

工业废盐有机物的去除研究

袁 琅 孔祥辉 通讯作者

天津天一爱拓科技有限公司 天津 300384

摘 要: 随着我国经济的快速发展,工业化进程逐渐加快,工业废盐越来越多。废盐指工业生产过程中排出的各种废渣、粉尘及其他废物。由于工业废盐中有机物含量较多且成分复杂,处理起来较为困难,如何去工业废盐中的有机物成为工业难题。本文从工业废盐中有机物的特性出发,然后对工业废盐有机物去除技术进行分析,进而提出工业废盐的资源化前景和建议,以期促进工业废盐的资源化利用,降低工业废盐产生量。

关键词: 工业废盐; 有机物; 去除技术

作为国民经济的重要组成部分,化工产业在贡献巨大经济体量的同时,也不可避免地带来废水、废气和固体废物排放。其中有一种固体废物,年产生量超过 1000 万吨,且处置起来相当棘手,那就是工业废盐。据统计,化工行业废盐总产生量超过 1000 万吨/年,主要集中在农药、化学原料药、染料、橡胶助剂等精细化工行业。每生产 1 吨染料可产生 1.2~7 吨废盐,生产 1 吨橡胶助剂可产生 0.5~1 吨废盐,生产 1 吨农药可产生 0.2~2 吨废盐,废盐治理是令行业企业非常头疼的问题。一是因为其产生源广、特异性大;二是因为其产生量大、组分复杂,处理难度较大。因此,本文通过探究工业废盐有机物去除技术,强化工业盐的资源化利用。

1. 工业废盐中有机物的特性

1.1 难挥发、难降解有机物居多

化工废盐虽未全部列入《国家危险废物名录》,但事实上不少废盐经鉴别后属于危险废物。经调研,约 80%堆存的废盐为混盐,由于处置费用高、市场认可度低等原因,废盐找不到合适的出路,只能大量堆存在企业内部,带来较大环境风险。且工业废盐中难挥发、难降解有机物居多,如氯苯类、硝基苯类、醇类、酚类等,在农药生产中容易产生这些有机物。同时,大量工业废盐是由工业废水产生,废水在蒸发过程中可以把化学组成简单、易降解的有机物进行去除,而难降解的有机物便存在于工业废盐中,这就显著增加了工业废盐资源化利用的难度。

1.2 杂质种类多,含量差异大

工业废盐中主要存在胺、酚、醚、苯、有机酸、醇等多种有机杂质,且不同行业产生的工业废盐中有机杂质组成差异明显。工业废盐有机物因杂质种类多、组成复杂,循环回用氯碱时指标严苛,成为全球耗“氯”和“钠”的行业的一大难题。废盐循环再利用技术可将收集的副产高浓含胺废盐进行高效回收,在温和条件下催化处理转化,精制获取高纯浓盐,其指标完全达到离子膜电解水要求,成为氯碱行业的优质原材料。但是工业废盐中有机杂质的含量差异大,会使工业废盐的含量差异变大。因此,需要利用废盐循环再利用技术,通过高效的以废治废、零排放,工艺流程简单、处理效果稳定等优势,实现了“氯”和“钠”以“双闭环”式循环,开辟异氰酸酯行业废盐水处理的新河。

1.3 重金属与有机物杂质结合

工业废盐的主要成分是无机盐、重金属,也含有预处理、氯化、脱氯和脱盐等过程所用的少量化学品,如阻垢剂、酸和其他反应产物,重点重金属污染物有铅、汞、镉、铬和砷。没有被完全处理好且含有毒素的工业废盐若未经严格控制就被排放到外界环境中,会造成严重的环境污染问题,因此工业废盐的处理已经是制约工业发展的关键技术。工业废盐中的重金属与有机物结合,会使工业废盐

毒性加强,使工业废盐分离纯化难度提升。

1.4 沸点和热分解温度相对较低

工业废盐有机物具有高水溶性的特点,其对填埋场的防渗要求较高,且当其可溶性超过 10%时,就只能采取刚性填埋。这样一来,即使是一般的废盐,其填埋费用也基本等同于危险废物的处置费用。如果采取焚烧方法,对于废盐来说,能够达到的减量化效果十分有限。同时,在高温熔融条件下,废盐会对焚烧炉等钢材设备造成腐蚀,进一步加大了焚烧的难度和成本。工业废盐有机物的沸点和热分解温度集中在 200 摄氏度和 500 摄氏度之间,相关研究表明,用高温热解的方式,使用合适的设备及工艺去除有机物,能够实现无害化处理。

2. 工业废盐有机物去除技术分析

2.1 有机物热解碳化技术

裂解技术是工业废盐有机废弃物无害化、资源化、减量化处理的有效手段,但由于存在裂解系统易结焦、进出料难以动态密封、产出物易聚合等技术痛点,如何实现安全、环保前提下的工业连续化运行一直是裂解设备应用于有机废弃物处理上的大难题。有机物热解碳化技术可以有效破解这些难题,对工业废盐中的有机物进行分解碳化,使有机物分解为挥发性的气体,或者使其变成固态有机物,并形成灰分,这样能有效去除工业废盐中的有害物质并回收可以利用的工业盐。根据工业废盐中有机物的种类和成分不同,热解碳化技术可进一步划分为热价碳化技术和分级临界碳化技术。采用这两种热解碳化技术工艺,可消耗较少的热量,加上分级临界碳化技术加持,针对有机物的种类和特性进行分类,可以对工业废盐进行分级加热,促进工业废盐中有机物的去除。

2.2 高温熔融技术

工业废盐有机物主流的处理方式是焚烧,但废盐加热到一定温度后会产生极强的腐蚀性,如何处置是个大问题。而我们的这套工艺又颠覆了这个行业。通过热裂解,再加上后续工序,就能使废盐变成有价值的盐,实现高效资源化利用。高温熔融技术需要在较高的温度下对工业废盐有机物进行处理,温度一般需要达到 800~1200 摄氏度,工业废盐在此温度下会成为熔融状态,可以在此高温下进行完全分解,提升工业废盐的纯度。等离子体高温熔融技术是以等离子体炬为热源的废物处理技术,号称“危废终结者”,可广泛应用于放射性废物、化工污泥、医疗垃圾、焚烧灰渣等危险废物的环保处理。利用等离子体、感应加热等高温熔融手段将工业废盐中有机物在高温熔融下进行混合,形成包裹核素的固体熔融体。这种熔融体在冷却后形成抗压强度高,核素浸出率低、稳定度高的固化体。

2.3 有机物氧化技术

工业废盐的来源广泛、行业分散,多达几十种化工产品的生产

过程中都有废盐产出,且废盐浓度普遍偏低,杂质含量偏高,大多还包含有机物,直接利用较为困难。同时,我国对于废酸盐的处理有严格要求,废盐的无害化处置和资源化利用成为困扰许多化工生产企业的难题。有机物氧化技术需要将工业废盐溶解于水中,并通过氧化来降解有机物,经过除杂、蒸发结晶等手段,可以有效回收工业废盐。有机物氧化技术在流程设计、设备选型、节能降耗、溶质脱除等方面进行了独特设计和实践优化,解决了废盐有机物浓缩工艺产品浓度低、设备腐蚀严重、无法大规模连续生产的难题。

3.工业危废盐的资源化前景和建议

3.1 优化生产流程降低废盐产生量

由于工业废盐中的有机物存在较大的环境污染风险,需要从源头降低工业废盐额产生量。首先要进行有害杂质的溯源分析,包括对生产原料的溯源分析、生产工艺过程的溯源分析,以及无害化处理过程对有害杂质针对性去除效率的分析,以确认废盐中存留的有害杂质组分。其次,要进行有害杂质的控制指标分析,包括下游的利用途径、利用场景暴露评估,以及对环境和人体健康的影响等。在鉴别过程中应当对原料、产品和副产品、废盐产生相关工艺过程、与废盐产生相关所有物质的毒性进行全面深入的分析,以最终确定需要鉴别的有害组分。例如,江苏省工业园区通过科学推进源头减量替代、持续完善收贮运体系、拓宽资源利用路径、统筹优化利用处置能力、强化监管能力建设等举措,到2025年实现园区工业固体废物产生强度有效降低,园区一般工业固体废物收运体系覆盖率达100%,飞灰、化工废盐综合利用率显著增长等目标。

3.2 完善标准促进废盐资源化应用

目前,石油化工行业存在标准规范体系化建设不全面,相互衔接矛盾或缺失制约着危险废物及废盐处理处置的问题。石油化工行业在固废管理和综合利用方面面临较大压力,废盐、废酸等产生量数千万吨,没有出路大量堆存,精细化工行业危险废物产生量大、种类多、成分复杂、处理处置困难,废盐废酸出路问题已成为农药、染料及精细化工行业的环保瓶颈。因此,需要完善工业废盐资源化利用的标准。完善工业废盐分类分级管理标准,制订标准就要进行环境健康风险评估,结合应用场景,反推标准中指标限值的设定,为实现危废科学管理和资源化利用提供技术支持。并非所有化工废盐都属于危险废物,危废可以变为固废,固废可以成为资源化产品,这都需要明确标准后分类分级管理,降低技术难度和成本。此外,制定聚碳酸酯副产盐、化工再生塑料桶、废酸循环利用工程技术规范等综合利用产品标准规范;开展危废鉴别,解决废物属性定性问题,解决政策性障碍,以标准规范来引导危废资源化利用。

3.3 创新监管促进工业盐专业化处置

工业废盐产生的原因主要有三方面:一是部分企业生产工艺技术含量不高、设备老化,导致原料利用率低、损耗大,部分原料以“三废”形式排入环境;二是部分企业片面追求产品质量而忽视了环境质量;三是部分企业存在“跑、冒、滴、漏”现象。因此,为了更好地对工业盐进行专业化处置,需要以园区为单位,设置工业盐资源化处置中心,促进工业盐资源化应用的专业化,加强对工业盐处置的创新监管。从完善危险废物监管体制机制、加强危险废物源头管控、强化危险废物收集转运等过程管理、强化工业废盐化学品监管、提升废盐集中处置基础保障能力、促进工业废盐利用处置产业高质量发展、建立工业废盐应急处置体系、强化工业废盐环境风险防控能力等方面入手。

3.4 合理开发新技术强化工业盐利用

废盐资源化利用的关键在于国内外先进技术的有效组合、工艺的革新和升级,以及治理企业与排放企业间的深度合作。通过合理

开发工业盐资源化利用新技术,制定工业盐利用的产业名录,强化工业盐资源化利用技术工艺,开发高效低耗能的工业盐有机物处理设备,可以有效去除工业废盐中的有机物。通过不断优化完善工艺控制和设备设施等,摸索出一套适用于该工艺的控制参数和设备装置,使产品各项能耗指标达到最初的设计值,实现石膏晶种防垢法+MVR热泵制盐+母液浓缩外排工艺的有机结合。例如,台州市进行科技驱动,加速园区绿色升级。与航天长征化学工程股份有限公司合作共建航天环保工程技术研究院,投资2.15亿元实施工业废盐无害化、资源化、减量化处理技术,实现工业废盐高效脱毒。推进危险废物“趋零填埋”,补齐医化园区化工废盐处置利用短板,每年可将2.5万吨废盐变为工业用盐,增加经济效益1625万元。此外,废盐热解氧化高温收盐与无害化处理相结合的创新技术,其本质是废盐利用与处理处置过程的融合。该技术突破了废盐焚烧过程中融盐挂壁、堵塞等影响工程装置长期稳定运行的瓶颈,实现了废盐的全量资源化综合利用。工艺运行过程中产生了氯化钠、混盐、蒸汽等可回收利用的副产品,以及氯气、烧碱、氢气、盐酸和次氯酸钠等高值化产品。

结语

综上所述,由于部分企业生产工艺技术含量不高、设备老化,导致原料利用率低、损耗大,部分原料以“三废”形式排入环境,片面追求产品质量而忽视了环境质量,存在“跑、冒、滴、漏”现象,工业废盐有机物产生刺激性气味,污染生态环境。为了提升工业废盐有机物去除质量,减少工业废盐产生,应利用有机物热解碳化技术、高温熔融技术、有机物氧化技术等对有机物进行去除,同时优化生产流程降低废盐产生量,完善标准促进废盐资源化应用,完善标准促进废盐资源化应用,合理开发新技术强化工业盐利用,减少因工业有机物问题带来的不利影响,解决工业废盐处理中遇到的实际问题,真正发挥工业废盐有机物去除技术的作用和价值。

参考文献

- [1]陈坚栋.工业废盐中有机物的去除方法分析[J].天津化工,2022,36(05):38-41.
- [2]吴骞,袁文蛟,王洁,张柯,田书磊,李梅彤.工业废盐热处理技术研究进展[J].环境工程技术学报,2022,12(05):1668-1680.
- [3]赵宗文,王忠兵,郭杏林,覃伟宁,龙江,徐文彬.工业废盐中有机物杂质脱除技术综述[J].化工环保,2021,41(06):673-677.
- [4]陈齐新,魏佳.工业废盐资源化利用典型工艺及前景分析[J].节能与环保,2021(06):78-80.
- [5]刘国楨.离子膜电解法利用工业废盐研究[J].中国氯碱,2021(01):4-9.
- [6]吴汕,伍爽,唐晓飞.工业废盐中有机物的深度去除方法[J].化工管理,2020(36):140-142.
- [7]李强,戴世金,郑怡琳,牛冬杰,唐武,金顺龙,陈彧,赵由才,林顺洪.工业废盐中有机物脱除和资源化技术进展[J].环境工程,2019,37(12):200-206.

第一作者:

袁琅(1996年6月),男,汉族,江西省南昌市人,学历:本科,职称:助理工程师,单位:天津天一爱拓科技有限公司,单位邮编:300384,研究方向:废盐资源化。

通讯作者:

孔祥辉(1990年3月),男,汉族,江西省抚州市人,学历:硕士研究生,职称:冶金工程师,单位:天津天一爱拓科技有限公司,单位邮编:300384,研究方向:废物资源化利用。