

工业盐与工业硫酸钠中有机物处理的技术方案与分析

陈东东, 米春冬, 李贺, 苑梦兰, 张千峰*

安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 安徽 马鞍山

收稿日期: 2023年2月2日; 录用日期: 2023年3月3日; 发布日期: 2023年3月13日

摘要

在当前阶段, 煤化工行业快速发展对环境和水资源造成了严重污染和压力, 故实现煤化工废水“零排放”具有重要的能源效益。本文使用二氧化氯作为氧化剂对工业盐、工业硫酸钠中的有机物进行去除, 这项技术处理后的废盐、废硫酸钠完全可以达到工业盐与工业硫酸钠的国家标准, 且工业甲醇可以循环套用, 整个实验过程成本低、简单易操作、环境友好, 实现了经济的绿色循环发展。

关键词

工业盐, 工业硫酸钠, 二氧化氯, 气相色谱, 循环

Technical Scheme and Analysis of Organic Compound Treatments in Industrial Salt and Industrial Sodium Sulfate

Dongdong Chen, Chundong Mi, He Li, Menglan Yuan, Qianfeng Zhang*

Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui

Received: Feb. 2nd, 2023; accepted: Mar. 3rd, 2023; published: Mar. 13th, 2023

Abstract

At the current stage, the rapid development of the coal chemical industry has caused serious pollution and pressure on the environment and water resources, so it has important energy benefits

*通讯作者。

文章引用: 陈东东, 米春冬, 李贺, 苑梦兰, 张千峰. 工业盐与工业硫酸钠中有机物处理的技术方案与分析[J]. 化学工程与技术, 2023, 13(2): 63-68. DOI: 10.12677/hjct.2023.132007

to achieve “zero discharge” of coal chemical wastewater. In this paper, chlorine dioxide is used as an oxidant to remove the organic matter in industrial salt and industrial sodium sulfate. The waste salt and waste sodium sulfate treated by this technology can completely meet the national standards for industrial salt and industrial sodium sulfate, and industrial methanol can be recycled. The entire experimental process is low in cost, simple and easy to operate and environmentally friendly, and realizes the green cycle development of economy.

Keywords

Industrial Salt, Industrial Sodium Sulfate, Chlorine Dioxide, Gas Chromatography, Circulation

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

煤炭在我国能源结构中占 70% 以上，煤炭开采过程中排放大量废水若不经处理直接排放，势必对环境造成严重污染，同时造成水资源的大量浪费，无法实现循环经济的目标。随着国家的环保压力增大，我国的采煤废水在经过相关处理后基本应用于井下消防洒水、绿化等。一些煤矿除对处理后的水除满足达到井下消防洒水的要求外，还需进行进一步的脱盐处理，以满足回用要求。脱盐处理一般采用反渗透工艺，此工艺会产生浓盐水，此部分水的含盐量高，无法直接排放[1]。在生产中对该浓盐水的处理较为困难，处理成本高。一般采用预处理、膜分离和热或自然蒸发处理技术形成工艺组合实现浓盐水的浓缩和蒸发结晶，该过程中，浓盐水中的水资源得到回收，超浓水通过蒸发结晶处理而形成杂盐，最终实现废水的“零排放”。浓盐水蒸发结晶后，有机物和高含盐组分浓缩并固化，得到主要成分为氯化钠、硫酸钠及部分有机物的结晶杂盐，通过超滤和纳滤组合工艺可以将浓盐水中的氯化钠和硫酸钠分离出来[2]。

但分离出来的氯化钠和硫酸钠中还含有一定的甲苯类芳香族化合物、长链烷烃类以及少量的酯类、萘类等有机物[3]，并不能作为工业盐使用，目前界定为工业固废。如何通过低成本、简单、有效地处理方式去除工业盐、工业硫酸钠中含有的甲苯类芳香族化合物、长链烷烃类以及少量的酯类、萘类等有机物是其精制的核心问题。

在煤化工行业发展的过程中产生了大量的废水，这些废水不仅有毒，而且难以降解，对当前的水资源和环境局势带来了巨大的压力，故实现煤化工废水“零排放”是煤化工行业发展的内在需求和外部要求，而关键点和难点在于对煤化工浓盐水的处理，煤化工浓盐水通过蒸发、结晶得到杂盐，目前，在对杂盐的处理过程中存在工艺相对复杂、运行成本高、处理不当还会对环境造成威胁等问题。因此，去除结晶杂盐中含有的有机物，将其应用于工业化生产，对实现煤化工废水“零排放”及资源化利用具有战略意义。

2. 试验部分

2.1. 原料与仪器

原料：工业盐、工业硫酸钠、工业甲醇、二氧化氯。

仪器：上海精科仪器公司 JA2603B 电子天平；长城科工有限公司 R-1002 旋转蒸发仪；上海一恒仪

器厂 DHG-9023A 烘箱；瑞士 Bruker 公司 Avance II 400 核磁共振仪；岛津 GC-2010PLUS 气相色谱仪。

2.2. 工艺流程图

工业盐和工业硫酸钠中有机物处理的主要工艺流程如下图 1 所示。工业盐和工业硫酸钠中通常含有杂质，在二氧化氯的氧化下反应后经过滤，工业甲醇洗涤，蒸馏等得到符合国家标准工业盐和工业硫酸钠。

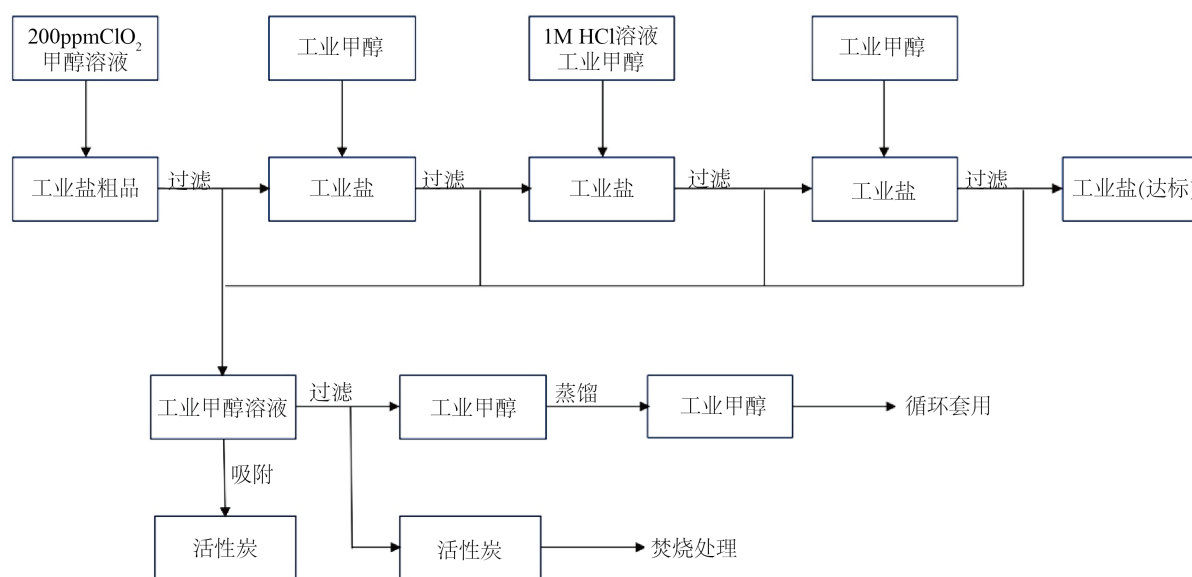


Figure 1. Drawing of industrial application process

图 1. 工业化应用工艺流程图

2.3. 氧化剂的性质

在工业盐及工业硫酸钠的精制中，我们选用二氧化氯作为氧化剂去除其中的有机物组分。二氧化氯作为一种强氧化性的杀菌剂，具有高效、广谱、安全、pH 值适用性广的特点。在小于 10 mg/L 的低浓度下主要以氧化方式进行杀菌、消毒。在常见的环境下，可通过其氧化作用有效去除锰、氰化物、硫化物、苯酚等有机物，杀死病毒、细菌、真菌等[4]，同时具有安全无残留、不产生“三致作用(致癌、致畸、致突变)”的有机氯化物、可持续消毒等优点[5]，目前已广泛应用于造纸制浆的漂白、饮用水处理、畜牧养殖、食品保鲜、医疗消毒、农业种植土壤消毒[6]等领域。

2.4. 工业盐与工业硫酸钠精制试验

方案一、我们先称取来自内蒙古鄂尔多斯市的工业盐 10 g，加入 50 mL 的水溶解后，用 50 mL 的乙酸乙酯对水样进行萃取，萃取过的有机相干燥后，用旋转蒸发仪将溶液旋干，得到的有机物进行核磁氢谱测试。再称取 10 g 工业盐，加入 50 mL 的水溶解后，再加入 2 mL 50 ppm 的二氧化氯溶液净化后，用 50 mL 的乙酸乙酯对水样进行萃取，萃取过的有机相干燥后，用旋转蒸发仪将溶液旋干，得到的有机物进行核磁氢谱测试，记作图 2。工业硫酸钠的实验操作如上。

方案二、称取 10 g 工业盐，加入 50 mL 工业乙醇溶液后，再加入 2 mL 50 ppm 的二氧化氯溶液，搅拌，过滤，将滤液用旋转蒸发仪旋干，得到的有机物进行核磁氢谱测试，取过滤后的工业盐，再加入 50 mL 乙醇溶液、2 mL 50 ppm 的二氧化氯溶液，搅拌，过滤，将滤液用旋转蒸发仪旋干，得到的有机物进行核

磁氢谱测试。取二次过滤的工业盐，再次加入 50 mL 工业乙醇溶液，搅拌，过滤，将滤液用旋转蒸发仪旋干，得到的有机物进行核磁氢谱测试。同理，对工业硫酸钠进行如上处理。

方案三、将称取好的 20 g 工业盐浸泡到 100 mL 加入少量水配制的 100 ppm 的二氧化氯的工业甲醇溶液中，搅拌，时间为 5 min，抽滤，取滤液进行气相色谱测试，记作图 3，用工业甲醇洗涤抽滤后的工业盐，滤液进行气相色谱测试，再次用工业甲醇二次洗涤抽滤后的工业盐，取滤液进行气相色谱测试。对工业硫酸钠进行如上处理。

方案四、将称取好的 50 g 工业盐浸泡到 100 mL 加入少量水配制的 200 ppm 的二氧化氯的甲醇溶液中，加热至 40℃，搅拌时间为 30 min，反应结束后，抽滤，滤液进行气相色谱测试，再用 50 mL 的工业甲醇洗涤到无有机物为止，滤液进行气相色谱测试，再用 10 mL 的 1 M 盐酸溶液及 50 mL 的工业甲醇洗涤，滤液进行气相色谱测试，记作图 4，对工业硫酸钠进行如上处理，将精制后的工业盐、工业硫酸钠及用过的工业甲醇溶液进行收集，对用过的工业甲醇溶液用 20 g 活性炭进行吸附、过滤，实现溶剂的回收套用。

3. 结果分析

方案一选用了稳定性较好、极性适中的乙酸乙酯作为有机溶剂，但考虑到在大规模的工业化生产中使用该溶剂的成本较高，且结合鄂尔多斯市地区的水资源匮乏，而该方法中水的用量也较多，综合评估该方案并不适合于实际应用的情况。

在方案二中，我们先滴加 2 mL 100 ppm 的二氧化氯溶液，通过核磁共振图谱验证工业乙醇是否可以作为该方案中的有机溶剂，再滴加 2 mL 100 ppm 的二氧化氯溶液，通过核磁氢谱图谱验证二氧化氯添加的量是否足够，工业盐、工业硫酸钠中是否还有有机物未除干净，最后加入工业乙醇，通过核磁氢谱图谱验证是否工业盐、工业硫酸钠中还有有机物组分的存留。通过测试后的核磁共振图谱，我们发现选用工业乙醇作为有机溶剂去除工业盐、工业硫酸钠中的有机物的效果并不太好，查阅资料发现，二氧化氯与工业乙醇会发生化学反应，生成乙酸、盐酸。因而在实验过程中，二氧化氯可能与工业乙醇发生反应消耗掉了，其中的实际有效成分不足以用于去除工业盐、工业硫酸钠中的有机物组分。

方案二采用工业乙醇作为有机溶剂，原因是工业盐、工业硫酸钠难溶于工业乙醇，但盐分中的有机物可溶，该方案较方案一来说，节约了水资源，且更简单，容易操作。但经过核磁氢谱图谱验证，其去除有机组分的效果并不太理想。

据相关数据显示，鄂尔多斯市的甲醇资源丰富，该方案中选用工业甲醇作为有机溶剂，符合当地发展状况。实验证明该方案可行，在该方案下进行了全面优化，得到方案四。

4. 产物结构表征

在方案一中，我们通过核磁共振图谱测试得到图 2，发现工业盐、工业硫酸钠中的有机物若只用有机溶剂乙酸乙酯处理，并不能完全被去除，而加了低浓度二氧化氯溶液之后再用乙酸乙酯处理后，图谱中杂峰明显增多，说明二氧化氯的氧化作用可以有效地将工业盐、工业硫酸钠中的有机物提取出来，再通过有机溶剂乙酸乙酯除去。

通过气相色谱图 3 可以看出，工业盐、工业硫酸钠中的有机物种类较多，且选用工业甲醇作为有机溶剂是有效的。

通过气相色谱图 4 我们可以看出工业盐、工业硫酸钠中的有机物已经基本被除去，在保留时间为 3.6 左右一直有峰出现，通过气相色谱验证，我们发现该峰为工业甲醇溶剂中含有的，证明了工业盐、工业硫酸钠中无此杂峰。有机物的种类及浓度都得到了有效的减少、降低、清除。

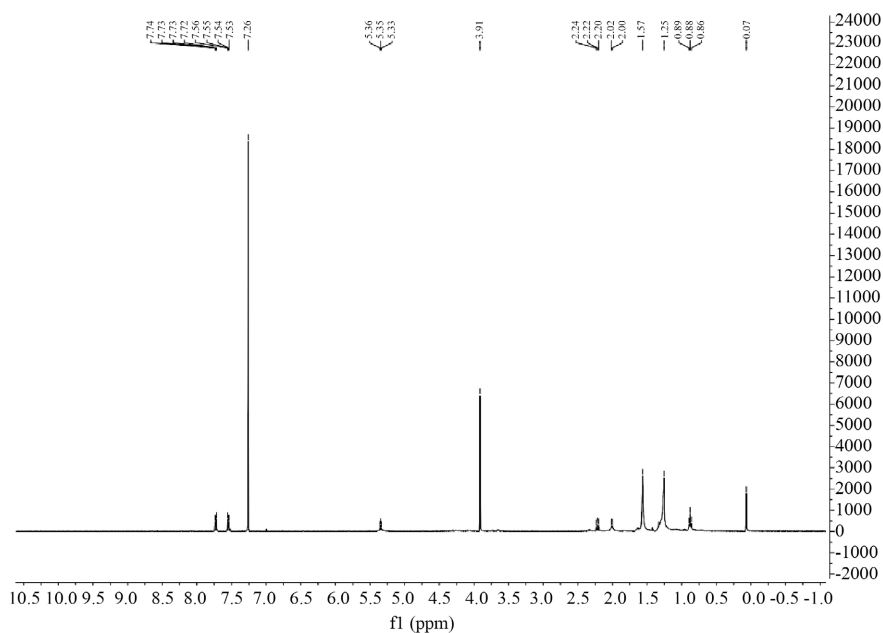


Figure 2. ^1H nuclear magnetic resonance figure of industrial salt

图 2. 工业盐 ^1H 核磁图谱

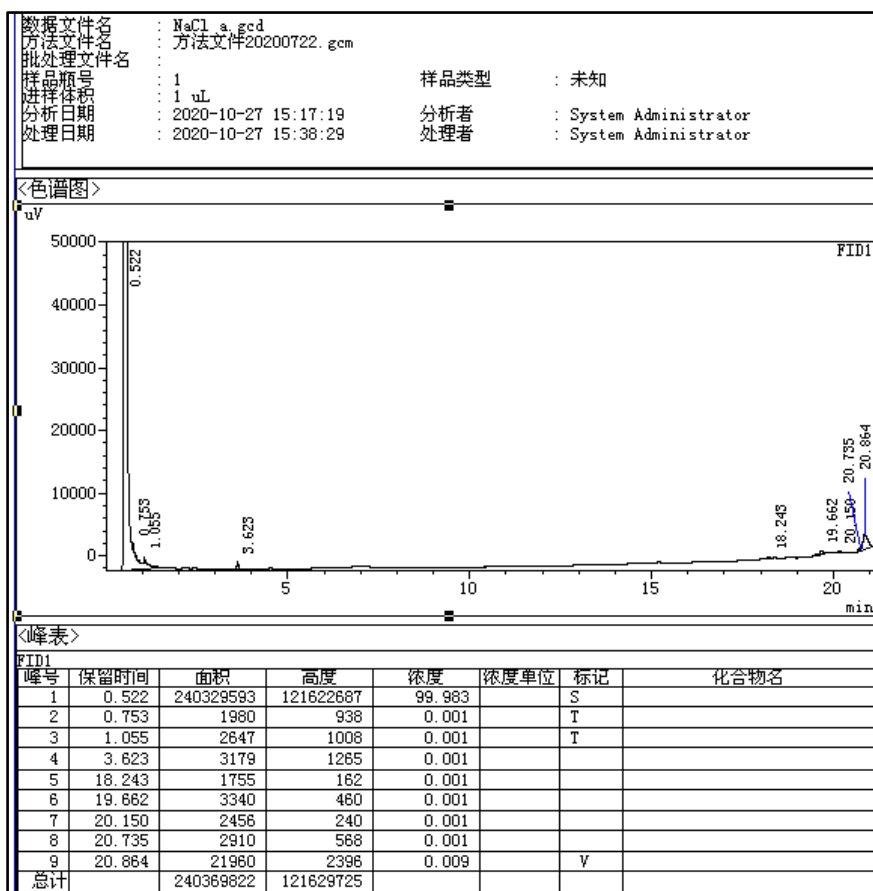


Figure 3. Gas chromatogram of industrial salt filtrate in Scheme III

图 3. 方案三中工业盐滤液气相色谱图

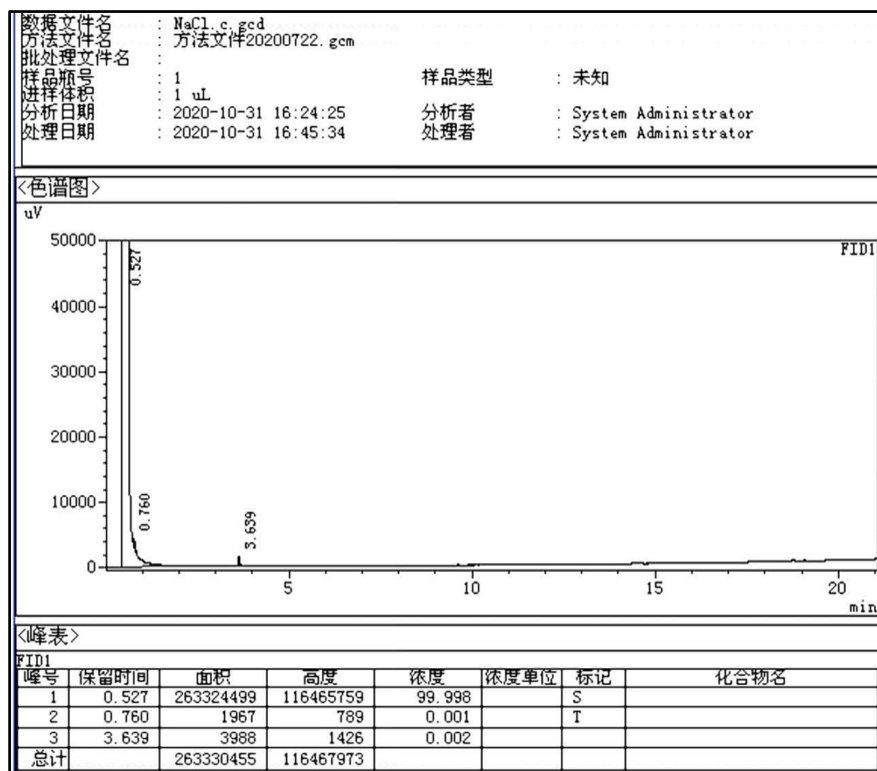


Figure 4. Gas chromatogram of industrial salt filtrate in Scheme IV

图 4. 方案四中工业盐滤液气相色谱图

5. 总结

通过实验室的试验验证, 确定了该可行性方案具有科学、合理、简单、易行等特点。即使用低浓度的二氧化氯作为氧化剂对工业盐、工业硫酸钠中的有机物进行氧化、去除的方案是合理的、可行的, 光谱学的分析也验证了其科学性; 且该方案具有成本优势, 特别是工业甲醇的使用方便并可以循环套用。这项技术处理后的废盐、废硫酸钠通过离子色谱与 X-射线荧光光谱的进一步分析, 其结果完全可以达到工业盐与工业硫酸钠的国家标准, 可以作为副产品并进行再次应用, 以达到循环经济的目的, 十分符合当今绿色型企业的环保经济要求。

参考文献

- [1] 蔡魏魏. 煤炭行业浓盐水处理技术的研究[J]. 中文科技期刊数据库(全文版)工程技术, 2016(2): 49.
- [2] 王雄伟. 煤化工浓盐水中氯化钠和硫酸钠分离实验研究[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2019.
- [3] 杜松, 金文标, 刘宁, 等. 煤化工高含盐废水有机物的去除研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(12): 221-225.
- [4] 吴明松, 马仕慈, 刘博. 二氧化氯在医院消毒中的应用[J]. 中国消毒学杂志, 2019, 36(1): 60-63.
- [5] 代园园, 员建, 苑宏英, 等. 二氧化氯作为消毒剂在饮用水处理中的应用[J]. 净水技术, 2011, 30(1): 4-7.
- [6] Ran, Y., Qingmin, C. and Maorun, F. (2019) Chlorine Dioxide Generation Method and Its Action Mechanism for Removing Harmful Substances and Maintaining Quality Attributes of Agricultural Products. *Food and Bioprocess Technology*, 12, 1110-1122. <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02279-x>