

处理工业废盐的新型流化技术

李绪宾, 王玉斌, 陈爽*, 武倩, 杨丰瑞, 郑宛翎

(中国石油大学(华东)化学工程学院, 重质油国家重点实验室, 山东青岛 266580)

摘要:提出了几种可以检测分析工业废盐中有机物种类和含量的方法和技术手段,热重分析确定了工业废盐的失重率以及产生失重所需的温度范围,红外光谱分析检测出工业废盐中有机物所含的官能团,气质联用检测出废盐中可能含有的有机物种类,滴定法确定了氯化钠的纯度等。运用流化床装置采用空气对工业废盐进行处理,对固相产物进行了红外光谱分析以及电镜扫描,通过对比发现有有机物得以很好地去除。

关键词:流化床;结晶;溶剂萃取;工业废盐

中图分类号:X786

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)10-0163-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.039

New fluidization technology for treating with waste industrial salts

LI Xu-bin, WANG Yu-bin, CHEN Shuang*, WU Qian, YANG Feng-rui, ZHENG Wan-lan

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: This paper presents several methods and technical means for detecting and analyzing the types and contents of organic substances in waste industrial salts. The thermogravimetric analysis can be used to determine the weightlessness rate of waste industrial salts and the temperature range required by weightlessness. The infrared spectrum analysis is employed to detect functional groups contained by organic substances in waste industrial salts. The types of organic substances possibly contained in waste industrial salts can be detected by GC-MS. The purity of sodium chloride can be checked by titration method, etc. The waste industrial salts are treated by air in a fluidized bed device. The solid phase products are detected by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy, the organic substances can be found by comparison and then are removed efficiently.

Key words: fluidized bed; crystallization; solvent extraction; waste industrial salts

随着工业发展,工业盐的需求量大大增加^[1]。工业盐的使用,必然导致相关产业大量工业副产盐的产生,这些废盐渣中含有各种有毒物质^[2]。以往这些废盐作为固废被随处堆积或者被排放到大海污染环境。如能对工业废氯化钠盐进行有效地处理,不仅可以保护环境,更能将氯化钠盐重复利用,弥补市场缺口。

针对工业废盐的处理,出现了大致 3 种方法:洗盐法^[3]、制碱法^[4]、高温处理法^[5]。工业废盐中含有成分复杂的有机物成分,找到合适的检测手段分析工业废盐,对于工业废盐的处理有很大帮助。在对工业废盐中有机物的种类和含量做了检测之后,采用自制的流化床装置,使用氮气作为流化气体对工业废盐进行处理,并对处理后的产物盐进行纯度检测,确定了使用流化床作为装置、氮气作为流化气体处理工业废盐的可行性。

1 实验

1.1 实验材料

1.1.1 实验仪器

NEXUS 型傅里叶红外测试仪,7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪,CP-3800GC 型气相色谱仪,

26598 型电感耦合等离子体质谱仪,783783 型热重分析仪,DZF-6020 型真空干燥箱,KQ-400KDE 型超声振荡器,DF-101S 油浴锅,KQH 型马弗炉,FA1004B 型分析天平。

1.1.2 实验试剂

丙酮、正十二烷、甘油等均为分析纯,工业废盐来源于安徽某厂草甘膦生产。

1.2 实验方法

1.2.1 工业废盐的热重分析

取适量工业废盐置于热重分析仪的空盘之上,然后挂在天平上,设定结束温度以及升温速率等参数,随着温度上升以及对应样品质量的减少,仪器把样品温度和样品质量的数据即时记录下来。

1.2.2 红外光谱分析

取适量工业废盐与微量溴化钾置于研钵中研细并混合均匀。用美国 Thermo Nicolet 公司 NEXUS 型傅里叶红外光谱测试仪进行红外检测。扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 的中红外区,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.2.3 原料离子含量分析

将适量工业废盐溶于去离子水中,利用 GB/T

13025.5—2012 制盐工业通用试验方法中的方法对氯化钠中的氯离子、钠离子、钙镁离子、硫酸根离子等进行检测,确定原料中氯化钠的纯度。

1.2.4 气质联用谱图分析

取适量工业废盐置于索氏提取器中,分别加入 400 mL 丙酮和 400 mL 正己烷。将索氏提取器下端置于油浴锅中,设定相应温度,在指定温度下萃取 24 h,萃取结束后,对萃取液进行浓缩。采用美国安捷伦公司生产的气相色谱-质谱联用仪对工业废盐的浓缩萃取液进行检测。

1.2.5 工业废盐的流态化热处理

采用自制的流化床装置对工业废盐进行处理,流化床装置如图 1,流化床床体直径 30 mm,高度 1 500 mm。事先将流化床床体部分升温,使其到达指定温度,然后将 50 g 经过预处理脱除水分的工业废盐通过螺旋进料器加入流化床内,利用气瓶向流化床内部通入空气,使工业废盐在流化床内呈现流化状态。将温度和加热时间定为变量参数,在给定的温度下将废盐处理一定时间之后,将工业废盐从流化床底部卸下,对不同条件下的产物盐进行分类保存。

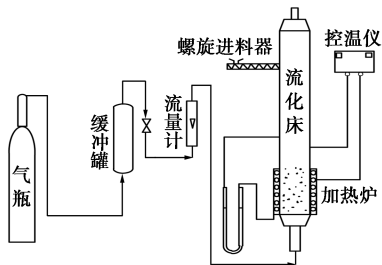


图 1 流化床装置图

1.2.6 产物盐中有机物残留率的检测

将流化之后的工业废氯化钠盐取出,摄取适量于坩锅中,记录其质量。将马弗炉的温度设定在 700℃,待到达指定温度后,将坩锅置于马弗炉中灼烧 2 h,之后使用坩锅钳将坩锅取出放置在存有无水氯化钙的干燥器内,待坩锅温度降至室温后,放置在分析天平中,记录质量变化。

1.2.7 产物盐中氯化钠纯度的检测

将流化之后的产物盐取出进一步处理,溶解、过滤、重结晶,将重结晶的氯化钠盐置于真空干燥箱中去除水分,直至氯化钠盐的质量不再变化,利用 GB/T 13025.5—2012 制盐工业通用试验方法^[6]中的方法对氯化钠中的氯离子、钠离子、钙镁离子、硫酸根离子等进行检测,确定氯化钠的纯度。

1.2.8 气体产物中碳氧化物的检测

流化床在处理工业废盐的同时会产生气体,于不同流化时间条件下产生的气体,分别采用气袋收集。采用美国瓦里安公司生产的 CP-3800GC 型气相色谱仪对收集的气体进行检测,根据出峰的时间和峰的面积即可确定一氧化碳和二氧化碳的位置和含量。

2 实验结果与讨论

2.1 热重分析

图 2 为工业废氯化钠盐的热重曲线,从图中可以看出,在温度达到 200℃之前,工业废氯化钠盐的质量变化幅度小,主要体现在工业废盐中水分的蒸发。在 400℃质量出现陡降,200~400℃质量缓慢降低,在 400~550℃内工业废氯化钠盐的质量变化明显,550℃后质量不再发生变化。由图中数据可知,对工业废盐中的有机物脱除起作用的温度范围为 400~550℃,工业废盐的质量变化为 8%,工业废盐中的有机物含量不多于 8%。

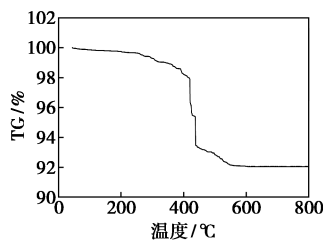


图 2 工业废盐的热重曲线

2.2 红外光谱分析

图 3 为工业废氯化钠盐的红外光谱图,从图中可以看出,在 1 640~1 820 cm^{-1} 区域内产生强吸收峰,可以确定有羰基或者烯烃的存在,在 2 500~3 300 cm^{-1} 区域内有 1 个吸收峰,可以确定有羟基存在,在 2 750、2 850 cm^{-1} 附近有 2 个弱吸收峰,说明有醛的存在。可知工业废盐中存在多种不同成分的有机物。

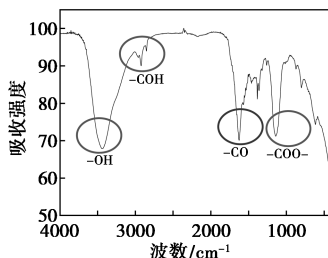


图 3 工业废盐红外光谱图

2.3 原料中氯化钠纯度分析

通过滴定,得到了工业废盐中相关离子的含量,如表1。由表1中的数据可知工业废盐中氯离子、钙离子、镁离子、硫酸根等基本离子的含量,氯离子和钠离子的含量最高,硫酸根离子含量低于检出下限,镁离子和钙离子含量低,氯化钠的纯度低。

表1 工业废盐中离子的质量分数 %

Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NaCl
0.004	0.003	53.540	未检出	88.231

2.4 气质联用谱图分析

分别采用丙酮和正己烷对工业废盐进行萃取,以求萃取出工业废盐中所有种类的有机物。工业废盐的浓缩萃取液经过气质联用分析之后,得到气质联用谱图如图4和图5。从图中可以确定废盐中至少含有有机物几十种,包括酮类、酚类、醇类、酯类、烃类等。

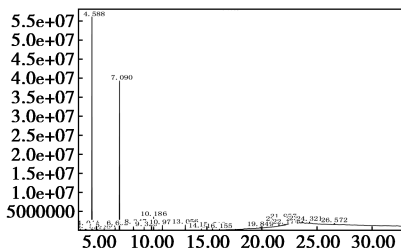


图4 气质联用谱图(丙酮萃取)

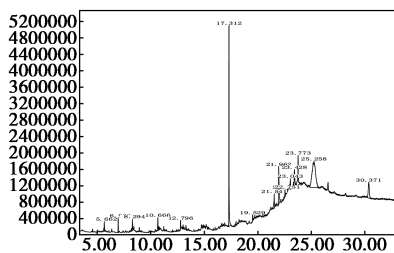


图5 气质联用谱图(正己烷萃取)

2.5 工业废盐的流态化实验结果分析

为了验证流化床装置的温度、控温时间对有机物脱除的影响,采用不同温度、不同加热时间对工业废盐进行流化处理。工业废盐经空气流化处理后,颜色变化如图6。温度较低时,工业废盐颜色变化不明显,当加热温度控制在350~400℃,加热时间在10~20 min,工业废盐的表面颜色呈现黑色,有机物发生反应变成焦炭,使其颜色发黑。当温度进一步提高,之前产生的焦炭在高温下灼烧,生成碳氧化物,工业废盐表面的黑色消失,性状为灰白色的干燥

颗粒。工业废盐在流化床内的流化过程中大致经历3个阶段:除水阶段,有机物在外界高温的条件下吸收热量,水分得以蒸发;结碳阶段,有机物受热分解,转化为黑色的碳;除碳阶段,温度进一步升高,碳受热反应产生碳氧化物。

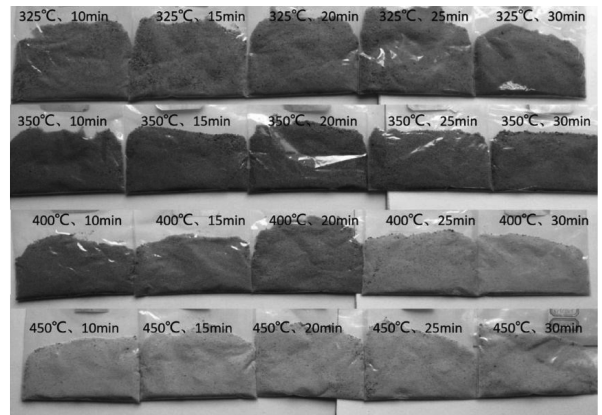


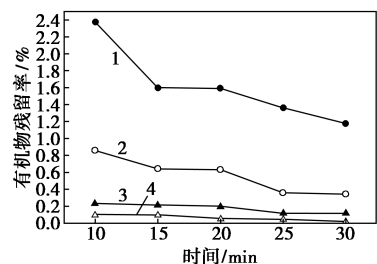
图6 流化之后的产物盐

2.6 产物盐中有有机物的检测分析

为了验证流化对有机物的去除效果,将流化过后的产物盐置于马弗炉进一步灼烧,记录不同流化时间和不同温度产物盐前后质量变化,以此代表有机物残留率,有机物残留率的结果如表2和图7。

表2 流化处理后产物盐有机物残留率(质量分数) %

操作条件	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
325℃	2.38	1.60	1.59	1.36	1.18
350℃	0.86	0.64	0.63	0.36	0.34
400℃	0.23	0.21	0.20	0.12	0.11
450℃	0.11	0.10	0.06	0.05	0.02



1—325℃;2—350℃;3—400℃;4—450℃

图7 流化处理后产物盐有机物残留率

由以上数据可以得到废盐在流化床中,在325℃条件下流化25 min以上就可以将大多数的有机物除掉,350℃条件下流化10 min可以除掉大多数有机物,有机物杂质质量分数已经低于0.9%。可见使用流化床处理工业废盐脱除有机物具有明显

的效果,既能中温脱除有机物,又能有效防止产物盐结块。

将不同流化温度条件下得到的工业盐进行红外光谱分析,同时对未处理的工业废盐和分析纯的氯化钠分别做红外光谱分析,通过比较产物盐以及纯氯化钠的红外光谱,以确定有机物是否得以去除。不同条件下的产物盐红外光谱如图 8。

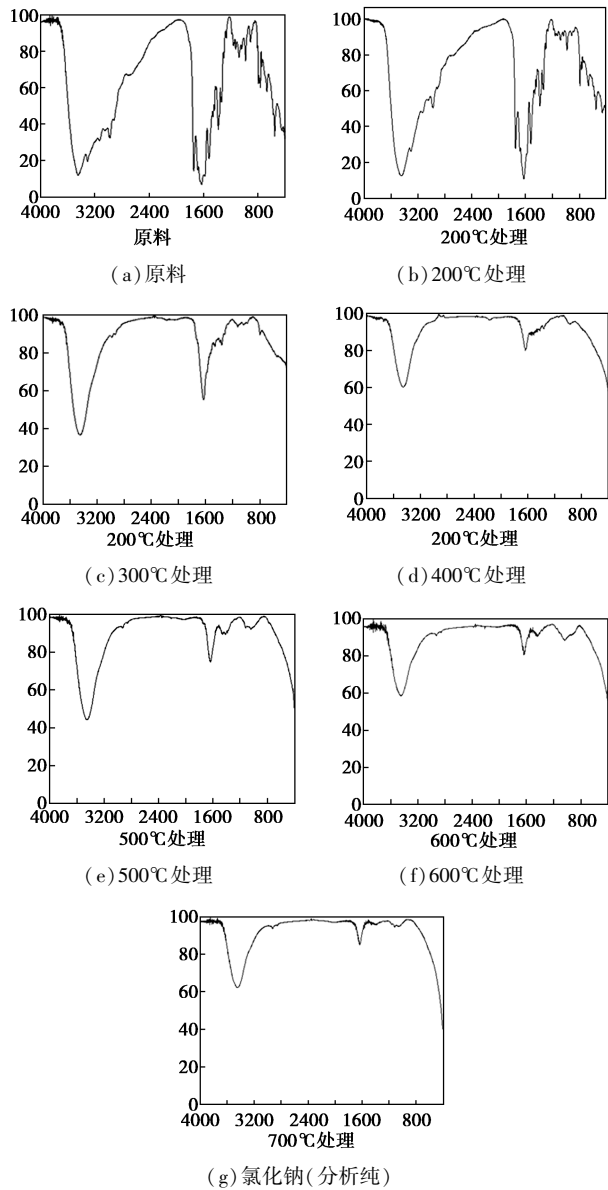


图 8 红外光谱

由图 8 可知,原料工业废盐的红外光谱杂峰多,经过 200℃ 热处理后的工业废盐的红外光谱与原料相比,没有明显变化,温度继续升高,300℃ 处理后工业废盐的红外光谱中杂峰变少。温度继续升高,可发现 400、500、600℃ 条件下的工业废盐红外光谱变化不大,且与分析纯的氯化钠红外光谱重合度高,表明工业废盐中的有机物基本去除干净。

选取工业废盐原料、经 300℃ 处理的产物盐、经 400℃ 处理的产物盐,分别做扫描电镜,以观察工业废盐表面有机物的形态变化。扫描电镜结果如图 9。第一张照片为原料工业废盐的表面,从图中可以看出工业废盐表面有颗粒状物质。中间照片为工业废盐经 300℃ 流化后的产物盐表面。之前存在的颗粒状物质数量变少,表明有机物已经与空气发生反应。第三张照片为工业废盐经 450℃ 流化之后的产物盐表面。由图可知盐表面的颗粒状物质消失,表面变光洁,可知大部分有机物已经去除。

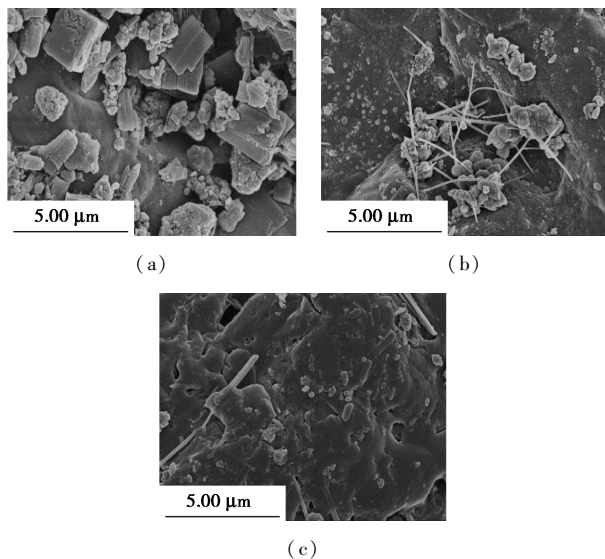


图 9 扫描电镜

2.7 产物盐纯度分析

对于不同温度不同加热时间处理所得的产物盐进行溶解、过滤及重结晶,得到的氯化钠形态如图 10 所示。图中从上到下依次是 325、350、400、450℃,从左到右依次是加热时间为 10、15、20、25、30 min 不同加热条件下重结晶的氯化钠,可看出在 325℃ 下的氯化钠白度较差,随着加热时间的延长和

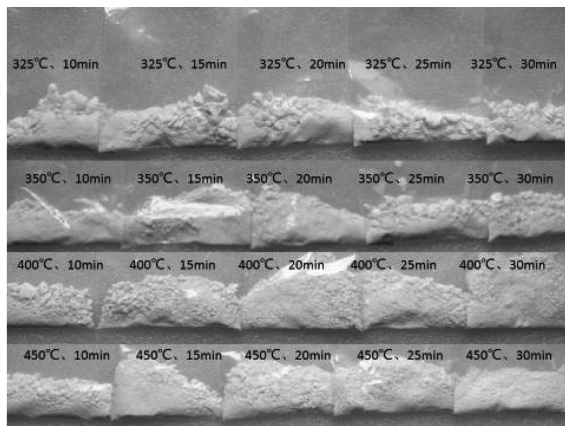


图 10 结晶盐图片

表3 结晶盐离子质量分数

温度/℃	Ca ²⁺ /%	Mg ²⁺ /%	Cl ⁻ /%	SO ₄ ²⁻ /%	NaCl/%
325	0.017	0.003	58.448	未检出	96.320
350	0.016	0.003	60.486	未检出	99.190
400	0.011	0.003	60.494	未检出	99.700
450	0.011	0.003	60.498	未检出	99.880

加热温度的提高,白度越来越好。选取流化时间为10 min,加热温度作为变量,经过溶解、过滤、重结晶之后的产品盐,进行离子含量测定。测量标准严格按照 GB/T 13025.5—2012 制盐工业通用试验方法。各离子质量分数参见表3,并由此计算得出 NaCl 的含量。由表3中数据可知,在流化条件下,温度控制在350℃及以上,最终得到的氯化钠纯度达到精制工业盐优级标准。

2.8 气相产物中碳氧化物的检测分析

同一物料不同流化时间收集的气相产物经气相色谱分析后得到的碳氧化物的数据如表4。由表中数据可知,在投料的瞬间,有机物遇高温受热分解,产生大量二氧化碳,随着时间的延长,有机物残留量下降,产生的二氧化碳量减少。由于工业废盐在流化床中充分流化,不存在燃烧不充分现象,未产生一氧化碳。

表4 气相碳氧化物体积分数

收集时间/min	0.5	10	20
CO/%	未检出	未检出	未检出
CO ₂ /%	0.852	0.073	0.018

3 结论

(1)工业废盐中含有成分复杂的有机物,通过热重分析可以确定有机物的含量为8%,以及脱除有机物所需的大致温度范围为300~500℃。通过红外光谱和气相色谱-质谱联用可以确定工业废盐中有机物含有的官能团和有机物的种类。通过滴定法可以确定氯化钠纯度

(2)工业废盐在流化床内的流化过程中大致经历3个阶段:除水阶段,有机物在外界高温的条件下吸收热量,水分蒸发;结碳阶段,有机物受热分解,转化为黑色的碳;除碳阶段,温度进一步升高,碳与空气中的氧气反应产生碳氧化物。经流化之后的工业废盐有机物残留量极少,无结块现象。流化床处理工业废盐所需温度低,无一氧化碳产生,节能、环保,具有市场竞争力。

参考文献

- [1] 董志凯.当代中国盐业产销的变迁[J].中国经济史研究,2006,(3):11-19.
- [2] 傅立德,王厦.一种用于处理废盐的装置和工艺:CN,104310434A[P].2015-01-28.
- [3] 贺周初.化工生产中副产盐渣的处理及资源化利用[J].农药研究与应用,2008,(4):16-18.
- [4] 施立钦.工业废渣氯化钠的综合利用[J].宁波职业技术学院学报,2005,(2):87-89.
- [5] 李书龙.基于高温热管的工业废盐综合处理装置:CN,103627414A[P].2014-03-12.■

我国全面推广使用乙醇汽油

9月13日,国家发改委、国家能源局、财政部等15部门联合印发《关于扩大生物燃料乙醇生产和推广使用车用乙醇汽油的实施方案》。到2020年,我国将在全国范围推广使用车用乙醇汽油。在发展重点上,要坚持总量控制、适度发展粮食燃料乙醇,大力发展纤维素燃料乙醇等先进生物液体燃料。

按照总体部署,到2020年,我国车用乙醇汽油基本实现全覆盖,市场化运行机制初步建立,先进生物液体燃料创新体系初步构建,纤维素燃料乙醇5万吨级装置实现示范运行,生物燃料乙醇产业发展整体达到国际先进水平。到2025年,力争纤维素乙醇实现规模化生产,先进生物液体燃料技术、装备和产业整体达到国际领先水平,形成更加完善的市场化运行机制。

为此,《实施方案》还部署了保障生物燃料乙醇供应、积极做好车用乙醇汽油推广工作、加强监督管理、推动创新发展、强化保障落实等5项重点任务。《实施方案》强调,扩大生物燃料乙醇生产和推广使用要在保障国家粮食安全的基础上,着力处理超期超标粮食;着力提高农林废弃物资源综合利用技术水平,大力发展纤维素燃料乙醇;着力落实东北振兴战略部署,布局建设生物燃料乙醇产业基地。

国家能源局科技司负责人指出,国家扩大生物燃料乙醇生产和推广使用车用乙醇汽油有一个很重要的现实背景,那就是我国粮食生产连年丰收,在有力保障市场供应的同时,也带来了政策性

库存高企等问题。参考美国等国家的成功经验,扩大生物燃料乙醇生产消费,对于调节粮食供求、有效处置超期超标等粮食具有重要意义,而当前正是推进这项工作的有利时机。

据测算,我国每年产生的超期超标等粮食数量可观,每年可利用的秸秆和林业废弃物超过4亿t,此外国际市场玉米和木薯年贸易量达1.7亿t,从原料上完全可以保障国内一定规模的生物燃料乙醇产业发展。从产业基础来说,目前已有11个省份开展了乙醇汽油使用试点,占到全国汽油消费总量的1/5;以玉米、木薯等为原料的1代和1.5代生产技术工艺已经成熟稳定,以秸秆等农林废弃物为原料的2代先进生物燃料技术已具备产业化示范条件,行业整体技术装备水平居前。

厦门大学能源经济协同创新中心主任林伯强指出,我国生物质能起步较早,但发展缓慢。究其原因,一是政策力度不够,二是成本居高不下,三是影响因素复杂。这次国家15部门支持燃料乙醇生产和推广使用,政策力度空前,有望补齐生物质能发展的短板,进一步优化我国能源结构、改善大气质量。

中石化集团科技部副主任、教授级高工乔映宾则建议,要发挥东北三省四市与东南三省四市对口合作机制,尽快落实在京津冀、长三角、珠三角经济发达、环境问题突出的地区推广应用车用乙醇汽油,以此带动全国广大地区推广应用。同时,要从社会舆论上加强引导,让环境友好的燃料乙醇走进千家万户。(中国化工报)