

量子点废液轻组分的资源化利用

李 云, 张竞予, 陈金芳*

(武汉工程大学, 湖北 武汉 430200)

摘要:溶液法生产量子点产品过程中会产生大量的轻组分废液,其主要成分为正己烷与乙醇的混合溶液,此二元物系常压下会形成共沸物。通过萃取精馏的方式对量子点废液轻组分进行分离,选取 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)作为萃取剂,通过气液相平衡实验和间歇萃取精馏实验证明 DMF 能够对正己烷-乙醇共沸物系进行有效地分离。实验结果表明,填料塔理论塔板数为 13、溶剂比为 1.5、回流比为 3 时,得到正己烷的质量分数为 98%,回收率为 56.4%;乙醇的质量分数为 95%,回收率为 74.8%。同时考察了回收溶剂再利用的可行性。

关键词:量子点废液;正己烷;乙醇;共沸物;萃取剂;间歇萃取精馏;

中图分类号:TQ09

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)11-0182-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.11.038

Reutilization of light components in quantum dot waste liquid

Li Yun, ZHANG Jing-yu, CHEN Jin-fang*

(Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430200, China)

Abstract: A large amount of light components-containing waste liquid will be produced in the process of producing quantum dots by solution method, which mainly composes of mixed solution of *n*-hexane and ethanol that will form an azeotrope at normal pressure. Light components in quantum dot waste liquid are separated through extractive distillation, with *N,N*-dimethylformamide (DMF) as the extractant. It is proved through gas-liquid equilibrium experiments and batch extractive distillation experiments that DMF can effective separate *n*-hexane-ethanol azeotrope system. Experimental results show that the mass fraction of *n*-hexane obtained can reach 98% with a recovery rate of 56.4%, and the mass fraction of ethanol obtained can reach 95% with a recovery rate of 74.8% when the packed column has 13 of theoretical plates, the solvent ratio is 1.5, and the reflux ratio is 3. The feasibility of reusing the recovered solvent is also verified.

Key words: quantum dot waste liquid; *n*-hexane; ethanol; azeotrope; extractant; intermittent extractive distillation

量子点(Quantum dot, QD)又称为半导体纳米晶^[1],是一种纳米级荧光材料,具有激发光谱宽、发射光谱窄、量子产率高、光学稳定性好等特点^[2],由于其量子效应使得量子点在荧光传感、光学生物标记、发光器件等领域具有广阔的应用前景^[3-4]。

溶液法是量子点合成的主要方法之一^[5],量子点生产过程中会产生大量的废液,而量子点废液有效处理的相关文献报道较少。为减少环境污染、节约资源、降低企业的生产成本,对其废液进行回收再利用至关重要^[6]。以武汉珈源量子点技术开发有限公司的量子点废液中的轻组分为研究对象,其主要成分为正己烷与乙醇的混合溶液,对其进行回收再利用。

正己烷、乙醇是重要的有机溶剂,广泛应用于化工、医药等行业^[7]。两者在常压下会形成最低共沸物^[8-9],此二元物系的共沸组成为正己烷质量分数为 79%,乙醇质量分数为 21%^[10],采用常规的精馏方法难以对此二元物系进行有效的分离,而特殊精

馏对共沸物的分离是一种有效的分离途径^[11]。由于萃取精馏具有设备简单、投资较小、通用性强、污染少等优点^[12],成为分离近沸点或含有共沸组成混合物的主要方法之一^[13],而溶剂的选择是萃取精馏技术能否实现应用的关键^[14]。

笔者测定了正己烷-乙醇二元物系常压下的气液平衡组成,根据萃取溶剂选择原则以及 ChemCAD 化工模拟软件选择 DMF 为萃取剂,通过间歇萃取精馏实验证明 DMF 对量子点废液中的轻组分正己烷-乙醇物系有较好的分离效果。

1 量子点废液轻组分的组成分析

1.1 材料及仪器

量子点废液轻组分:通过蒸馏的方式从武汉珈源量子点技术开发有限公司的量子点废液中分离出轻组分溶液。

仪器: TG16-WS 离心机、UV-2600 紫外分光光度计、LS-55 荧光仪、50 μ L 移液枪。

收稿日期:2020-01-14;修回日期:2020-09-07

作者简介:李云(1994-),男,硕士研究生,研究方向为废液回收处理,742506512@qq.com;陈金芳(1957-),男,硕士,教授,研究方向为化工废弃物的资源化利用,通讯联系人, farmer5712@163.com。

1.2 分析方法

利用 Varian 450-GC/320-MS 气相色谱-质谱联用仪检测轻组分废液样品成分,色谱柱为 VF-5 (30 m×0.25 mm),离子源 EI 温度为 200℃,进样口温度为 280℃,柱室初始温度为 50℃,保温 3 min,以 20℃/min 升温至 290℃并保温 10 min。

1.3 结果分析

量子点废液的轻组分成分分析结果如表 1 所示。

表 1 轻组分废液成分及其质量分数

出峰时间/min	组分	分子式	质量分数/%
1.804	乙醇	C ₂ H ₅ OH	66.682
2.110	正己烷	C ₆ H ₁₄	32.816
3.018	其他	—	0.502

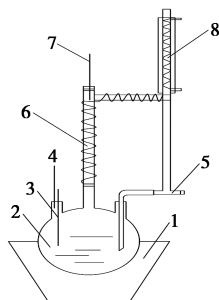
由表 1 可知,量子点轻组分废液中的主要成分为正己烷与乙醇的混合溶液,占比达到 99.498%,其中正己烷的质量分数为 32.816%,乙醇质量分数为 66.682%,同时含有微量的高沸点混合物。

2 实验部分

2.1 实验装置

2.1.1 正己烷-乙醇气液平衡实验装置

实验在自制的单循环气液平衡釜内进行,如图 1 所示,装置主要由加热套、四口烧瓶、上升蒸汽段、温度计、冷凝器、气液相取样口构成。



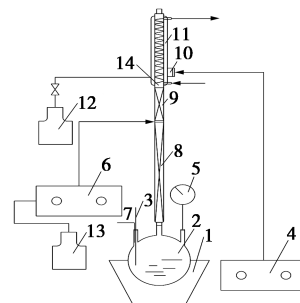
1—电加热套;2—塔釜;3,7—温度计;4—液相取样口;
5—气相取样口;6—上升蒸汽段;8—冷凝器

图 1 气液平衡实验装置

2.1.2 间歇萃取精馏实验装置

间歇萃取精馏装置如图 2 所示,间歇萃取精馏的实验装置说明如下:①塔釜为 3 000 mL 的四口烧瓶,口径均为 $\phi 24$ mm;②精馏塔塔体为玻璃材质的 $\phi 30$ mm 的精馏柱,其内装有乱堆的玻璃弹簧填料,根据萃取剂入口的位置将精馏塔塔身分为 2 部分:塔身上段为精馏段,高度为 0.2 m,塔身下段为

萃取段,高度为 0.8 m;③回流比控制器连接电磁继电器控制精馏过程中回流比的大小;④蠕动泵调节转速控制萃取剂的进料流率。



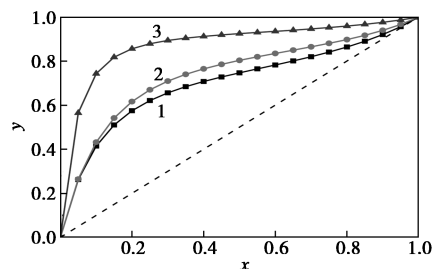
1—电加热套;2—塔釜;3,14—热电偶;4—回流比控制器;
5—电子微压表;6—蠕动泵;7—液相取样口;8—萃取段;
9—精馏段;10—电磁继电器;11—冷凝管;12—产品储罐;
13—萃取剂储罐

图 2 间歇萃取精馏实验装置

2.2 萃取剂的选择

选择萃取剂的基本原则:①对待分离组分具有较高的选择性,能明显增大各组分间的相对挥发度;②对待分离组分具有较好的溶解性,避免精馏过程中塔内液相出现分层现象,影响传质分离效率;③沸点要远高于被分离物系中的任一组分,不与被分离组分形成共沸物,易于后续的回收再利用;④尽可能的无毒、无腐蚀性、环保、价格低廉且来源丰富。根据萃取剂选择的要求初步选定 1,2-丙二醇、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、苯胺作为萃取精馏溶剂。

对于初步筛选出来的溶剂,利用 ChemCAD 化工模拟软件并采用 NRTL 模型方法进行模拟计算,得到加入溶剂后正己烷-乙醇二元物系的气液平衡数据,并根据数据做出相应的气液平衡图如图 3 所示, x 、 y 分别为正己烷在液相、气相中的质量分数。



1—苯胺;2—DMF;3—1,2-丙二醇

图 3 加入溶剂后正己烷-乙醇气液平衡相图

由图 3 可以看出,对正己烷-乙醇二元物系分离效果最好的溶剂为 1,2-丙二醇,其次为 DMF 和苯胺,但 1,2-丙二醇与正己烷-乙醇混合溶液的互溶性不如 DMF 和苯胺,在萃取精馏过程中会影响传

质分离效率,故选择 DMF 作为精馏分离正己烷-乙醇二元物系的萃取剂。

2.3 正己烷-乙醇气液平衡实验

2.3.1 分析方法

气相色谱仪测试条件:通过 SP-7820 型气相色谱仪分析样品,数据分析软件采用浙江大学开发的 N2000 色谱工作站,相关数据已通过相对因子校正法校正。实验操作过程中测试的色谱条件如表 2 所示。

表 2 分析色谱条件

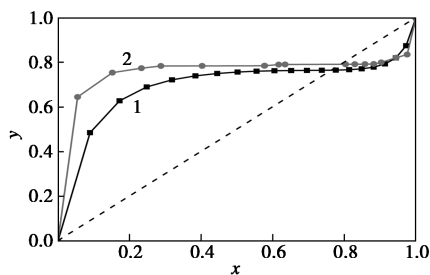
名称	参数	名称	参数
色谱柱类型	SE-54	检测器温度/°C	250
色谱柱规格	30.0 m×0.32 mm×0.5 μm	检测器类型	FID
柱室温度/°C	50	柱前压/MPa	0.4
气化室温度/°C	250	载气	N ₂

2.3.2 实验方案

通过自制的气液相平衡釜测定正己烷-乙醇的混合溶液的气液相平衡曲线,及不同溶剂比条件下正己烷-乙醇的气液相平衡曲线。

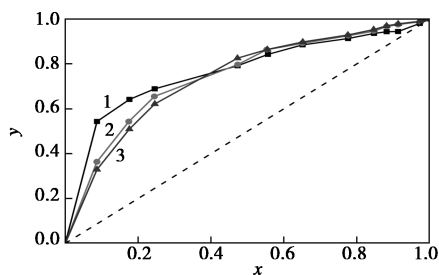
2.3.3 实验结果与讨论

利用气液平衡实验装置测定常压下正己烷-乙醇二元共沸物系的气液平衡数据,并与 ChemCAD 软件采用 NRTL 模型模拟出来的数据进行比较,结果如图 4、图 5 所示,其中, x 、 y 分别为正己烷在液相、气相中的质量分数。



1—模拟数据;2—实验数据

图 4 常压下正己烷-乙醇气液平衡组成图



1—溶剂比为 1:1;2—溶剂比为 1.5:1;3—溶剂比为 2:1

图 5 加入 DMF 的正己烷-乙醇气液平衡组成图

由图 4 和图 5 可知,萃取剂 DMF 的加入可以有效地打破正己烷-乙醇二元物系的共沸,显著增大了两者之间的相对挥发度,正己烷-乙醇的气液平衡实验证明选择的萃取剂 DMF 对二者的分离是有效的。

由图 5 可以看出,加入 DMF 的溶剂比为 1.0 时,虽能打破正己烷-乙醇二元共沸物的共沸组成,但是在高浓度区时,此二元物系的相对挥发度比较小,此时分离比较困难;加入 DMF 的溶剂比为 1.5 时,在高浓度区时很明显改变其二元组分的相对挥发度;加入 DMF 的溶剂比为 2.0 时,同样增加了其二元组分在高浓度区时的相对挥发度,但是相对溶剂比为 1.5 时的分离效果没有特别明显的提升,且溶剂比过高会增加塔釜的热负荷,所以综合考虑,选定适宜的溶剂比为 1.5。

2.4 间歇萃取精馏实验

2.4.1 实验方案

通过精馏塔对量子点废液的轻组分进行间歇萃取精馏实验,实验过程中通过调节加热温度使塔压降保持在 120Pa 左右。当塔顶馏分中正己烷的质量分数达到 98% 以上并稳定一段时间后,调节回流比控制器以回流比 3.0 采出塔顶馏分;当塔顶馏分中乙醇质量分数达到 95% 以上并稳定一段时间后,以回流比 3.0 采出塔顶馏分,在塔釜富集萃取剂以便回收再利用。

2.4.2 实验结果与讨论

采用有 13 块塔板的填料塔进行实验,萃取剂的进料位置在第 3 块塔板,在溶剂比为 1.5、回流比为 3.0 时,得到质量分数为 98% 正己烷产品,回收率为 56.4%;得到乙醇的质量分数为 95%,回收率为 74.8%。通过对量子点废液轻组分进行间歇萃取精馏实验证明,选用的萃取剂 DMF 能有效地对正己烷-乙醇二元物系进行分离,为后期的量子点废液轻组分的工业化回收处理提供了参考依据。

考察了溶剂比为 1.5 时不同回流比的条件下间歇萃取精馏过程中塔顶正己烷的质量分数的变化情况,结果如图 6 所示。同时考察了回流比一定时,溶

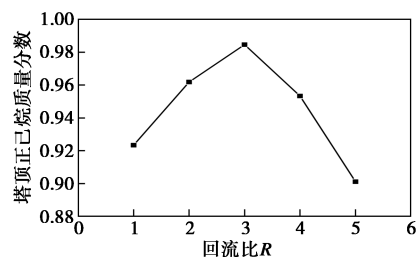


图 6 回流比对塔顶产品纯度的影响

剂的进料流率对塔顶产品纯度的影响,结果如图 7 所示。

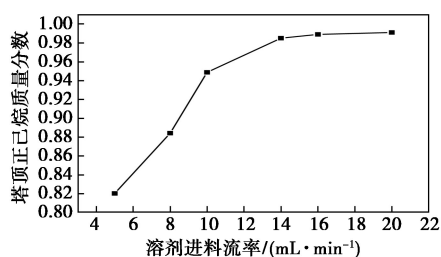


图 7 溶剂进料流率对塔顶产品纯度的影响

由图 6 可以看出,回流比为 1.0~3.0 时,塔顶产品正己烷的质量分数随回流比的增加而增加;回流比为 3.0 后继续增大回流比,塔顶正己烷质量分数随回流比增大而减小,这是由于萃取剂进料流率不变,塔内溶液回流量增加,造成萃取精馏过程中溶剂比减小,萃取剂对待分离体系的作用力减小,导致精馏塔的分选效率降低,故当回流比达到某个值时精馏塔有最大的分离效率,所以,在萃取精馏过程中需要选择合适的回流比进行操作,因此,适宜的回流比为 3.0。

由图 7 可以看出,随着溶剂进料流率的增大,塔顶产品正己烷的质量分数随之快速增大,当溶剂进料流率增大至 14 mL/min 时,溶剂比为 1.5,继续增大溶剂进料流率产品纯度略有提高,但过高的进料流率不仅会浪费原料增加经济成本,同时增加了精馏塔塔釜的热负荷。由于间歇萃取精馏过程采用一次性投料的方式,精馏塔塔釜内的溶液量就会随着操作过程的进行逐步增加,当塔釜内的溶液量过多时会导致提前终止实验,造成待回收溶剂的回收率降低,且会增加溶剂回收塔能耗,从经济性和分离效率的角度考虑,适宜的溶剂比为 1.5。

3 回收溶剂再利用

量子点废液轻组分来源于量子点溶液的纯化处理阶段,为了验证回收处理的正己烷溶液和乙醇溶液能否被再次循环利用,对回收溶剂进行了再利用的可行性验证,考察回收溶剂对量子点产品光学性质的影响。其中正己烷溶液作为量子点产品纯化过程中的溶剂,乙醇溶液作为沉淀剂。

3.1 实验方案

取一定体积的量子点原溶液于 EP 管内,按原液/溶剂体积比 1:1.5 加入回收的正己烷溶液,振荡摇匀,再按原液/沉淀剂体积比 1:2 加入回收的乙醇溶液,振荡摇匀后进行离心沉淀,待沉淀物干燥后用

正己烷溶液进行溶解,利用紫外分光光度计和荧光仪检测其光学性质,包括量子点产品的波长、半峰宽以及量子产率。

3.2 实验结果与分析

光效检测结果如表 3 所示。

表 3 纯化后量子点溶液光学测试

编号	波长/nm	半峰宽/nm	量子产率/%
M1	537.0	22.45	94.76
M2	536.5	22.26	89.54
1	537.0	22.39	92.73
2	537.0	22.33	89.47
3	536.5	22.36	90.25

注:M1、M2 表示购买溶剂对量子点溶液纯化后的光效性质;编号 1、2、3 表示回收溶剂对量子点溶液纯化后的光效性质的重复性验证。

由表 3 可知,当回收溶剂的质量分数达到 98% 以上时,对量子点溶液进行纯化处理并不影响其波长和半峰宽,测得的量子产率在误差允许范围内,回收溶剂对量子产率影响较小。结果表明,对量子点废液轻组分经过萃取精馏处理后的溶剂能够用于量子点溶液纯化处理,证明了量子点废液轻组分回收再利用的可行性。

4 结论

(1)对量子点废液的轻组分进行成分分析,主要成分为正己烷溶液和乙醇溶液,其中正己烷质量分数为 32.8%,乙醇质量分数为 66.7%,两者在常压下会形成最低共沸物,采用传统的分离方式难以实现两者的有效分离,故可采用萃取精馏分离共沸物。

(2)通过对正己烷-乙醇溶液进行气液平衡实验,选择 DMF 作为此二元物系进行精馏实验的萃取剂,间歇萃取精馏实验进一步证明了 DMF 可以打破正己烷-乙醇二元物系共沸,实现两者之间的有效分离。

(3)对量子点废液轻组分进行间歇萃取精馏实验,采用具有 13 块塔板的填料塔,萃取剂的进料位置在第 3 块塔板,在溶剂比为 1.5、回流比为 3.0 时,得到质量分数为 98% 正己烷产品,回收率为 56.4%;得到乙醇的质量分数为 95%,回收率为 74.8%,塔顶产品回收率较低,精馏塔参数需要进一步完善。

(下转第 189 页)

超过 1 200℃;制备出了强度高达 31 MPa、延伸率约为 10%的高强度高韧性不锈钢纤维烧结毡,其在高温烟气除尘、煤化工、化纤过滤等领域具有重要的应用前景。在未来如何保证形成高强度烧结节点的同时又能避免形成粗大的竹节状晶粒是制备高强度高韧性不锈钢纤维烧结毡过程中的难题,需要不断开发新技术、新工艺去克服。

参考文献

- [1] Heras N D L, Roberts E P L, Langton R, *et al.* A review of metal separator plate materials suitable for automotive PEM fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(2): 206-214.
- [2] 奚正平, 汤慧萍, 朱纪磊. 金属多孔材料在能源与环保中的应用[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(S2): 413-417.
- [3] Pocaznoi D, Calmet A, Etcheverry L, *et al.* Stainless steel is a promising electrode material for anodes of microbial fuel cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9645-9652.
- [4] 何德坪, 何思渊, 尚金堂. 超轻多孔金属的进展与物理学[J]. *物理学进展*, 2006, (3): 346-350.
- [5] 孙天, 魏赛男, 李倩. 金属纤维在纺织品中的应用[J]. *轻纺工业与技术*, 2014, (4): 64-66.
- [6] Lefebvre L P, Banhart J, Dunand D. Porous metals and metallic foams: Current status and recent developments[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2010, 10(9): 775-787.
- [7] 卓磊, 刘宏斌, 张国鹏, 等. 纤维直径和烧结温度对金属纤维毡烧结节点影响的研究[J]. *新技术新工艺*, 2017, (8): 15-18.
- [8] Nan W, Wang Y, Ge Y, *et al.* Effect of shape parameters of fiber on the packing structure[J]. *Powder Technology*, 2014, 261: 210-218.
- [9] 乔吉超, 奚正平, 汤慧萍, 等. 金属纤维多孔材料的压缩行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, (12): 2173-2176.
- [10] 卢天健, 何德坪, 陈常青, 等. 超轻多孔金属材料的多功能特性及应用[J]. *力学进展*, 2006, (4): 517-535.
- [11] Tang H P, Wang J Z, Ao Q B, *et al.* Effect of pore structure on performance of porous metal fiber materials[J]. *Rare Metal Materials & Engineering*, 2015, 44(8): 1821-1826.
- [12] 刘培生, 杨全成, 罗军, 等. 泡沫镍的宏观拉伸断裂行为[J]. *金属功能材料*, 2009, (4): 33-37.
- [13] Shyr T W, Shie J W, Huang S J, *et al.* Phase transformation of 316 L stainless steel from wire to fiber [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2010, 122(1): 273-277.
- [14] 刘怀礼, 王建忠, 汤慧萍. 不锈钢纤维多孔材料拉伸性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(8): 2023-2026.
- [15] Jun M, Aijun L, Huiping T. Study on sintering mechanism of stainless steel fiber felts by X-ray computed tomography [J]. *Metals*, 2016, 6(1): 18.
- [16] Wang J Z, Tang H P, Qian M, *et al.* Fabrication of high strength and ductile stainless steel fiber felts by sintering [J]. *Jom*, 2016, 68(3): 890-898.
- [17] 马军, 汤慧萍, 李爱君. 微波烧结 316 L 不锈钢纤维毡研究(英文)[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, (9): 39-43.
- [18] 汤慧萍, 谈萍, 奚正平. 烧结金属多孔材料研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(S2): 428-432.
- [19] Wang J Z, Xi Z P, Tang H P, *et al.* Fractal dimension for porous metal materials of FeCrAl fiber [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(4): 1046-1051.
- [20] 敖庆波, 汤慧萍, 王建忠, 等. 烧结不锈钢纤维多孔材料腐蚀行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(10): 2344-2348. ■

(上接第 185 页)

(4)对回收的溶剂进行循环套用实验,结果表明回收溶剂相对于购买溶剂而言,并不会对量子点产品品质产生不良影响,通过萃取精馏回收的溶剂可以再次利用,证明了量子点废液轻组分回收再利用的可行性。

参考文献

- [1] 朱专赢, 吴昌达, 娄童芳, 等. 量子点的制备及应用研究进展[J]. *化学研究*, 2013, 24(5): 537-541.
- [2] 王远. 碲化镉量子点的制备及方法研究[J]. *黑龙江环境通报*, 2017, 41(4): 79-81.
- [3] 李步洪, 张镇西, 谢树森. 量子点在生物学中的研究进展[J]. *2006*, 15(2): 214-220.
- [4] 田昕, 曹立新, 柳伟, 等. 核壳型 ZnS:Cu/ZnS 量子点的制备及发光性质[J]. *发光学报*, 2012, 33(7): 736-741.
- [5] 韩鑫, 张纪梅, 张坤, 等. 水溶性 CdTe:Zn 量子点的合成和表面修饰[J]. *稀有金属*, 2015, 39(10): 908-915.
- [6] 任桂兰, 盖红辉. 废液中环己烷的回收[J]. *吉林化工学院学报*, 2006, 23(3): 31-32.
- [7] 杨文东. 萃取精馏分离二元共沸物的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [8] Seo J, Lee J, Kim H. Isothermal vapor-liquid equilibria for the system ethanol and *n*-hexane in the near critical region[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 182(1-2): 199-207.
- [9] Cai F, Zhao M, Wang Y, *et al.* Phosphoric-based ionic liquids as solvents to separate the azeotropic mixture of ethanol and hexane [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2015, 81: 177-183.
- [10] Nguyen Van Nhu, Liu A, Sauermann P, *et al.* On the thermodynamics of ethanol + hexane at elevated temperatures and pressures[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 145(2): 269-285.
- [11] 李文秀, 陈金玲, 曹颖, 等. 萃取精馏分离异丙醇-乙腈共沸物系工艺模拟[J]. *山东化工*, 2019, 48(22): 154-156, 160.
- [12] 康伟, 李明雪, 武艳艳, 等. 萃取精馏法分离乙酸乙酯-正庚烷的研究[J]. *现代化工*, 2017, 37(12): 167-170.
- [13] Corderí S, González B. Ethanol extraction from its azeotropic mixture with hexane employing different ionic liquids as solvents [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, 55: 138-143.
- [14] 张亲亲, 潘奋进, 张爱迪, 等. 萃取精馏分离甲醇-丁酮萃取剂的选择[J]. *化学工业与工程*, 2015, 32(5): 92-97. ■