

糠醛生产废渣直接转化为复合肥的研究*

刘俊峰 易平贵 金一粟

(湘潭矿业学院化工系, 湖南 411201)

摘要 以稻草(或麦秆)为原料, 用硫酸作催化剂, 分别添加过磷酸钙、重钙和复合添加剂, 常压水解, 温度 110°C — 140°C , 添加剂与原料比 $1:2$ — $1:3$ (W/W), 液固比 $3:1$ — $4:1$ (W/W), 水解时间 2 — 3 h, 出醛率较一般硫酸法高 3% — 4% (以干稻草计), 渣 pH ≈ 7 , 有效磷和钾的含量均达到复合磷钾肥标准。

关键词 改良硫酸法, 糠醛生产, 废渣转化, 复合磷钾肥。

糠醛生产中大量废渣难于处理, 严重影响生产和污染环境。本研究采用硫酸作催化剂, 添加过磷酸钙、重钙及其他助剂, 以稻草、麦秆等植物秸秆为原料, 常压水解生产糠醛, 出醛率达 9.0% 以上(以干稻草计), 废渣 pH 值近于 7 , 有效磷、钾含量达到复合磷钾肥工业生产质量标准, 不含有害物质, 完全可以直接用作肥料。

1 实验部分

1.1 实验仪器与原料

1000 ml 三颈烧瓶、调温电热碗、冷凝器、25 型酸度计。过磷酸钙(工业纯)、重过磷酸钙(工业纯)、硫酸(化学纯)、稻草、麦秆(取自于当地农村), 其中稻草的主要成分含量见表 1。

表 1 稻草的主要成分含量(W/W)/%

成分	水分	灰分	果胶	蛋白质	木素	多戊糖	纤维素
	9.87	15.50	0.21	6.04	14.05	18.06	36.20

1.2 实验方法

将稻草(或麦秆)切成 1 — 3 cm 长, 然后用一定量的硫酸溶液浸泡, 再分别加入一定量的过磷酸钙、重钙和复合添加剂, 混合均匀, 然后装入三颈烧瓶中, 加热蒸馏, 冷却收集馏分。

1.3 渣的分析

将渣浸入水中一定时间, 搅拌, 然后用酸度计测溶液的 pH 值。采用常规化学分析法测定

渣中有效磷(折合成 P_2O_5)、钾(折合成 K_2O)的含量。

2 实验结果与讨论

2.1 不同原料配比对渣 pH 值的影响

试验了不同比例稻草(或麦秆)与添加剂(过磷酸钙、重钙和复合添加剂)水解时对渣 pH 的影响, 测定结果如图 1 所示。

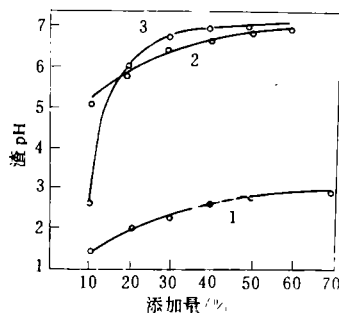


图 1 不同物质添加量对渣 pH 值的影响

1. 过磷酸钙 2. 重钙 3. 复合添加剂(含磷、亚硫酸钾、亚硫酸钙等)

由图 1 可见, 过磷酸钙对渣 pH 的影响不显著。当添加量为 60% — 70% (W/W), 水解终了时, 渣的 pH ≤ 3 , 证明水解过程中, 过磷酸钙只能与部分硫酸反应, 不能完全中和, 所以用增

* 湖南省科委技术发展项目

收稿日期: 1995-10-03

大过磷酸钙的量来中和硫酸不是很有效。

重钙添加量对渣 pH 的影响很大。当重钙添加量达 40% (W/W) 时, 渣的 $\text{pH} \geq 6$, 溶液近似中性, 所以用重钙作添加剂时, 可以有效地降低水解后渣的酸度, 废渣直接转化为有机复合磷钾肥, 肥效大, 同时水解出醛率较高。

复合添加剂对渣的 pH 值影响最大, 从实验结果得知, 出醛率也较其他方法高, 而且, 所用的复合添加剂原料易得, 成本较低, 加工操作简单, 对设备无腐蚀性, 无毒, 污染较小。

2.2 不同水解温度对渣 pH 值的影响

测定了不同温度下分别添加一定量的过磷酸钙、重钙和复合添加剂水解后渣的 pH 值(每次加入的添加剂比例均相同), 结果如图 2 所示。

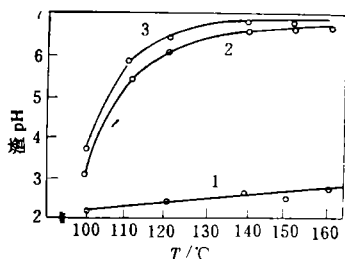


图 2 水解温度对渣 pH 值的影响

1. 过磷酸钙 2. 重钙 3. 复合添加剂

由图 2 可见, 水解温度对渣的 pH 值影响很大, 水解温度太低, 中和反应速度慢, 水解终了时硫酸反应不完全, 渣中残余硫酸较多, 渣的 pH 值较低; 随着水解温度的升高, 硫酸与添加剂反应加快, 水解终了时, 加入的硫酸已基本中和完全(添加过磷酸钙除外), 渣中残余硫酸极少。控制较高的水解温度除了能降低渣的酸度外, 还可提高出醛率, 缩短水解蒸馏时间。当然, 水解最高温度受硫酸的浓度和加入添加剂后盐溶液的沸点以及水解压力所制约。

2.3 不同液固比对渣 pH 值的影响

在其他条件相同的情况下, 测定不同硫酸溶液与稻草(或麦杆)的比, 再分别加入相同量的添加剂(过磷酸钙、重钙、复合添加剂)水解后, 测定渣的 pH 值, 结果如图 3 所示。

由图 3 可见, 液固比过小, 硫酸溶液不能与

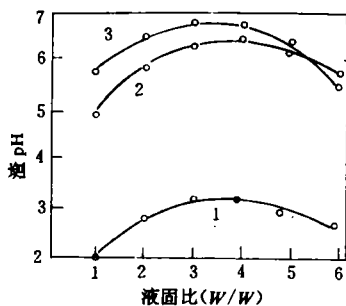


图 3 液固比对渣 pH 值的影响

1. 过磷酸钙 2. 重钙 3. 复合添加剂

添加剂充分接触; 液固比过大, 硫酸溶液太稀, 同样会影响反应的进行。所以, 控制适宜的液固比有利于降低渣的酸度和提高出醛率。对本反应, 如采用重钙作添加剂, 液固比应控制在 3:1—4:1; 如采用复合添加剂, 液固比应控制在 3:1 左右为宜。

2.4 不同水解时间对渣 pH 值的影响

在其他条件相同的情况下, 分别测定了使用不同的添加剂在不同水解时间后渣的 pH 值, 结果如图 4 所示。

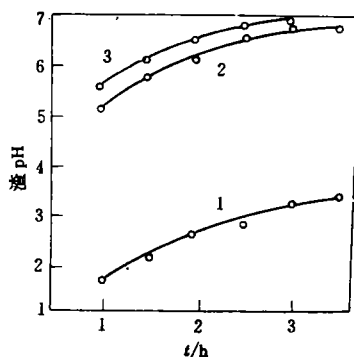


图 4 水解时间对渣 pH 值的影响

1. 过磷酸钙 2. 重钙 3. 复合添加剂

由图 4 可见, 水解时间太短, 酸中和反应不完全, 渣的酸度大, 且出醛率较低, 残留液体较多, 水解后渣中残留醛和酸的量较大; 随着水解时间的延长, 蒸馏釜中液体减少, 酸中和反应也趋于完全, 醛液被蒸出干净, 所以渣的酸度降低, 出醛率也相应提高。但蒸馏时间过长, 能耗增大, 设备利用率减小, 还会引起水解生成的醛进一步聚合、氧化。所以, 只有在尽可能

提高蒸馏速度、提高水解温度的前提下,适当延长蒸馏时间,使蒸馏釜中液体蒸干,以提高出醛率,降低渣的酸度,防止醛进一步发生副反应.

2.5 与其他水解方法的比较

测定的其他水解方法渣的 pH 值,结果如表 2 所示.

表 2 各种糖醛水解方法渣的 pH 值

水解方法	硫酸法	盐酸法	磷酸法	过 磷 酸 钙 法	重 钙 法	复 合 添 加 法
渣的 pH 值	1.5	2.4	3.2	3.5	6.5	6.7

由表 2 可见,其他水解方法与改良硫酸法相比,渣的酸度较大,而改良硫酸法中又以重钙添加法和复合添加法渣的酸度最小.

2.6 水解后渣中有效磷和钾的含量

以稻草为原料,用硫酸作催化剂,分别加入过磷酸钙、重钙和复合添加剂水解后渣中有效磷和钾的含量,结果如表 3 所示.

由表 3 可见,水解后渣中有效磷(折合为 P_2O_5)含量均大于 10%(W/W), K_2O 含量也均

大于 0.5%(W/W),且稻草及小麦秸秆用作肥料腐化后,还可进一步提高肥效.渣对土壤无害,同时,对环境也无污染.

表 3 渣的有效磷、钾含量/%

成分	过磷酸钙法	重钙法	复合添加法
P_2O_5	10	18	12
K_2O	0.60	0.55	0.65

3 结论

(1) 采用添加重钙或加入复合添加剂,以稻草(麦杆或其他农林作物茎杆)为原料,用硫酸催化水解,工艺简单、设备要求不高,常压操作,能耗较低、出醛率高,特别是废渣全部转变为高效有机复合磷钾肥,消除了大量废渣对环境的污染,具有明显的社会效益和经济效益.

(2) 本工艺主要操作参数为:水解平均温度 110℃—140℃,液固比 3:1—4:1(W/W),重钙或复合添加剂添加量 30%—50%(W/W),水解时间 2—3 h,此时出醛率≥9%(以干稻草计),渣的 pH≥6.

(上接第 40 页)

3.4 煤气站周围大气中污染物浓度变化

根据对西安高压电瓷厂、兰州石油化工机器厂和陕西重型机器厂等几个实行煤气洗涤废水封闭循环的工厂煤气站的大气长期监测表明,虽然煤气站周围大气中挥发酚的浓度封闭后较封闭前有些增加,个别地方(如煤气站竖管附近)大气中挥发酚浓度增加 5—8 倍,达到 3 mg/ Nm^3 ,但均未超出国家规定的工厂车间空气中有害物质最高允许浓度 5 mg/ Nm^3 的规定.另外煤气站周围大气中氰化物浓度也极低,不对厂区环境造成危害.

4 小结

(1) 发生炉煤气洗涤废水长期封闭循环后,废水中挥发酚、可溶性盐类不会无限累积增加,存在各自的动态平衡浓度范围.

(2) 煤气洗涤废水在完全封闭循环运行后,只要完善废水管理,煤气站建有较有效的大型冷却塔,煤气站内大气中酚、氰化物等有毒污染物浓度均低于国家规定的“车间空气有害物质的最高允许范围”.

(3) 煤气洗涤废水封闭循环运行后,必须进行预处理除去废水中不断增加的悬浮物和焦油含量以保证封闭循环系统的正常运行.

(4) 发生炉煤气洗涤废水在目前尚无理想的治理技术情况下,建议采用以悬浮物和焦油为物料衡算,实行封闭循环回用的技术.

参 考 文 献

1 章福民. 环境工程, 1986, 4(15): 5
2 陈常州. 化工给排水设计, 1990, 9(1): 28
3 朱浚黄等. 中国环境科学, 1988, 8(3): 67
4 北京市环境保护科学研究院. 水污染防治手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1989: 724—735

15%. At the conditions of the residence time of 5.9 s for the flue gas in reactor and specific energy of 4 Wh/Nm³, the removal efficiency of NO and NO_x are 42% and 29% respectively.

Key words: pulsed corona discharge, denitrification, flyash, NO, NO_x.

Calculation of Effective Refractive Index of Atmospheric Aerosol and the Effect of Relative Humidity on It. Tian Wenshou et al. (Dept. of Atmospheric Science of Lanzhou Univ., Lanzhou 730000); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 31–34

Based on the scattering and absorbing characteristic of aerosol, a effective medium approximative method was given, and the effective refractive index of aerosol was calculated. The calculated effective refractive index of the winter aerosol of Beijing is 1.561–0.057i, which is agreed with the observational value (1.550–0.057i). Using this method, the effects of soot content contained in atmospheric areosol and the relative humidity on the effective refractive index were further discussed, and some useful conclusions were obtained.

Key words: aerosol, effective refractive index, relative humidity.

Study on Allocating Permissible Pollutants Discharge Based on Axioms System. Lin Wei et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 35–37

In this paper the unfairness hidden in the previous fair allocation of permissible pollutant discharge was pointed out, the axioms system about fair allocation was established and a new allocation rule subject to the axioms system was designed using environmental conflict analysis theory. The fruit of this research is practical significant to resolve environmental conflict fairly and improve the traditional environmental planning and management.

Key words: fair allocation, total quantity control of pollutant discharge, environmental conflict analysis.

Study on the Balance of Increasing Pollutants after Closed-Looped Circulation of Wastewater of Coal Gas. Liu Jingjin et al. (Environ. Protection Research Institute, Hunan University, Changsha 410012); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 38–40

A large amount of experiments and monitoring data showed that after circulation of coal gas washwater, the concentration of pollutants (mainly valatile phenol) does not increase unlimittedly, but reaches a dynamic equilibrium. The concentration of phenol is 1300–2000 mg/L, cyanide is 4–20 mg/L, sulfide is 35–70 mg/L at the range of equilibrium. The result showed that it is completely feasible to use the routine technological treatment of closed-looped circulation of pretreatment of coal gas washwater removing suspended solids and tar.

Key words: closed-looped circulation, washwater of coal gas, dynamic equilibrium.

A Study on the Conversion of Waste Settlings from the Production of Furfural into Complex Fertilizer. Liu Junfeng et al. (Xiang Tan Mineral Institute, Hunan 411201); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 41–43

The results showed that the waste settlings is almost neutral and contains effective phosphorus and potassium, which are all satisfied to the quality standard for the complex fertilizer in furfural formation from straw of rice (or straw of wheat), and the yield of furfural exceeded 9% (as abs dry raw material) by the addition of the materials under the conditions of hydrolysis which showed as following: the temperature 110°C–140°C, the ratio of the additions to straw: 1 : 2–1 : 3 by weight, the ratio of the liquid to the solid: 3 : 1–4 : 1 by weight, time of hydrolysis: 2–3 h, and 1 atm.

Key words: modification of sulfuric acid catalysis, production of furfural, conversion of waste settlings, complex fertilizer containing phosphate and potassium.

Organic Acid Changes in Two-phase Thermophilic/Mesophilic Anaerobic Digestion Process. Qingliang Zhao and Baozhen Wang (Harbin University of Architecture & Engineering, Harbin 150001), G. Kugel (Niersverband, 41747 Viersen, F. R. Germany); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 44–47

In order to investigate the changes of organic acids in the two-phase thermophilic/mesophilic anaerobic digestion which was designed for the treatment of mixed substrates from sewage sludge and other high-concentration organic waste, distillation-titration method was adopted for the analyses of volatile organic acids, and GC-MS for