

清洁生产过程控制工艺 在糠醛生产中的应用

毛燎原, 李爱民, 高宁博

(大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 辽宁 116024)

摘要: 详细分析了现行糠醛生产工艺的污染物排放、能耗现状, 通过对全过程污染物排放特性和能量消耗节点的分析, 提出了一种基于过程控制的糠醛清洁生产工艺。采用清洁生产工艺能使能耗降低 59.13%, 且能回收大量热能, 同时完成了污染物的资源化回收利用。

关键词: 清洁生产; 糠醛; 能量; 环境

中图分类号: O626.11

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)05-0073-04

Application of cleaner production process control technique in production of furfural

MAO Liao-yuan, LI Ai-min, GAO Ning-bo

(School of Environmental & Biological Science & Technology, Dalian University of Technology,
Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, MOE, Dalian 116024, China)

Abstract: The present situation of pollutant emission, energy consumption in current production process of furfural is analyzed in detail. Through analyzing the characters of pollution emission and node of energy consumption, a furfural cleaner production process is put forward, which achieves the energy consumption reduction of 59.13%, synchronously, a mass of residual heat energy is availably recovered, at the same time, the resource utilization of pollutants is accomplished.

Key words: cleaner production; furfural; energy; environment

糠醛(Furfural)又称呋喃甲醛,是一种极为重要的有机化工原料。糠醛企业属于典型的重污染、高能耗行业。我国目前已有 200 多家糠醛厂,生产能力已达 20 多万 t/a,实际产量约 15 万 t,约占全世界糠醛产量的 50%,产量和出口量均位居世界第一^[1]。目前糠醛厂大多数采用传统的硫酸酸化法生产,生产工艺简单,对环境污染严重,生产每吨糠醛产生含乙酸质量分数 2% 左右、COD 质量浓度高达 15 000 mg/L 的废水约 20 t,再加上生产过程产生大量的高含水废渣、高浓度 SO₂、NO_x 烟气等,同时生产过程有大量剩余热能以及可回收物质(如乙酸)不能有效利用而排入环境,造成了巨大的污染和浪费。

本文从基于过程控制的清洁生产工艺出发,详细分析了现行糠醛生产工艺的污染物排放、能耗现状,进而通过对全过程污染物排放特性和能量消耗节点的分析,提出了一种基于过程控制的糠醛清洁生产工艺,在生产过程中即将产生的污染物消除或尽可能减少,同时资源化回收利用生产过程中产生

的污染物,对生产过程中各节点消耗热能进行优化配置,从而降低糠醛生产企业污染治理成本,提高企业效益。

1 糠醛生产中存在的主要问题

1.1 典型的糠醛生产工艺及污染物处理工艺

1.1.1 糠醛生产污染物产生量及其特性

糠醛生产原料来源广泛、工序简单,通常以富含多聚戊糖的植物(如玉米芯)为原料,在催化剂(如质量分数 5% 的稀硫酸)存在下,在高温高压水蒸气氛围中水解生成戊糖,然后在同样条件下,戊糖脱水生成的糠醛由高温水蒸气带出,即形成温度高达 140℃ 的“醛汽”,“醛汽”冷凝形成糠醛原液,原液进入蒸馏塔,经蒸馏获得“毛醛”及大量含醋酸、糠醛以及其他有机污染物的废水^[2]。同时,水解锅底排出大量含有硫酸、醋酸及糠醛的高温湿醛渣。

糠醛生产中“三废”产生及处理情况如下:

(1) 废水。每生产 1 t 糠醛约产生 20 t 废水。糠醛废水温度一般为 80 ~ 90℃,糠醛废水中平均

收稿日期: 2010-01-06

基金项目: 辽河流域水体污染综合治理技术集成与工程示范项目子课题五——辽河上游水污染控制与水质改善技术及示范研究(2008ZX07208-005)

作者简介: 毛燎原(1980-),男,博士生,主要研究方向为环境污染与控制, mly3234@yahoo.com.cn; 李爱民(1968-),男,教授,博士生导师,通讯联系人, leeam@dlut.edu.cn。

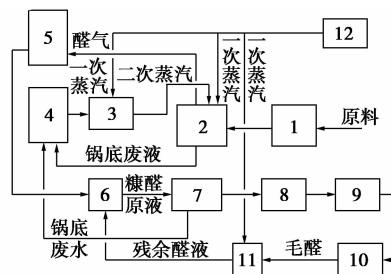
含醛质量分数为 0.1%, 醋酸质量分数 2.0% ~ 2.5%, pH 为 2~3, COD 质量浓度高达 15 000 ~ 25 000 mg/L, 可生化性较差。此外, 还含有少量的萜烯类有机物, 环境危害严重, 治理难度大。对于糠醛废水的处理, 前期主要采用生物法^[3]、萃取-精馏法^[4]、电渗析法^[5]、相转移法、催化氧化法^[6]以及膜蒸馏法等“末端处理”法^[7], 这些方法由于效率较低、运行成本高等缺陷, 已很少被采用。

(2) 废渣及废气。每生产 1 t 糠醛产生含水质量分数 45% ~ 55% 的醛渣 12 ~ 14 t, 其中含糠醛为 0.5% ~ 1.0%, 含硫 0.5% ~ 1.0%, 含碳约 25%, 以及少量的醋酸, 湿醛渣堆放过程中产生的渗滤液以及挥发的蒸汽中含糠醛及醋酸, 严重污染周围环境。目前糠醛生产企业对于醛渣采取的处理方式主要是堆放后掺煤直接入炉焚烧, 焚烧效率低, 烟气中含有大量 SO₂、SO₃ 以及 CO、氮氧化物等污染性气体。

1.1.2 典型糠醛生产方法及废水处理工艺

目前, 我国糠醛生产企业普遍采用的糠醛生产路线如图 1 所示。该工艺采用了目前糠醛生产企业常规采用的“废水闭循环工艺”, 采用该处理方法, 利用来自锅炉一次蒸汽蒸发糠醛废水, 产生含酸蒸汽进入水解锅作为热源并带出生成的糠醛, 一次蒸汽经过气、水分离后气相用于生产过程补充热源, 液相返回锅炉, 依次完成废水闭合循环处理工艺。采用废水闭循环处理工艺, 对于废水减排起到了一定的效果。然而, 该工艺虽然降低了废水排放量, 但废水中污染物并未被消除, 而转移到醛渣以及以其他形式转移到烟气中, 形成“治而不治”的恶性循

环, 且该工艺热能浪费严重, 废水中有效资源未能有效回收利用。



1—拌酸池; 2—水解锅; 3—废水蒸发器; 4—废水池;
5—醛气冷凝器; 6—原液池; 7—蒸馏塔; 8—过滤罐;
9—冷凝塔; 10—中和罐; 11—精制釜; 12—蒸汽锅炉

图 1 典型糠醛生产路线图

1.1.3 生产过程能量衡算

根据当前我国糠醛生产现状, 生产每吨糠醛消耗玉米芯(含水质量分数在 18% 左右) 11 ~ 12 t, 耗 0.6 MPa 饱和蒸汽 35 ~ 40 t。全国按平均产量 15 万 t/a 计算, 耗蒸汽 600 万 t, 折合标准煤近 90 万 t(每吨煤产 6 000 t 蒸汽计)。这是按中国较好的生产水平估计, 有的厂家生产每吨糠醛耗蒸汽在 60 ~ 70 t, 有的甚至更多, 在能源利用上存在很大的浪费。因此糠醛生产中的能源节约问题必须引起业内人士的高度重视。因此, 通过糠醛生产过程进行能量衡算, 可对糠醛厂生产的全过程、系统工序进行系统的计算, 从而判断生产过程能量消耗正常与否、问题所在和改进途径的参考数据; 对于新建装置和生产过程, 则可为设备设计、过程优化、过程控制和经济评估等提供必要的的数据。

(上接第 72 页)

反冲洗后 BAF 以进水流量为 5 m³/h 运行, 在 5 h 后能恢复正常运行。反冲洗出水由于含有大量生物絮体、衰老生物膜和过滤截获的悬浮物颗粒, 水质大大高于排放标准, 应把反冲洗水排放到调节池或者混凝池进行重新处理。反冲周期约为半个月反冲 1 次。

(3) BAF 深度处理 PCB 废水, 处理效果好, 操作容易, 成本低, 处理成本约为 0.2 元/t, 具有广阔的应用前景。

参考文献

[1] 游震中, 魏江洲, 丁扣林. 印制板废水处理工艺简析[J]. 印制电路信息, 2003(3): 52-54.
[2] 于春泽. PCB 废水(液)处理技术装备现状与展望[J]. 印制电路信息, 2001(10): 39-43

[3] 姜应和, 张发根. 混凝法在城市污水强化处理中的应用[J]. 中国给水排水, 2002, 18(3): 30-32.
[4] 卢玲玲, 梁燕芳, 曾鸣刚. MBR 工艺深度处理线路板废水试验研究[J]. 中国环保产业, 2008(4): 35-38
[5] Rittmann B E, Stilwell D, Garside J C, et al. Treatment of a colored groundwater by ozone-biofiltration: Pilot studies and modeling interpretation[J]. Water Res, 2002, 36(13): 3387-3397.
[6] 王树涛, 马军, 田海, 等. 污水厂二级处理出水的臭氧氧化特性及其动力学[J]. 中国给水排水, 2007, 23(23): 79-81.
[7] 顾晓扬, 汪晓军, 陈思莉. 臭氧-曝气生物滤池对纺织洗水的回用处理[J]. 中国给水排水, 2008, 24(7): 42-44.
[8] 张伏中, 龚宜, 吴艳林, 等. O₃/H₂O₂ 协同氧化处理焦化废水中的残余有机物[J]. 化工进展, 2009, 28(9): 1266-1270.
[9] 包木太, 王娜, 陈庆国, 等. Fenton 法的氧化机理及在废水处理中的应用进展[J]. 化工进展, 2008, 27(5): 660-665.
[10] 张杰, 曹相生, 孟雪征. 曝气生物滤池的研究进展[J]. 中国给水排水, 2002, 18(8): 26-29.
[11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. ■

略去无热交换、无热消耗单元, 可得糠醛厂糠醛生产与废水闭循环处理系统能流图如图2所示。

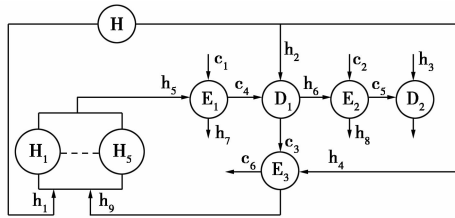


图2 糠醛生产与废水闭循环处理系统能流图

图2中, H为锅炉, 提供热源蒸汽; H₁~H₅为水解锅; E₁为醛气冷凝器; E₂为粗醛冷凝器; E₃为废水蒸发器; D₁为初馏塔, D₂为精馏塔; 根据生产中的实测数据, 各物流温度如表1所示。

表1 典型糠醛生产过程各物流温度实测数据 ℃

c ₁	c ₂	c ₃	c ₄	c ₅	c ₆	h ₁	h ₂
20	20	90	60	40	80	160	160
h ₃	h ₄	h ₅	h ₆	h ₇	h ₈	h ₉	
160	160	140	99	60	40	140	

其H₁~H₅为水解工段, 能量消耗分为4个阶段: 分别为装锅、升温、水解、排渣。其中装锅过程能耗为玉米芯升温耗能, 催化剂(稀硫酸溶液)升温耗能, 锅体升温耗能以及锅体散热损失。本工段采用目前最先进的“叁双”串联生产工艺。

D₁工段能耗为初馏热能耗; D₂工段能耗为精馏热能耗; E₂为废水蒸发热能耗。各部分能耗如表2所示(计算过程略)。可见, 采用该工艺, 全过程能耗为193.61 × 10⁶ kJ。未被有效利用的物流为h₇、h₈, 即醛气冷凝器和粗醛冷凝器中冷凝水携带的总能量(55 × 10⁶ kJ)。

表2 典型糠醛生产过程各节点能耗^[8] 10⁶ kJ

H ₁ ~H ₅ 水解工段	D ₁ 工段	D ₂ 工段	E ₃ 工段	总能耗 Q _{TC}
63.05	5.93	0.11	124.52	193.61

注: 以生产每吨糠醛计。

1.2 生产过程存在的问题

1.2.1 能量利用方面

生产每吨糠醛产生糠醛渣20 t, 糠醛渣低位热值以13.6 × 10³ kJ/kg计, 则糠醛渣的总热值为272 × 10⁶ kJ。

某糠醛厂采用的焚烧炉为手烧炉排炉, 热效率较低, 此外由于糠醛渣含水率较高(质量分数50%

左右), 未经干燥而直接入炉焚烧, 导致燃烧效率低下, 根据经验估算, 该类焚烧炉热效率较低, 约70%, 那么糠醛渣燃烧能被有效利用的热能为:

$$Q_{TS} = 272 \times 10^6 \text{ kJ} \times 70\% = 190.4 \times 10^6 \text{ kJ}$$

显然, Q_{TS}略小于Q_{TC}, 勉强可提供糠醛生产所需热能, 而未被有效利用的能量为55 × 10⁶ kJ。

1.2.2 污染资源化利用方面

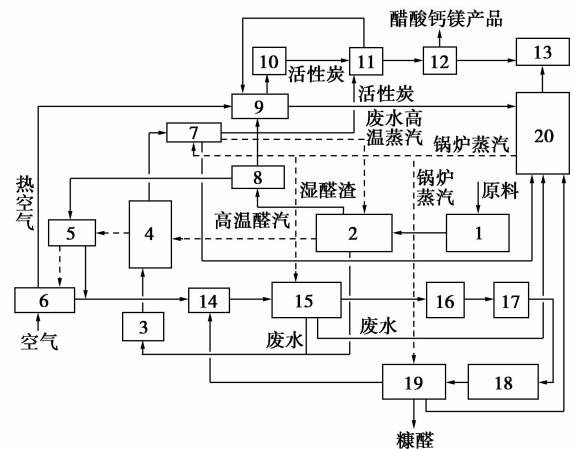
生产1 t糠醛产生废水20 t, 其中含副产物醋酸质量分数2.0%~2.5%, 一个产能3 000 t/a的糠醛厂将产生醋酸1 200~1 500 t/a, 采用该工艺, 废水中醋酸未经回收处理而直接进入蒸发器, 一方面造成醋酸的大量浪费, 另一方面, 醋酸进入水解锅将会抑制原料水解生产糠醛的反应进程。

2 清洁生产工艺在糠醛生产中的应用

根据上述典型糠醛生产工艺中存在的问题, 结合现代清洁生产的发展方向和工艺要求, 笔者提出了糠醛企业清洁生产工艺路线。

2.1 工艺简介

本工艺要解决的技术问题是提供了一种糠醛生产与废水、废渣、废气治理一体化工艺路线, 在优化糠醛生产工艺、降低能耗、提高生产效率的前提下, 在生产过程中, 通过对物流、能流节点的优化, 即完成糠醛废水、废渣及废气的综合治理和副产物的资源化利用, 实现糠醛产业的清洁生产。工艺路线如图3所示。



1—拌酸池; 2—水解锅; 3—pH调节池; 4—换热器; 5—气液分离器; 6—醛汽冷凝器; 7—蒸发器; 8—低压自热蒸发器; 9—低温干燥机; 10—醛渣热解炉; 11—脱色罐; 12—结晶罐; 13—烟气清洗塔; 14—原液池; 15—蒸馏塔; 16—过滤罐; 17—冷却塔; 18—中和罐; 19—精制釜; 20—蒸汽锅炉

图3 清洁型糠醛生产工艺路线图

本工艺的技术方案是:蒸馏塔及水解锅底排出的高温废水采用石灰石和白云石中和,使醋酸转化为醋酸钙镁盐,废水经沉降后去除沉淀、杂质,然后进入换热器与来自水解锅的高温醛汽换热,高温醛汽温度降低至100℃左右,同时部分冷凝;废水被加热至100~120℃,进入蒸发器,用锅炉一次蒸汽蒸发废水;废水被预热后,进入蒸发器蒸发产生的0.7~0.8 MPa的高温水蒸气进入水解锅提供水解反应所需热能以及所需反应水分。

高温糠醛渣直接进入循环流化床,利用锅炉采用高温烟道气糠醛汽冷凝器的热空气对流干燥,使糠醛渣含水率降至约20%后,部分作为产生蒸汽所需燃料进入糠醛渣专用锅炉焚烧,部分进入热解炉热解制取活性炭。

废水蒸发浓缩液用活性炭进行脱色处理后含有较高浓度的醋酸钙镁盐,经提取后制成高价值醋酸钙镁盐产品;提取醋酸钙镁盐后,残液用于烟气脱硫、脱硝;吸附后活性炭再送锅炉燃烧。

2.2 糠醛清洁生产工艺能量衡算

略去无热交换、无热消耗单元,可得本工艺过程能流图如图4所示,其中, $H_1 \sim H_5$ 为水解锅; E_1 为废水预热器; E_2 为醛气冷凝器; E_3 为粗醛冷凝器; E_4 为废水蒸发器; E_5 为醋酸钙镁盐结晶器; F 为糠醛渣带式干燥机; D_1 为初馏塔, D_2 为精馏塔。

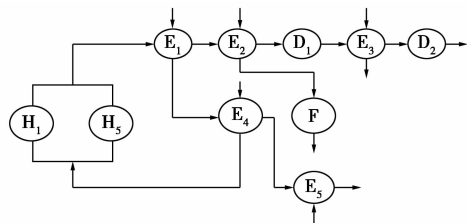


图4 清洁型糠醛生产工艺能流图

各节点消耗能量数据如表3所示(略去不消耗能量部分),除 $H_1 \sim H_5$ 、 E_4 、 D_1 、 D_2 消耗能量,其他均用于过程余热回收,回收能量为如表4所示。

表3 糠醛清洁生产过程各节点能耗 10^6 kJ

$H_1 \sim H_5$	E_4	D_1	D_2	总能耗 Q_{TC}'
63.05	13.27	2.65	0.11	79.08

表4 糠醛清洁生产过程各节点回收能量 10^6 kJ

E_1	E_2	E_3	E_5	F	总回收能量 Q_s
37.12	0.02	0.09	0.03	0.30	37.26

3 清洁生产工艺在糠醛生产中的应用效果

3.1 能量利用方面

采用清洁生产工艺后,糠醛生产总能耗由 193.61×10^6 kJ降低为 79.08×10^6 kJ,减少能耗59.13%。同时,回收剩余能量 37.26×10^6 kJ,回收能量为过程消耗能量的47.12%。

由于糠醛渣总热值为 272×10^6 kJ,此外由于糠醛渣经干燥后入炉焚烧,燃烧效率提高,根据经验估算,热效率可达80%,那么糠醛渣燃烧能被有效利用的热能为:

$$Q_{TS}' = 272 \times 10^6 \text{ kJ} \times 80\% = 217.6 \times 10^6 \text{ kJ}$$

显然, Q_{TS}' 远大于 Q_{TC} ,除去可提供糠醛生产所需热能,可有大量剩余。

剩余的糠醛渣可制取活性炭或直接作为燃料出售还会有可观的收益。

3.2 污染治理及副产物资源化利用方面

采用该工艺,废水中醋酸经白云石中和处理后、采用糠醛渣制取的活性炭脱色,进入预热器、采用高温醛气预热后进入降膜蒸发器,最后浓缩液进入结晶器制取醋酸钙镁盐,以1个产能3000 t/a糠醛的中小型糠醛厂计算,可制取醋酸钙镁盐1000 t(回收率60%),以醋酸钙镁盐市价5千元/t计算,将产生500万元经济价值。且全过程所需能量均来自于生产,无额外能量消耗,一方面回收了高价融雪剂——醋酸钙镁盐,回收了生产过程中的剩余热能,另一方面消除了废水中的污染物在醛渣、烟气中的转移与转化,结晶剩余残液用于吸收烟气中的二氧化硫和氮氧化物,达到全过程污染物零排放,完全符合清洁生产的要求。

参考文献

- [1] 陈军. 糠醛生产技术进展[J]. 贵州化工, 2005(4): 6-8.
- [2] Zeitsch K J. The chemistry and technology of furfural and its many by-products[M]. Elsevier, 2000.
- [3] 卢屿, 康春莉. 铁屑过滤、生化法处理糠醛废水[J]. 中国给水排水, 2005, 21(5): 77-79.
- [4] 冯晓颖, 李承文. 糠醛生产中的废水处理[J]. 辽宁化工, 2000, 29(4): 34-36.
- [5] 黄玉茹. 内电解法处理糠醛废水的工程应用研究[J]. 江苏环境科技, 2006, 19(2): 17-18.
- [6] 庞艳, 冀强. 二级絮凝沉淀-氧-物接触氧化法治理糠醛废水[J]. 工业水处理, 2006, 26(3): 83-85.
- [7] 张凤君, 李卿, 马玖彤. 膜蒸馏处理糠醛废水的实验研究[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2006, 36(2): 270-273.
- [8] 任鸿均. 糠醛生产中节约能源的途径[J]. 化工科技市场, 2006(7): 41-46. ■