

文章编号: 1009-038X(1999)04-0027-06

清洁生产中的闭路循环技术

陈建新, 张建华, 毛忠贵

(无锡轻工大学生物工程学院, 江苏无锡 214036)

摘要: 分析了闭路循环工艺中各种成分的积累规律, 探讨了无限封闭循环的条件和闭路循环工艺建立的基本规律, 提供了两个运用闭路循环工艺治理工业废水的案例。

关键词: 清洁生产; 闭路循环; 废水治理

中图分类号: X70 文献标识码: A

“闭路循环工艺”是指在生产流程中相对较后的生产工序产生的某种物料全部或部分经处理或直接被重新回用于相对较前的生产工序的生产工艺。近些年来, “清洁生产”日益为人们重视, 人们开始寻找适合“清洁生产”的工艺和技术, 作者尝试建立了以“闭路循环工艺”为主体的清洁生产技术, 并取得了一些效果。

1 闭路循环的案例

1.1 味精清洁生产技术

目前味精工艺通常采用谷氨酸等电-离交工艺(如图1), 该工艺采用低温等电的目的是为了降低等电母液中谷氨酸的浓度, 而采用离子交换的目的是为了进一步提取等电母液中的谷氨酸, 以提高谷氨酸的总收率。在谷氨酸提取过程中会产生大量高COD和低pH值的

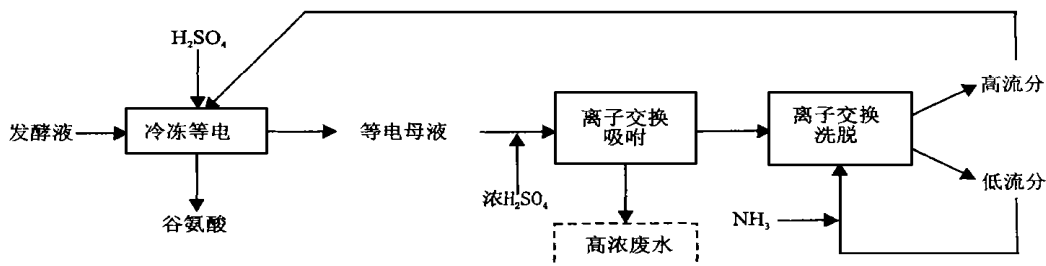


图1 常用的谷氨酸等电-离交提取工艺

的废水。采用闭路循环工艺(流程见图2)后, 由于母液中残留的谷氨酸可以经循环回收, 因此只需用常温等电, 革除了冷冻和离交工序, 同时废水中的菌体蛋白、水、硫酸铵、腐殖质等

收稿日期: 1999-06-21; 修订日期: 1999-11-10

作者简介: 陈建新(1965年4月生), 男, 浙江湖州人, 工学学士, 讲师。

都可回收,其中腐殖质是废水中的残糖、蛋白等有机物经浓酸水解转化而得.整个系统没有高浓有机废水排放,可获得环境、经济、社会三效益同步.

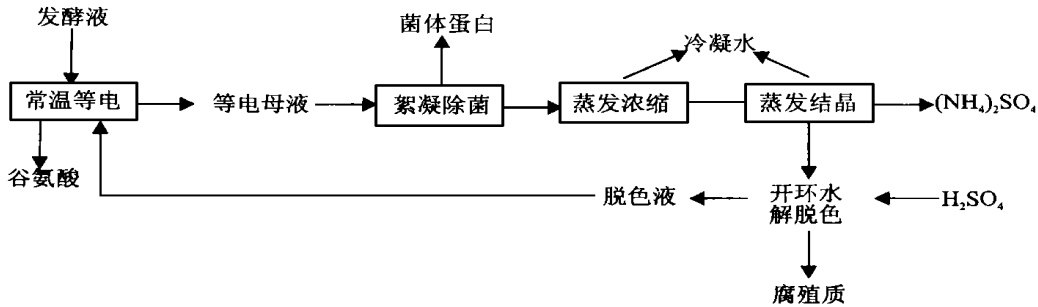


图 2 谷氨酸闭路循环提取工艺流程

1.2 环氧树脂高浓有机废水闭路循环处理新工艺

环氧树脂生产过程中产生的废水主要来源于树脂的洗涤提纯,这种废水属高浓有机废水与无机废水的混合物,老化树脂与含盐碱废水的分离是废水处理的关键.作者经研究发现,废水中加入 NaOH可以有效分离老化树脂和含盐碱废水,因此作者建立以下闭路循环流程,有效分离废水中的老化树脂、NaCl、NaOH,彻底解决了长期困扰环氧树脂行业的废水污染问题.该工艺成功应用于无锡石化总厂环氧树脂废水治理工程,为“98 太湖流域污染治理零点行动”作出了贡献.目前系统已运行 6 个月,循环仍顺利运行.

环氧树脂废水治理闭路循环工艺流程见图 3.老化树脂可以进一步处理,回收其中的环氧树脂和甲苯; NaCl 结晶可以作为工业盐出售;冷凝水温度较高,可以回用作为洗涤水,液碱也可回用生产.采用闭路循环的方式,废水中的大部分有用物质基本得到回收利用.

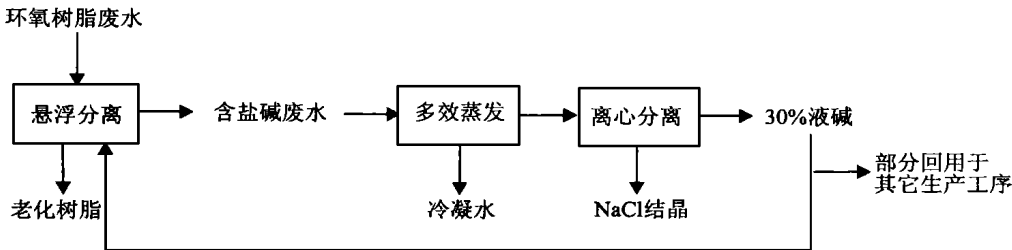


图 3 环氧树脂闭路循环工艺流程图

从上面两个案例可以看出,闭路循环工艺之所以可以成为某些产品清洁生产的主要技术,主要有两个原因,一是形成闭路循环后,如果循环是无限的,则可实现高浓度废水的“零排放”,实现清洁生产,如果循环是有限批次,那么高浓度废水的排放量大大减少,废水处理的负担也可大幅度降低.二是利用闭路循环工艺,回收废水中几乎全部有用成分,实现资源的再利用,有一定的经济效益.因此,对于许多产品,采用闭路循环工艺可能是建立有一定经济效益的清洁生产技术的核心.

2 闭路循环的数学模型

能否建立闭路循环工艺,关键是能否使循环无限进行或使循环进行较多批次.由于循环过程中有些成分会因积累而浓度增加,有些成分的浓度增加到一定的限度后就会抑制循环的正常运作,使循环终止.因此,研究循环过程中各种成分的浓度变化规律就有重要意义.通

过分析可以发现物料中各种成分浓度的变化规律. 设进入循环的物料中某种成分的浓度为 x_0 , 进入循环的物料体积为 V_0 , 这种成分在循环过程中不断被分离出循环圈. 分离出的量基本可以按两种方式简单表达, 一种是该成分的残留浓度基本恒定, 设这种恒定残留浓度为 x_e . 另一种是该成分的残留浓度与分离前的浓度成正比, 而且比例系数基本恒定, 设这种比例系数为 f , f 即是该成分的残留率. 同时设循环物料的体积为 V_e . 根据上述假设, 可以推导出闭路循环进行过程中各种成分积累的规律.

2.1 对于残留浓度恒定的成分 (设循环体积 V_e 恒定)

从模型的推导可以看出, 对于残留浓度恒定的成分, 在进行闭路循环时, 其浓度保持恒定, 该成分进入循环系统的量与排出系统的量相等, 而且循环的量也是恒定的. 见表 1

表 1 残留浓度恒定时各种成分变化规律

循环次数	进入量	循环量	总量	混合体积	混合浓度
0	$V_0^{\circ} x_0$	0	$V_0^{\circ} x_0$	V_0	x_0
1	$V_0^{\circ} x_0$	$V_e^{\circ} x_e$	$V_0^{\circ} x_0 + V_e^{\circ} x_e$	$V_0 + V_e$	$(V_0^{\circ} x_0 + V_e^{\circ} x_e) / (V_0 + V_e)$
n	$V_0^{\circ} x_0$	$V_e^{\circ} x_e$	$V_0^{\circ} x_0 + V_e^{\circ} x_e$	$V_0 + V_e$	$(V_0^{\circ} x_0 + V_e^{\circ} x_e) / (V_0 + V_e)$
∞	$V_0^{\circ} x_0$	$V_e^{\circ} x_e$	$V_0^{\circ} x_0 + V_e^{\circ} x_e$	$V_0 + V_e$	$(V_0^{\circ} x_0 + V_e^{\circ} x_e) / (V_0 + V_e)$

2.2 对于残留浓度与分离前浓度成正比的成分 (设循环体积 V_e 恒定)

见表 2.

表 2 残留浓度与分离前浓度成正比时各种成分变化规律

循环次数	进入量	循环量	总量	混合体积	混合浓度
0	$V_0^{\circ} x_0$	0	$V_0^{\circ} x_0$	V_0	x_0
1	$V_0^{\circ} x_0$	$f^{\circ} V_0^{\circ} x_0$	$V_0^{\circ} x_0 (1 + f)$	$V_0 + V_e$	$V_0^{\circ} x_0 (1 + f) / (V_0 + V_e)$
2	$V_0^{\circ} x_0$	$f^{\circ} V_0^{\circ} x_0 (1 + f)$	$V_0^{\circ} x_0 (1 + f + f^2)$	$V_0 + V_e$	$V_0^{\circ} x_0 (1 + f + f^2) / (V_0 + V_e)$
n	$V_0^{\circ} x_0$	$f^{\circ} V_0^{\circ} x_0 (1 + \dots + f^{n-1}) = f^{\circ} V_0^{\circ} x_0 (1 - f^n) / (1 - f)$	$V_0^{\circ} x_0 (1 + \dots + f^n) = V_0^{\circ} x_0 (1 - f^{n+1}) / (1 - f)$	$V_0 + V_e$	$V_0^{\circ} x_0 (1 + \dots + f^2) / (V_0 + V_e) = V_0^{\circ} x_0 (1 - f^{n+1}) / [(1 - f) (V_0 + V_e)]$
∞	$V_0^{\circ} x_0$	$f^{\circ} V_0^{\circ} x_0 / (1 - f)$	$V_0^{\circ} x_0 / (1 - f)$	$V_0 + V_e$	$V_0^{\circ} x_0 / [(1 - f) (V_0 + V_e)]$

从分析结果看, 进行闭路循环时, 这种类型成分的浓度会不断增加, 但浓度的增加是有极限的, 因此, 只要进行闭路循环, 这种类型的成分就不会无限积累.

上述两种数学模型的建立, 各成分是以溶液的形式进入循环的, 如果某种成分是以固体形式进入循环, 则循环平衡式如表 3.

表 3 部分成分为固体时各种成分变化规律

循环次数	进入量	循环量	总量	混合体积	混合浓度
$\infty^{1)}$	G	$V_e^{\circ} x_e$	$G + V_e^{\circ} x_e$	V_e	$(G + V_e^{\circ} x_e) / V_e$
$\infty^{2)}$	G	$f^{\circ} G / (1 - f)$	$G / (1 - f)$	V_e	$G / [(1 - f) V_e]$

注: 1) 对于残留浓度恒定的成分 (设循环体积 V_e 恒定); 2) 对于残留浓度与分离前浓度成正比的成分 (设循环体积 V_e 恒定)

以上数学模型的推导过程中, 设定循环的体积是恒定的, 以简化推导, 而实际进行闭路循环工艺操作时, 往往循环体积有变化, 因此这里有一个体积恒定假设合理性的问题. 实际上, 在闭路循环工艺运行时, 总体积的变化有两种基本变化方式, 一种是总体积恒定, 另一种

是循环体积与总体积成正比.循环过程中的体积变化规律见表 4.

表 4 循环过程中的体积变化规律

循环次数	进入的物料体积	物料循环体积	总体积
0	V_0	0	V_0
1	V_0	$f_1 \circ V_0$	$V_0(1 + f_1)$
2	V_0	$f_1 \circ V_0(1 + f_1)$	$V_0(1 + f_1 + f_1^2)$
n	V_0	$f_1 \circ V_0(1 + \dots + f_1^{n-1}) = f_1 \circ V_0(1 - f_1^n) / (1 - f_1)$	$V_0(1 + \dots + f_1^n) = V_0(1 - f_1^{n+1}) / (1 - f_1)$
∞	V_0	$f_1 \circ V_0 / (1 - f_1)$	$V_0 / (1 - f_1)$

从体积的这种变化规律可以看出,闭路循环操作时,体积最终会增大到某一最大体积,因此,在数学模型推导时,进行了必要的简化.同时,通过试验测定循环平衡时的循环体积,启动闭路循环系统时,可以直接将循环体积控制为循环的最大体积.

3 闭路循环的限度

在某一闭路循环过程中,各种成分接近平衡浓度前,如出现破坏循环的现象,循环就不能无限进行下去.循环被破坏的原因通常是由于某种或几种成分过度积累,导致以下几种情况发生:

- 1) 循环过程中,某一单元操作无法继续进行;
- 2) 影响主产品品质;
- 3) 主产品收率下降,整体经济效益受到影响.

根据上面的结论,一个闭路循环工艺的成立,首先它应是可无限循环或可以循环很多批次,而要了解闭路循环工艺的可循环性,主要应了解循环中各种成分的最高允许浓度及去除方式和去除率.如果设某种成分的最高允许浓度为 N_d ,该成分在第 n 批时的浓度为 N_n ,则对于具有可无限循环的成分,式 (1) 应成立.

$$N_d > N_{\infty} \tag{1}$$

对于有限循环,可循环批次为 n ,则式 (2) 成立.

$$N_d \geq N_n; N_d < N_{n+1} \tag{2}$$

由于许多闭路循环工艺,循环的成分非常多,对每一种成分都判断其可循环性是非常困难的,因此,判断闭路循环的可循环性必须采用理论分析与试验相结合的方式验证.对于循环过程中少数浓度比较大或对循环影响较大的成分应结合试验逐一分析,判断它们的可循环性,而对于循环影响较小的其它成分是否影响循环,可以作为单一成分进行总体分析.因为这些成分一般不会专门采用某种方法分离,它们排出循环的方式主要是在排出主要成分时夹带出循环圈,如对于可溶性的成分,由于其它成分分离时一般都有一定的含水率,它们可以因溶于水而带出,它们的去除率就是循环过程中主副产品水分的夹带损失率,这样只要知道进入循环的其它成分的初始总浓度,就可以计算出这些成分的平衡浓度,只要通过试验验证平衡浓度是否对循环有害即可.

综合各种成分的可循环性,如果所有成分都可无限循环,则整个闭路循环工艺是可无限循环的,如果有某些成分不可无限循环,那么闭路循环工艺不是可无限循环的,整个闭路循环工艺的可循环批次为各种成分中可循环批次的最小值.由于闭路循环过程中,许多成分共同参与循环,相互影响,故它们的分离参数需由试验测定,这样才能准确判断闭路循环工艺

的可无限循环性.

以“谷氨酸闭路循环提取工艺流程”循环过程各种成分的积累情况及其可循环性为例进行具体分析.首先,对于反映循环过程中各成分总体循环量的总固形物浓度,由于总固形物的去除率为 75%,故总混合浓度达到平衡浓度的 99.9% 所需循环批次为:

$$\frac{V_0 \cdot x_0 (1 - f^{n+1}) / [(1 - f)(V_0 + V_e)]}{V_0 \cdot x_0 / [(1 - f)(V_0 + V_e)]} = 0.999.$$

即 $(1 - f^{n+1}) = 0.999$, $f^{n+1} = 0.001$.

由于 $f = 0.25$, 所以 $n \approx 4$ 批 .

可以看出,对于整体循环,循环 4 批就已基本达到平衡.再具体分析各个成分,谷氨酸和硫酸铵的分离属于结晶操作,母液中的残留浓度基本恒定可以无限循环,而且在循环量不变的情况下,在循环开始就达到平衡.水分通过蒸发操作去除,可以控制水分的残留量,实际操作是控制固定的循环量,因此,水分的循环情况与谷氨酸和硫酸铵一样,也可无限循环.菌体蛋白和腐殖质则是按比例去除,由于它们的去除率分别在 95% 和 75% 左右,因此,硫酸铵接近平衡的批次为 4,谷氨酸达到平衡浓度的 99.9% 所需循环批次为:

$$\frac{V_0 \cdot x_0 (1 - f^{n+1}) / [(1 - f)(V_0 + V_e)]}{V_0 \cdot x_0 / [(1 - f)(V_0 + V_e)]} = 0.999$$

即 $(1 - f^{n+1}) = 0.999$, $f^{n+1} = 0.001$.

由于 $f = 0.05$, 所以 $n \approx 2$ 批 .

因此,对于菌体蛋白和腐殖质,只要循环体积控制为平衡体积,循环也很快接近平衡.而对于其它一些含量低的可溶性杂质,它们去除的方式为随水分进入菌体蛋白、硫酸铵和腐殖质中,这些杂质的去除方式与谷氨酸的损失方式相同,采用谷氨酸闭路循环提取工艺,对于谷氨酸质量浓度为 7 g/dL 的发酵液,其收率为 95%.由于谷氨酸等电结晶后再分离菌体蛋白、硫酸铵和腐殖质,因此,5% 的谷氨酸损失实际上是母液中的谷氨酸在循环过程中损失了,平衡时等电母液中谷氨酸的质量浓度为 2.2 g/dL,故母液中谷氨酸的损失率为:

$$\frac{7\%}{2.2\%} \times (1 - 95\%) = 15.9\% .$$

同样,含量低的可溶性杂质的去除率也为 15.9%,即 $f = 0.841$,且 $V_e = 0.2V_0$.因此,这些杂质循环的平衡浓度与初始浓度的关系为:

$$\frac{V_0 \cdot x_0}{(1 - 0.841) \cdot (V_0 + 0.2V_0)} = 5.24x_0.$$

由于,低浓度杂质含量低,浓度达到平衡浓度的 99% 即可认为基本达到平衡,而低浓杂质浓度达到平衡浓度的 99% 所需循环批次为

$$f^{n+1} = 0.01 , \quad n = \frac{\lg 0.01}{\lg 0.841} - 1 \approx 26 \text{ 批} .$$

从上面的计算分析不难看出,可溶性杂质是可以进行无限循环的,而且它们的平衡浓度也不是很高.从循环试验总体看,只要循环 26 批以上循环仍可以进行,则闭路循环工艺提取谷氨酸就可以无限进行下去.作者在青岛味精厂进行的中试循环了 30 批,循环仍可顺利进行,证明味精清洁生产的闭路循环工艺是可行的.

参考文献:

[1] 席立德.清洁生产 [M].重庆:重庆大学出版社,1995.
[2] 吴星,章克昌.酒精厂酒糟滤液全回流新工艺固形物循环分析 [J].无锡轻工业学院学报,1993,12(4): 276~ 280
[3] 毛忠贵,陈建新,张建华等.一种从发酵液中提取谷氨酸的新方法 [P].发明专利公报,CN 1161324A, 1997.

Circulation Process of Materials around Circuit
in Clean Production

CHEN Jian-xin, ZHANG Jian-hua, M AO Zhong-gui
(School of Biotechnology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract Circulation process of materials around circuit is always one of the most important parts in clean production. The principles for accumulation of various components in circulation and the conditions for establishing infinite circulation were analyzed in the paper. A mathematical model of circulation process was established and two examples of industrial waste water treatment in which circulation process of materials around circuit was used were also shown in the paper.

Key words clean production; circulation of materials around circuit; wastewater treatment