

DOI: 10.13205/j.hjgc.202507020

董隽, 黄国龙, 酆淑琦, 等. CaO催化热解锂电池废盐中有机物的特性研究[J]. 环境工程, 2025, 43(7): 184–192.

DONG J, HUANG G L, LI S Q, et al. Research on the characteristics of CaO-catalyzed pyrolysis of organic compounds in waste salt from lithium batteries[J]. Environmental Engineering, 2025, 43(7): 184–192.

CaO催化热解锂电池废盐中有机物的特性研究

董隽¹ 黄国龙^{2,1*} 酆淑琦¹ 李音¹ 李顺¹ 王世峰¹ 王飞³

(1. 杭州职业技术学院生态健康学院 新型生物基材料关键技术改进与应用杭州市工程研究中心, 杭州 310018;
2. 浙江臻净环境科技有限公司, 杭州 310020; 3. 浙江大学能源工程学院 能源高效清洁利用全国重点实验室,
杭州 310007)

摘要:工业废盐热解是实现其资源化利用的潜在技术之一, 不仅能制备高附加值产品盐, 还可实现废弃物的回收利用。以某企业锂电池电解液碳酸亚乙烯酯(VC)生产废盐为处理对象, 研究废盐的热处理特性及催化热解对废盐中有机物脱除的影响。结果表明, 废盐中 $\omega(\text{NaCl})$ 为79.0%, $\omega(\text{TOC})$ 为38360 mg/kg, 有机组成主要为三甲基硅烷酯和环状硅氧烷等。热重分析表明, 废盐焚烧和热解的反应历程相似, 可分为水分脱除(<130 °C)、低沸点有机物脱除(130~245 °C)、高沸点有机物脱除(260~470 °C)、焦炭燃烧或裂解(470~660 °C)和废盐熔融(>660 °C)等主要失重阶段。加入CaO催化热解有利于降低废盐中有机物的析出温度, 促进有机物分解。利用管式炉固定床进一步优化废盐催化热解的工况条件为 $m(\text{CaO}):m(\text{废盐})=1:3$, 热解温度600 °C, 停留时间20 min。采用废盐热解-筛分-溶解过滤-化学沉淀-蒸发结晶工艺制备再生盐, 测得结晶盐中 $\omega(\text{NaCl})$ 为97.0%, $\omega(\text{TOC})$ 为47 mg/kg, 有机物去除率为99.87%, 可为工业废盐资源化利用提供参考。

关键词:工业废盐; 热解; 催化热解; 氧化钙; 资源化利用

Research on characteristics of CaO-catalyzed pyrolysis of organic compounds in waste salt from lithium batteries

DONG Jun¹, HUANG Guolong^{2,1*}, LI Shuqi¹, LI Yin¹, LI Shun¹, WANG Shifeng¹, WANG Fei³

(1. Hangzhou Engineering Research Center for Key Technology Improvement and Application of Novel Bio-Based Materials, Ecology and Health Institute, Hangzhou Vocational and Technical College, Hangzhou 310018, China;
2. Zhejiang Zhenjing Environmental Technology Co., Ltd., Hangzhou 310020, China;
3. State Key Laboratory of Clean and Efficient Utilization of Energy, College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310007, China)

Abstract: Pyrolysis of industrial waste salt is a promising technology for resource recovery, offering high-value salt products and effective waste reuse approaches. This study focused on the waste salt produced during the production of ethylene carbonate (VC) electrolyte for lithium batteries, examining its thermal treatment characteristics and the impact of catalytic pyrolysis on the removal of organic compounds. The results indicated that NaCl accounted for 79.0% of the waste salt's mass fraction, with a total organic carbon (TOC) content of 38360 mg/kg. The organic composition primarily consisted of trimethylsilyl esters and cyclic siloxanes. Thermogravimetric analysis showed that both the combustion and pyrolysis processes

收稿日期: 2024-11-29; 修改日期: 2025-01-12; 接收日期: 2025-02-10

基金项目: 浙江省“尖兵领雁+X”研发攻关计划项目(2024C03129)

第一作者: 董隽(1988—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为固体废弃物资源化利用。zd_dongjun@zju.edu.cn

* 通信作者: 黄国龙(1990—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为工业废水处理和危废资源化。edgarhuang3663@163.com

of waste salt exhibited similar reaction stages: moisture removal ($<130\text{ }^{\circ}\text{C}$), removal of low-boiling organic compounds (130 to $245\text{ }^{\circ}\text{C}$), removal of high-boiling organic compounds (260 to $470\text{ }^{\circ}\text{C}$), char combustion or pyrolysis (470 to $660\text{ }^{\circ}\text{C}$), and waste salt melting ($>660\text{ }^{\circ}\text{C}$). The addition of CaO for catalytic pyrolysis facilitated the reduction of organic matter volatilization temperature, promoting the decomposition of organic compounds. The optimized conditions for catalytic pyrolysis in a tube furnace fixed-bed reactor were determined as follows: a CaO-to-waste salt mass ratio of $1:3$, a pyrolysis temperature of $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, and a residence time of 20 min . Through a process involving pyrolysis, screening, dissolution, filtration, chemical precipitation, and evaporation crystallization, regenerated salt was prepared. The crystalline salt had a NaCl content of 97.0% , a TOC content of 47 mg/kg , and an organic removal rate of 99.87% was achieved. This method provides a reference for the resource recovery of industrial waste salt.

Keywords: industrial waste salt; pyrolysis; catalytic pyrolysis; CaO; resource utilization

0 引言

随着我国“碳达峰、碳中和”目标的提出,新能源作为推动能源结构绿色转型与低碳发展的核心动力,已逐步成为电力供应、新能源汽车行业等的关键组成^[1,2]。储能技术是支撑我国大规模发展新能源、提升电力系统调节能力、保障能源安全的重要支柱^[3],其中锂离子电池储能作为新型电化学储能技术之一,因其能量密度较高和循环寿命较长等优点受到广泛关注,在光伏发电、电网调峰等诸多领域已实现产业化应用^[4,5]。

锂离子电池的结构主要包括正负极材料、电解液、隔膜和黏连剂等^[6,7]。电解液主要由溶剂、锂盐以及添加剂组成,其中,碳酸亚乙烯酯(vinylene carbonate, VC)是一种重要的电解液添加剂,不仅可以作为锂离子电池的有机成膜添加剂,帮助形成稳定界面,而且能提高电池的耐高低温性能以增强其综合性能^[8-10],成为目前使用量最大的电解液添加剂。然而VC在生产过程的精馏残渣中会产生大量废盐,主要含氯化钠、三乙胺盐酸盐、氯代碳酸乙烯酯、二丁基羟基甲苯、少量VC以及反应中添加的有机溶剂和辅料^[11],成分复杂,有机物含量高、难降解,对生态环境和人体健康具有潜在危害。我国《国家危险废物名录(2021年版)》明确将多种化工和工业生产过程废盐列入名录^[12]。随着我国锂电产业的持续规模扩大和日益趋紧的环保政策,VC等工业废盐的处理处置已成为一项亟待解决的热点问题^[13]。

目前废盐的无害化处理方法以填埋和焚烧为主,但填埋存在占地面积大、预处理和处置成本高等问题,焚烧由于废盐的高氯离子含量、低沸点等特性而面临较大困难^[14,15]。资源化利用是目前废盐处理的发展方向,主要包括洗涤法、高级氧化法、生物降

解法、热解法等^[16]。其中,洗涤法存在洗涤液和溶剂二次污染等问题^[17];高级氧化法的预处理较复杂,能耗较高^[18];生物降解法对菌种的抗性要求高,应用较少。与上述方法相比,热解法可使废盐中的有机物分解为小分子易挥发气体,从而实现与固体废盐的分离,具有处理时间短、有机物去除彻底、工艺简单等优点^[19,20]。如张森等^[21]采用热解法处理农药行业NaCl-KCl型废盐,发现温度 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 10 min 为最佳工艺参数,热解盐进一步采用溶解净化-热蒸发结晶-冷却结晶分离得到钠盐、钾盐,有机物去除率达 99% ,达到工业盐质量要求。张步云等^[22]采用优化设计的热解炭化炉处理化工副产废盐,表明温度为 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保温时间为 120 min 工况下,废盐中有机物含量从 170000 mg/kg 降至 35.8 mg/kg ,达到离子膜烧碱工艺要求。

然而,采用热解法处理含有机物废盐时,由于盐熔点较低(如NaCl熔点为 $801\text{ }^{\circ}\text{C}$),若热解温度过高则废盐易熔融结块,导致设备腐蚀;而若热解温度过低则可能导致有机物脱除不彻底,影响进一步利用。与高温热解相比,催化热解可以促进热解过程中的化学反应,有望在较低温度下实现有机物的高效转化,提高回收盐产品品质,因此更具实际意义。催化热解中采用的催化剂主要有分子筛类、金属氧化物类和盐类等^[23]。其中,钙基氧化物作为催化剂,已被证明对有机物热解及产物特性具有显著影响^[23-25]。王俊丽等^[26]采用贝壳衍生CaO对低阶煤进行催化热解,发现CaO的加入促进了芳香环缩聚生成 H_2 的反应,并使大分子结构中化学键的裂解温度降低,热解反应更容易进行。王利亚等^[27]以煅烧白云石作为催化剂热解污泥,发现添加白云石对重烃化合物的脱氢反应具有促进作用,可加速污泥裂解和产物的二

次裂解,使气态产物增加。然而,目前钙基等催化剂对废盐催化热解特性及过程调控的相关研究鲜有报道。

本研究采用CaO作为催化剂开展VC废盐催化热解的研究。利用热重分析(TG/DTG)和管式炉固定床研究废盐热解及催化热解特性,考察CaO催化剂作用(添加量、热解温度、热解时间等)对废盐中有机物脱除的影响。系统分析热解前后废盐样品的理化特性,探究最佳反应工况和回收盐产品质量,以期为锂电池电解液生产废盐的热解资源化利用提供理论和实践依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 实验原料

本实验废盐来源于某公司VC生产过程中的高盐废水经蒸发后形成的固体废盐。废盐外观呈棕褐色颗粒状固体,有刺激性气味。称取2.5 g废盐样品定容于500 mL容量瓶中,溶液pH为10.88。

由于CaO具有原料来源广泛、价格低廉等优点,选取CaO作为VC废盐热解的催化剂。CaO购于上海麦克林生化科技股份有限公司,研磨过筛后置于900 °C马弗炉内煅烧4 h,冷却至室温保存。将CaO与VC废盐按一定质量比($m(\text{CaO}):m(\text{废盐})=0.5:1:5:1:4:1:3:1:2:1:1$)物理均匀混合得到混合样品。

1.1.2 实验仪器

同步热分析仪(STA 449 F5, Netzsch)、管式炉固定床反应器(SLGL-1200M, 上海钜晶)、马弗炉(SX2-2.5-12A, 绍兴易诚)、真空干燥箱(LC-DZF-6090AB, 上海力辰)等。

1.2 实验方法

1.2.1 废盐理化特性分析

取适量废盐样品,依据GB/T 28731—2012《固体生物质燃料工业分析方法》^[28]进行废盐的工业分析。将废盐置于105 °C烘箱中干燥24 h,使用X射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker)分析物相结构;使用扫描电子显微镜(SEM, Sigma 300, Zeiss)分析微观表面结构和元素分布;使用X射线荧光光谱仪(XRF, Axios, Panalytical)进行主要元素分析;使用傅里叶红外光谱仪(FTIR, Nicolet iS20, Thermo Scientific)分析有机物官能团。取适量干燥后的废盐配制为500 mg/L溶液,使用原子吸收光谱仪(AAS, ICE 3500, Thermo Scientific)测定Na⁺和K⁺含量;使用离子色谱

仪(IC, ICS-1100, Thermo Scientific)测定Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺含量;使用酸标准溶液滴定法,分别以酚酞和甲基橙为指示剂,测定CO₃²⁻和HCO₃⁻含量。

废盐中的有机物总量采用烧失率衡量。烧失率定义为样品焙烧过程中损失的质量占样品原始质量的百分比,实验具体操作为:将经过105 °C干燥后的废盐置于650 °C马弗炉内焙烧30 min,置于干燥器中冷却至室温后称重,再反复灼烧至恒重。取适量废盐配置为溶液,利用总有机碳分析仪测定废盐中总有机碳(TOC)含量。采用气相色谱质谱(GC-MS)仪分析废盐中有机物成分,具体操作为:取适量废盐配置为溶液,加入萃取剂二氯甲烷后分液,将有机相转移至装有无水硫酸钠的锥形瓶中密封静置8 h,固液分离后将有机相在40 °C下旋转蒸发浓缩至1 mL,上机进行GC-MS测试。

1.2.2 废盐热重实验

利用TG/DTG研究VC废盐中有机物的燃烧和热解特性。实验中,每次取(10±0.05) mg物料,分别以标准空气(燃烧工况)和高纯氮气(热解工况)为载气,以10 °C/min的速率升温至设定温度800 °C,载气流量设定为50 mL/min。到达设定温度后停止加热,并持续通气直至样品冷却至25 °C。为了研究CaO催化剂添加对废盐热解特性的影响,将 $m(\text{CaO}):m(\text{废盐})=1:3$ 混合均匀后热解,实验条件与废盐原样热解保持相同。每次实验前均使用空白坩埚作为空白实验以获取基线,并以此为基准对热重实验的失重曲线进行校正。

采用废盐剩余质量和失重速率表征热分解特性。为了保证数据的一致性,结果采用归一法衡算,即在有CaO添加的工况下,将原始CaO质量从产物质量中扣除。

1.2.3 废盐固定床催化热解实验

根据TG/DTG研究结果,使用管式炉固定床反应器进一步研究废盐中有机物的催化热解特性。将废盐样品于105 °C烘箱中干燥,随后将其与CaO按给定质量比混合均匀,称取一定质量混合样品装入瓷舟,并将瓷舟置于管式炉石英管管口。密封管口后,炉内通入氮气吹扫约15 min,使炉内保持氮气气氛。随后开启加热装置,待管式炉内温度升高至目标温度(400~700 °C)后,迅速将瓷舟推送至炉内中心处。样品在目标温度下保持一定的停留时间(5~30 min),随后冷却至室温,放入干燥皿中。实验研究不同CaO添

加量、热解温度和停留时间对废盐中有机物脱除的影响,并优化反应工况。

采用废盐减重率表征分析废盐热解的效果,定义为废盐热解后损失的质量占原始废盐质量的百分比。采用归一法衡算 CaO 添加工况下的结果,计算方法与 1.2.2 节 TG/DTG 实验相同。

由于在热解气氛下废盐中的有机物会裂解生成焦炭,难以直接采用产物 TOC 含量来表征有机物的脱除情况,因此采用产物烧失率表征热解后产物中残留的有机物含量,具体实验操作同 1.2.1 节。

2 结果与讨论

2.1 废盐理化特性

2.1.1 无机物相分析

表 1 为 VC 废盐的工业分析结果,样品的空气干燥基水分为 4.45%。VC 废盐的 XRD 谱图如图 1 所示。NaCl 为样品的主要特征峰,是废盐的主要无机物相。样品中还含有 Na₂CO₃ 特征峰,与表 1 中 CO₃²⁻ 的检测结果相符,推测主要来源于废水处理中添加的 Na₂CO₃ 药剂。结合 AAS 和 IC 测定废盐中阴阳离子的结果(表 2)可知:废盐中 NaCl 的含量约 79.0%,其余离子 K⁺、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 等含量较低。XRF 分析结果(表 3)进一步证实,废盐中含有少量 Si、Ca、Al、Fe 等杂质,含量均较

低,废盐资源化回收利用的潜力较高。

表 1 VC 废盐的工业分析

Table 1 Proximate analysis of VC waste salt %				
工业分析	水分 M_{ad}	挥发分 V_{ad}	固定碳 FC_{ad}	灰分 A_{ad}
含量	4.45	2.25	8.99	84.31

表 2 VC 废盐中离子含量

Table 2 The ions contents in VC waste salt %							
$\omega(\text{Na}^+)$	$\omega(\text{K}^+)$	$\omega(\text{NH}_4^+)$	$\omega(\text{Cl}^-)$	$\omega(\text{SO}_4^{2-})$	$\omega(\text{NO}_3^-)$	$\omega(\text{CO}_3^{2-})$	$\omega(\text{HCO}_3^-)$
37.1	0.3	未检出	47.9	0.1	未检出	1.2	0.1

表 3 VC 废盐的主要元素分析

Table 3 Analysis of the main elements in VC waste salt %							
$\omega(\text{O})$	$\omega(\text{Na})$	$\omega(\text{Al})$	$\omega(\text{Si})$	$\omega(\text{S})$	$\omega(\text{Cl})$	$\omega(\text{Ca})$	$\omega(\text{Fe})$
30.5	39.8	0.03	0.06	0.08	29.4	0.04	0.01

2.1.2 有机成分分析

采用烧失率测得废盐中的有机物总量为 3.41%,采用总有机碳分析仪测得样品 TOC 含量为 38360 mg/kg。利用 GC-MS 测试废盐中有机物成分,结果如图 2 和表 4 所示。废盐中的有机物主要为三甲基硅烷酯、环状硅氧烷等,为 VC 生产的添加剂、阻燃剂等,以及反应中生成的有机合成中间体,且不同有机物的沸点差别较大(115~474 ℃)。

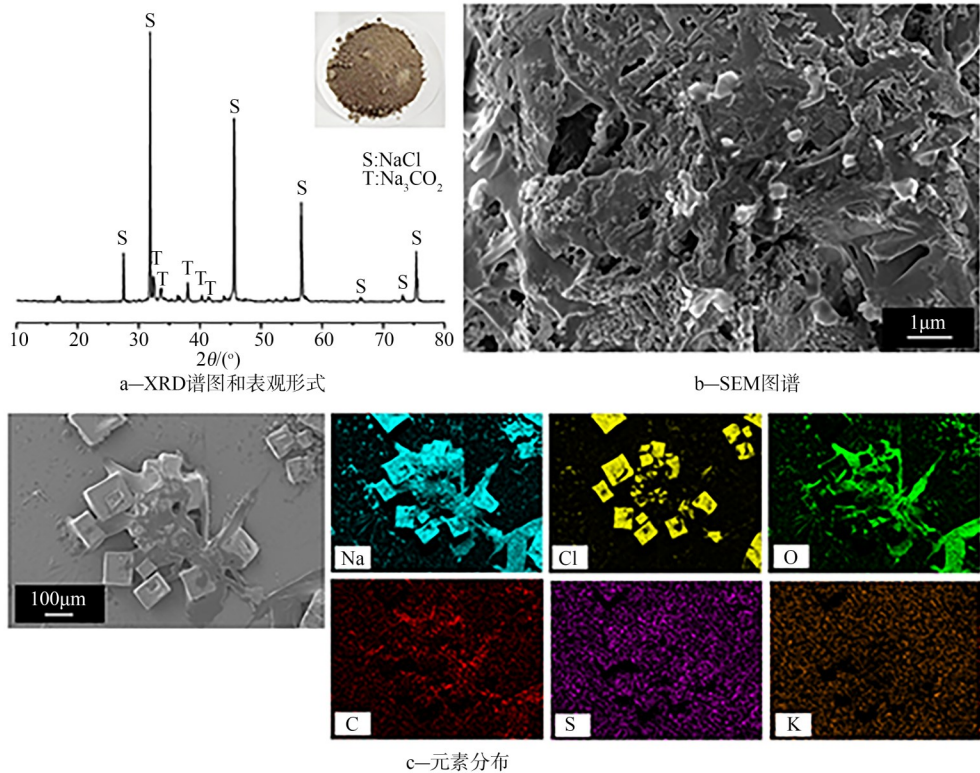


图 1 VC 废盐的理化特性表征

Figure 1 Physicochemical properties of VC waste salt

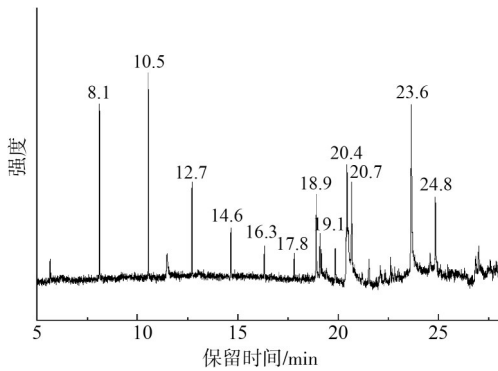


图2 VC废盐中有机物的GC-MS分析

Figure 2 GC-MS analysis of organic compounds in VC waste salt

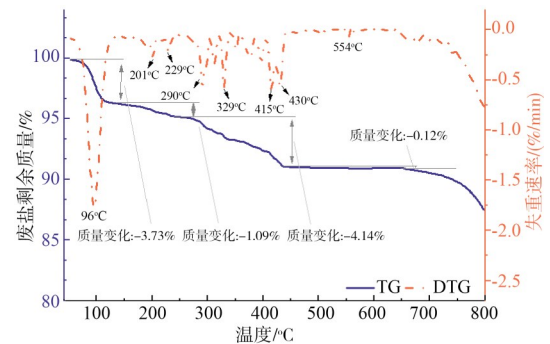
表4 VC废盐中有机物成分分析

Table 4 Analysis of organic components in VC waste salt

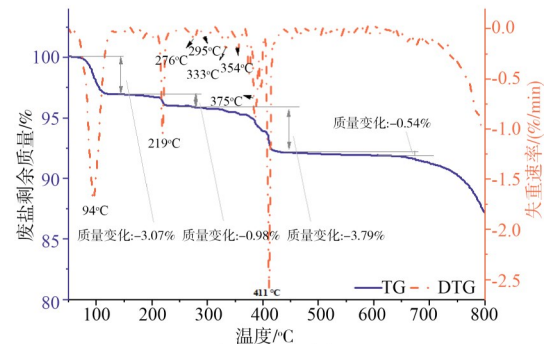
保留时间/min	有机物成分	峰面积/%	沸点/℃
8.1	十甲基环五硅氧烷	8.04	210.0
10.5	十二甲基环六硅氧烷	9.81	245.0
12.7	十四甲基环七硅氧烷	4.64	336.5
14.6	十六甲基环辛硅氧烷	2.88	290.0
16.3	十八甲基环九硅氧烷	1.86	415.7
17.8	十六甲基二氢八硅氧烷	1.63	387.5
18.9	十六酸三甲基硅烷酯	5.54	364.3
19.1	(Z)-9-十八碳烯-18-内酯	2.16	115.0
20.4	(E)-9-十八碳烯酸三甲基硅烷酯	17.94	351.4
20.7	硬脂氧基三甲基硅烷酯	8.02	394.1
23.6	(Z)-13-二十二碳烯酸三甲基硅烷酯	17.22	474.0
24.8	24,25-二羟基胆钙化醇	6.29	469.0

2.2 热重分析

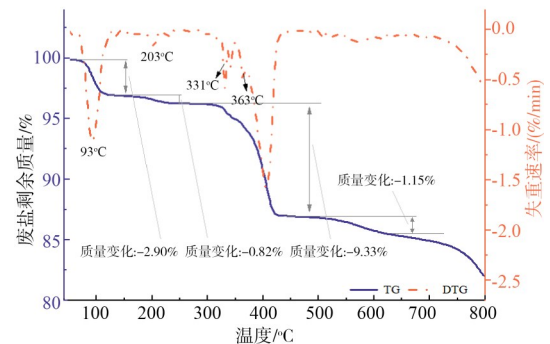
通过热重分析得到VC废盐在10℃/min升温速率下的TG曲线和DTG曲线。图3a为废盐在燃烧过程(空气气氛)中的质量变化和失重速率变化情况。可知:废盐燃烧过程主要可分为5个失重阶段:第1失重阶段(起始~130℃)在约96℃处出现明显失重峰,结合废盐的工业分析可以验证该阶段为干燥失水阶段,废盐减重率约3.73%。第2失重阶段(130~245℃)存在2个较为明显的失重峰(201,229℃),样品减重率约1.09%,结合表4中不同有机物的沸点,推测为废盐中一些较低沸点有机物的挥发。第3失重阶段(245~440℃)为样品主要失重阶段,出现若干失重小峰,减重率约4.14%,可能是较高沸点有机物的挥发及固定碳的氧化分解。第4失重阶段(440~640℃)样品失重缓慢,减重率约0.12%,推测为少量有机物的持续热分解以及氧化产生积碳的燃烧^[29]。之后样品在第5失重阶段(>640℃)快速失重,主要是由于高温下废盐逐渐熔化并转化为气体挥发。



a-废盐, 空气气氛



b-废盐, 氮气气氛



c-m(CaO):m(废盐)=1:3, 氮气气氛

图3 VC废盐热重实验中质量和失重速率变化

Figure 3 Changes in mass and mass loss rate during thermogravimetric analysis of VC waste salt

由废盐热解(氮气气氛)的TG/DTG曲线(图3b)可见,废盐热解过程与燃烧过程的热重曲线相似,可分为5个失重阶段。在热重起始温度~130℃区间存在1个较明显的失重峰,样品减重率约3.07%,对应废盐中水分挥发过程。第2失重阶段为130~260℃,在约219℃处出现失重峰,减重率约0.98%,为低沸点有机物的挥发。与燃烧相似,热解过程的主要失重阶段为260~430℃,样品出现一系列连续失重峰,减重率约3.79%,推测为部分高沸点有机物的持续挥发以及热解生成焦炭的裂解^[30]。随后的第4失重阶段(430~660℃)废盐的质量变化较小,失重率约0.54%,可能是高沸点有机物的持续挥发和焦炭的持

续裂解。660℃之后样品快速失重,推测该温度下废盐开始熔化挥发。

$m(\text{CaO}):m(\text{废盐})$ 为1:3混合热解工况下的TG/DTG曲线如图3c所示。可知:起始阶段(室温~130℃)为脱水阶段,减重率约2.90%。与废盐原样燃烧和热解的工况相比,CaO加入后样品在该阶段的减重率降低,主要是由于CaO与废盐析出的水分发生反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,减少了水向气相的挥发^[31]。在第2失重阶段(130~260℃),样品减重率约0.82%,为低沸点有机物的挥发。对比图3a和图3b可见:CaO的加入导致第2失重阶段的减重率降低,主要推测是CaO与废盐热解释放的 CO_2 等气体发生反应生成 CaCO_3 ,使反应区热失重减少^[31]。随后,样品在260~470℃出现3个明显失重峰(331,363,405℃),减重率约9.33%,显著高于废盐原样燃烧和热解工况,推测主要原因为:1)较高沸点有机物的持续挥发和分解;2)热解焦炭的2次裂解;3)低温区生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生分解。在440~630℃,有较为缓慢的热解过程,减重率约1.15%,可能由于高沸点有机物持续热解、焦炭二次裂解以及 CaCO_3 开始分解。630℃之后废盐开始熔融挥发,样品快速失重。

对比以上结果可以发现,废盐原样燃烧、热解和加入CaO混合热解的失重过程整体趋势相似,均可分为水分脱除、低沸点有机物脱除、高沸点有机物脱除、焦炭燃烧或裂解、废盐熔融等5个主要阶段。但对比废盐原样燃烧和热解工况在熔融之前(即<640~660℃)的失重情况,发现燃烧工况下样品减重率(约9.08%)高于热解工况(约8.38%),且燃烧工况下形成失重峰的温度较低,这表明氧气的存在有利于促进有机组分发生氧化反应,从而分解成较小分子的挥发性气体,更容易从废盐中分离。而在热解条件下,有机物形成的焦炭裂解不完全,残留在样品表面,使样品减重率降低。而相比于废盐单独热解,加入CaO混合热解有利于降低有机物的析出温度,增加样品减重率(约14.20%)。这主要是由于CaO的添加在反应中起催化作用,促进废盐中的有机物的热分解和焦炭裂解,从而提高有机物转化成气体挥发。综上可知,CaO催化热解具备资源化处理利用VC废盐的潜力。

2.3 固定床催化热解特性分析

2.3.1 CaO添加量对VC废盐催化热解的影响

依据热重实验结果,进一步使用固定床反应器

开展废盐催化热解实验。在热解温度为400℃、停留时间为15 min条件下,采用CaO与VC废盐混合进行催化热解,在不同CaO添加量工况下VC废盐的热解效果如图4a所示。可知:CaO催化剂的加入显著影响了废盐中有机物的热解。与废盐原样热解相比,随着CaO添加量的增加,热解减重率明显提高,由0.3%(不添加CaO)增加至1.5% [$m(\text{CaO}):m(\text{废盐})=1:1$]。该现象与废盐催化热解的TG/DTG结论相符,表明CaO催化并促进了废盐中有机物的热解。而固定床实验中废盐的热解减重率低于TG/DTG实验,主要是由于废盐样品在热解前进行烘干,降低了该部分水分脱除以及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解导致的样品减重。CaO对有机物分解的催化作用可能归因于CaO对碳氢化合物中C—C、C—H等键的断裂等具有活化作用,降低了有机大分子断裂的活化能,增强了裂解反应的程度,加速大分子有机物在较低温度下分解或促进其热解产物二次裂解为小分子^[26]。图4a中产物烧失率进一步证实了上述推论。随着CaO添加量的增加,废盐热解的产物烧失率显著降低,表明CaO促进了废盐中有机物向气相的转化,使废盐中的有机物含量减少。当 $m(\text{CaO}):m(\text{废盐})$ 从0升高至1:3时,热解减重率显著提高、产物烧失率显著降低,但进一步增加CaO与废盐的质量比时产物减重率和烧失率的变化幅度不大,表明 $m(\text{CaO}):m(\text{废盐})$ 为1:3是兼具效率和经济性的添加比例。

2.3.2 热解温度对VC废盐催化热解的影响

热解温度是影响产物分布的重要参数之一。选取7个不同热解温度(400,450,500,550,600,650,700℃),在 $m(\text{CaO}):m(\text{废盐})$ 为1:3、停留时间15 min下,分析热解温度对废盐中有机物催化热解的影响,结果如图4b所示。可知:当热解温度从400℃升高至500℃时,热解减重率显著提高,而产物烧失率则呈相反趋势。该结果和TG/DTG数据相符,证实了400~500℃温度区间内废盐中的有机物大量分解挥发。随着热解温度的进一步升高,热解减重率持续升高,产物烧失率降低。这是由于提高反应温度有利于高沸点有机物的挥发以及热解产物的二次裂解,使大分子有机物进一步裂解为小分子挥发性物质^[32]。当热解温度>600℃后,产物烧失率的降幅开始变缓,表明有机物分解基本完成;但由于高沸点有机物持续析出,或 CaCO_3 在600℃以上开始分解,使产物失重率随着温度的升高仍有缓慢降低。值得注

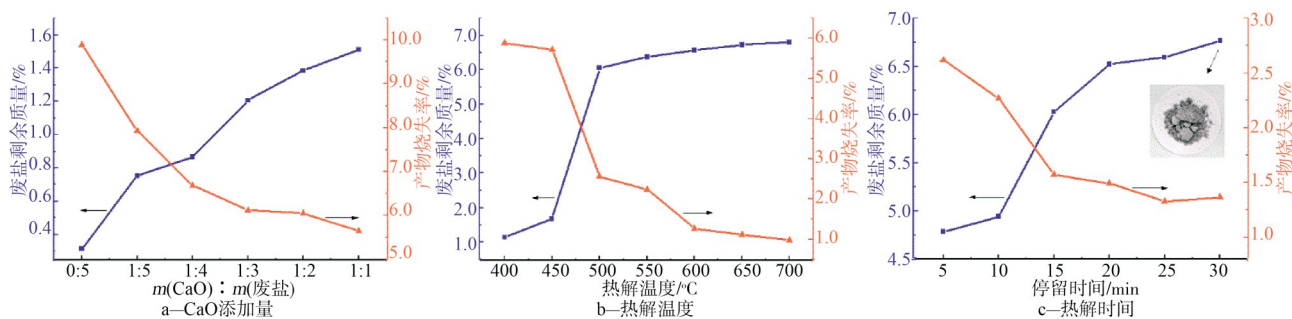


图4 VC废盐在不同条件下的减重率和产物烧失率

Figure 4 Mass loss rates and product ignition loss rates of VC waste salt in different conditions

意的是,如图4b所示,热解温度为700 $^{\circ}\text{C}$ 条件下废盐热解样品出现熔融和结块现象,与TG/DTG结果相符,表明VC废盐催化热解的反应温度应控制在该温度以下,以免废盐在炉内熔融结渣从而影响产物品质和设备安全性。

2.3.3 停留时间对VC废盐催化热解的影响

在 $m(\text{CaO}) : m(\text{废盐})$ 为1:3、热解温度为600 $^{\circ}\text{C}$ 工况下不同热解停留时间对废盐中有机物催化热解的影响如图4c所示。当热解停留时间从5 min增加至30 min,热解减重率由4.8%提高至6.8%,表明废盐中有机物裂解的反应程度增强,促进了有机物向气相方向的转化^[33, 34]。该过程中产物烧失率由2.6%(停留时间5 min)下降至1.4%(停留时间30 min),进一步证实了热解产物中有机物含量的降低。由图4c还可以看出:当热解停留时间由5 min增加至约20 min时,热解减重率增速较快,产物烧失率降幅较大;而进一步提高热解停留时间至20 min以上时,热解减重率维持在6.5%~6.8%,表明停留时间继续提升对有机物脱除的影响不明显。综合考虑有机物脱除效果和热解能耗,确定停留时间宜控制在约20 min。

2.4 热解产物特性分析

经过如上系列实验,对比得出VC废盐的最佳热解工况为: $m(\text{CaO}) : m(\text{废盐})$ 为1:3,热解温度为600 $^{\circ}\text{C}$,停留时间为20 min。在该工况下,对废盐原样和热解后样品进行FTIR分析,结果如图5所示。可知:VC废盐原样中在3300~3700 cm^{-1} 内出现1个强吸收峰,对应—OH官能团,可能是废盐中存在醇类或酚类物质;在1250~1600 cm^{-1} 内出现的强吸收峰对应苯环骨架、—N—H酰胺;在850~950 cm^{-1} 内出现的强吸收峰对应—NH₂官能团,可能是废盐中的胺类有机物。此外,废盐中还含有一CH烷烃类(2400~2600 cm^{-1})、—COO羧酸类(1750~1800 cm^{-1})、—C—O脂

类、醚类(1100~1200 cm^{-1})、取代苯类及—C—X(<800 cm^{-1})等官能团,与表4中GC-MS分析结果相符。对比热解前后废盐样品可见,热解后样品的红外光谱特征峰峰强显著降低或消失,表明废盐中有机物被分解脱除。但最优热解工况下,热解后样品中在3435, 1442, 880 cm^{-1} 等波数处仍出现特征峰,表明剩余有机物及其裂解产物的热稳定性较强,热解无法使其完全去除。

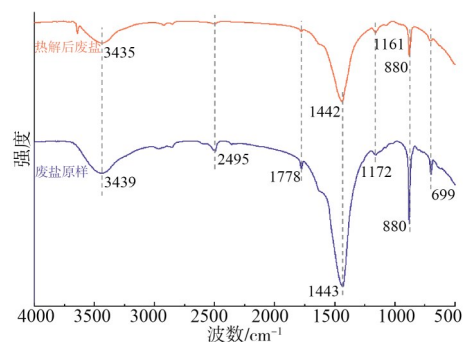


图5 VC废盐热解前后红外光谱图

Figure 5 FTIR spectrum of VC waste salt before and after pyrolysis

设计废盐热解资源化利用的工艺流程如图6所示。可知:将废盐与CaO混合热解,去除废盐中大部分有机物;热解后混合物料进行筛分,通过粒径差异分离出大部分CaO并至炉膛回用;将废盐溶解制成溶液,CaO与水反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,随后过滤去除焦炭等不溶性悬浮物;过滤后溶液中添加 Na_2CO_3 ,与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 CaCO_3 沉淀,反应出水过滤后再添加HCl溶液,以去除生成的NaOH溶液和过量的 Na_2CO_3 溶液;最后进行蒸发结晶,制得NaCl结晶盐产品。按照以上工艺流程,对热解后废盐进一步后处理小试实验,测得蒸发结晶后的NaCl质量分数为97.0%,结晶盐中TOC含量为47 mg/kg,TOC去除率99.87%,表明工业盐对于一些工业领域已具有回收

利用价值。

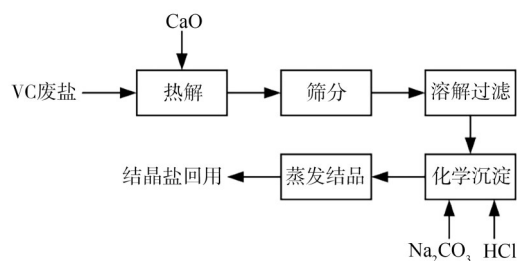


图6 VC废盐资源化利用工艺流程

Figure 6 Resource utilization process flow of VC waste salt

3 结 论

1)废盐焚烧和热解的热重曲线相似,反应过程可分为水分脱除、低沸点有机物脱除、高沸点有机物脱除、焦炭燃烧或裂解和废盐熔融等主要失重阶段。焚烧和热解均能有效去除某公司VC生产废盐中的有机物,加入CaO催化热解可降低有机物的析出温度,提高废盐中有机物脱除效果。

2)实验中VC废盐催化热解的最佳工况为: $m(\text{CaO}):m(\text{废盐})$ 为1:3,热解温度 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,热解停留时间 20 min 。进一步提高热解温度会使废盐熔融,阻碍有机物分解并导致产物品质下降。

3)设计废盐热解-筛分-溶解过滤-化学沉淀-蒸发结晶工艺流程处理某公司VC生产废盐,小试实验所得结晶盐中NaCl质量分数为 97.0% ,TOC含量为 47 mg/kg ,TOC去除率 99.87% ,具有工业回收利用价值。

参考文献

- [1] LIU Z, DENG Z, HE G, et al. Challenges and opportunities for carbon neutrality in China [J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2022, 3(2): 141-155.
- [2] 李斌,丁一. “供-需-储”联动模式下低碳电力调度优化模型研究[J]. *环境工程*, 2023, 41(增刊2): 875-878,85.
LI B, DING Y. Research into the optimization model of low carbon power dispatch base on the mode of supply-demand-storage [J]. *Environmental Engineering*, 2023, 41(S2): 875-878,85.
- [3] YANG B, ZHANG Q, HUANG H, et al. Engineering relaxors by entropy for high energy storage performance [J]. *Nature Energy*, 2023, 8(9): 956-964.
- [4] 龙潘,耿光超,江全元,等. 储能系统锂电池电热耦合建模及参数辨识方法研究[J]. *太阳能学报*, 2024, 45(4): 318-327.
LONG P, GENG G C, JIANG Q Y, et al. Study on electrothermal coupling modeling and parameter identification of lithium battery energy storage system [J]. *Journal of Solar Energy*, 2024, 45(4): 318-327.

- [5] ZHANG C, WEI Y L, CAO P F, et al. Energy storage system: current studies on batteries and power condition system [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 3091-3106.
- [6] NIU H, ZHANG N, LU Y, et al. Strategies toward the development of high-energy-density lithium batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 88: 111666.
- [7] 杨见青,关杰,梁波,等. 我国废弃磷酸铁锂电池的资源化研究 [J]. *环境工程*, 2017, 35(2): 127-132.
YANG J Q, GUAN J, LIANG B, et al. Research on recycling of the scrap lithium iron phosphate batteries in china [J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(2): 127-132.
- [8] XU T, HUANG S, MIN Y, et al. Gelatin network reinforced poly (vinylene carbonate-acrylonitrile) based composite solid electrolyte for all-solid-state lithium metal batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146409.
- [9] 刘通,杨瑰婷,毕辉,等. 高能量密度高功率密度兼顾型锂离子电池研究现状与展望 [J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(1): 54-76.
LIU T, YANG G T, BI H, et al. Recent progress in high-energy and high-power lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(1): 54-76.
- [10] 刘水发,胡健,吴娜,等. 退役锂离子电池湿法回收车间废水的电渗析浓缩研究 [J]. *环境工程*, 2023, 41(增刊1): 276-279.
LIU S F, HU J, WU N, et al. Desalination and concentration of workshop effluent generated during the recycling of retired lithium ion battery [J]. *Environmental Engineering*, 2023, 41 (S1): 276-279.
- [11] WU Y, MA J, JIANG H, et al. Confined in-situ polymerization of poly(1,3-dioxolane) and poly(vinylene carbonate)-based quasi-solid polymer electrolyte with improved uniformity for lithium metal batteries [J]. *Materials Today Energy*, 2023, 32: 101239.
- [12] 生态环境部,国家发展和改革委员会,公安部. 国家危险废物名录(2021年版) [S]. 北京: 中华人民共和国国务院公报, 2021 (4): 18-46.
Ministry of Ecology and Environment, National Development and Reform Commission, Ministry of Public Security, et al. *Directory of national hazardous wastes (2021 Edition)* [S]. Beijing: Gazette of the State Council of the People's Republic of China, 2021 (4): 18-46.
- [13] 李强,戴世金,郑怡琳,等. 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.
LI Q, DAI S J, ZHENG Y L, et al. Discussion on treatment technology and resource recovery of hazardous waste salt containing organics [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37 (12): 200-206.
- [14] 王年禧,霍慧敏,何艺,等. 化工废盐产生和处理技术研究进展及启示 [J]. *环境工程学报*, 2024, 18(11): 3149-3156.
WANG N X, HUO H M, HE Y, et al. Research progress and inspiration on the generation and treatment technology of chemical waste salt [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2024, 18

- (11): 3149–3156.
- [15] 郝雅琼, 刘宏博, 迭庆杞, 等. 农药行业废盐产生和利用处置现状及对策建议[J]. 环境工程, 2021, 39(12): 148–152.
- HAO Y Q, LIU H B, DIE Q Q, et al. Present situation and countermeasures of waste salt production, utilization and disposal in pesticide industry [J]. Environmental Engineering, 2021, 39(12): 148–152.
- [16] FENG L, TIAN B, ZHANG L, et al. Pyrolysis of hydrazine hydrate waste salt: thermal behaviors and transformation characteristics of organics under aerobic/anaerobic conditions [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 323: 116304.
- [17] WANG J, HONG X, FANG G, et al. Deep purification of pesticide waste salt containing high-concentration organic pollutants by ethanol solvent washing and heating treatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3): 112480.
- [18] 李文刚, 孙耀胜, 么强, 等. 新型有机污染物污染现状及其深度处理工艺研究进展[J]. 环境工程, 2021, 39(8): 77–87.
- LI W G, SUN Y S, YAO Q, et al. Review on pollution status and advanced treatment technologies of emerging organic pollutants [J]. Environmental Engineering, 2021, 39(8): 77–87.
- [19] XI S, WEI X, DING J, et al. The removal of organic contaminants from industrial waste salts by pyrolysis and potential use for energy storage[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 425: 138931.
- [20] HUANG X, WANG H, SONG M, et al. Comparative organic pollutants removal efficiency and life cycle assessment of pyrolysis and solvent elution for industrial waste salt recycling[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 371: 123218.
- [21] 张森, 王军, 陈天虎, 等. 农药行业 NaCl–KCl 型废盐热处理研究[J]. 无机盐工业, 2023, 55(2): 106–112.
- ZHANG S, WANG J, CHEN T H, et al. Research on heat treatment of NaCl–KCl waste salt in pesticide industry [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(2): 106–112.
- [22] 张步云, 邓雅清, 张胜露. 江西某化工企业副产废盐热解碳化工艺[J]. 能源研究与管理, 2024, 16(2): 103–108.
- ZHANG B Y, DENG Y Q, ZHANG S L. Pyrolysis and carbonization process of by-product waste salt in a chemical enterprise in Jiangxi Province [J]. Energy Research and Management, 2024, 16(2): 103–108.
- [23] ZHANG Y, WANG J, WEI J, et al. Biomass catalytic pyrolysis over CaO microspheres: relationship between the production of bio-oil components and CO₂ capture[J]. Fuel Processing Technology, 2023, 247: 107775.
- [24] WENG J, CHENG Z, ZHANG Y, et al. Online evaluation of catalytic co-pyrolysis of hemicellulose and polypropylene over CaO catalyst[J]. Fuel, 2023, 332: 125993.
- [25] MISHRA R K, SAINI R, KUMAR D J P, et al. Thermo-catalytic pyrolysis of Azadirachta indica seeds over CaO and CuO: pyrolysis kinetics, impact of catalysts on yield, fuel properties and its chemical compositions[J]. Journal of the Energy Institute, 2023, 111: 101366.
- [26] 王俊丽, 吕婧, 李淑英, 等. 基于贝壳衍生 CaO 的低阶煤催化热解特性及热解机理研究[J]. 煤炭转化, 2022, 45(4): 27–33.
- WANG J L, YU J, LI S Y, et al. Catalytic pyrolysis characteristics and pyrolysis mechanism of low rank coal with shell-derived CaO [J]. Coal Conversion, 2022, 45(4): 27–33.
- [27] 王利亚, 辛旺, 安艳茹, 等. 煅烧白云石催化热解剩余污泥特性研究[J]. 环境污染与防治, 2024, 46(7): 984–989+995.
- WANG L Y, XIN W, AN Y R, et al. Study on the characteristics of residual sludge from catalytic pyrolysis with calcined dolomite[J]. Environmental Pollution and Prevention and Control, 2024, 46(7): 984–989, 995.
- [28] 全国煤炭标准化技术委员会. 固体生物质燃料工业分析方法: GB/T 28731—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- National Coal Standardization Technical Committee. Methods for proximate analysis of solid biofuels: GB/T 28731–2012 [S]. Beijing: China Standards Press, 2012.
- [29] 李唯实, 黄泽春, 雷国元, 等. 典型农药废盐热处理过程动力学特征[J]. 中国环境科学, 2018, 38(7): 2691–2698.
- LI W S, HUANG Z C, LEI G Y, et al. Thermal degradation kinetic property of waste salt during thermal treatment [J]. China Environmental Science, 2018, 38(7): 2691–2698.
- [30] DONG Z J, TAO Y B, YE H, et al. Experimental and numerical study on pyrolysis characteristics of organic impurities in waste salt [J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 444: 141223.
- [31] 曹朋伟. CaO/Fe₂O₃ 添加剂对畜禽废弃与煤共热解特性及协同作用的调控[D]. 银川: 宁夏大学, 2023.
- CAO P W. Regulation of Co-pyrolysis characteristics and synergistic effects of additives CaO/Fe₂O₃ on livestock and poultry wastes and coal[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2023.
- [32] 汤喆, 冯昱恒, 张骞, 等. CaO 调质污泥热解半焦催化重整挥发分过程的热力学研究[J]. 广东化工, 2024, 51(9): 4–7.
- TANG Z, FENG Y H, ZHANG Q, et al. Thermodynamic study on catalytic reforming process of pyrochar from CaO conditioned sludge [J]. Guangdong Chemical Industry, 2024, 51(9): 4–7.
- [33] 陈文轩, 李学琴, 刘鹏, 等. 催化生物质焦油模型化合物热解规律的研究[J]. 综合智慧能源, 2023, 45(5): 63–69.
- CHEN W X, LI X Q, LIU P, et al. Study on pyrolysis law of catalytic biomass tar model compounds [J]. Integrated Intelligent Energy, 2023, 45(5): 63–69.
- [34] 王飞飞, 杨鹏辉, 鱼涛, 等. 含油污泥催化热解工艺的优化及热解产物分析[J]. 环境工程, 2019, 37(9): 171–176, 204.
- WANG F F, YANG P H, YU T, et al. Study on catalytic pyrolysis process of oily sludge and analysis of pyrolysis products [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(9): 171–176, 204.