

等离子体处理皂化废液工艺实验研究

冯晓珍

(四川师范大学, 成都 610068)

石定福

(西南物理研究院, 成都 610041)

摘 要 描述了用电弧等离子体技术处理皂化废液的新工艺研究结果。等离子体功率为 70~100 kW, 工作气体为空气, 实验对皂化废液的物理化学性质、粉末输送工艺和等离子体处理工艺等进行了深入的研究。实验结果表明, 废水蒸发浓度超过 55% 后出现沉淀物, 使粘度增高。而且粘度随浓度的增高而增加, 随温度的增加而降低, 此性质表明废水不易高浓度蒸发和输送。采用等离子体粉末化新工艺可以有效地解决其困难, 废水经等离子体处理后有机物去除率 > 97%, 并可回收处理产物中的碱 85%、碳粉 10% 以及可燃性气体等, 等离子体处理废液的能耗约 2 kg/kWh。本工艺具有较好的经济性和消除污染的能力。

关键词 热等离子体 皂化废液 工艺研究

Technological experimental research on treatment of saponification waste liquor with plasma

Feng Xiaozhen

(Sichuan Normal University, Chengdu 610068)

Shi Dingfu

(Southwest Institute of Physics, Chengdu 610041)

Abstract The experimental research results of new process treating saponification waste liquid using thermal plasma are presented. Plasma power is 70~100 kW. Working gas is air. The physics and chemical properties of saponification waste liquid, the powder injection process and plasma treatment process are researched. As evaporation concentration of waste liquid is upon 55%, there are the precipitates in liquid and result viscosity increases. As the concentration of liquid increases the viscosity increases. As the temperature of liquid increases, the viscosity decreases. These properties show evaporation and treatment of higher concentration (> 55%) of liquid are difficult. Plasma powder process can overcome these difficulties. After waste liquid are treated using plasma, the organic removal rate is > 97%, the recovery soda is 85%, carbon is 10%, the tail gas can be burn. The energy consumption for treating waste liquid is 2 kg/kWh. The plasma powder process can reduce costs and eliminate pollution.

Key words thermal plasma; saponification waste liquid; process research

1 前 言

皂化废液是化工厂己内酰胺生产工序——环己烷氧化反应过程中, 为了除去氧化产物中的有机酸和有机酸脂, 加入浓度为 30% 的 NaOH 进行中和皂化产生的废水。它的生成量一般为己内酰胺产量的 0.5~0.7 倍, COD、BOD 含量都相当高, 有机物约占 30%, 是一种常规技术难于处理的废水。如何处理和利用皂化废液一直是己内酰胺厂重要的环保问题。

目前国内外皂化废液的处理方法主要有 3 种: 焚烧法、中和法和封闭化综合利用法。焚烧法投资较大, 运行费用高。由于皂化废液与造纸黑液有类似的性质, 近 20 年来, 己内酰胺厂将造纸行业的黑

液焚烧技术移植过来, 并加以改造, 回收 Na_2CO_3 和蒸汽, 该法是目前化工厂采用较多的工艺。但此法存在较严重的二次污染, 还有一些工艺和技术问题有待解决。中和法投资省, 操作费用低, 但只能减轻污染, 不能消除污染。封闭化综合利用法投资大、操作费用高, 但可以获得更好的经济效益和环境治理效果, 该法目前仅有日本宇部公司一家采用。

以高温、快速反应为运行条件的应用是当今化学处理和工艺开发的主要趋势。等离子体态是自然

收稿日期: 2003-03-10; 修订日期: 2003-04-20

作者简介: 冯晓珍(1956~), 女, 副教授, 1996~1997 年在加拿大 Sherbrook 大学等离子体化学中心做过访问学者, 主要从事低温等离子体技术在废水、废气、固体废物处理方面的环境治理技术和合成纳米新材料方面的研究。

界中物质存在的第四状态,在等离子体态中存在电子、离子、中性原子和分子以及化学反应基等,许多常规条件下不能发生或需极其苛刻的条件才能发生的化学反应,极易在等离子体态里进行。人们利用物质呈等离子体态时表现出的特殊性质,研究开发出了一系列废物处理工艺和材料制备工艺^[1~4],并已广泛应用于工业。热等离子体是一种高温、高效率的新热源,它具有如下特殊的优点:

- (1)高焓、高温(> 3000 ℃)、反应速度快($10^{-5} \sim 10^{-2}$ s)、电热转换效率高(> 80%),能量集中。
- (2)大多数等离子体化学过程是一级过程,可以简化工艺过程。
- (3)等离子体化学过程对原材料的杂质不敏感,有利于处理广泛存在而处理较困难的材料,适应面宽,反应条件可以控制为氧化性、还原性和惰性气氛。
- (4)等离子体化学过程可以模拟、优化和控制。
- (5)可以借助磁场控制,使之与壁热绝缘。

这些特点有利于有机物高效快速分解,减少二恶英的排放,资源二次利用,工艺设备小型化,占地面积少,工程投资小。因此,我们首先提出用热等离子体技术,来解决皂化废液有机物难于分解的污染问题。本文给出了皂化废液的特性研究和等离子体处理单元的工艺研究可行性结果,为工业化设计提供基础数据。

2 等离子体处理皂化废液的原理

2.1 皂化废液的组成

皂化废液是一种棕黑色粘稠液体,有强烈臭味,它的组成随环己烷氧化生产工艺的差异而有所不同,但一般都是由 NaOH、有机一元酸、有机二元酸、有机脂酮聚合物和水等物质组成。典型的皂化废液组成如表 1 所示。

2.2 等离子体处理的原理

皂化废液中主要的污染物是其中的有机化合物,有效地分解有机物是解决污染问题的关键。有机物在等离子体中的热解过程是一个复杂的、同时的、连续的化学反应过程,等离子体中的电子和离子是很好的活性剂,可以快速有效的对其进行分解,使有机物出现断键、异构等,有机大分子裂解成小分子直至气体。在缺氧状态下气体主要成分是 CO、CO₂、H₂、CH₄ 等气体。在等离子体中有机物可能发生的反应如下:

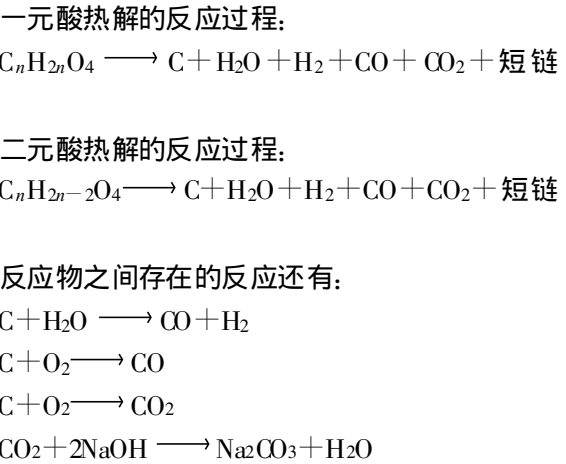
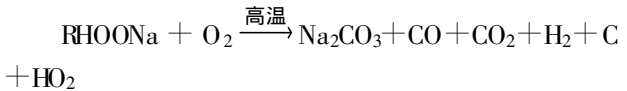


表 1 典型的皂化废液组成
Table 1 Typical composition for saponification waste liquid

成 分		比例(%)
一元酸	正丁酸	0.2
	戊酸	3.4
	己酸	1.2
二元酸	丁二酸	0.3
	戊二酸	0.5
	己二酸	4.1
羟基己酸及低聚物		7.1
水		5.92
碱(换成 NaOH)		14.5
其他不明物		9.5

在皂化废液中,钠大部分以有机酸钠形式存在,据相关资料显示^[5],有机酸钠在氧化和高温条件下的反应过程如下:



因此,固体产物中钠大部分以碳酸钠形式存在。

3 等离子体处理皂化废液粉末工艺流程

图 1 是等离子体处理皂化废液工艺流程框图,根据皂化废液的性质,我们采用了废液经干燥制成一定粒度的粉末送入等离子体炉内处理的新工艺(废液干燥制粉的能量由反应炉可燃性尾气产生),使有机物充分分解,消除污染。图 2 是等离子体处理炉,炉体高 5.5 m、最大直径 2 m,可采用 3 个等离子体发生器轮换工作或同时工作,每个发生器功率 > 100 kW,工作气体为空气,可处理废物约 100 kg/h,炉内衬有耐火材料,炉外为金属炉体。图 3 是

等离子体射流。

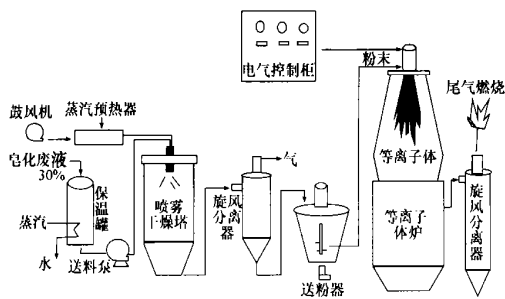


图 1 等离子体处理皂化废液工艺流程框图
Fig. 1 Schematic diagram of the plasma treatment process system for saponification waste liquid



图 2 等离子体处理炉
Fig. 2 Plasma furnace



图 3 等离子体射流
Fig. 3 Plasma jet

4 工艺实验研究结果

4.1 皂化废液的物理化学性质研究

4.1.1 皂化废液浓度与粘度的测量

粘度是液体的流动变化特性,是温度与浓度的函数,在蒸发浓缩工艺中,它影响蒸发与输送性能。通常理想状态希望废液浓度越高粘度越小越好。实验中采用 NOJ-79 型旋转粘度计与称重法和玻璃温度计测量皂化废液在不同温度条件下粘度随浓度的变化关系,结果见图 4。

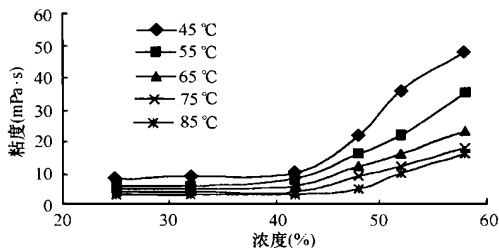


图 4 皂化废液浓度与粘度的关系
Fig. 4 Concentration vs. viscosity for saponification waste liquid

由实验结果可见,一定温度下皂化废液浓度存在临界值(42%左右)。当浓度超过此值后,粘度随浓度的增加而剧增,但随温度的增高而有减小。试验中为减少废液高浓度输送对管道的堵塞,需加热到沸点以上输送。

4.1.2 皂化废液蒸发性能

实验中对不同浓度下的沸点温度和沉淀物量进行了测量,实验结果见图 5。

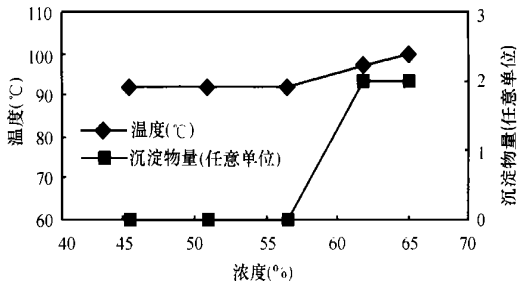


图 5 皂化废液浓度与沸点温度和沉淀物量的关系
Fig. 5 Concentration and temperature vs. precipitate for saponification waste liquid

实验观察到,废液的沸点温度在 56.6%浓度以下时为 92 °C, 56.6%浓度以上时增加到 97 °C。废液浓度超过 55%后出现沉淀物,并随浓度增高而剧增,废液变得很粘稠,流动性较差。沉淀状物主要是不溶于有机溶剂的羧酸盐类和大分子化合物等。根据实验研究的结果,蒸发浓度控制在< 50%较好,以避免废液高浓度和高粘度对管道的堵塞,造成输送不畅和停车。

4.2 皂化废液热解温度阈值测量

为了分析了解有机物在反应炉内的热解温度范围,保证有机物的完全分解,消除污染。实验是先把皂化废液装在封闭容器里,然后放在马富炉内加热升温,通过观察不同温度下有机物热解时排出的气体体积量变化,测量皂化废液有机物热解的温度阈值和完全反应的温度值。实验结果见图 6。

由实验结果可见,有机物热解的温度阈值在 350 °C以上,反应的温度范围在 350 ~ 850 °C之间。

4.3 送粉器送粉量与气体压力、流量和电机转速的关系测量

为了避免在等离子体炉内消耗大量电能除去皂化废液中的水分,我们采用了皂化废液制成干燥粉末送入炉内处理的新工艺。由于皂化废液粉末与普通的煤粉和金属粉末的物性不同,我们自行设计研制了一套特殊送粉装置,采用了螺旋定量输送和气

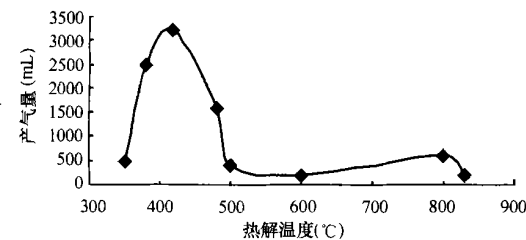


图 6 皂化废液有机物热解温度与产气量的关系
Fig. 6 Pyrolysis temperature for organic
vs. gas yield

体压力式输送相结合的方式,运行情况良好。图 7 给出了送粉器调试参数实验结果。

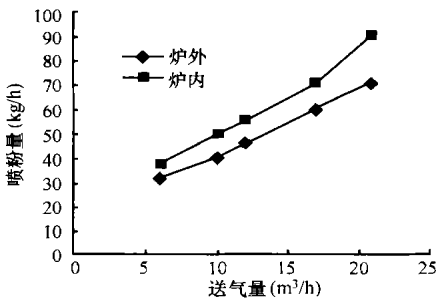


图 7 送气量与送粉量的关系
Fig. 7 Gas flow rate vs. powder flow rate

4.4 等离子体特性实验

图 8 是等离子体伏安特性曲线,它是等离子体稳定工作时电压与电流的关系,主要受到发生器的几何结构和尺寸、阴极材料、工作气体种类和流量等因素影响^[9]。由实验可见,我们采用的这类等离子体发生器的伏安特性是平坦型,即增加等离子体电弧电流,电弧电压变化较小,这样调节电流就可以达到稳定改变功率之目的。而且电弧电压较高,可以在较低电流下得到较高功率,减少热耗。图 9 是等离子体功率与气体总焓的关系,功率增加,气体总焓

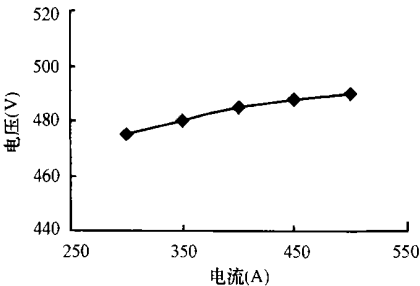


图 8 等离子体伏安特性
注:工作气体为空气,流量为 42 m³/h
Fig. 8 Plasma F-V characteristic curve

也增加,即等离子体温度增高。

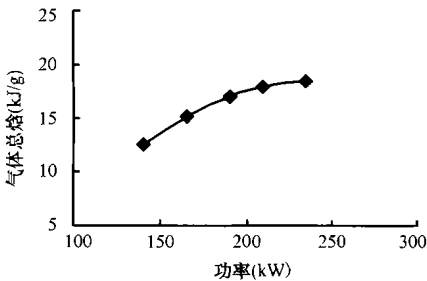


图 9 等离子体功率与气体总焓的关系
注:工作气体为空气,流量为 42 m³/h
Fig. 9 Plasma power vs. gas enthalpy

4.5 等离子体处理炉温度分布

图 10 为等离子体反应炉温度随时间的变化。采用热电偶分别插入反应炉纵向不同位置:100 mm、400 mm、600 mm 和反应炉气体出口处。从测量结果可见,在等离子体功率一定时,反应炉温度在无料送入时,大约 30 min 达到热平衡,50 min 后开始送料,炉温慢慢上升,约 70 min 后,反应炉达到热平衡,即表明工况稳定。炉温在纵向 400 mm 处最高,约 700 °C,尾气温度约 350 °C。

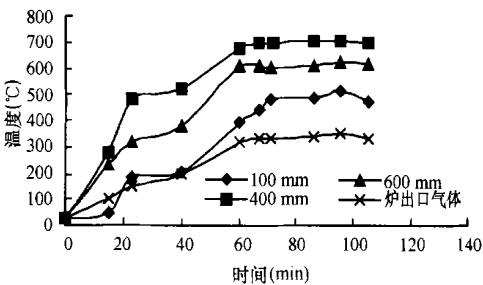


图 10 等离子体反应炉温度分布
注:等离子体功率为 70 kW,总工作气体流量 42 m³/h
Fig. 10 Temperature profile of plasma furnace

5 等离子体处理单元工艺实验结果

5.1 典型实验结果

等离子体处理单元是本工艺的关键,而其他单元都是常规工艺,因此我们重点对该单元工艺进行了研究。其工作过程为等离子体由工作气体(空气和氮气)放电产生,经等离子体炬形成等离子体高温射流送入反应炉内,一定粒度的皂化粉末以一定的速度进入等离子体,经过一系列物理化学反应,最终形成 2 种产物:可燃性气体和固体粉末(碱和碳粉)。典型实验参数如下,等离子体功率,70 ~ 100 kW;

工作气体总流量, 20 ~ 50 Nm³/h; 皂化粉末量, 约 100 kg/h; 连续处理时间, 2 h; 处理后固体产物, 总粉量 96.8 kg(48.4 kg/h); 尾气量, 约 150 m³/h; 处理炉电耗, 约 2 kg/kWh。

5.2 成分初步分析结果

皂化废液经等离子体处理后剩余产物的含量见表 2。由实验结果可见在乏氧状态下, 废液中的有机物基本分解成 CO、H₂ 等可燃性气体随尾气排放。无机物和杂质形成的固体粉末停留在炉子里随排灰器定时排放, 固体粉末的主要成分是碳粉、碳酸钠和杂质等, 其百分比各占 10%、85%和 5%。产物中有机物成分占 3%, 表明处理还不够完全, 工艺还需进一步完善, 但有机物消除率已达到 97%。

表 2 固体粉末含量分析
Table 2 Solid powder content analysis

成 分	经等离子体处理后的固体产物含量(%)
水	0.30
有机物	3.00
无机物	96.70(碳粉 30.65, 碱 69.35)
尾气	CO、H ₂ 成分为主, 气体可燃烧, 火焰红白色

6 结 论

(1)等离子体处理皂化废水研究在技术上和工艺上是可行的, 能很好地解决皂化废水污染问题, 有机物去除率>97%, 并可以回收碱和可燃气体, 资源可以二次利用。

(2)等离子体炉处理皂化废液粉末的电耗约为

2 kg/kWh, 即运行费为 150 元/t。
(3)有机物热解的温度阈值在 350 ℃以上, 反应的温度范围在 350 ~ 850 ℃之间。
(4)皂化废液浓度的临界值约为 42%左右, 当浓度超过此值后, 粘度随浓度的增加而剧增, 但随温度的增高而有减小。当废液浓度超过 55%后, 出现沉淀物, 并随浓度增高而剧增, 废液变得很粘稠, 流动性较差。
该工艺也可以用于其他废水和废物处理。由于资金和研究条件的限制, 该工艺只对等离子体处理单元进行了较详细的研究, 还缺乏整体工艺流程的实验数据, 有待进一步完善。

参 考 文 献

[1] M. J. Copsey. Applications of thermal plasma technology to environmental problems in Western Europe. International Symposium on Environmental Technologies, Atlanta, U. S. A., 1995
[2] Feng Xiaozhen, et al. The improvement on treatment of pulp waste liquor using plasma. The 2nd Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology, Korea, 1994
[3] Feng Xiaozhen, et al. A new technology and recovered soda system for treating pulp waste with plasma. 13th International Symposium on Plasam Chemistry Conference, Beijing China, 1997
[4] Maher I. Boulos, Pierre Fauchais, Emil Pfender. Thermal Plasmas. Volume 1. Canada, 1994
[5] [美] R. T 莫里森, R. N 博伊德著. 有机化学. 北京: 烃加工出版社, 1985
[6] 冯晓珍. 大功率长寿命电弧等离子体炬研制. 核聚变与等离子体物理, 2000, 20(4): 246 ~ 250