

离子膜烧碱中盐泥的危害分析及控制对策*

王锐浩¹ 海热提¹ 童莉² 冉丽君^{2#}

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京市水处理环保材料工程技术研究中心, 北京 100029;

2. 环境保护部环境工程评估中心, 北京 100012)

摘要 通过对离子膜烧碱企业盐泥的组分及浸出毒性进行分析, 可判断盐泥不属于危险废物, 其环境管理的重点在减量化和综合利用 2 个方面。目前中国盐泥主要的处置方式以堆存或填埋为主, 大多数综合利用途径尚无法实现工业化, 部分途径存在一定的环境风险。为消除盐泥带来的环境风险, 从源头控制和工艺过程控制等方面提出了盐泥管理对策。

关键词 烧碱 盐泥 危害 控制

Hazard analysis and control measures of the salt mud from ionic membrane caustic soda production WANG Ruihao¹, HAI Reti¹, TONG Li², RAN Lijun². (1. Beijing Engineering Research Center of Environmental for Water Purification, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2. Appraisal Center for Environment & Engineering, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100012)

Abstract: The main components and leaching toxicity of the salt mud samples from caustic soda producers was investigated to identify the property of waste salt mud. The results showed that salt mud does not belong to hazardous waste, the management and control of salt mud should focus on its reduction and utilization. At present, the main ways of waste salt mud disposal were stockpiling and landfill. In current, most of the comprehensive utilization method still unable to achieve industrialization, and parts of utilization method inevitably exist some latent environment risks. In order to eliminate the environmental risks caused by salt mud, some suggestions on the control measures of salt mud were put forward from the source control, process control and so on.

Keywords: caustic soda; salt mud; hazard; control

盐泥是一种固液混合物, 具有产生量大、成分复杂等特点, 较难综合利用^[1]。目前盐泥基本不存在综合利用, 大多数盐泥经压滤后堆存或填埋, 既占用土地又污染环境。因此, 盐泥的处置问题是烧碱行业的困扰之一。

目前, 盐泥的污染特性和管控重点、盐泥处置过程中存在的环境风险尚无全面系统的研究。笔者通过对 3 家采用不同类型原盐生产烧碱的企业开展实地调查采样, 对不同类型原盐精制过程产生的盐泥废渣进行实验分析, 研究盐泥的主要组分和污染特性, 并对目前主要的处置方式进行环境风险评估, 最后从源头控制、推广膜法脱硝技术等方面提出了盐泥的控制建议, 以降低盐泥的环境风险。

1 烧碱行业及盐泥的产生情况

1.1 烧碱行业概况

烧碱是一种重要的化工原料, 广泛用于造纸、漂

白和制肥皂、氧化铝等行业。我国烧碱行业发展迅速, 2002 年产能仅为 987 万 t, 而截止 2013 年底, 我国烧碱总产能达到 3 850 万 t, 位列世界第一。目前我国已经成为世界第一大烧碱生产和消费国。

在工业上, 烧碱通过电解饱和食盐水制取, 主要包括隔膜法和离子膜法两种电解工艺。目前我国以离子膜法电解工艺为主, 占烧碱总产能的 95% 以上。烧碱生产采用的原盐主要以海盐和湖盐为主, 另外还有卤水、进口盐等。因此, 我国的烧碱企业主要分布在资源丰富的沿海及西部地区。

1.2 盐泥产生情况

在制烧碱过程中, 为保证电解槽高效稳定运行, 需对粗盐水进行精制。通常向粗盐水中加入烧碱和纯碱等精制剂, 与可溶性杂质进行反应转化为溶解度低的沉淀物, 经过滤分离去除, 从而得到精制盐水, 这一过程称为盐水精制^[2]。过滤分离后的泥浆经过压滤得到的滤饼即为盐泥, 过滤后的液相淡盐

第一作者: 王锐浩, 男, 1989 年生, 硕士研究生, 主要从事固体废物处理、环境风险评估研究工作。* 通讯作者。

* 环保公益性行业科研专项 (No. 201309020)。

表 1 盐泥样品的组分组成¹⁾
Table 1 The component composed of salt mud samples

样品	NaCl	CaCO ₃	Mg(OH) ₂	BaSO ₄	SiO ₂	铝硅酸盐
海盐盐泥	13	42	3	33	7	2
湖盐盐泥	16	67	2		10	5
卤水盐泥	3	97				

注: ¹⁾ 以质量分数计。

水在系统中循环用于化盐。

离子膜法制烧碱过程中采用不同类型的原盐产生的盐泥量不同,但总体来说,盐泥产污系数约为 0.056^[3],2013 年我国离子膜法烧碱产量为 2 711 万 t,依此估算盐泥产生量约为 152 万 t。

2 盐泥的组成及危害特性

2.1 盐泥主要成分及重金属含量

盐泥的组成成分与企业生产采用的原盐类型有关,对 3 家分别以海盐、湖盐和卤水为原盐的离子膜法烧碱企业的盐泥样品进行了 X 射线衍射分析,得到这 3 种盐泥的主要组成及各组分的质量分数如表 1 所示。

结果表明,不同类型原盐产生的盐泥组分差异较大,海盐和湖盐精制过程中产生的盐泥含有 CaCO₃、NaCl、Mg(OH)₂ 等杂质,而卤水精制过程中产生的盐泥组分相对简单,仅含 CaCO₃ 和 NaCl 两种成分。

总体来说,盐泥中主要含有 CaCO₃、NaCl、Mg(OH)₂、BaSO₄、SiO₂ 等成分,其中 CaCO₃ 为 42%~97%,NaCl 为 3%~16%,Mg(OH)₂ 为 2% 左右, SiO₂ 为 7%~10%,部分盐泥中还含有大量 BaSO₄。

上述 3 家企业的盐泥样品的重金属质量浓度见表 2。

由表 2 可知,3 种盐泥样品中各类重金属含量均低于 GB 15618—1995 三级标准,对植物和环境

不会造成危害和污染,说明盐泥废渣的危害较小。其中海盐盐泥样品中钡含量相对较高,这与表 1 中 X 射线衍射分析结果一致,说明该样品中含有大量的 BaSO₄,这种现象是由脱除原盐中 SO₄²⁻ 杂质所采用的精制工艺技术所致。

表 2 盐泥样品的重金属质量浓度
Table 2 The concentration of heavy metals
in salt mud samples

检测项目	海盐盐泥	湖盐盐泥	卤水盐泥	《土壤环境质量标准》 (GB 15618—1995) 三级标准
砷	1.64	5.02	0.32	40
汞	0.03	0.04	0.04	1.5
镉	0.17	0.55	0.04	1.0
铅	14.00	59.50	7.46	500
铬	未检出	9.21	未检出	300
锌	未检出	8.29	未检出	500
钡	2.41×10 ³	28.90	50.30	
铜	未检出	12.40	3.57	400

2.2 盐泥的危害特性

对采集的 3 种盐泥样品分别进行腐蚀性鉴别分析以及砷、汞、镉、铅、铬、锌、钡、铜 8 种重金属的浸出毒性分析,以鉴别盐泥废渣的危害特性,分析结果如表 3 所示。

根据分析结果,3 种盐泥废渣呈碱性,pH 约在 11 左右,没有超出 GB 5085.1—2007 规定的限值,无危险废物腐蚀性;且各盐泥样品中 8 种重金属的浸出毒性均低于 GB 5085.3—2007 规定的限值。综上,3 种盐泥不存在危险废物特性,不属于危险废物。

表 3 盐泥样品的浸出毒性
Table 3 The salt leaching toxic of sludge samples

检测项目	海盐盐泥	湖盐盐泥	卤水盐泥	相关标准 ¹⁾
pH	11.08	11.00	11.04	pH≥12.5 或≤2.0
砷/(mg·L ⁻¹)	0.000 2	0.000 8	0.000 8	5
汞/(mg·L ⁻¹)	未检出	未检出	未检出	0.1
镉/(mg·L ⁻¹)	0.007 0	0.000 8	0.000 5	1
铅/(mg·L ⁻¹)	0.098 0	0.005 0	0.004 3	5
铬/(mg·L ⁻¹)	未检出	未检出	未检出	5
锌/(mg·L ⁻¹)	未检出	1.370 0	未检出	100
钡/(mg·L ⁻¹)	0.430 0	0.082 0	未检出	100
铜/(mg·L ⁻¹)	未检出	未检出	未检出	100

注: ¹⁾ pH 参照《危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别》(GB 5085.1—2007)、8 种重金属参照《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)。

3 盐泥的处置现状及存在问题

随着我国离子膜法烧碱产能的快速扩增,盐泥的产生量越来越大,其处置问题也倍受业内重视。国内一些企业和单位对盐泥的综合利用进行了许多研究,提出了盐泥用于制砖和制水泥、回收提取盐泥中的有用成分等处理处置方法。但大多数综合利用方式目前尚处于试验阶段,实际应用过程都存在一定的问題,很难在企业中进一步推广应用、实现工业化。

3.1 盐泥用于制砖、制水泥

有企业将烧碱生产过程中产生的盐泥、电石渣等材料掺入固化剂,经搅拌、注浆成型、烘干等工艺,制成建筑用砖^[4]。生产工艺相对简单、投资较少,能产生一定的经济效益。但是盐泥中含有大量的 Cl^- ,对砖块的强度影响很大,并且容易引起开裂等问題。

另外,将盐泥经过干燥、磨碎等工序后,按一定的比例(质量分数控制在8%之内)加入石灰石中可制作水泥^[5]。但是盐泥的掺入量有限, Cl^- 会影响水泥产品的质量性能,难以推广应用。

3.2 回收盐泥中的有用成分

盐泥中主要含有 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 BaSO_4 等组分,可回收再利用。主要过程为:首先利用盐酸溶解盐泥中的钙、镁沉淀物,经过滤分离,滤液中主要含有 CaCl_2 和 MgCl_2 ,滤渣的主要组分为 BaSO_4 。向滤液中加入石灰乳等碱性物质,可制取轻质 MgO ;滤液中 NaCl 可回收用于化盐;剩余的 CaCl_2 溶液不断浓缩可得到 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,经脱水干燥后可制成工业无水氯化钙^[6]。

回收盐泥中的有用成分,其工艺路线复杂、投资费用大、收益少,而且在后续处理过程中还会产生大量的废液,易造成二次污染。

3.3 盐泥用于烟气脱硫

有少数企业将盐泥废渣通过压滤机压滤和清水洗涤两个步骤回收其中的 NaCl 后,再将其以一定的比例掺入石灰石中制成烟气脱硫剂^[7]。这种综合利用途径目前仅在个别企业运行,是否会造成负面影响尚需进一步证实。

3.4 盐泥回注废矿

盐泥的主要成分为钙、镁化合物,回收利用价值低较,经济效益小,而且各种综合利用方法工艺都比较复杂、投资费用高,难以推广。因此,内陆地区的烧碱企业推出了将盐泥用于回注废矿的做法。

回注废矿能防止因地下资源开采导致的地面塌陷等问題,但是可能对附近其他矿产的后续开采带来一定的困难。

3.5 企业就近填埋或堆存

根据我国离子膜法制烧碱企业的现场调查情况,目前我国盐泥废渣的主要处置途径是根据企业所处地理位置进行就近填埋或堆存,如沿海地区企业将盐泥堆存在海岸附近的排渣场,内陆地区企业将盐泥填埋在废弃的盐矿或堆存在排渣场。

但盐泥排放量大,其中含有大量的残留 Cl^- ,填埋、堆存不仅占用大量的空地,还会对环境造成污染。

4 对策及建议

盐泥是烧碱行业最主要的工业废渣,难以综合利用,企业产生的盐泥大多经压滤后填埋或堆存,没有得到彻底的处理。盐泥的无害化处理和综合利用是烧碱行业发展面临的巨大挑战。

以上分析结果表明,盐泥废渣中重金属含量较低,无危险废物特性,对环境的危害性较小,本研究从以下几个方面提出了盐泥管理控制的对策建议。

4.1 合理规划布局,盐泥集中处理

截止2013年底,我国烧碱企业有176家,但是产能集中度很低,排名前十的企业烧碱产量总和仅占国内总产量的20%左右,而美国、欧盟地区烧碱产能主要集中在一些大公司。我国烧碱行业可通过兼并、重组、限批、淘汰落后技术等手段集中产能,形成区域大型企业集团,实现盐矿、电力、废渣处理相结合的发展模式,从而实现规模化生产、集中式经营、废渣统一化处理。提高产能集中度,有利于降低生产成本和废物的集中处理。

烧碱生产企业的选址布局应充分考虑盐泥的处置问題,采用就近处理原则。集中盐泥废渣,将其回注到石油和盐卤资源开采过程中形成的废油井、废采盐矿、废采卤井中。这样,既可统一处置盐泥,达到无害化目标,又可防止因地下资源开采导致地面

塌陷等问题。

4.2 提高原盐质量,减少盐泥产生

我国烧碱生产中所使用的原盐主要有海盐、湖盐、卤水等,其中卤水的含盐量最高,达99%以上(质量分数,下同),湖盐的含盐量为98%左右,海盐的含盐量为96%左右。调查3家分别以海盐、湖盐和卤水为原盐进行离子膜法烧碱生产的企业,盐泥产生系数分别为0.093、0.050、0.010,通过对比发现,以卤水为原盐制烧碱产生的盐泥最少,其次是湖盐,最后为海盐。可见,原盐的品质直接影响盐泥产生量。据调研,部分企业采用进口精盐与海盐以一定比例进行混合的方法,提高原盐品质,从而大幅减少盐泥的产生量,同时能节约盐水精制成本和废渣处理成本。

因此,建议烧碱企业在综合考虑经济效益和环境效益的基础上,采用更高品质的原盐进行生产,从而在源头上控制盐泥的产生量。

4.3 推广膜法脱硝,实现过程控制

盐水系统中 SO_4^{2-} 的存在会影响离子膜电解槽的正常运行,一般需控制盐水系统中 SO_4^{2-} 在5 g/L以下^[8-9]。目前国内主要的脱硝技术有氯化钡法、膜法等^[10]。氯化钡法脱硝过程中,盐水中的 SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 以 BaSO_4 沉淀的形式进入盐泥,增加了盐泥的产生量。采用膜法脱硝技术,盐水中的 SO_4^{2-} 以芒硝的形式被分离出来,可用于生产硫化碱等化工产品。

目前我国离子膜法制烧碱的年产量为2700万t左右,膜法脱硝技术普及率不足40%,若全面推广膜法脱硝技术,盐泥产生量则可每年减少约30万t。膜法脱硝技术工艺过程简便、成本低、无次生污染,与氯化钡法脱硝技术相比,可消除氯化钡使用过程中的毒性危险^[11],同时实现盐泥中 SO_4^{2-} 的综合利用。因此,建议在全国范围推广普及膜法脱硝技术,从盐水精制的工艺过程方面控制盐泥的产生量。

4.4 加大科研投入,鼓励综合利用

盐泥综合利用投资较大,利润空间较小,因此必须强调政府的引导和扶持作用,坚持以科技促进废物治理的思路,设立环保专项基金支持,加大科研投入。盐泥的治理一方面需要政府的投资,在可行性

技术研发上有所突破,另一方面要对综合利用行业给以优惠政策,鼓励企业和研究单位积极开展试验,从而实现盐泥综合利用的规模化应用。

5 结 语

盐泥的诸多综合利用途径尚处于试验阶段,部分途径存在一定的环境风险,目前主要以填埋或堆存为主,但这并非长久之计。为了消除盐泥带来的环境隐患,首先应积极推行减量化措施控制其产生量,同时大力研发盐泥综合利用的可行性技术,并在企业中推广应用,从而彻底解决盐泥带来的困扰,最终实现烧碱行业的清洁生产和可持续发展。

参考文献:

- [1] MELIÁN MARTEL N, SADHWANI J J, OVIDIO PÉREZ BÁEZ S. Saline waste disposal reuse for desalination plants for the chlor-alkali industry[J]. Desalination, 2011, 281: 35-41.
- [2] 王静,胡久平.烧碱与聚氯乙烯生产技术[M].北京:中国石化出版社,2012:3-29.
- [3] 楼紫阳,宋立言,赵由才,等.中国化工废液污染现状及资源化途径[J].化工进展,2006,25(9):988-994.
- [4] 毛炳照.氯碱工业中盐泥的分离处理[J].氯碱工业,1993,29(5):5-12.
- [5] 周莉菊,冯家满,赵由才.浅谈氯碱装置区域布局及盐泥的处理方法[J].氯碱工业,2006,42(6):3-6.
- [6] BUSTO Y, CABRERA X, TACK F M G, et al. Potential of thermal treatment for decontamination of mercury containing [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(10): 114-118.
- [7] 张兴桥,杨欢,方茹.盐泥作固硫添加剂在固硫反应中的机理[J].煤炭技术,2007,26(8):135-136.
- [8] 黄华涛,贾永丽,游金岚.影响盐水脱硝效果的因素[J].氯碱工业,2012,48(11):7-9.
- [9] 李志英,郭建萍.纳滤膜除硫酸根与传统除硫酸根方法比较[J].氯碱工业,2008,44(6):15-16.
- [10] 吴家全,衣守志.氯碱工艺中脱除硫酸根方法的研究[J].氯碱工业,2010,46(11):7-9.
- [11] 朱大春,王利.钡法和膜法除硝的技术经济对比[J].中国氯碱,2008(7):12-16.

编辑:贺锋萍 (修改稿收到日期:2014-06-26)