

# 糠醛废水回用及生产醋酸钙镁盐试验研究

代秀兰

(辽宁省环境科学研究院, 辽宁 沈阳 110031)

**摘要:**以阜新市顺达化工厂的废水为试验水样,通过向废水中投加白云石,其 pH 达 6.5 后,废水经过二级蒸发、活性炭吸附以回收利用糠醛。结果表明:在试验条件为 90℃,白云石投药量为 30 g、活性炭投加量为 40 g 的最佳条件下,COD<sub>Cr</sub> 浓度从 1 630 mg·L<sup>-1</sup> 降到 9~15 mg·L<sup>-1</sup>,可回用于生产工艺,蒸发后液体经过结晶、干燥,得到醋酸钙镁盐环保型融雪剂,实现了糠醛废水和酸物回收利用,工艺简单,成本低,具有推广应用价值。

**关键词:**糠醛废水;废水回用;醋酸钙镁盐

**中图分类号:**X703.1

**文献标识码:**A

**文章编号:**1002-2767(2011)03-0097-04

糠醛是一种重要的化工原料<sup>[1]</sup>,广泛应用于铸造、石油、化工、食品、医药等部门。它以玉米芯、稻壳、甘蔗渣等农林作物废物为原料,经水解生成<sup>[2]</sup>,其生产工艺简单,易于掌握。目前我国已成为糠醛的主要生产国和出口国。但是糠醛生产过程中产生的废水、废气、废渣污染严重。随着我国环保事业的发展,环保管理力度的日益加强,糠醛生产企业在环保方面的压力越来越大,制约了糠醛产业发展。尤其是废水污染一直没有得到很好地治理。每生产 1 t 糠醛约产生废水 20 t,可生化性不强,含有醋酸、糠醛以及醇类、醛类、酮类、酯类、有机酸类等多种有机物<sup>[3]</sup>,其中以醋酸、糠醛为主,pH 约为 2,COD<sub>Cr</sub>:10 000~20 000 mg·L<sup>-1</sup>,BOD<sub>5</sub> 大约为 2 500~3 000 mg·L<sup>-1</sup>,B/C=0.20~0.25,属于高浓度难处理的有机废水。

20 世纪 90 年代初在环境保护方面要求较高的国家,如日本、意大利、匈牙利以及大部分的西欧国家已经停止了糠醛的生产<sup>[4]</sup>。目前,美国、西班牙、欧盟等部分发达国家和地区的糠醛生产采用集约式的生产方式,单厂年产量要求在 5 000 t 以上,废水的治理一般采用生化法,如厌氧滤器、固定床培养菌降解等工艺。国内处理糠醛废水除生化法外,常采用物理化学法,主要采用的工艺有厌氧+兼氧+好氧、双效蒸发法、相转移法、萃取蒸馏法、气浮—活性炭吸附法和电渗析等。

醋酸钙镁盐(CMA)是近年来研制的环保形融雪剂,但其产品价格高,制约了它的普遍应用。

主要生产原料醋酸是影响其价格的主要因素,糠醛废水中含 2% 左右醋酸,该研究通过向糠醛废水中投入白云石,经双效蒸发冷凝,活性炭吸附等工艺参数研究,实现了糠醛废水中醋酸和水的回收利用。

## 1 试验原理与试验方法

### 1.1 试验原理

糠醛废水主要污染物是醋酸,研究表明,醋酸沸点为 117.87℃,与水的恒沸点为 99.9℃;糠醛沸点 161.5℃,与水的恒沸点为 98.5℃<sup>[3]</sup>。如果将糠醛废水直接蒸发,醋酸、糠醛等有机物必然随水蒸出。糠醛废水的 COD<sub>Cr</sub> 在 10 000 mg·L<sup>-1</sup> 以上,pH 在 2 左右,主要是由醋酸引起的,必须将醋酸中和,才能不被蒸发出来,蒸发水的 COD<sub>Cr</sub> 才尽可能低。能作为中和的药剂很多,近年来,醋酸钙镁盐作为环保型融雪剂的研究正成为热点,因此该试验采用白云石中和糠醛废水中的醋酸。

试验是将中和至中性的糠醛废水在负压环境、温度低于 95℃ 的条件下二级蒸发,测定经冷凝收集液体的 COD<sub>Cr</sub>,以确定能否达到锅炉用水标准。由于试验不能连续进水,为保证反应的温度,采用控温电热煲加热。毛细管的作用是防止暴沸,缓冲瓶的作用是为防止真空状态下蒸发出来的液体水被倒吸入真空泵中。试验时将中和至中性的糠醛废水经过滤后注入到三口烧瓶中,同时另外两口分别加上温度计及毛细管,加热蒸发。待三口烧瓶中的液体量蒸发至刚有结晶析出时,测定接收瓶中液体的 COD<sub>Cr</sub>。图 1 为模拟一级蒸发过程,二级蒸发过程是将图 1 接收瓶收集的液体加入到三口瓶中重新蒸发。

收稿日期:2011-01-06

作者简介:代秀兰(1971-),女,辽宁省铁岭市人,硕士,高级工程师,从事生活污水、工业废水污染控制与资源化技术与设备开发研究。E-mail:daixiulan71514@sina.com。

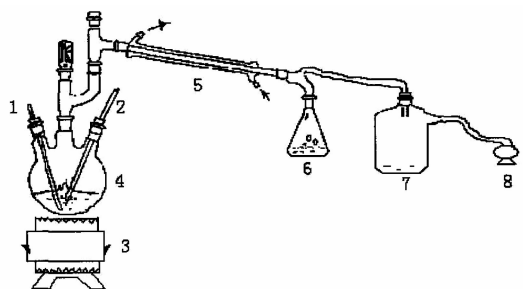


图1 试验装置图

1 为毛细管;2 为温度计;3 为电热煲;4 为三口烧瓶;5 为冷凝管;6 为三角烧瓶;7 为缓冲瓶;8 为真空泵

## 1.2 试验条件选择

**1.2.1 试验材料** 白云石纯度:白云石中杂质的含量对糠醛废水中醋酸钙镁回收影响不大,但是杂质较多,产生的泥渣多,无法利用,对环境造成污染,因此,尽量选用纯度较高的白云石。试验采用的是纯度 95% 以上的白云石。白云石粒度:糠醛废水采用蒸发法回收废水,废水的温度高,能源消耗少,为了减少投加白云石使反应温度降低,试验采用投加固体白云石,以减少配药而带来的热量损失,固体药品的粒度对反应速度影响较大,分别向 500 mL 糠醛废水中匀速投加不同粒度的白云石,试验现象见表 1。

表1 试验现象

白云石粒度	20~40 目	10~20 目	6~10 目	2~3 目
试验现象	反应剧烈,药品和废水冲出烧杯	反应剧烈,药品和废水冲出烧杯	反应较快,未发生药品和液体浮起	反应慢,白云石反应不完全

根据表 1 反应的现象,可以看出,10~20 目白云石反应太快,不易控制,2~3 目反应太慢,效率低,浪费药品。选择 6~10 目的白云石较合适,反应较快,效率较高,试验现象好控制。

**1.2.2 试验温度** 糠醛废水温度为 90℃,直接加药蒸发,可以减少热量损失,节省能源,实际应用中多采用废水直接蒸发,因此,试验模拟生产的试验条件,确定糠醛废水加药反应温度为 90℃。

**1.2.3 试验 pH** 蒸发水的 pH 是影响蒸发水的 COD<sub>Cr</sub> 和 CMA 产量的重要因素,向 500 mL 糠醛废水中投加白云石,测得废水的 pH 和产品 CMA 的质量(见图 2)。

从图 2 可以看出,随着投加量的增加,废水的 pH 增加,CMA 产量逐渐增加,当 pH 超过 6.5 后,随着白云石投药量的增加,CMA 的产量增加

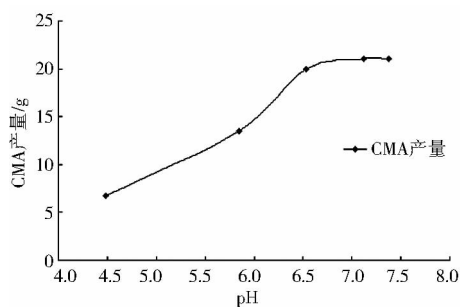


图2 pH 与 CMA 产量关系

很小,因此,最佳的反应条件确定为 pH=6.5。

## 1.3 试验材料

试验废水来自阜新顺达化工厂水解反应排出的糠醛废水,其有机污染物浓度高,COD<sub>Cr</sub> 高达 16 300 mg·L<sup>-1</sup>;酸性强,pH=3.5,属较难处理废水(见表 2);试验采用白云石粉,纯度 95%,分子式为 CaCO<sub>3</sub>MgCO<sub>3</sub>,理论成分:CaO、MgO、CO<sub>2</sub> 含量分别为 30.4%、21.9%、47.7%,含有硅、铝、铁、钛等杂质,粒度 6~10 目。

表2 水样分析结果

参数	pH	COD <sub>Cr</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	BOD <sub>5</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	SS/mg·L <sup>-1</sup>
水样	3.5	16300	8560	425

## 1.4 试验装置

恒温水浴锅、1 000 mL 烧杯、1 000 mL 三口烧瓶、冷凝管、真空泵和三角瓶(见图 1)。

## 1.5 试验条件及流程

反应温度为生产时排出液温度 90℃、粒度为 6~10 目的白云石粉、反应 pH 6.5。试验流程见图 3。

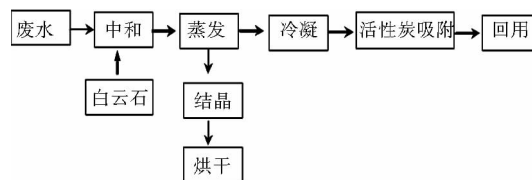


图3 试验流程图

## 1.6 试验步骤

(1)取糠醛废水 500 mL 在烧杯内,放在恒温水浴锅内加热。

(2)用温度计测量,当废水温度达到 90℃ 时,匀速缓慢加入 6~10 目白云石粉,边加边用玻璃棒搅拌,直至无气泡产生为止。

(3)用酸度计测量废水的 pH,pH 大于 6.5,停止加白云石,否则,继续加入白云石,直至 pH 大于 6.5 为止。

(4)将烧杯中的液体经过滤后倒入三口烧瓶中,安装上温度计和冷凝管。

(5)将三口烧瓶放在电炉上加热,开始有结晶析出时,停止加热。

(6)将烧瓶中液体倒入烧杯中测定密度后,放入干燥器或通入热风干燥系统,直至无水分,得到浅黄色 CMA 粉末 30 g 左右。

(7)将三角瓶中收集的液体 W1 倒入三口烧瓶中,重复上述试验,在三角瓶中收集液体 W2,测定 W1 和 W2 液体的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度。

(8)将收集到的液体 W2 倒入烧杯中,加入颗粒活性炭同时搅拌,反应完成后,过滤,得到液体 W3、活性炭,测定 W3 液体的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度。

## 2 结果与分析

### 2.1 白云石投加量与蒸发出水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$

向加热到  $90^{\circ}\text{C}$  的 500 mL 糠醛废水中投加白云石粉末,测定投加量与蒸发出水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、pH,绘制曲线见图 4。

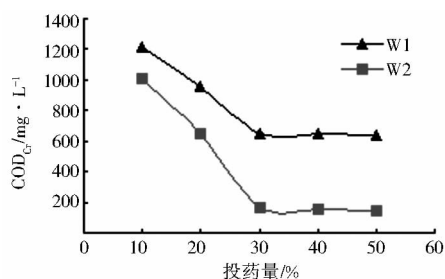


图4 投药量与蒸发出水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  关系

从图4可以看出,白云石投加量 30 g 时,蒸发水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  含量大大降低,超过 40 g 时,即使继续增加投药量,蒸发水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  含量很难再降低。这是由于投药量低时,部分醋酸未能参加反应,蒸发时进入蒸发液,所以蒸发水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  含量高,当投药量增加时,醋酸反应量逐渐增加,随着蒸发进入水中的醋酸减少,所以  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  含量逐渐降低,当醋酸全部反应再增加白云石投药量时,蒸发水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  含量减少较少。因此,最佳投药量为 30 g。

### 2.2 活性炭投加量与出水 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 含量

向蒸发出水 W2 中投加活性炭,测定出水 W3 中  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  含量,绘制活性炭投加量和出水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率关系(见图5)。

从图5可以看出,活性炭投加量为 40 g 时,出水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  含量大大降低,超过 50 g 时,出水

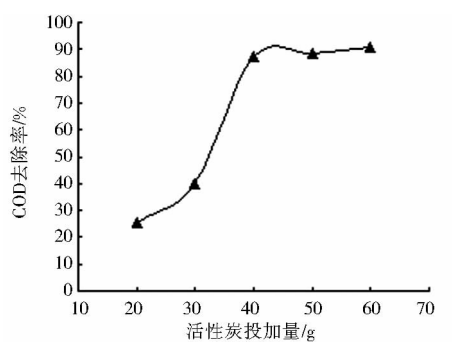


图5 活性炭投加量与出水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除关系

$\text{COD}_{\text{Cr}}$  降低有限。这是由于当活性炭投药量较低时,水中有机物使活性炭吸附饱和,当活性炭吸附量等于溶液中有机物量时,达到吸附平衡,当投加量继续增加时,水中有机物已很少,增加活性炭投加量对水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率降低有限。因此,最佳活性炭投加量为 40 g。

### 2.3 投药量与 CMA 产量

向加热到  $90^{\circ}\text{C}$  500 mL 糠醛废水中投加白云石粉末,蒸发的完成液烘干得 CMA 产品,绘制投药量和 CMA 产量关系曲线(见图6)。

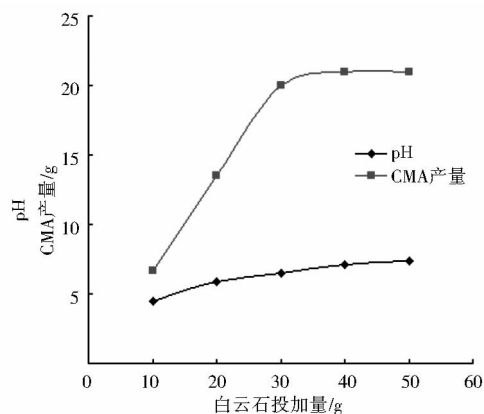


图6 投药量与 CMA 产量及 pH 关系

从图6可以看出,当白云石投加量超过 30 g 时,得到的 CMA 产量增加较少,低于 30 g 时,增加单位投加量,得到的 CMA 产量等比例增加。这是由于白云石投加量低于 30 g 时,废水中醋酸过剩,增加投药量,产品产量增加,当废水中醋酸反应完全后,增加投药量也不能多生产出产品,因此,最佳投药量为 30 g。

### 2.4 最佳试验条件

根据上述试验,确定最佳试验条件为温度  $90^{\circ}\text{C}$ ,白云石投药量为 30 g,活性炭投加量为 40 g 时,测得蒸发水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  以及活性炭吸附后

COD<sub>Cr</sub>值见表 3。

表 3 试验结果

污染物	第一次			第二次			第三次			第四次			第五次		
	W1	W2	W3	W1	W2	W3	W1	W2	W3	W1	W2	W3	W1	W2	W3
SS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
COD <sub>Cr</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	645	158	15	625	138	11	655	164	9	638	145	13	643	140	13
pH	6.85	7.10	7.00	6.95	7.15	7.00	6.92	7.05	7.00	6.95	7.05	7.05	6.85	7.05	7.00

从表 3 可以看出,在最佳试验条件下,糠醛废水经两级蒸发,COD<sub>Cr</sub>浓度从 16 300 mg·L<sup>-1</sup>降到 138~164 mg·L<sup>-1</sup>,但不能满足锅炉用水标准,经活性炭吸附后,COD<sub>Cr</sub>浓度降到 9~15 mg·L<sup>-1</sup>,水质良好,达到锅炉用水标准。

### 2.5 糠醛企业废水处理工艺流程设计

根据试验结果,结合阜新市顺达化工厂生产情况设计了该厂的双效蒸发法处理糠醛废水的工艺流程(见图 7)。

由于糠醛废水中醋酸含量在 2%左右,水解蒸发产生的废水温度在 90℃以上,可利用该废水温度高的特点,直接将废水中的醋酸经过中和后提取醋酸钙镁(CMA)。

具体做法是:将糠醛生产产生的废水直接过白云石流化床,重复操作,中和搅拌 40~60 min,糠醛废水的 pH 由原来的 3 上升到 7 左右,将中和后的废水引入蒸发器,利用糠醛废水温度在 95℃以上的特点,直接进行双效蒸发,蒸发冷凝后废水 COD<sub>Cr</sub>下降到 138~164 mg·L<sup>-1</sup>;将此废水经过一个活性炭吸附柱,处理后的废水水质完全达到锅炉用水标准,作为锅炉补充水回用;蒸发器浓缩下来的约含 30%固形物的浓缩液经离心机粗过滤后移入反应釜中,经浓缩、干燥后即得 CMA 成品。

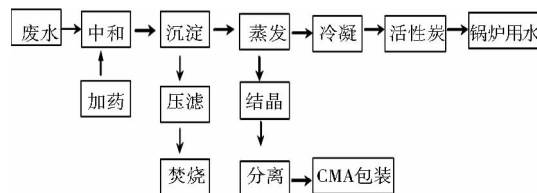


图 7 双效蒸馏法处理糠醛废水工艺流程

### 3 结论

糠醛废水采用常规的生物处理方法,工艺流程长,管理复杂,运行成本高,而且不能回收利用有价值的资源;而采用投加白云石后二级蒸发法,即废水 COD<sub>Cr</sub>浓度从 16 300 mg·L<sup>-1</sup>降到 138~164 mg·L<sup>-1</sup>,经活性炭吸附,COD<sub>Cr</sub>浓度降到 9~15 mg·L<sup>-1</sup>,达到糠醛生产锅炉用水标准,实现了生产废水回用于生产工艺用水,同时回收了废水中的污染物醋酸,实现了资源的最有效利用,处理工艺简单,降低了运行成本,具有推广应用价值。

#### 参考文献:

- [1] 王瑞芳,石蔚云. 糠醛的生产及应用[J]. 河南化工, 2008, 25(5): 14-15.
- [2] 李善评,李富波,张彦丽. 电解预处理糠醛废水[J]. 山东大学学报(工学版), 2005, 35(6): 29-30.
- [3] 寇艳秋. 双效蒸发法治理糠醛废水的工艺及醋酸钙镁回收研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2006.
- [4] 陈军. 糠醛生产技术进展[J]. 贵州化工, 2005, 30(2): 6-8.

## Study on Furfural Wastewater Reuse and Calcium Magnesium Acetate Output

DAI Xiu-lan

(Liaoning Academy of Environmental Sciences, Shenyang, Liaoning 110031)

**Abstract:** Taking the waste water of Shunda Chemical Plant in Fuxin as experimental water sample, the reuse of furfural was studied by adding dolomite into furfural to make pH reach 6.5. The concentration of COD will drop from 16 300 to 9~15 mg·L<sup>-1</sup>, after two stages of evaporation and activated carbon adsorption and the treated wastewater could be reused in the process. Evaporated liquid could be made into environmental friendly snowmelt agent (calcium magnesium acetate) through completion of crystallization and drying. Thus, pollutants in furfural wastewater could be treated and reused. It was featured with simple process, low cost and promotion potential.

**Key words:** furfural wastewater; wastewater reuse; calcium magnesium acetate