

综合治理糠醛废水的研究

陈玉莲* 周广浚 张 和

(太原工业大学化工系, 太原 030024)

摘要 糠醛塔底废水含 1—2.5% 的乙酸, 将该废水通过 90—120 对膜组装的 400×1600mm 电渗析分离, 可回收浓度为 18—20% 的乙酸, 再经萃取、精馏得工业一级乙酸。治理后的外排水含酸量小于 0.02%, 可安全排放或回用。治理糠醛废水回收乙酸的电渗析-萃取-精馏工艺已实现了工业化。

关键词 糠醛废水, 膜分离, 电渗析, 乙酸, 回收。

糠醛、乙酸已广泛应用于国民经济各个领域。以农作物秸秆为原料生产糠醛的过程中, 产生约为糠醛量 1/3 的乙酸, 存于蒸馏塔底废水中, 浓度为 1—2.5%。年产千吨的糠醛厂, 日排含酸废水 70 余吨, 严重污染环境, 浪费资源。采用碱剂中和, 回收乙酸钠^[1], 工艺烦杂, 也未根本治理污染; 采用常规共沸精馏或萃取-精馏^[2—4]回收乙酸, 技术经济不可行; 现采用电渗析-萃取-精馏工艺综合治理糠醛废水, 实现了回收乙酸, 控制水质的目的。在小型试验^[5]的基础上, 进行了中型放大试验, 重现性良好, 现已工业化, 产品乙酸已投入市场。

一、装置与分析

1. 装置

预处理柱: $\phi 800 \times 2500$ 不锈钢柱。

电渗析器: 400×1600mm, 组装 90—120 对阴、阳离子交换膜, 无回路聚丙烯编织网板, 钛钉电极, 硅整流供直流电。

液液萃取塔: $\phi 300 \times 6000$, 往复振动筛板。

共沸脱水塔: $\phi 400 \times 13000$, 充矩鞍填料。

溶剂回收塔: $\phi 219 \times 7000$, 充矩鞍填料。

成品精馏塔: $\phi 219 \times 9000$, 充矩鞍填料。

2. 分析

原料与产品组成的测定: 色谱法。

废水净化度的测定: 分光光度计。

酸度的测定: 中和滴定。

二、工艺过程

1. 废水预处理

糠醛废水为土黄色, 呈浊状, 除乙酸外, 还含少量糠醛及其他微量有机酸、醛等。为保持膜的活性, 延长膜的使用寿命, 使电渗析正常运行, 须对糠醛废水进行预处理, 清除其中的污染物。

预处理采用平流式沉降池的重力沉降, 再以砂粒等为介质的下向流式过滤, 活性炭等为介质的固定床吸附。经预处理后的糠醛废水悬浮物脱除率大于 96%, 几乎不含铁离子, 无色透明, 透光率在 90% 以上(以无离子水按 100% 计), 满足了电渗析对水质的要求。

2. 电渗析分离

电渗析器主要是由极板、离子交换膜和隔板组成, 阴、阳膜交替排列, 分隔成若干小室, 如图 1 所示。当引入糠醛废水时, 在直流电场的作用下, 由于膜的选择透过性, 产生离子 (H^+ 和 Ac^-) 的定向迁移, 离子迁移的结果, 使废水净化, 乙酸浓缩。

对一定的电渗析装置, 随着流程长度和进料浓度比的增加, 脱酸室与浓缩室乙酸浓差增

* 通信联系人

收稿日期: 1991 年 12 月 5 日

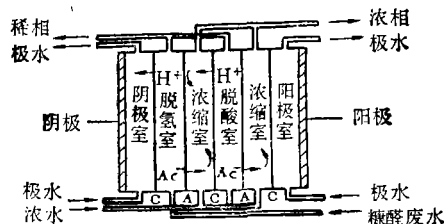


图1 电渗析过程示意图

A. 阴膜 C. 阳膜

大,浓差扩散,水渗透加剧,过程效率下降。为此,电渗析运行方式采用分步循环式流程。第一步恒电压操作,脱酸室外排水乙酸浓度小于0.02%;第二步恒电流操作,浓缩室乙酸浓度达18—20%。

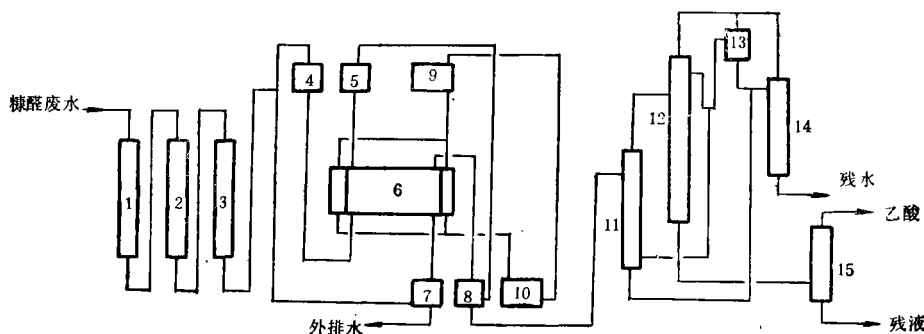


图2 电渗析-萃取-精馏工艺流程示意图

1,2,3.预处理柱 4,5.稀、浓相高位槽 6.电渗析器 7,8.稀、浓相贮槽 9.极水高位槽 10.极水贮槽
11.液液萃取塔 12.共沸脱水塔 13.酯水分层器 14.溶剂回收塔 15.成品精制塔

三、电渗析性能

在电渗析-萃取-精馏综合治理糖醛废水工艺中,电渗析分离是关键,掌握其工艺性能至关重要。电渗析运行过程中,常因极化使效率下降,而在极限电流密度下操作,可缓和或避免极化结垢,使电渗析维持良好运行状态。因此,提高极限电流密度,直接影响着电渗析工艺性能。

1. 浓度、流量、温度对极限电流的影响

脱酸室进料乙酸浓度的影响示于图3。当浓度大约在0.6%以下时,曲线斜率变大,极限电流下降较快;反之,上升缓慢。而浓缩室进料

3. 乙酸再浓缩

于萃取塔内,以乙酸乙酯萃取电渗析浓缩相中的乙酸。萃取相入共沸脱水塔,塔底得99%粗乙酸,塔顶采出乙酸乙酯-乙酸-水三元共沸物,冷凝分层,酯层含乙酸小于0.1%,用作回流和萃取塔的萃取剂。

乙酸浓度小于0.5%的萃余相和脱水塔顶采出的水层入溶剂回收塔。塔顶仍采出三元共沸物;塔底所排残水,含乙酸小于0.5%,再去电渗析工序。

99%粗乙酸入成品精制塔,得99%工业一级乙酸。

萃取、精馏过程乙酸的回收率大于90%。

电渗析-萃取-精馏工艺流程示于图2。

乙酸浓度增加时,极限电流密度只略有增加,说明脱酸室浓度起主导作用。

流量的提高,加强了搅拌,使界面层变薄,扩散阻力减小,有利于离子的扩散和迁移,使极限电流值增大。图4示出物料流量与极限电流的线性关系。

图5表明,随着温度的提高,溶液的粘度变小,扩散系数变大,从而使离子运动速度增大,导电性能提高,有利于极限电流密度的提高。

2. 浓度、流速、极限电流的关系

图6示出物料流速(v)、脱酸室乙酸对数平均浓度($\bar{c}$)与极限电流密度(i)间的线性关系,得经验式 $i = a(v\bar{c})^b$, 其中 a, b 是衡量

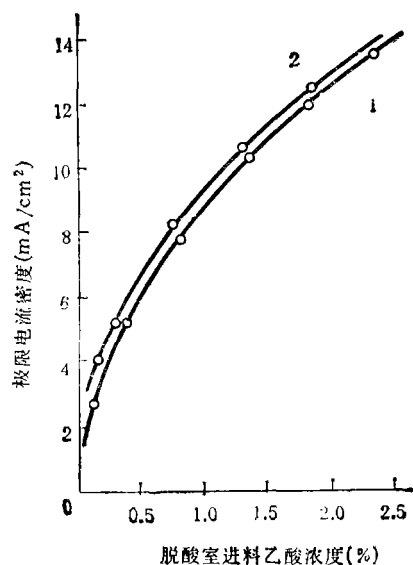


图3 进料乙酸浓度与极限电流的关系

1. 浓缩室进料浓度 4.8% 2. 浓缩室进料浓度 5.7%

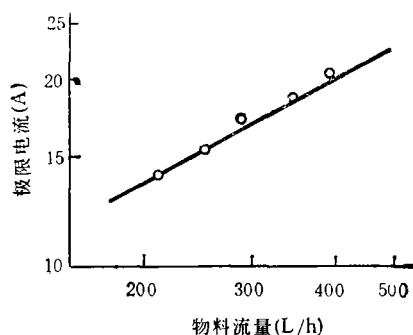


图4 物料流量与极限电流的关系

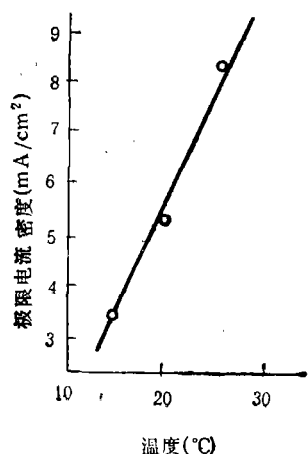


图5 操作温度与极限电流的关系

电渗析过程性能指标。当 a, b 的数值大时, 可得较大的极限电流密度。经拟合得 a 为 0.72,

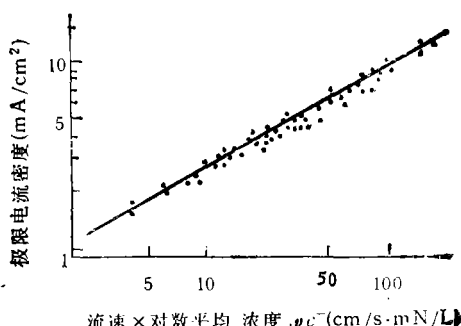


图6 流速、浓度与极限电流的关系

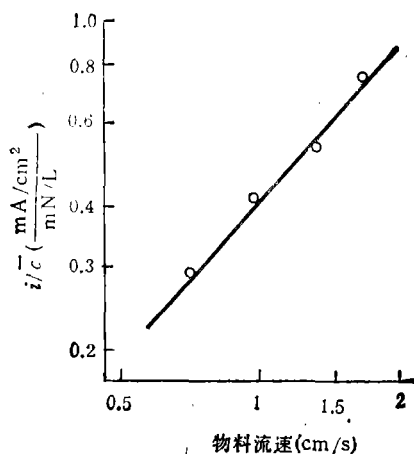


图7 流速与极限电流、浓度的关系

b 为 0.57, 则

$$i = 0.72(v\bar{c})^{0.57}$$

图7 示出在低酸度糠醛废水脱酸时, 物料流速 (v) 对极限电流密度与脱酸室乙酸对数平均浓度比 ($\frac{i}{\bar{c}}$) 间的线性关系, 得经验式 $\frac{i}{\bar{c}} = av^b$, 式中 a, b 是衡量电渗析过程性能指标。当 a, b 的数值大时, 显示设备的脱酸性能优越。由图7 可得 a 为 0.39, b 为 0.5, 则

$$\frac{i}{\bar{c}} = 0.39v^{0.5}$$

四、工艺特点

电渗析-萃取-精馏工艺开拓了综合治理糠醛废水的新路。特点如下:

1. 相辅相成, 构成统一的有机体
- (1) 预处理为电渗析分离提供必要前提,

电渗析浓缩乙酸又为萃取操作创造了有利条件,既保证了技术可行,又保证了经济效果,充分发挥电渗析、萃取在本工艺的分离功能,使从含低浓度乙酸的糠醛废水中回收乙酸得到实现。

(2) 选取低沸点的乙酸乙酯,既用于萃取电渗析浓缩酸中的乙酸,又作为可形成乙酸乙酯-乙酸-水低沸点共沸物的溶剂,以脱除萃取相中的水,使之易于回收、纯化,再作萃取剂、共沸剂循环使用,使从电渗析浓缩酸中回收乙酸成为可能。

2. 电渗析是实现综合治理糠醛废水的关键

(1) 在萃取、精馏前,用电渗析分离糠醛废水,脱除其中 95% 以上的水,外排水含乙酸小于 0.02%。乙酸的回收率达 98% 以上,得到 18—20% 的电渗析浓缩酸,从而为常规萃取、精馏工艺提供了条件。

(2) 电渗析浓缩酸经萃取、精馏制得 99% 的工业乙酸,开辟了乙酸资源新途径。

3. 消除污染,保护环境,节省水资源

(1) 如表 1 所示,糠醛塔底废水的污染相当严重,可使水体受到酸性污染。而电渗析外排水无色透明, pH 为 5.4—6.0, 悬浮物、 COD_{Cr} 、 BOD_5 的净化率分别为 98.2%、99.5%、99.4%。消除了污染,保护了环境。

表 1 水体质量评价参数

类 别	颜色	pH	悬浮物 (mg/L)	COD_{Cr} (mg/L)	BOD_5 (mg/L)
糠醛塔底废水	土黄	2.2—2.4	394	24280	17044
电渗析外排水	无	5.4—6.0	7	129	102
污水排放标准 (GB8978-88) 三级		6—9	400	500	300

表 2 水体质量评价指数

类 别	分 指 数				综合指数
	pH	悬浮物	COD_{Cr}	BOD_5	
糠醛塔底废水	0.96	0.99	48.56	56.81	26.83
电渗析外排水	0.71	0.02	0.26	0.34	0.33

(2) 由表 2 的评价指数可知,电渗析外排

水的单一污染物等效影响程度乃至多项污染物综合影响程度,远较糠醛塔底废水显著地下降,使废水净化,水质得以控制。此外排水可回用,节省了水资源,为实现生产用水的闭路循环创造了条件。

五、技术经济指标

电渗析技术经济指标列于表 3。第一步恒电压操作,稀、浓相浓度范围分别为 2.43—0.02%、9.60—10.31%,第二步恒电流操作,稀、浓相浓度范围分别为 10.14—5.21%、19.94—20.64%。

表 3 电渗析技术经济指标

步骤	物料流量 (L/h)	脱酸率 (%)	平均单程 脱酸量 (mN/L)	电流效率 (%)	流程长度 (m)	耗电量 (KW· h/t)
1	500	98.5	344	82.8	4.2	17.6
	600	99.0	301	84.4	4.8	15.9
	700	99.2	254	85.1	5.7	14.9
	800	97.9	226	85.7	6.4	14.2
	900	98.0	198	86.1	7.3	13.8
2	500		345	85.5	55.0	227
	600		318	86.7	58.2	208
	700		303	88.0	61.8	190
	800		291	89.0	68.5	177
	900		279	89.4	75.7	165

对于以玉米芯为原料年产 1000 吨糠醛厂,采用电渗析-萃取-精馏工艺综合治理糠醛废水,效益显著。每年可回收 300 吨 99% 工业乙酸,符合 GB1628-79 标准。电渗析外排水乙酸浓度小于 0.02%,符合工业污水排放标准 GB 8978-88。每年增加产值 100 万元以上,年利税总额 35 万元以上。电渗析外排水回用于生产,年节省水资源 3—5 万吨。

六、小 结

1. 电渗析治理糠醛废水,既回收了乙酸,又控制水质,可安全排放或回用生产,是综合治理的新方法。

2. 电渗析脱除了糠醛废水中 95% 以上的
(下转第 57 页)

$$S_0 \frac{1}{9} \frac{1}{5} \frac{1}{3} \frac{1}{7} \frac{4}{4} \frac{4}{7} \frac{1}{1} 0.108$$

$\lambda_{\max} = 8.233$, $C.I = 0.033$, $C.R = 0.023 < 0.10$, 合格。从而计算又得出它们的相对权重。

2. 对于每个开发战略, 分别比较它们相应制约因素的重要程度, 得出比较矩阵, 变换为判断矩阵, 计算出制约因素相对于每个开发战略的权重, 用开发战略的相对权重对于制约因素的相应权重加权后相加, 得出制约因素的组合权重, 从中可以看出哪些制约因素最为严重。

3. 最后对每个制约因素, 分别比较它们相应的解决措施的重要程度, 得出比较矩阵, 再变换为判断矩阵, 计算出政策措施相对于每个制约因素的权重。用制约因素的组合权重对政策措施的相应权重加权后相加, 得出政策措施的组合权重, 从中就可得出哪些政策措施为当务之急, 首先必须实施的结论。

计算中的比较矩阵和判断矩阵从略, 表 2 和表 3 列出了主要计算结果。

六、计算结果分析

从表 2 和表 3 可以看出:

1. 从开发战略上看, 开展粉煤灰“优生化”的权重最大, 其权重为 0.216, 其次是开展交通筑路、筑坝, 建材工业, 建筑工程方面的应用和回填, 其权重依次为 (0.189, 0.162, 0.135, 0.108);

2. 从制约因素上看, 运输问题, 领导认识和重视程度, 吃灰技术力量和设计部门疏于运用及电厂排灰质量不稳定的制约最为严重, 它们的权重分别为 (0.172, 0.156, 0.149, 0.090);

3. 从政策措施看, 疏通管理渠道, 建立咨询机构, 广泛宣传以提高重视程度, 建立专业化公司及进一步落实、完善已有政策为当务之急, 它们的权重为 (0.211, 0.196, 0.187, 0.161, 0.125)。

七、结 论

1. 在规划南京市粉煤灰资源化利用时, 必须以开展“优生化”作为起点, 使电厂生产的粉煤灰质量可靠, 从而带动粉煤灰在交通筑路、建材、建工方面的大宗利用。

2. 但是必须看到, 开展粉煤灰资源化利用必然受到客观条件和主观因素的影响, 特别是运输问题难以解决, 经济合理运输半径小, 加之“吃灰”技术力量薄弱更是制约了南京地区粉煤灰资源化利用的开展。

3. 要解决和克服这些制约因素, 决策者必须采用相应的政策措施, 应该疏通管理渠道, 市综合利用粉煤灰办公室应是粉煤灰综合利用的归口管理部门, 必须建立政策研究和技术开发的科研咨询机构; 进行广泛宣传, 提高认识和重视程度; 进一步落实和完善已有的政策, 鼓励创建专业化公司, 逐渐使行政命令转为经济法规, 运用经济杠杆促进粉煤灰商品化。

这样才能使开发战略的实施切实有保证, 使战略目标能够顺利实现。

参 考 文 献

- 1 汪应洛. 系统工程. 北京: 机械工业出版社, 1986: 182—187
- 2 钱颂迪. 运筹学. 第二版. 北京: 清华大学出版社, 1990: 461—466
- 3 卢宗华. 系统工程. 1990, 8(1): 43

(上接第 49 页)

水, 得 20% 的浓缩酸, 为萃取-精馏操作提供条件, 使从含低浓度乙酸的糠醛废水中回收乙酸的工艺技术得以实现。

3. 采用电渗析-萃取-精馏工艺综合治理糠醛废水回收乙酸, 经济、社会、环境效益显著。

参 考 文 献

- 1 单逢源等. 农产物有机化工. 济南: 山东出版社, 1979 年: 121
- 2 Eaglesfield P et al. *Ind. Chemist.* 1953, 29(4): 273
- 3 Brown W V. *Chem. Eng. Progr.*, 1963, 59(10): 65
- 4 Othmer D F. *Chem. Eng. Progr.*, 1958, 54(7): 48
- 5 周广浚等. 太原工业大学学报. 1986, (1): 79

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

dyeing wastewater, microbial distribution.

Preliminary Studies on the Buffering Effects of Forest Litter on Soil Acidification. Wang Silong, Chen Chuying (Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang 110015): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp. 25—30

The ash element content and decomposition rate of the litter of *S. Superba* were found to be much higher than those of the litter of *C. lanceolata*. Subsequently, it is inferred that the former possesses a higher potential to buffer acidification of the soil compared with the latter. When the soil was covered with litter of *S. superba*, the base cation content and pH-value of leachate down from the litter and soil were evidently higher than the control; the basesaturation percentage and pH-value of the soil itself were also markedly higher, and the acidity and Al/Ca of the soil were far lower than the control. That is, the buffering ability of litter of *S. superba* to soil acidification is very strong, while the litter of *C. lanceolata*, is not.

Key words: *Cunninghamia lanceolata* (Lamb.) hook, *Schima superba* gardn. et champ, litter, buffering ability, soil acidification.

Studies on the Effects of Heavy Metals on the Contents of Nucleic Acids and Activities of Nucleases in the Root Tips of *Vicia faba*. Duan Changqun, Wang Huanxiao, [Qu Zhongxiang] (Biology Department, Yunnan University, Kunming 650091): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp. 31—35

Under the treatment of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ions at low concentrations the contents of DNA (treated with the concentration less than 10.0, 0.50 and 50.0 ppm), and RNA (treated with the concentration less than 10.0, 50.0 and 50.0 ppm) and the activities of DNase (all less than 10.0 ppm) and RNase (less than 20.0, 10.0 and 50.0 ppm) in the root tips of *Vicia faba* L. increased with the increase of the concentrations of metal ions; however, the contents of DNA and RNA and the activities of DNase and RNase decreased when the concentrations of the metal ions were higher than the concentrations stated above. Hg^{2+} did not exert regular effects except that the activities of RNase increased with the treatment concentration of Hg^{2+} below 0.05 ppm, and decreased when the concentration of Hg^{2+} was above 0.05 ppm. The results demonstrate that the effects of heavy metals on nucleic acids metabolism depend on the interaction between the extents of the adaptive response of plant tissues and the toxic action of heavy metal ions. Metal ion characteristics and the tolerant inducible system of different metabolism that might exist in plants, and the effects of protein metabolism on the adaptive actions of plants were also discussed.

Key words: *vicia faba* L., heavy metals, nucleic acids, nucleases, adaptive responses.

Research on Integer Programming Model of Urban Waste Water Reuse System. Wu Limei et al. (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037): *Chin. J. Environ.*

Sci., 1992, 13(5), pp. 36—41

A 0—1 integer programming model for the planning of urban wastewater reuse system were established. The planning of the wastewater collection system, location of the treatment plant and the efficiency of the treatment were formulated. Emphases were put on discussions of how to determine the user of the renovated water, the quantity of the reused water and the scale of additional advanced treatment so as to establish renovated water allocation system. The model was validated to be rational and applicable by examining a wastewater land treatment system.

Key words: urban wastewater reuse, integer programming, water allocation system, wastewater treatment. **A Study on the Characteristics of Phosphate Metabolism of *Pseudomonas* sp.** Zhou Yuexi, Qian Yi, Gu Xiasheng (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(5), 1992, pp. 42—45

The characteristics of the phosphate metabolism of *Pseudomonas* sp., the predominate genus in the activated sludge mixed liquor from the sequencing biological batch system which effectively removes nitrogen, phosphorus and organic matter, were investigated. Experimental results demonstrate: (1) Under aerobic conditions and with acetates as carbon source, the addition of sulphuric acid causes *Pseudomonas* sp. to release phosphates, and the addition of NaOH and $NaHCO_3$ causes *pseudomonas* sp. to excessively take phosphate. (2) The phosphate uptake capacity of *Pseudomonas* sp. is nearly the same in the aerobic system as in the anaerobic-aerobic system with acetate as carbon source.

Key words: waste water treatment, *pseudomonas* sp., phosphorus.

Study on Comprehensive Treatment of Waste Water from Furfural Production. Chen Yulian et al. (Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp. 46—49

During the process of furfural production, waste liquor containing 1—2.5 % acetic acid is discharged. Not only is acetic acid wasted but also the surrounding environment is polluted. In the operation described in this paper, the waste water passes through a 400×1600 mm electrodialyzer equipped with 90—120 pairs of membrane modules, recovering acetic acid with concentrations of 18—20%. The treated waste water contains only 0.02% of acetic acid, and could be safely discharged or reused. Furthermore, an industrial graded acetic acid with purity of 99% could be produced by means of extraction-distillation of the recovered acetic acid solution. Industrialization of the comprehensive technology of electrodialysis-extraction-distillation for the treatment of the waste water from furfural production mentioned here has been achieved.

Key words: waste water treatment, membrane separation, electrodialysis, acetic acid, recovery.

Effect of Sulfate Ion on Anaerobic Biological Treatment of Waste water. Liu Yan (Department of