗,3次脱水干燥过程。每次水洗用水量约为原料油的15%,每生产1 t原料油用水量约900 kg,再加上蒸汽冷凝等其他水耗,每生产1 t生物柴油需消耗1 t水,同时需要排放1 t左右废水;脱水干燥需消耗大量蒸汽。常规化学法除废水的排放污染环境外还提高了生产成本。特别是利用泔水油生产生物柴油时,由于原油质量差,碱催化时生成的粗甘油溶解于大量的废水中,废水不经严格处理不能直接排放。化学法生产生物柴油的厂家都必须投资承建较为复杂的污水处理设施,这样就增大了项目资金投入和实际生产中的运行成本,即使这样还是有很多厂家在实际生产中经常因废水不能稳定达标排放而被处罚。随着国家对环境保护工作的重视,化学法生产生物柴油对环境的污染是制约企业生产与发展的一大技术瓶颈。

2 干法预处理及分酸二步法生产生物柴油的新工艺

针对现有工艺存在的缺点,在采用化学法生产生物柴油的同时,原料油经过干法脱杂、油酸分离、分别进行酯化与酯交换、酸碱平衡等工艺过程达到免水洗、大大减少污水排放、节能环保生产出合格生物柴油的目的。

2.1 干法脱杂

原料油在传统水化脱胶脱杂的工艺上改进成为微量浓硫酸进行脱胶脱杂。在高速、强制交联混合设备的作用下,浓硫酸与原料油进行充分接触,原料油中的细小颗粒悬浮物、磷脂、聚合物蛋白质和分解

物等很容易在浓硫酸作用下发生氧化反应,杂质“炭化”后变成较大的渣油团,而原料油则很难被浓硫酸氧化,当有机杂质在浓硫酸强氧化变成较大的“炭化”渣油团时比重增大,再利用比重差将杂质与原料油分离而达到精制原料油的目的。

2.2 分酸

因为C16~C18脂肪酸在真空压力133.2 Pa下沸点为167.4~183.6℃,而甘油三酯在真空压力133.2 Pa下沸点高达350~400℃,利用两者在真空状态下沸点的差别就能将其很好地进行分离。将原料油中的脂肪酸与甘油三酯进行分离,分离后的脂肪酸只进行酸催化酯化反应,而甘油三酯只进行碱催化酯交换反应就可以得到合格的生物柴油,这就能避免酸、碱催化剂转换时需要的多次水洗过程。

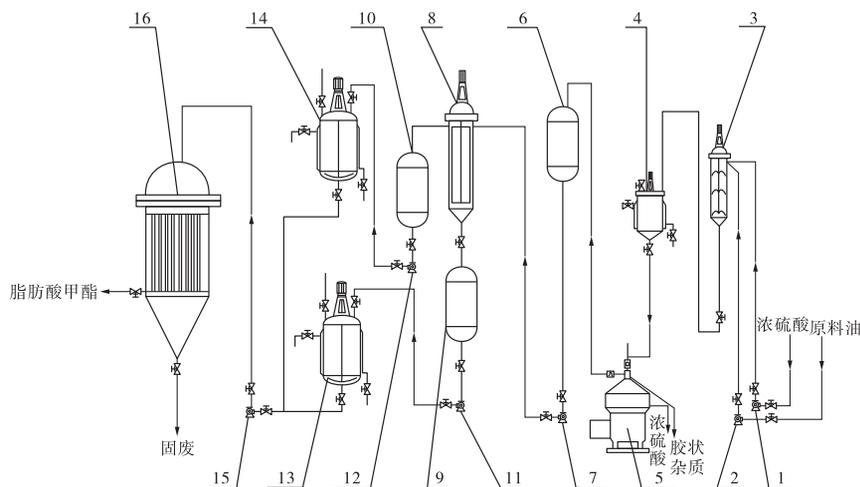
2.3 具体实施方案

为实现节能、环保的目的,采用干法预处理及分酸二步法生产生物柴油的新工艺,新工艺基本工艺流程为:原料油加热及脱水→酸洗脱胶、脱杂→真空蒸馏分离→分别酯化和酯交换→酸碱平衡→脱醇、脱水分甘油→吸附过滤精制→成品油检验入库。干法预处理及分酸二步法生产生物柴油工艺流程见图1。

如图1所示,首先用泵1和泵2将原料油和浓硫酸(浓硫酸添加量为原料油的0.5%~2%)打入高效混合器3,高效混合器3采用多环道、微间隙高速叶片结构,具有高速剪切、强力碰击功能,能使物料每分钟往复剪切达10万次以上,在强制交联力与高速剪切力的作用下,浓硫酸与原料油中的杂质进行充分反应使其炭化,炭化后变成较大的渣油团而沉淀。将高速搅拌后的混合物放入沉降缓冲罐4,此时原料油中杂质与浓硫酸反应后开始在沉降缓冲罐4中聚合和沉降。将原料油放入防酸碟式离心机5,防酸碟式离心机5的设计转速为3 600 r/min,利用原料油与炭化后的油中杂质及多余浓硫酸之间比重不同而进行分离。在防酸碟式离心机的大比重组分口流出来的为浓硫酸,可回收重复利用;次比重组分口流出来的为炭化后的胶状杂质,当原料油杂质含量为1%左右时,胶状杂质为原料油的0.5%~1.5%,将胶状杂质中和处理后可混合加入煤炭中用于锅炉燃烧用;轻组分流出口为脱杂净化后的合格原料油,在实际操作中通过调节离心机的进出口阀门控制采出量,经检测出口原料油的pH 6~6.5为合格。合格的原料油从油储存罐6中用泵7打入薄膜蒸发器8,薄膜蒸发器8利用脂肪酸与甘油三酯沸点的差别将其进行分离。分离后的脂肪酸与甘油

三酯分别用泵 11 和泵 12 打入酯化釜 13 和酯交换釜 14, 分别进行酸催化酯化反应和碱催化酯交换反应, 反应合格的粗脂肪酸甲酯在反应釜内加入定量酸、碱中和 pH 达到 6~6.5。与此同时可以在酯化釜内用升温法回收多余的甲醇, 用沉降法回收粗甘油。粗甘油可进一步精制也可酸化后做重油出售。用泵 15 将合格的粗脂肪酸甲酯打入叶片过滤机 16, 叶片过滤机 16 主要作用是将粗脂肪酸甲酯和

0.5% 活性白土搅拌后进行过滤脱盐、脱色精制成澄清、透明的合格脂肪酸甲酯。如果粗脂肪酸甲酯颜色过深, 则可重新打入薄膜蒸发器进一步真空蒸馏脱色处理。过滤操作会产生 0.5%~1% 的固废, 成分是活性白土、脂肪酸甲酯和极微量的硫酸钠, 这些废活性白土因含油量大, 由专业压榨白土的企业进行收购。



注:1. 泵;2. 泵;3. 高效混合器;4. 沉降缓冲罐;5. 防酸碟式离心机;6. 油储存罐;7. 泵;8. 薄膜蒸发器;9. 油储存罐;10. 油储存罐;11. 泵;12. 泵;13. 酯化釜;14. 酯交换釜;15. 泵;16. 叶片过滤机。

图 1 干法预处理及分酸二步法生产生物柴油工艺流程

3 新工艺实施前后效果比较 (见表 1)

表 1 新工艺实施前后效果比较

项目	原有工艺	新工艺
用水量/(kg/t)	1 000	95
废水处理量/(kg/t)	1 000	95
废水处理成本/(元/t)	20	0.5
蒸汽用量/(t/t)	2	1.5

注:废水处理成本是在生产过程中根据实际成本核算出来的。

从表 1 可以看出,与传统化学法比较,新工艺用水量减少 90% 以上,每吨废水处理费用减少了 97.5%,能做到节能、环保、无超标废水排放。

4 结语

用化学法生产生物柴油时常规工艺会产生大量的废水。采用干法预处理及分酸二步法生产生物柴油的新工艺,原料油经过干法脱杂、油酸分离、分别进行酯化与酯交换、酸碱平衡等工艺过程生产出合格生物柴油,新工艺用水量减少 90% 以上,每吨废水处理费用减少了 97.5%。新工艺具有明显的环保性及经济效益,应用推广该项技术具有重要的意义。

参考文献:

[1] 赵宗保,华艳艳,刘波,等. 中国如何突破生物柴油产业

的原料瓶颈[J]. 中国生物工程杂志, 2005, 25(11): 1-6.

[2] 谭天伟,王芳,邓立,等. 生物柴油的生产和应用[J]. 现代化工, 2002, 22(2): 4-6.

[3] 孟佳,史宣明,吕名蕊,等. 生物柴油连续化生产实践[J]. 中国油脂, 2015, 40(10): 50-53.

[4] 刘荣厚,曹卫星,黄彩霞. 菜籽油碱催化酯交换法制备生物柴油工艺参数的优化[J]. 农业工程学报, 2010, 26(6): 245-250.

[5] 马祥麟,李倩. 生物柴油制备方法研究进展[J]. 广东化工, 2012, 39(7): 118-119.

[6] 余旭亚,黄遵锡,林海. 生物酶法制备生物柴油的研究进展[J]. 中国油脂, 2009, 34(6): 48-53.

[7] 茅燕勇,李文谦,王朝宇,等. 固定化脂肪酶催化桐油制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(1): 52-55.

[8] 刘云,王玲,吴谋成. 阳离子交换树脂催化制备生物柴油的工艺优化[J]. 中国油料作物学报, 2008, 30(1): 119-121.

[9] 陈燕勤,陈德军,杨再磊,等. 离子液体催化文冠果种仁油超临界甲醇酯交换法制备生物柴油[J]. 新疆农业大学学报, 2012, 35(1): 65-69.

[10] 鲁厚芳,史国强,刘颖颖,等. 生物柴油生产及性质研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(1): 126-136.