

# 古龙酸发酵废液氯离子脱除的研究

张月萍<sup>1</sup>, 赵平<sup>2</sup>, 李彦坤<sup>2</sup>

(1. 河北科技大学 化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018;  
2. 河北省药物化工工程技术研究中心, 河北 石家庄 050018)

**摘要:** 维生素 C 生产过程中产生的古龙酸发酵废液中含有较多的氯离子, 阻碍了其资源化利用。采用物理法、化学法(醋酸铅法、铜粉法、亚硫酸钠法等)、电化学法等多种方法进行脱除实验。结果表明, 亚硫酸钠法效果明显, 能将氯离子质量分数从 1.88% 降至 0.08%。

**关键词:** 古龙酸发酵废液; 氯离子;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{CuCl}$

中图分类号: X75

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)02-0093-04

## Dechlorination of gulonic acid fermentation waste

ZHANG Yue-ping<sup>1</sup>, ZHAO Ping<sup>2</sup>, LI Yan-kun<sup>2</sup>

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Shijiazhuang 050018, China;

2. Hebei Research Center of Pharmaceutical and Chemical Engineering, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** Several methods, such as physical, chemical and electrochemical method, are used to remove chloride ion in gulonic acid fermentation waste generated during Vitamin C production process. The results show that sodium sulfite method can effectively reduce chloride ion from 1.88% (mass fraction) to 0.08% (mass fraction).

**Key words:** gulonic acid fermentation waste; chloride ion; removal;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{CuCl}$

工业生产维生素 C 一般采用“二步发酵法”, 在发酵过程中产生大量古龙酸发酵废液。古龙酸发酵废液是一种黑色黏稠状物质, 含有古龙酸、山梨糖、蛋白、核酸、甲酸、草酸、丁烯二酸、羟甲基糠醛、羟甲基糠酸、戊酸、多肽、核苷及糖类等多种成分<sup>[1-2]</sup>, 直接排放会造成环境污染与资源浪费。古龙酸发酵废液中的糖分、古龙酸等具有多种用途, 但其中较高浓度的氯离子影响了对废液的资源化利用。笔者对古龙酸发酵废液中氯离子脱除方法进行了研究, 确定了方便可行的方法。

## 1 氯离子脱除方法

### 1.1 物理法

物理法是使用强碱性阴离子交换树脂, 用树脂上的活性  $\text{OH}^-$  交换料液中的氯离子:



万华等<sup>[3]</sup> 选用 3 种阴离子交换树脂 A600、A600DL 和 D296R, 对 70% 乙二醇-盐水混合体系中氯离子的静态交换性能进行了研究。料液与树脂分离后氯离子离开料液, 使用过的树脂经过再生后可重复使用。

### 1.2 电化学法

使用电化学除氯时, 在溶液中加入直流电场, 溶

液内各种离子将朝着与自身极性相反的方向运动, 即阳离子向阴极方向迁移, 阴离子向阳极方向迁移。根据溶液中氯离子质量分数与其他电化学性能来确定电流密度与除氯时间。

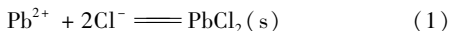
郑靓等<sup>[4]</sup> 对电化学除盐过程中混凝土内  $\text{Cl}^-$  的迁移特征进行了研究, 电化学除盐后混凝土内氯离子质量分数呈上凸曲线分布, 即除盐后钢筋周围与辅助阳极附近的混凝土中  $\text{Cl}^-$  质量分数较低, 而中部混凝土中  $\text{Cl}^-$  质量分数较高。电化学除盐过程中, 电流密度大时, 初始阶段的除盐能效比较高, 随着除盐时间的延长能效比开始下降; 电流密度小时, 初始阶段除盐能效比较低, 随着除盐时间的延长能效比增大。

### 1.3 化学法

化学法是在料液中加入能与氯离子形成沉淀的物质, 将氯以沉淀的形式分离出来。氯化物沉淀包括氯化银、氯化汞、氯化亚铜、氯化铅, 溶度积分别为  $1.8 \times 10^{-10}$ 、 $1.3 \times 10^{-18}$ 、 $1.2 \times 10^{-6}$ 、 $1.6 \times 10^{-5}$ 。由于银价格高, 汞毒性大, 不适合使用。加入醋酸铅或硝酸铅, 能与氯离子结合形成氯化铅沉淀。将二价铜离子还原为一价铜离子, 与氯离子形成氯化亚铜沉淀。常用的 2 种还原剂有铜粉与亚硫酸钠。所以化学法有醋酸铅法、铜粉法、亚硫酸钠法等。

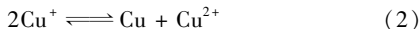
### 1.3.1 醋酸铅法

铅盐的溶解度小,  $\text{Pb}^{2+}$  能与多种阴离子结合形成沉淀,  $\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  形成  $\text{PbCl}_2$  沉淀:



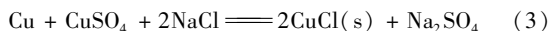
### 1.3.2 铜粉法

亚铜离子在溶液中不能单独存在, 会歧化为  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}$ :



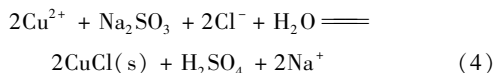
当  $\text{Cu}^+$  形成沉淀或配合物时, 歧化反应向左进行。溶液中存在  $\text{Cl}^-$  时, 生成氯化亚铜沉淀, 歧化反应可进行完全<sup>[5]</sup>。

郭崇武等<sup>[6]</sup>用铜粉处理酸性镀铜溶液中氯离子, 反应方程式如下:



### 1.3.3 亚硫酸钠法

亚硫酸钠是一种还原剂, 在含氯离子溶液中加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  时可发生以下反应<sup>[7]</sup>:



反应需在酸性条件下进行, 由于不确定所需酸度, 需要寻找合适的酸性条件, 实验选用硝酸进行调试。

## 2 氯离子质量分数的测定

氯离子质量分数按照国家标准 GB/T 8077—2000 中所述方法进行测定<sup>[8]</sup>, 如图 1 所示。滴定管中装有标准的硝酸银溶液, 氯电极作为指示电极, 甘汞复合电极作为参比电极。

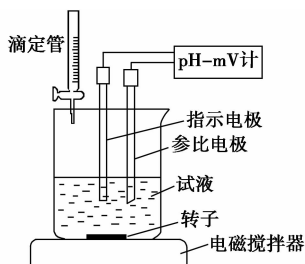


图 1 电位滴定装置

## 3 实验仪器与药品

实验原料为石药集团维生药业的古龙酸发酵废液, 原料液中氯离子质量分数为 1.88%, 要求将氯离子质量分数降至 0.2% 以下。

实验中用到的仪器、药品分别如表 1、表 2 所示。

表 1 实验仪器

仪器	型号	产地
精密 pH 计	PHS-3B	上海雷磁仪器厂
电子天平	FA200	上海精密科学仪器有限公司
磁力加热搅拌器	78-1	江苏金坛宏华仪器厂
氯电极	pCl-1(01)	上海雷磁仪器厂
甘汞电极	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1	上海康仪仪器有限公司
直流电源	220 V	河北科技大学化原楼
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
电热鼓风干燥箱	101-2A	天津市泰斯特仪器有限公司

表 2 实验药品

药品	纯度	产地
强碱性阴离子交换树脂 201 × 4		西安蓝晓科技有限公司
亚硫酸钠	分析纯	天津市河东区红岩试剂厂
硝酸	分析纯	河北省石家庄市试剂厂
硝酸银	分析纯	天津市永大化学试剂有限公司
氯化钠	分析纯	天津市永大化学试剂有限公司
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	分析纯	天津博迪化工股份有限公司
醋酸铅	分析纯	天津博迪化工股份有限公司
铜粉	分析纯	天津大茂化学试剂厂

## 4 实验部分

### 4.1 物理法

以氯化钠水溶液进行模拟实验, 配制氯离子质量分数为 1.68% 的氯化钠水溶液并称取 155.6 g, 加入 12.4 g 离子交换树脂。在低搅拌速度下吸附, 每小时检测 1 次溶液中氯离子质量分数。

### 4.2 电化学法

用玻璃烧杯作为电解槽, 便于观察电化学反应现象。自制石墨电极, 与直流电源相连。250 mL 烧杯中加入料液 160 mL, 调节直流电源电压为 3.8 V, 输出电流为 0.2 A, 反应 5.5 h 后检测氯离子质量分数。持续反应 21.5 h 后, 检测氯离子质量分数。剩余料液加水稀释至 200 mL, 稀释后调节电压至 6.2 V, 电流 0.18 A, 反应 19 h, 检测氯离子质量分数。

### 4.3 醋酸铅法

称取乙酸铅 10.1 g 加水配制成饱和溶液, 缓慢加入古龙酸发酵废液 99.4 g, 电磁搅拌器低速搅拌, 反应 4 h 后检测溶液中氯离子质量分数。

#### 4.4 铜粉法

称取古龙酸发酵废液 98.7 g,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  8.0 g(过量 20%) 配制饱和溶液并加入到原料液中, 放置在电磁搅拌器上低速搅拌至完全溶解。称取 5.0 g 铜粉(过量 50%), 分批加入到混合液中(隔 10 min 添加 1 次, 每次 1 g 左右)。铜粉添加结束后继续反应 30 min 停止搅拌。将混合溶液放置 2 h, 测定氯离子质量分数。

#### 4.5 亚硫酸钠法

##### 4.5.1 $\text{HNO}_3(1+1)$ 加入量和反应时间

称取 5 份古龙酸发酵废液各 53.4 g,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  粉末各 13.2 g(过量 1 倍),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  固体各 2.2 g, 将  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  粉末分别溶解到古龙酸废液中, 各加 0、1、3、5、7 mL  $\text{HNO}_3(1+1)$  (1 体积浓硝酸+1 体积蒸馏水)。将 5 组混合液低速搅拌。 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  固体加 20 mL 蒸馏水溶解, 缓慢滴加到硫酸铜-古龙酸废液混合溶液中, 控制滴加速度, 使滴加时间不少于 1 h。滴加完成后放入试剂瓶中, 每隔 24 h 测定 1 次氯离子质量分数。

##### 4.5.2 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入量

改变  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的加入量, 不加入  $\text{HNO}_3$ , 其他条件不变, 重复 1.1 中实验。

以反应式计算加入量, 分别等量、过量 0.5 倍、过量 1 倍、过量 1.5 倍、过量 2 倍加入  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

## 5 结果与讨论

### 5.1 物理法

氯化钠水溶液离子交换平衡时间约 4 h, 一次离子交换氯离子质量分数由 1.68% 降到 0.72%, 氯离子的脱除率为 55%。古龙酸发酵废液中杂质多、黏性大, 离子交换难度加大。使用离子交换法连续脱除氯离子, 需增加离子交换柱, 同时交换树脂量大, 生产成本低。

### 5.2 电化学法

在电压为 3.8 V, 电流为 0.02 A 条件下, 经过 5.5 h 电化学脱氯, 料液中氯离子质量分数由原来的 1.88% 降至 1.73%, 降幅不明显。21.5 h 后料液中氯离子质量分数为 1.84%, 有小幅上升。电极上有气泡生成, 料液中没有气泡溢出液面, 电极发黏。阳极黏附物能够搅拌去掉, 阴极则不行。料液稀释后增大电压反应 19 h, 测得氯离子质量分数由 1.45% 升至 1.46%, 变化不明显, 料液表层出现大量泡沫。由于泡沫层太厚, 气泡不易溢出, 影响  $\text{Cl}_2$  脱出。泡沫中氯重新融入料液, 造成料液中氯离子

质量分数没有降低。

### 5.3 醋酸铅法

料液加入醋酸铅后有大量白色沉淀生成, 沉淀不溶于稀硫酸, 料液黏度降低。反应 4 h, 料液中氯离子质量分数由 1.88% 升至 1.92%。经实验验证, 氯离子沉淀的同时, 古龙酸发酵废液中多个成分与醋酸铅生成沉淀, 如古龙酸根同时沉淀下来, 原料液黏度降低。氯离子质量分数未降低的原因是未考虑原料液中草酸的影响, 草酸铅的溶度积小于氯化铅, 铅离子优先与草酸反应, 再与氯离子反应。醋酸铅法对氯离子选择性差, 不适宜。

### 5.4 铜粉法

使用氯化钠水溶液模拟发酵废液进行实验, 氯离子质量分数由 1.68% 降至 0.2%, 但是相同条件下料液中氯离子质量分数由 1.88% 升至 1.98%。氯化钠水溶液模拟实验成功的原因是氯化钠水溶液本身的黏度低, 反应阻力小, 反应充分。古龙酸发酵废液本身的黏度大, 反应中离子的结合受到的阻力大, 生成的  $\text{CuCl}$  借助于料液本身的黏度包裹在金属铜上, 阻止了  $\text{Cu}^+$  的生成, 使反应无法进一步进行。

### 5.5 亚硫酸钠法

#### 5.5.1 $\text{HNO}_3(1+1)$ 对脱氯效果的影响

反应时间为 48 h 时,  $\text{HNO}_3(1+1)$  加入量对氯离子质量分数的影响如图 2 所示。随  $\text{HNO}_3(1+1)$  加入量的增加, 氯离子质量分数总体波动不大。由于反应后料液为酸性, 酸度满足实验所需, 硝酸对反应的影响可忽略不计。为了降低废液排放前的酸度, 实验中不对料液进行酸度调试。

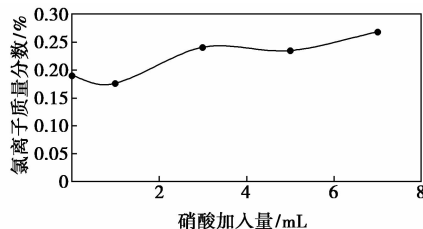


图 2 加  $\text{HNO}_3(1+1)$  1 mL 氯离子随时间变化

#### 5.5.2 脱氯效果随时间的变化

料液中氯离子质量分数随时间的变化曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出, 氯离子质量分数随反应时间增加不断减少, 反应初氯离子的质量分数为 1.88%; 反应时间为 48 h 时, 氯离子质量分数为 0.18%; 72 h 后氯离子的质量分数为 0.10%; 达到 96 h 后, 氯离子的质量分数降至 0.08%, 折算到初

始料液质量分数后氯离子质量分数为 0.13%，已经达到  $< 0.2\%$  的要求。因此反应时间控制在 96 h 左右。

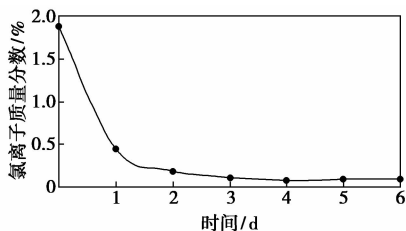


图 3 反应时间对氯离子质量分数影响

### 5.5.3 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入量对脱氯效果的影响

反应时间为 96 h 时,考察反应中铜离子和氯离子的对应关系,结果如图 4 所示。由图 4 可看出,当反应时间相同时,硫酸铜过量倍数越多反应越充分。但硫酸铜的加入量直接关系到生产成本,应该选择能够达到要求时硫酸铜的最小加入量。从曲线上看,当铜离子过量 1 倍时,料液中氯离子的质量分数可达到 0.08%,折算到初始料液质量分数,氯离子质量分数为 0.13%。

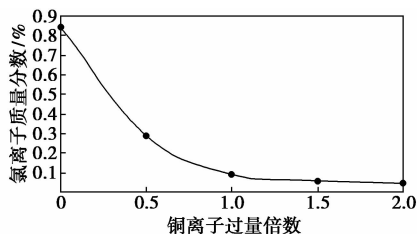


图 4 氯离子质量分数变化情况

硫酸铜过量 1 倍时氯离子质量分数随时间的变化曲线如图 5 所示,实验中没有加入  $\text{HNO}_3(1+1)$ 。由图 5 可看出,随反应时间增加,氯离子质量分数在 24 h 后大幅减少,由 1.88% 降至 0.18%。24 h 后料液中氯离子质量分数变化不大;当反应时间达到 96 h 后,氯离子质量分数降至 0.09%,折算初始料

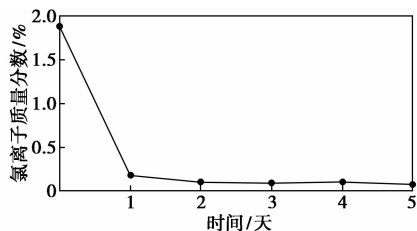


图 5 硫酸铜过量 1 倍时氯离子变化情况

液质量分数为 0.15%。料液中氯离子质量分数大幅降低是由于过量的  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{NaSO}_4$  反应生成大量  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  与  $\text{Cl}^-$  结合生成  $\text{CuCl}$  沉淀。随后氯离子质量分数变化不大是由于料液中的  $\text{Cl}^-$  质量分数大幅减少,沉淀使得  $\text{Cu}^+$  与  $\text{Cl}^-$  的结合阻力变大,反应较之前变慢。

由图 3 和图 5 对比可以看出,硝酸的加入对实验没有明显的影响。因此可以进一步证明在反应中可以不进行酸度调试。

## 6 结论

使用物理法、化学法(醋酸铅法、铜粉法与亚硫酸钠法)、电化学法对古龙酸发酵废液中氯离子的脱除进行了研究。通过实验得到以下结论:

(1) 亚硫酸钠法适合于古龙酸发酵废液中氯离子的脱除,氯离子质量分数由 1.88% 降至 0.18%,达到对古龙酸发酵废液资源化利用要求。

(2) 将  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶解到古龙酸发酵废液中,缓慢滴加亚硫酸钠溶液,滴加时间不小于 1 h,反应时间控制在 96 h 左右。

反应产生的沉淀氯化亚铜广泛应用于有机合成催化剂,并用于颜料、防腐等工业,有较好的经济效益。氯化亚铜需要进行回收,回收过程仍需进一步研究。

## 参考文献

- [1] 张蕾,张忠泽.一种应用古龙酸母液回收古龙酸的实用工艺:CN:1951897[P].2007-04-25.
- [2] 王辉,刘坐镇,夏杰,等.古龙酸结晶母液的回收利用[J].离子交换与吸附,1998,14(2):175-179.
- [3] 万华,张正方,甄卫军,等.离子交换法吸附乙二醇-盐水体中氯离子的研究[J].离子交换与吸附,2010,27(1):81-89.
- [4] 郑靓,韦江雄,余其俊,等.电化学除盐中混凝土内氯离子的迁移特征研究[J].武汉理工大学学报,2011,33(2):42-45.
- [5] 晏华中.利用联醇装置废催化剂生产氯化亚铜和氧化锌[J].化工环保,2000,20(2):36-37.
- [6] 郭崇武.铜粉处理酸性镀铜溶液中氯离子的机理[J].电镀与精饰,2011,33(6):20-22.
- [7] 大连理工大学无机化学教研室.无机化学 5 版[M].北京:高等教育出版社,2005:159-160.
- [8] GB/T 8077-2012 化学试剂.混凝土外加剂均质性试验方法[S].北京:国家质量监督,2012. ■