



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102126765 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201110093421. X

(22) 申请日 2011. 04. 14

(73) 专利权人 河北科技大学

地址 050018 河北省石家庄市裕华东路 70 号

专利权人 石家庄世易糠醛糠醇有限公司

(72) 发明人 李军章 刘守信 于奕峰 徐智策 王志军

(74) 专利代理机构 北京汇智英财专利代理事务所 11301

代理人 潘光兴

(51) Int. Cl.

C02F 1/00 (2006. 01)

C02F 1/66 (2006. 01)

C08G 6/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101062818 A, 2007. 10. 31, 说明书第 1 页

第 12 行 - 17 行 .

DE 3617686 A1, 1986. 11. 27, 第 6 栏第 16 行 - 第 13 栏倒数第 2 行 .

CN 101560025 A, 2009. 10. 21, 说明书第 2 页第 16 行 - 第 4 页第 7 行 .

CN 101486524 A, 2009. 07. 22, 说明书第 2 页第 12 行 - 第 3 页倒数第 1 行 .

CN 1872726 A, 2006. 12. 06, 说明书第 2 页第 17 行 - 第 3 页第 17 行 .

吴林友等 . 催化氧化处理糠醛废水 . 《中国环境科学》. 1999, 第 19 卷 (第 02 期), 第 183 页右栏第 8 行 - 184 页结尾 .

审查员 崔晖

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

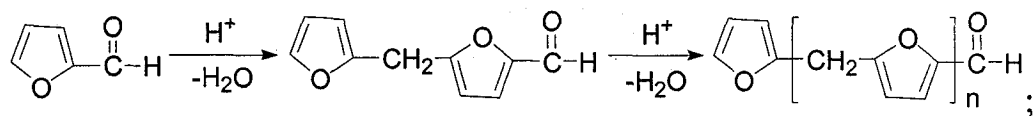
一种糠醛工业废水的处理方法

(57) 摘要

一种糠醛工业废水的处理方法,其是将糠醛废水直接进入安装有机机械搅拌的反应器,将 pH 值调节到 0.1 ~ 4, 搅拌下废水中的糠醛等有机物之间进行聚合反应。反应 5 ~ 120min 后, 取样并冷却到室温, 若样品能在 1 ~ 10min 很快分层即为合格。然后将废水放入安装有机机械搅拌的反应器内, 搅拌下继续进行聚合反应并自然降温, 降至室温后停止搅拌, 静置分层。上层为无色透明水相, 下层为不溶于水的红褐色粘稠状物质, 收率为糠醛废水的 1 ~ 2%。红褐色粘稠状物质是以糠醛为主要单体的高分子聚合物, 可直接作为用于生产呋喃树脂的原料, 其加入量为 5 ~ 30%。本发明提供的糠醛废水处理新工艺操作简单可靠, 实现了资源的综合利用, 糠醛废水达到零排放。

1. 一种糠醛工业废水的处理方法,其包括步骤:

(1) 用酸性催化剂将糠醛工业废水的 pH 值调节至 $\text{pH} = 0.1 \sim 4$,使废水的有机物发生聚合反应,主反应式为:



(2) 反应进行一段时间后,取样并降至室温,若所取样品能在 $1 \sim 10\text{min}$ 很快分层,反应即为合格;将反应合格后的废水在搅拌下自然降温并继续反应至室温后,静置分层,得到上层的无色透明水相和下层的不溶于水的粘稠状物质,该物质是以糠醛为主要单体的高分子聚合物。

2. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:所述步骤 (1) 反应温度为 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的处理方法,其特征在于:所述酸性催化剂为硫酸、磷酸、氨基磺酸、醋酸、对甲基苯磺酸、盐酸、苯磺酸、草酸、柠檬酸、氯磺酸、硝酸、丁二酸中的一种酸或几种酸的混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:糠醛工业废水在酸性催化剂的作用下,反应时间为 $5 \sim 120\text{min}$ 。

5. 据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:所述高分子聚合物为红褐色粘稠液体,粘度为 $70 \sim 400\text{s}$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:步骤 (2) 中分层所得上层的水相,一部分直接用于玉米芯的水解;另一部分用碱中和至 $\text{pH} = 5 \sim 6$,用作工艺冷却水。

7. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:将步骤 (2) 中分层所得的高分子聚合物进行收集,直接投入作为生产呋喃树脂的原料。

8. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:用于糠醛废水酸性条件下进行聚合反应的反应器是搪瓷反应釜、不锈钢反应釜、玻璃钢反应釜、耐热高分子材料反应釜及内壁做防腐处理的池子中的一种或几种反应器的组合。

一种糠醛工业废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种工业废水处理方法,特别是糠醛工业废水的处理方法。

背景技术

[0002] 糠醛是糠醛又名呋喃甲醛、人造蚁油等,是一种重要的化工原料,纯品为无色(或者淡黄色)的液体;熔点为 -38.7°C ,沸点为 161.7°C ,和水组成的二元共沸物其共沸点大约为 97.5°C (其中水组分占65%),密度大约为 $1.159\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0003] 目前,我国工业主要以含多缩戊糖成分较多的玉米芯、稻壳等为原料,采用硫酸催化工艺,经过水解、脱水、蒸馏等工艺生产糠醛。糠醛生产过程中产生大量废水,年产1000吨的糠醛生产装置排放含酸废水约1.5万吨。废水主要来自于毛醛蒸馏塔下液,温度高,并且伴随着蒸汽,属于气水混和物。冷却后的水样恶臭,淡黄色透明,pH值大约为4,COD约为 $10000\sim 20000\text{mg}/\text{L}$,BOD大约为 $2500\sim 3000\text{mg}/\text{L}$,可生化性差。若对此废水不做处理,直接外排,必然导致严重的环境污染。

[0004] 糠醛废水具有高酸度、高浓度、腐蚀性强等特点,可生化性差,以单一的处理方法很难达到理想的处理效果,实践中多采用组合式处理工艺,包括生物法、相转移法、物理化学+生物化学法及双效蒸发法在内的多种工艺。

[0005] 1、生化法

[0006] 将毛醛蒸馏塔底出来的 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ 糠醛废水首先降温至 45°C 以下,用碱液调节pH值,再根据废水中有机质的含量调节浓度,按比例加入营养盐。调配好后的废水经水泵打入UASB反应器(高效厌氧反应器),废水经微生物厌氧生化处理,有机杂质逐步降解。生化法处理糠醛废水是可行的,且去除率可达 $74\%\sim 88\%$ 左右,而且厌氧处理的副产品—沼气是很好的燃料,可以回收利用。但该方法的缺点在于水中含有大量乙酸和糠醛,有杀菌作用,厌氧菌难以存活,且水量小,难以连续运行,产沼气不稳定,易产生恶臭污染。

[0007] 2、相转移法

[0008] 相转移法的基本原理是将多功能高分子聚合物(简称相转移催化剂)装入相转移柱内,废水经过该装置后,醋酸及其它杂质立即转移到固相,出口为清澈透明的中性水,作为软化水返回锅炉使用。高分子聚合物用氨分离及进行再生,得到含有积液醋酸铵和糠醛的液体,分别蒸发浓缩,获得醋酸铵浓缩液和毛醛,进一步处理得到副产物硫酸铵和产品糠醛。该方法治理后的糠醛废水可以达到1级排放标准,但相转移催化剂价格昂贵,用量大,处理成本高,高分子聚合物对工艺条件要求严格,操作和管理困难。

[0009] 3、物理化学+生物化学

[0010] 废水首先流入到污水池中,进行收集和降温,然后用碱中和去除废水中的酸和溶解性的污染物。中和后的废水与来自加药系统的混凝剂和絮凝剂混合,经过均质和水质调理,达到后续生化处理的要求后,流入到生化处理A/O工艺的厌氧段A。在厌氧微生物的作用下使废水中的一部分有机污染物转化为无害物质,同时不可生化降解的有机污染物,转化为可降解的有机污染物。厌氧生化处理后的废水在流入生化处理器A/O工艺的好氧段O

段,在好氧微生物的作用下使废水中的有机物全部得到降解和去除,实现废水的达标排放。该方法实施过程中占地面积大,投资较大,微生物易中毒,系统不稳定。

[0011] 4、双效蒸发法

[0012] 污水用石灰石或生石灰中和 pH 值至 7 ~ 8,之后进入到减压双效蒸发系统,将稀溶液加热沸腾,使其中水分汽化而达到浓缩溶液的目的。经过处理后水质达到《工业锅炉水质》(GB1576-2001) 要求,残液可作为锅炉燃料燃烧。该方法的缺点是在处理废水的同时产生大量的钙盐如硫酸钙固体废弃物,产生二次污染。

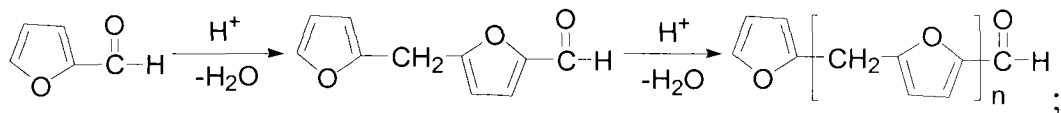
[0013] 由上述可知,目前糠醛废水处理工艺都能够使废水达到排放标准,但从处理成本、运行管理、建设投资、资源综合利用等方面考虑,均存在不足之处。为实现糠醛行业的持续稳定发展,糠醛废水治理必须从末端治理向物质循环利用、废水回用等综合处理、利用方向发展。本发明提供一种糠醛废水处理新工艺,利用糠醛废水中的有机物自身进行化学反应,产生的聚合物与水分层后,聚合物回收用于生产呋喃树脂;废水回用于生产,实现零排放。本发明提供的糠醛废水处理新工艺具有运行成本低、操作更简单可靠、效益高、不造成二次污染、实现废物综合利用等优点。

发明内容

[0014] 本发明提供一种新的糠醛废水处理方法,该方法是利用糠醛废水中的存在的有机物,在一定条件下,有机物自身之间发生聚合反应生成不溶于水的另一种物质,达到废水中的有机物与水分离的目的,而分离出的水可以再回收利用,生成的物质可收集以作为生产其它物质的化工原料,以实现废水的零排放

[0015] 由毛醛精馏塔底出来的糠醛废水,一般温度为 80 ~ 90℃ 淡黄色液体,可直接进入反应器;在反应器中加入适量的酸性催化剂将 pH 值调节至强酸性,搅拌下废水中的糠醛等进行聚合反应,主反应式如下:

[0016]



[0017] 上述反应进行一段时间后,取样并降至室温,若所取样品能很快分层(在 1 ~ 10min 内),反应即为合格。将反应合格后的废水在搅拌下自然降温并继续反应至室温后,静置分层,得到上层的无色透明水相和下层的不溶于水的粘稠状物质。这种粘稠状物质是以糠醛为主要单体的高分子聚合物,其收率为糠醛废水总量质量的 1 ~ 2%。

[0018] 上层的水相, pH 约为 1 ~ 2,一部分直接回用于糠醛生产时玉米芯的水解用水;另一部分用碱中和至 pH 约为 5 ~ 6,用作生产糠醛以及呋喃树脂的工艺冷却水。而下层的粘稠状物质作为生产呋喃树脂的原料,其加入量为质量分数 5 ~ 30%。

[0019] 所述酸性催化剂为硫酸、磷酸、氨基磺酸、醋酸、对甲基苯磺酸、盐酸、苯磺酸、草酸、柠檬酸、氯磺酸、硝酸、丁二酸中的一种酸或几种酸的混合物。

[0020] 根据环境温度的不同,糠醛工业废水在酸性催化剂的作用下,反应时间为 5 ~ 120 分钟。

[0021] 所述高分子聚合物为红色至黑色粘稠液体,粘度为 70 ~ 400s。

[0022] 通过酸性催化剂将糠醛工业废水调节为 pH = 0.1 ~ 4。

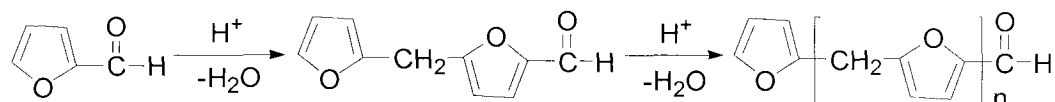
[0023] 用于糠醛废水酸性条件下进行聚合反应的反应器是搪瓷反应釜、不锈钢反应釜、玻璃钢反应釜、耐热高分子材料反应釜及内壁做防腐处理的池子中的一种或几种反应器的组合。

[0024] 本发明的糠醛废水处理方法的优点至少包括：

[0025] (1) 由毛醛蒸馏塔下液得到的 80 ~ 90℃ 废水直接进入反应器，利用废水自身的温度进行聚合反应，不需要另外加热，经酸性催化剂作用，废水中的糠醛等物质可发生聚合反应得到不溶于水的呋喃类高分子聚合物，实现变废为宝；

[0026] (2) 废水处理过程只需要加入极少量的酸性催化剂就可以促进废水中有机物的聚合反应，不需要其它化学物质，相对于目前的糠醛废水处理成本更低，主反应式为：

[0027]



[0028] (3) 处理后的酸性废水直接用于玉米芯的水解过程，可以减少玉米芯水解时硫酸的用量，降低生产成本；

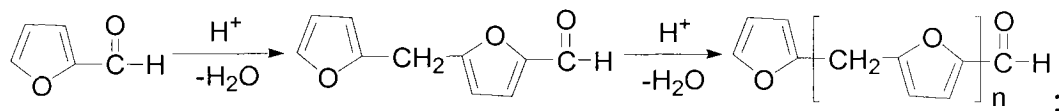
[0029] (4) pH = 5 ~ 6 的弱酸性废水中含有少量的醋酸钠和醋酸，形成醋酸钠 - 醋酸缓冲溶液，用于工艺冷却水，既可以有效防止冷却系统结垢，降低除垢费用，又可以实现冷却系统长期稳定运行；

[0030] (5) 糠醛废水处理新工艺实现工艺废水的零排放，又减少了地下水的开采，保护了地下水资源。

具体实施方式

[0031] 由毛醛精馏塔底出来的 80 ~ 90℃ 淡黄色糠醛废水在反应器中加入适量的酸性催化剂，搅拌下废水中的糠醛等进行聚合反应，主反应式如下：

[0032]



[0033] 上述反应进行一段时间后，取样并降至室温，若所取样品能在 1 ~ 10min 内很快分层，反应即为合格。将反应合格的废水放入安装有机械搅拌的反应器内，搅拌下自然降温并继续反应，降至室温后停止搅拌，静置分层 10 ~ 40min。上层为无色透明水相，pH 约为 1 ~ 2，一部分直接回用于糠醛生产时玉米芯的水解用水；另一部分用碱中和至 pH 约为 5 ~ 6，用作糠醛生产和呋喃树脂生产冷却水。下层为不溶于水的红褐色粘稠状物质，其收率为糠醛废水总量质量的 1 ~ 2%，该物质是以糠醛为主要单体的高分子聚合物，其组成与呋喃树脂相似，在生产呋喃树脂时可以在一定条件下与呋喃树脂的原料进一步发生聚合反应，得到呋喃树脂，因此，这种高分子物质可直接用于生产呋喃树脂，其加入量为质量分数 5 ~ 30%，借此实现了糠醛废水的零排放。

[0034] 实施例（夏天）

[0035] (1) 由毛醛精馏塔底出来的 80 ~ 90℃ 淡黄色糠醛废水 15 吨直接进入 20m³ 安装有机械搅拌的反应池，加入适量的酸性催化剂氨基磺酸将 pH 值调节到 1，搅拌下反应 30min，

所取样品降至室温后 1 ~ 5min 内很快分层,即反应合格。

[0036] (2) 将反应合格的废水放入安装有机机械搅拌的 20m³ 内壁涂覆防腐层的沉淀池,搅拌下继续反应并自然降温,当废水降至 35℃ 后停止搅拌,静置分层 10 ~ 30min。将上层的无色透明水溶液泵至另一 20m³ 内壁涂覆防腐层的净水池,备用。

[0037] (3) 沉淀池中下层为粘稠状液体红褐色呋喃类高分子聚合物,质量为 200kg,粘度约为 150s (涂 4# 杯, 25℃)。该物质是以糠醛为主要单体的高分子聚合物,其组成与呋喃树脂相似,在生产呋喃树脂时可以在一定条件下与呋喃树脂的原料进一步发生聚合反应,得到呋喃树脂。因此,这种高分子物质可直接用于生产呋喃树脂。

[0038] 其中,上述反应池是搪瓷反应釜、不锈钢反应釜、玻璃钢反应釜、耐热高分子材料反应釜及内壁做防腐处理的池子中的一种或几种反应器的组合。

[0039] 实施例 (冬天)

[0040] (1) 由毛醛精馏塔底出来的 80 ~ 90℃ 淡黄色糠醛废水 15 吨直接进入 20m³ 安装有机机械搅拌的反应池,加入适量的酸性催化剂硫酸将 pH 值调节到 0.5,搅拌下进行反应。反应 50min 后,所取样品降至室温后在 1 ~ 10min 内很快分层,反应合格。

[0041] 其中,上述反应池是搪瓷反应釜、不锈钢反应釜、玻璃钢反应釜、耐热高分子材料反应釜及内壁做防腐处理的池子中的一种或几种反应器的组合。

[0042] 冬天由于外界气温比较低,对反应的条件要求略高,表现在反应液的 pH 值比夏天小,酸性更强,反应时间和分层时间更长。

[0043] (2) 将反应合格的废水放入安装有机机械搅拌的 20m³ 的内壁涂覆防腐层的沉淀池,搅拌下继续反应并自然降温,当废水降至 40℃ 后停止搅拌,静置分层 20 ~ 40min。将上层的无色透明水溶液泵至另一 20m³ 内壁涂覆防腐层的净水池,备用。

[0044] (3) 沉淀池中下层为粘稠状的液体红褐色呋喃高分子聚合物,质量约 190kg,粘度为 200s ((涂 4# 杯, 25℃)。因为冬天气温低,废水在酸性条件下进行聚合反应时降温较快,为了促进废水中的糠醛等物质快速反应,需要在酸性较强的条件下如 pH = 0.5 进行反应。由于反应速度快,形成的红褐色聚合物分子量大于夏天得到的红褐色聚合物,表现为粘度更大。该红褐色物质是以糠醛为主要单体的高分子聚合物,其组成与呋喃树脂相似,在生产呋喃树脂时可以在一定条件下与呋喃树脂的原料进一步发生聚合反应,得到呋喃树脂。因此,这种高分子物质可直接用于生产呋喃树脂。