

环保与安全

糠醇生产中废弃物的循环回用新工艺

李增新^{1,2} 陈东辉² 王海增³

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 200051; 2. 青岛大学师范学院, 山东 青岛 266071;
3. 中国海洋大学化工学院, 山东 青岛 266010)

摘要: 将糠醛液相加氢生产糠醇产生的废渣置于真空干燥箱中, 在较低的负压状态下保持 130℃ 的温度, 蒸馏回收废渣中的有机物, 返回糠醇精制车间获得合格的糠醇与糠醛产品; 剩余的固体废弃物与纯碱混合, 在反射炉中焙烧, 浸取获得铬酸钠水溶液; 最后剩下的粗氧化铜溶于硝酸得到硝酸铜溶液; 将铬酸钠溶液、硝酸铜溶液按一定比例混合, 加入氨水搅拌, 分离出的沉淀经传统方法焙烧活化、造粒制得新催化剂, 回用于糠醛液相加氢生产糠醇。铬组分和铜组分的回收率均在 90% 以上。

关键词: 糠醇; 废渣; 铜铬氧化物; 催化剂; 回收

中图分类号: X783.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)08-0047-03

Recycling solid waste from production of furfuryl alcohol by furfural hydrogenization

LI Zeng-xin^{1,2}, CHEN Dong-hui², WANG Hai-zeng³

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China;

2. Teachers College, Qingdao University, Qingdao 266071, China;

3. College of Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266010, China)

Abstract: A new recovery technology of solid waste was made which is from furfuryl alcohol production by furfural hydrogenization. When the solid waste is placed in a vacuum drying box, and is under lower negative pressure and at 130℃, the organic materials in solid waste can be distilled and then returned to the refining workshop to produce qualified furfuraldehyde and furfuryl alcohol. The remainder is mixed with soda ash and roasted in a reverberating furnace. The sodium chromate can be obtained by leaching. Rough cupric oxide is dissolved in nitric acid and cupric nitrate is obtained. A new catalyst was prepared by the above sodium chromate and cupric nitrate and used in furfuryl alcohol production. The conversion rate of cupric and chromic ions can reach more than 90%.

Key words: furfuryl alcohol; solid waste; cupric and chromic oxide; catalyst; recovery

糠醇是一种重要的化工轻工原料, 可用于制造多种性能的呋喃树脂、脲醛树脂及酚醛树脂。目前国内约有 30 多套糠醇生产装置, 总能力不少于 8 万 t/a, 预计 2003 年的产量为 6.14 万 t, 其中出口 4.5 万 t^[1]。糠醇主要由糠醛催化加氢制得, 生产方法分为液相法和气相法。由于气相法所用的生产装置和催化剂均需国外引进, 价格昂贵, 所以国内大多数糠醇厂家仍采用液相中压或高压加氢法生产。糠醛液相催化加氢所用的催化剂为传统共沉淀方法制备的铜铬氧化物。这种催化剂的铬组分毒性较大, 国内近年来研究开发了一些对环境污染较小的无铬催化剂, 但尚未大规模工业化应用^[2]。

糠醛液相加氢生产糠醇产生的废渣为铜铬氧化物废催化剂以及各种有机物。对废渣中铜铬氧化物的回收利用国内外已有报道^[3-6]。该方法存在的问题一是其中的有机物全部被烧掉了, 产生的浓烟易造成环境污染; 二是铬组分的回收以红矾钠为目的产品, 这样在多步工艺流程中难免有毒性极大的 Cr(VI) 流失, 造成二次污染。为了解决这些问题, 笔者提出一种由上述回收工艺改进的废渣循环回用新方法。该方法工艺简单, 成本低, 不产生二次污染, 有机物、Cr(III) 与 Cu(II) 的回收率均在 90% 以上, 制得的新催化剂使用效果好, 推广价值大。

收稿日期: 2003-03-24; 修回日期: 2003-06-12

作者简介: 李增新(1957-), 男, 在职博士生, 教授, 主要从事废弃物资源化与清洁生产研究, 021-62378299, 0532-5956269, lizx57@mail.dhu.edu.cn。

但是难以得到纯净的氧化铜,其中含有少量的氧化铬。若将粗氧化铜用稀硝酸在 60~70℃ 的条件下溶解,可以得到硝酸铜水溶液。

将前面得到的铬酸钠溶液、硝酸铜溶液按一定比例混合,用硝酸调 pH 值为 2~3,加入氨水搅拌,即出现大量红棕色沉淀,分离出的沉淀经传统方法焙烧活化、造粒,即制得新催化剂,该催化剂用于糠醛液相加氢制糠醇的效果很好,完全符合生产要求。

3 结论

(1)将废渣在减压状态下加热回收有机物,返回精制车间获得糠醇与糠醛;固体废催化剂与纯碱混合,在反射炉中焙烧,用水浸取制得铬酸钠溶液;粗氧化铜溶于硝酸得到硝酸铜溶液;将铬酸钠和硝酸铜按一定比例与氨水混合搅拌,分离沉淀、焙烧活化、造粒制得该种新催化剂,回用于糠醛液相加氢生产糠醇。糠醇生产过程中产生的废弃物经过如上处理得到的有机物和新催化剂可以返回作糠醇生产的原料和催化剂,而且在整个过程中不产生新的污染,使废弃物彻底资源化,符合循环经济可持续发展的要求。

(2)经济环境效益分析。以回收的糠醇和糠醛

(上接第 44 页)

化工间歇生产过程的共性而进行的,在后来的应用中经过不断充实、完善,发展成为适于所有间歇生产过程的控制软件,但毕竟实际应用的部门有限,今后尚须不断完善。

(2)系统先后在吉林染料厂还原蓝碱熔生产车间和青岛染料厂分散染料生产车间及后处理车间等应用,均取得了良好的经济效益(年直接经济效益均在百万元以上)和社会效益(减轻了工人的劳动强度,减少了有害介质对工人的侵害,降低了对生产工人的工艺技术要求),其投资回收期一般在半年以内,个别的达 5 个月(如吉林染料厂),这 2 个项目分

混合物每吨约 5 000 元计,每处理 1 t 废渣,可获得 2 000 多元的有机混合物,而在以往的工艺中被全部烧掉了。将提取有机物后的废料再制成新的催化剂,每生产 1 t 糠醇,可节省 250 元的成本,经济效益可观。更重要的是,经过循环回收利用,可实现污染物的零排放,这是清洁生产的发展方向。

(3)铜铬氧化物催化剂不仅用于糠醛加氢生产糠醇,而且也广泛地用于催化合成其他脂肪醇。这条废渣资源化思路对其他大量的各种有机物含量高的固体废渣的资源化也具有一定的参考价值。

参考文献

- [1] 佚名.糠醇产需与经济分析[J].精细化工经济与技术分析,2002,(2):6-8.
- [2] 张竟.[J].河北化工,2002,(2):1-3.
- [3] Apostolescu M, Ivascan S, Bandrabur F, et al. [J]. Rev Chim (Romanian), 1993, 44(10): 888-893.
- [4] Hassan A, Steffi R. [J]. Chemie-Ingenieur-Technik, 2002, 74(3): 219-227.
- [5] 李增新,张启军,王海增.[J].化学世界,1998,39(5):268-271.
- [6] 杨振祥,赵丹梅.[J].无机盐工业,1998,30(4):15-16.
- [7] 戎品芳,黄维,陆文云,等.[J].化学物理学报,1994,7(3):254.
- [8] 成思危,丁翼,杨春荣.铬盐生产工艺[M].北京:化学工业出版社,1988. ■

别获得化工部科技进步奖。

(3)该系统尽管是间歇生产过程集成控制系统,但对我国一般中小化工企业均有实用价值。只是对个别具体系统使用而言,重点不同,可以根据需要取舍。

参考文献

- [1] 李永彪,等.[J].工业仪表与自动化装置,2002,(5):15.
- [2] 周忠,等.[J].石油化工自动化,2001,(4):50
- [3] Van der Rhee F. et al. [J]. IEEE Trans on Automatic Control, 1990, 35(2): 148-155.
- [4] 任鸿威,等.[J].化工自动化及仪表,1996,23(3):23-27. ■

中国塑协全力支持 12 月举行的“2003 国际橡塑展”

中国塑料加工工业协会近日对因非典而延至 2003 年 12 月 4~7 日在北京“中国国际展览中心”举行的“第十七届中国国际塑料橡胶工业展览会”表示大力支持,并深信该展会的举行将为中国塑料工业的发展注入新的活力,为进军中国市场的海外企业提供更多的商机。

“国际橡塑展”自 1983 年举办至今,为中外从事塑料制品加工、原材料、助剂、机械、模具等设计、制造、生

产、研究等企业提供了交流的平台,多年来屡创佳绩,并受到海外业界的重视。此次展会期间将同时举办“中国塑料加工工业行业会议”。

截至目前为止,大会预计参展商达 600 家,其中七成以上为海外参展商。今年展会再度有来自德国、意大利、奥地利、加拿大、美国、英国及中国台湾省的展商参展。