



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114769293 B

(45) 授权公告日 2023.02.28

(21) 申请号 202210376374.8

(22) 申请日 2022.04.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114769293 A

(43) 申请公布日 2022.07.22

(73) 专利权人 深圳星河环境股份有限公司
地址 518000 广东省深圳市宝安区松岗街道朗下社区茅洲河工业区综合楼101

(72) 发明人 陆严宏 宋传京 段春发 谈珏

(74) 专利代理机构 深圳市中科创为专利代理有限公司 44384
专利代理师 王建成 彭南彪

(56) 对比文件

- CN 111470526 A, 2020.07.31
- CN 105948079 A, 2016.09.21
- CN 110040748 A, 2019.07.23
- CN 113772692 A, 2021.12.10
- CN 105017028 A, 2015.11.04
- CN 110589856 A, 2019.12.20
- CN 113426807 A, 2021.09.24
- CN 113426808 A, 2021.09.24
- CN 210523360 U, 2020.05.15
- US 5108565 A, 1992.04.28

审查员 吴耀文

(51) Int. Cl.

B09B 3/40 (2022.01)

B09B 3/70 (2022.01)

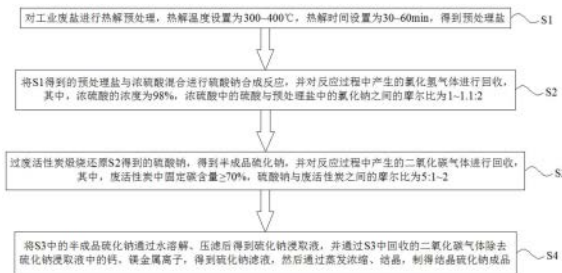
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种工业固废协同处置与资源化利用工业废盐的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种工业固废协同处置与资源化利用工业废盐的方法,包括如下步骤:工业废盐热解预处理、硫酸钠化工艺、硫化钠合成工艺、硫化钠精制,本发明技术方案解决了现有工业废盐资源化产品氯化钠附加值低、产品应用出路、消除因资源化产品氯化钠违法应用于食品行业存在的安全风险等问题。



1. 一种工业固废协同处置与资源化利用工业废盐的方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1: 对工业废盐进行热解预处理,热解温度设置为300~400℃,热解时间设置为30~60min,得到预处理盐;

S2: 将S1得到的预处理盐与浓硫酸混合进行硫酸钠合成反应,并对反应过程中产生的氯化氢气体进行回收,其中,浓硫酸的浓度为98%,浓硫酸中的硫酸与预处理盐中的氯化钠之间的摩尔比为1~1.1:2;

S3: 通过废活性炭煅烧还原S2得到的硫酸钠,得到半成品硫化钠,并对反应过程中产生的二氧化碳气体进行回收,其中,废活性炭中固定碳含量 $\geq 70\%$,硫酸钠与废活性炭之间的摩尔比为5:1~2;

S4: 将S3中的半成品硫化钠通过水溶解、压滤后得到硫化钠浸取液,并通过S3中回收的二氧化碳气体除去硫化钠浸取液中的钙、镁金属离子,得到硫化钠滤液,然后通过蒸发浓缩、结晶,制得结晶硫化钠成品;

步骤S4具体包括:

将本成品硫化钠通过热水溶解成硫化钠含量250~300g/L的溶液,静置净化澄清12~24h,压滤去除重金属离子硫化物沉淀和不溶物,得到硫化钠浸取液;

通过步骤S3收集的二氧化碳去除硫化钠浸取液中的钙、镁金属离子,得到硫化钠滤液,且该硫化钠滤液中重金属离子的总含量为1~10ppm;

将得到的硫化钠滤液送入蒸发器内蒸发浓缩,当硫化钠的质量分数达到32%~39%时,将浓缩液送入澄清罐内自然澄清1~8h;

将澄清后的硫化钠溶液送入结晶器内结晶,再用离心机进行固液分离得到结晶硫化钠;其中,结晶温度设置为60~80℃,结晶时间设置为3~8h。

2. 如权利要求1所述的工业固废协同处置与资源化利用工业废盐的方法,其特征在于,步骤S1中,通过热解炉对工业废盐进行间接辐射加热,热解后,对其进行冷却、粉碎、筛分后得到20~40目粒径的预处理盐。

3. 如权利要求1或2所述的工业固废协同处置与资源化利用工业废盐的方法,其特征在于,所述工业废盐包括氯化钠废盐、硫酸钠废盐、氯化钠和硫酸钠混合废盐。

4. 如权利要求1所述的工业固废协同处置与资源化利用工业废盐的方法,其特征在于,步骤S2中,先将预处理盐与浓硫酸进行搅拌预混合,再将该混合物送入合成炉内进行硫酸钠合成反应,其中,合成炉的转速为1~5r/min,控制反应温度为550~650℃,反应时间2~4h;硫酸钠合成反应结束后,将硫酸钠出料冷却、破碎、添加适量碱中和剂混合,得到硫酸钠粗品。

5. 如权利要求4所述的工业固废协同处置与资源化利用工业废盐的方法,其特征在于,所述碱中和剂包括碳酸钠或氢氧化钠或氢氧化钙。

6. 如权利要求1所述的工业固废协同处置与资源化利用工业废盐的方法,其特征在于,步骤S2中,氯化氢气体的回收包括通过微负压收集、冷却、洗涤、逆流降膜吸收,得到31%副产盐酸。

7. 如权利要求1所述的工业固废协同处置与资源化利用工业废盐的方法,其特征在于,步骤S3中,首先将废活性炭与硫酸钠置于球磨机进行研磨并混合均匀,然后将该混合物置于煅烧炉内进行煅烧,煅烧温度设置为1000~1100℃。

一种工业固废协同处置与资源化利用工业废盐的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及危险废物资源化利用领域,特别涉及一种工业固废协同处置与资源化利用工业废盐的方法。

背景技术

[0002] 工业废盐主要产生于农药中间体、药物合成和印染等工业生产过程以及固液分离、溶液浓缩结晶及污水处理等过程,具有种类繁多、产量大、成分复杂、毒性大、处理成本高、环境危害大等特点。有机合成工业、精细化学品工业、医药工业等诸多行业在工业生产中经常会产生高含盐废水,高含盐废水处理工艺主要通过预处理后进入多效蒸发或MVR蒸发结晶析出形成固体工业废盐。工业废盐中存在大量复杂组分有机物、重金属等杂质,环境危害大,被《国家危险废物名录》列为危险废物。产废企业通常以固废形式委外处理。

[0003] 国内针对工业废盐的处理技术主要分为两大类:无害化处置技术和资源化利用技术。其中,无害化处置在实际工程应用中主要以刚性填埋为主。资源化利用主流处理技术主要为高温热解去除废盐中的有机物、溶盐除杂资源化得到工业盐氯化钠和硫酸钠。发明专利授权公告号CN108408744B公开了一种热流体分级气提处理工业废盐中有机物的系统和方法,经过高温热流体对工业废盐中的有机物快速分解,经处理后的工业盐氯化钠作为氯碱装置的高品质原料。发明专利授权公告号CN108408744B公开了一种化工工业废盐精制工艺,对高盐废水处理得到的固体盐;该法结果得到高品质的固体氯化钠。发明专利授权公告号发明专利授权公告号CN108408744B提供了一种高温热解加电化学法处理技术相结合处理农药废盐的工艺技术,处理后的氯化钠作为工业用盐和建材添加剂等生产原料。对于以工业废盐为原料来生产硫化钠未见报道。

[0004] 资源化产品氯化钠主要用于氯碱与纯碱,两碱行业在我国工业用盐占比高达90%以上,但因工业废盐资源化得到的氯化钠产品附加值低且废盐成分复杂资源化产品存有不确定污染因子应用两碱行业目前无法产业化,且氯化钠涉及食品行业存在安全风险以及无相关产品标准。种种原因导致资源化应用受阻。

[0005] 因此,现有技术存在缺陷,需要改进。

发明内容

[0006] 本发明的主要目的是提出一种工业固废协同处置与资源化利用工业废盐的方法,旨在解决现有工业废盐资源化产品氯化钠附加值低、产品应用出路、消除因资源化产品氯化钠违法应用于食品行业存在的安全风险等问题。

[0007] 为实现上述目的,本发明提出的一种工业固废协同处置与资源化利用工业废盐的方法,包括如下步骤:

[0008] S1:对工业废盐进行热解预处理,热解温度设置为300~400℃,热解时间设置为30~60min,得到预处理盐;

[0009] S2:将S1得到的预处理盐与浓硫酸混合进行硫酸钠合成反应,并对反应过程中产

生的氯化氢气体进行回收,其中,浓硫酸的浓度为98%,浓硫酸中的硫酸与预处理盐中的氯化钠之间的摩尔比为1~1.1:2;

[0010] S3:通过废活性炭煅烧还原S2得到的硫酸钠,得到半成品硫化钠,并对反应过程中产生的二氧化碳气体进行回收,其中,废活性炭中固定碳含量 $\geq 70\%$,硫酸钠与废活性炭之间的摩尔比为5:1~2;

[0011] S4:将S3中的半成品硫化钠通过水溶解、压滤后得到硫化钠浸取液,并通过S3中回收的二氧化碳气体除去硫化钠浸取液中的钙、镁金属离子,得到硫化钠滤液,然后通过蒸发浓缩、结晶,制得结晶硫化钠成品。

[0012] 优选地,步骤S1中,通过热解炉对工业废盐进行间接辐射加热,热解后,对其进行冷却、粉碎、筛分后得到20~40目粒径的预处理盐。

[0013] 优选地,所述工业废盐包括氯化钠废盐、硫酸钠废盐、氯化钠和硫酸钠混合废盐。

[0014] 优选地,步骤S2中,先将预处理盐与浓硫酸进行搅拌预混合,再将该混合物送入合成炉内进行硫酸钠合成反应,其中,合成炉的转速为1~5r/min,控制反应温度为550~650℃,反应时间2~4h;硫酸钠合成反应结束后,将硫酸钠出料冷却、破碎、添加适量碱中和剂混合,得到硫酸钠粗品。

[0015] 优选地,所述碱中和剂包括碳酸钠或氢氧化钠或氢氧化钙。

[0016] 优选地,步骤S2中,氯化氢气体的回收包括通过微负压收集、冷却、洗涤、逆流降膜吸收,得到31%副产盐酸。

[0017] 优选地,步骤S3中,首先将废活性炭与硫酸钠置于球磨机进行研磨并混合均匀,然后将该混合物置于煅烧炉内进行煅烧,煅烧温度设置为1000~1100℃。

[0018] 优选地,步骤S4具体包括:

[0019] 将本成品硫化钠通过热水溶解成硫化钠含量250~300g/L的溶液,静置净化澄清12~24h,压滤去除重金属离子硫化物沉淀和不溶物,得到硫化钠浸取液;

[0020] 通过步骤S3收集的二氧化碳去除硫化钠浸取液中的钙、镁金属离子,得到硫化钠滤液,且该硫化钠滤液中重金属离子的总含量为1~10ppm;

[0021] 将得到的硫化钠滤液送入蒸发器内蒸发浓缩,当硫化钠的质量分数达到32%~39%时,将浓缩液送入澄清罐内自然澄清1~8h;

[0022] 将澄清后的硫化钠溶液送入结晶器内结晶,再用离心机进行固液分离得到结晶硫化钠;其中,结晶温度设置为60~80℃,结晶时间设置为3~8h。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0024] 1、以工业废盐制备出硫化钠产品及副产盐酸产品,现有技术中还没有此种工艺方法,整体工艺简单,可控;

[0025] 2、以工业废盐制备出硫化钠产品及副产盐酸产品不需对氯化钠和硫酸钠进行分盐,从而节约设备投资及节能降耗;

[0026] 3、以工业废盐为原料不受废盐中有机物含量和种类的限制,低温热解保留高沸点有机污染物为还原硫酸钠制备硫化钠提供碳源,减少还原碳用量,并以工业废盐为原料协同处理废活性炭,最大化以废治废;

[0027] 4、低温热解废盐扩大了热解设备可选性,扩大了工艺实用性;

[0028] 5、硫化钠合成工艺煅烧炉内1000~1100℃煅烧,能彻底去除废盐中的有机物;

[0029] 6、可以进一步对所得结晶硫化钠真空干燥脱水制备出 $w(\text{Na}_2\text{S}) \geq 90\%$ 高含量的硫化钠,硫化钠产品含量高,杂含量低。

附图说明

[0030] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图示出的结构获得其他的附图。

[0031] 图1为本发明方法流程示意图;

[0032] 本发明目的的实现、功能特点及优点将结合实施例,参照附图做进一步说明。

具体实施方式

[0033] 本实施例提出的一种工业固废协同处置与资源化利用工业废盐的方法,包括如下步骤:

[0034] S1:对工业废盐进行热解预处理,热解温度设置为 $300 \sim 400^\circ\text{C}$,热解时间设置为 $30 \sim 60\text{min}$,得到预处理盐;

[0035] 具体地,通过热解炉对工业废盐进行间接辐射加热,热解后,对其进行冷却、粉碎、筛分后得到 $20 \sim 40$ 目粒径的预处理盐。所述工业废盐包括氯化钠废盐、硫酸钠废盐、氯化钠和硫酸钠混合废盐。

[0036] 应当说明的是,热解预处理可以去除工业废盐中的结晶水和低沸点轻组分有机污染物,有效避免低沸点轻组分有机污染物进入步骤S2的副产盐酸,保证副产盐酸质量;同时,低温热解预处理保留了高沸点有机物,为步骤S3提供还原用的碳源,最大化以废治废。

[0037] S2:将S1得到的预处理盐与浓硫酸混合进行硫酸钠合成反应,并对反应过程中产生的氯化氢气体进行回收,其中,浓硫酸的浓度为 98% ,浓硫酸中的硫酸与预处理盐中的氯化钠之间的摩尔比为 $1 \sim 1.1:2$;

[0038] 具体地,先将预处理盐与浓硫酸进行搅拌预混合,再将该混合物送入合成炉内进行硫酸钠合成反应,其中,合成炉的转速为 $1 \sim 5\text{r/min}$,控制反应温度为 $550 \sim 650^\circ\text{C}$,反应时间 $2 \sim 4\text{h}$;硫酸钠合成反应结束后,将硫酸钠出料冷却、破碎、添加适量碱中和剂混合,得到硫酸钠粗品;其中,所述碱中和剂包括碳酸钠或氢氧化钠或氢氧化钙;所述氯化氢气体的回收包括通过微负压收集、冷却、洗涤、逆流降膜吸收,得到 31% 副产盐酸。

[0039] S3:通过废活性炭煅烧还原S2得到的硫酸钠,得到半成品硫化钠,并对反应过程中产生的二氧化碳气体进行回收,其中,废活性炭中固定碳含量 $\geq 70\%$,硫酸钠与废活性炭之间的摩尔比为 $5:1 \sim 2$;具体地,首先将废活性炭与硫酸钠置于球磨机进行研磨并混合均匀,然后将该混合物置于煅烧炉内进行煅烧,煅烧温度设置为 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 。其中,煅烧过程的主要反应为:

[0040] $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$;

[0041] S4:将S3中的半成品硫化钠通过水溶解、压滤后得到硫化钠浸取液,并通过S3中回收的二氧化碳气体除去硫化钠浸取液中的钙、镁金属离子,得到硫化钠滤液,然后通过蒸发浓缩、结晶,制得结晶硫化钠成品。

[0042] 进一步地,步骤S4具体包括:

[0043] 将本成品硫化钠通过热水溶解成硫化钠含量250~300g/L的溶液,静置净化澄清12~24h,压滤去除铁、砷、铅、铜、镍等重金属离子硫化物沉淀和不溶物,得到硫化钠浸取液;

[0044] 通过步骤S3收集的二氧化碳去除硫化钠浸取液中的钙、镁等金属离子,得到硫化钠滤液,且该硫化钠滤液中砷、铅、镉、镍等重金属离子的总含量为1~10ppm;

[0045] 将得到的硫化钠滤液送入蒸发器内蒸发浓缩,当硫化钠的质量分数达到32%~39%时,将浓缩液送入澄清罐内自然澄清1~8h;

[0046] 将澄清后的硫化钠溶液送入结晶器内结晶,再用离心机进行固液分离得到结晶硫化钠;其中,结晶温度设置为60~80℃,结晶时间设置为3~8h。

[0047] 以下,通过具体实施例对本方法进行说明:

[0048] (一)工业废盐热解预处理

[0049] 取来源于河北某农药企业5000g废盐于旋转管式炉内,350℃热解45min,冷却,粉碎、筛分得到40目粒径的预处理盐。

[0050] (二)硫酸钠化工艺

[0051] 将上述预处理盐与98%浓硫酸搅拌混合,同时通过微负压系统对混合过程产生的氯化氢通过稀硫酸洗气瓶洗气和逆流降膜吸收器吸收,混合用硫酸加入量以预处理盐中NaCl含量计算,按NaCl/H₂SO₄摩尔比=2:1.1加入;把混合物料通过加料仓进料口送入硫酸钠反应合成炉内,反应合成炉转速2r/min转动,间接电热加热,控制反应温为650℃,反应时间2小时,使预处理盐中的氯化钠和浓硫酸完全反应转化生成硫酸钠,反应完毕,硫酸钠出料冷却,破碎,添加适量碳酸钠,得到硫酸钠粗品。同时反应副产氯化氢气体,氯化氢通过微负压系统导出经冷却、洗气、逆流降膜吸收器吸收得到副产盐酸。副产盐酸满足《HG/T 3783-2021副产盐酸》标准,工业盐酸产品指标见表1。

[0052] 表1副产盐酸产品质量分析结果

项目	指标
HCl质量分数/%	31.0
重金属(以Pd计)质量分数/%	0.002
浊度/NTU	5

[0054] (三)硫化钠合成

[0055] 取来源于河北某企业产生的废活性炭和(二)中硫酸钠化工艺得到的硫酸钠粗品置于球磨机研磨、混合均匀,组分质量比为硫酸钠粗品(以硫酸钠计):废活性炭=5:1.5;将混合物置于煅烧炉内1100℃煅烧,制备得半成品硫化钠。

[0056] 煅烧过程同时也是协同高温处置与资源化利用废活性炭。

[0057] (四)硫化钠精制

[0058] 将半成品硫化钠热水溶解成硫化钠含量250~300g/L的溶液,静置净化澄清12h,压滤去除铁、砷、铅、铜、镍等重金属离子硫化物沉淀和不溶物,得到硫化钠浸取液;并对硫化钠浸取液通入CO₂除去浸取液中的钙、镁等离子,压滤得砷、铅、铜、镍等金属离子在浸取液中的总含量为1~10ppm的滤液;将处理好的硫化钠溶液送入蒸发器蒸发浓缩,浓缩至Na₂S质量分数达到36%时,送入澄清罐自然澄清1.5h。将上部澄清硫化钠溶液送入结晶器,

结晶温度60℃,结晶时间4h。用离心机进行固液分离,即得到结晶硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)成品。所得结晶硫化钠产品检验结果: $w(\text{Na}_2\text{S}) = 37.8\%$,重金属(以Pd计) $= 0.001\%$ 。

[0059] 进一步对所得结晶硫化钠真空干燥脱水制备出 $w(\text{Na}_2\text{S}) = 90.1\%$ 高含量的硫化钠。

[0060] 以上仅为本发明的优选实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

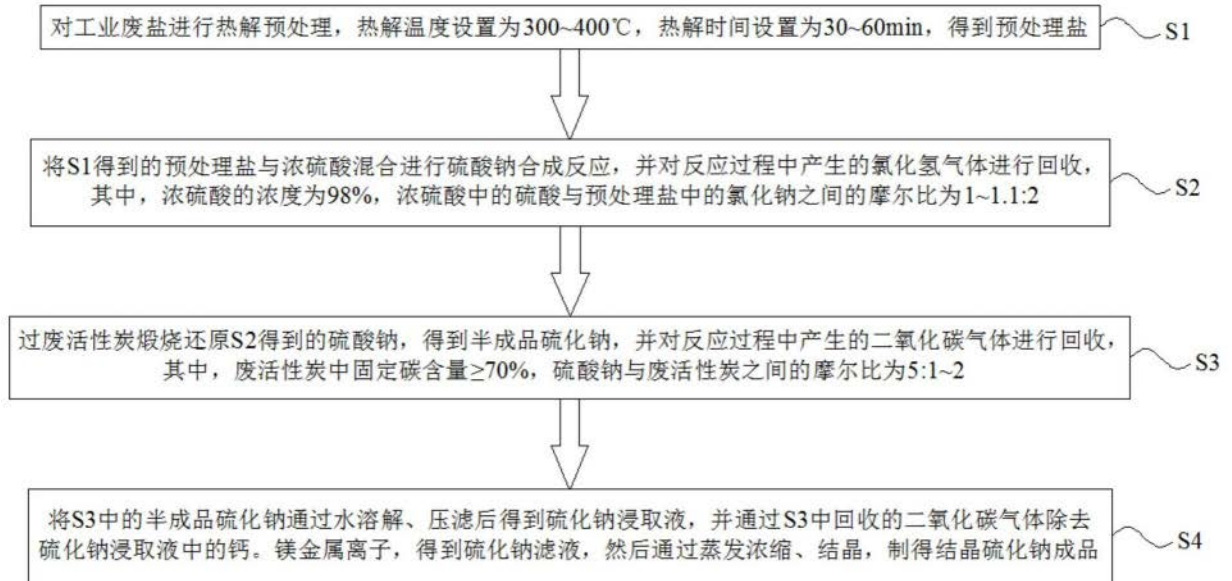


图1