

盐泥资源开发利用进展

颜勋煦, 张先龙, 吴雪平

(合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009)

摘要: 我国氯碱工业规模庞大, 盐泥是氯碱精制过程产生的固体废弃物, 盐泥的不合理处置带来的环境污染和资源浪费问题越来越受到关注, 盐泥的资源化利用是该行业亟须解决的问题。文章总结了盐泥在制备建筑材料、回收化工产品以及环境修复应用 3 个方向的应用现状, 从技术发展现状、产品性能和经济成本分析入手, 进一步评估了盐泥资源化利用的可行性; 盐泥中含有大量钙镁化合物, 以盐泥为原料制备水泥、人造石等建筑材料, 在降低原料成本的同时可加强建筑材料强度; 通过中和提纯等物理化学方法可从盐泥中回收氯化钙和硫酸镁等多种化工产品, 结合超声等方法可用于硫酸钙晶须和纳米氢氧化镁等高附加值产品的制备; 改性后的碱性盐泥材料在酸性废水处理、湿法脱硫和酸性土壤改良等环境修复过程中具有广阔的应用前景。盐泥资源的开发利用对氯碱工业具有重要的经济价值和环境意义。

关键词: 氯碱盐泥; 资源化; 技术发展; 产品性能; 经济成本

中图分类号: X781

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.202305044

Research progress on comprehensive utilization of brine sludge resources

YAN Xunxu, ZHANG Xianlong, WU Xueping

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: China's chlor-alkali industry has a large scale. And brine sludge is a solid waste produced in the refining process of chlor-alkali. The environmental pollution and resource waste caused by the unreasonable disposal of brine sludge have been paid more and more attention, and the resource utilization of brine sludge is an urgent problem to be solved in this industry. The application status of brine sludge in preparation of building materials, recycling of chemical products, and environmental remediation was summarized, and the feasibility of brine sludge resource utilization was further evaluated according to the technology development status, product performance, and economic cost. Salt mud contains a large amount of calcium and magnesium compounds. Using brine sludge as raw material to prepare cement, artificial stone, and other building materials, can reduce the cost of raw materials and enhance the strength of building materials. Various chemical products such as calcium chloride and magnesium sulfate can be recovered from brine sludge by physical and chemical methods such as neutralization and purification. Combined with ultrasonic methods, it can be used to prepare high-value-added products such as calcium sulfate whisk and nano-magnesium hydroxide. The modified alkaline brine sludge materials have broad application prospects in environmental remediation processes such as acid wastewater treatment, wet desulfurization and acid soil improvement. The exploitation and utilization of brine sludges have important economic value and environmental significance for the chloralkali industry.

Keywords: chlor-alkali brine sludge; utilization of resources; technology development; product performance; the economic cost

CLC number: X781

制盐工业在国民经济中占有重要的经济地位, 是国民经济的重要组成部分。制盐工业既包括对原盐的开采、生产, 还包括从制盐母液中提取其他化工产品。其中烧碱和纯碱 2 个行业和制盐工业

息息相关, 共同消耗了约 90% 的原盐。据国家统计局统计数据, 2022 年全年原盐累计产量达到 4 986.4 万 t。随着政策的调整以及制碱工业的发展, 对于原盐的需求将不断提升。

收稿日期: 2023-01-23 录用日期: 2023-03-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51872070)

作者简介: 颜勋煦(2002—), 男, 本科。研究方向: 无机非金属矿物综合利用。E-mail: 1050674370@qq.com

通信作者: 张先龙(1978—), 男, 博士、副教授。研究方向: 环境科学与资源利用。E-mail: zhangxianlong@yahoo.com.cn

引用格式: 颜勋煦, 张先龙, 吴雪平. 盐泥资源开发利用进展[J]. 环境保护科学, 2023, 49(4): 85-92.

在烧碱生产过程中,盐水精制过程将产生大量的泥浆,经过压滤工序形成盐泥。受制于原材料以及生产工艺,国内生产 1 t 烧碱所产生的盐泥普遍比国外多出 1.5 倍。按照生产 1 t 烧碱产生 30 ~ 50 kg 盐泥计算,全国 1 年的盐泥生产量已超过 100 万 t^[1]。目前盐泥的主要处理方法是直接倾倒,掩埋。这种处理方式不仅浪费了盐泥中用途广泛的无机盐资源,而且还占用了大面积的土地资源,甚至造成土壤、水资源以及大气污染。采用科学、环保、经济的方式解决氯碱工业中盐泥废弃物资源利用问题,是目前科研工作者所努力的目标。

盐泥是制盐企业在卤水净化过程中除去卤水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及其他杂质而形成的固体废物,主要含 CaCO_3 及少量 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 和 NaCl , 部分企业生产的盐泥中含有 Hg 、 As 、 Cd 等重金属,所含物质的具体组分因不同生产工艺而有所差别。在氯碱工业中,使用大量的精制盐水作为电解质,在精制盐水电解之前,盐水经过化学药剂与杂质离子反应,再通过漂浮、沉淀和过滤等物理方式脱出如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 等杂质。而在电解的过程中,不仅会产生 NaOH 、 H_2 和 Cl_2 , 还会产生大量的 NaCl 和 KCl 等盐类物质。这几种杂质共同组成了盐泥。在制碱工业中典型盐泥的成分见表 1。其中, CaCO_3 , 47.04%; NaCl , 20.03%; $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 4.57%。由此可见,氯碱盐泥在回收 NaCl 以及利用钙镁等元素制备高附加值产品方面有着广阔的前景。

表 1 典型氯碱盐泥的组分分析

Table 1 Component analysis of typical chlor alkali salt sludge

组成	含量/%
NaOH	0.02
NaCl	20.03
Na_2SO_4	0.41
Na_2CO_3	0.03
H_2O	9.51
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	4.57
CaCO_3	47.04
SS	18.39

由于盐泥中含有高含量的可回收利用的成分,催生了多种盐泥资源化利用的方法和工艺,对其进行加工制备与钙相关的工业产品,如纳米 CaCO_3 、纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及醋酸钙镁等,或是将其运用到脱

硫等工艺中。实现了以废制废、节能减排、变废为宝、绿色循环和降低费用等多重目标。

本文从技术、产品性能和成本等方面总结了近年来研究人员发明或者已经投入使用的一些盐泥综合利用的方法,从处理方法、原理和成本等方面分析其可行性,旨在为盐泥高效、低成本综合利用开发出新的途径。

1 盐泥制备建筑材料

1.1 盐泥制备水泥混合材料

盐泥中因含有 Ca 、 Mg 、 Si 、 Fe 等,用盐泥制备的浆料具有一定的黏度,结块后有一定的机械强度,且具有不易燃烧等特点,可用于制造各种水泥、建材等^[2]。但是盐泥中的氯离子含量高,直接使用难以达到《通用硅酸盐水泥:GB 175—2007》规定的水泥中氯离子含量 $\leq 0.06\%$ 的质量标准,而且受装置质量、操作管理、原盐质量波动以及原盐中钙镁比出现倒挂等影响,盐泥中的氯离子难以被去除。刘文国等^[3]对盐泥压滤工艺进行改进,通过离心、洗涤、压滤的新工艺分离提纯盐泥中的氯化钠,其所利用的脱水盐泥的主要组分有 CaCO_3 , 23%; $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 14.55%; MgCO_3 , 8.95%; NaCl , 29.87%; SiO_2 , 6.17%; Na_2SO_4 , 6.95%。结果表明盐泥经过分离和洗涤后,氯化钠含量降至 1% 以下,符合生产水泥原料使用标准,保证了水泥质量。高在平等^[4]发现在水泥产品中掺入 1% 处理的盐泥不仅可以增强强度,还可使水泥熟料单耗下降 40 ~ 50 kg; 其通过对盐泥水洗方式的对比研究,再综合考虑洗涤次数以及固液比的影响后得出最佳水洗方案条件为固液比为 1 : 2,采用常规水洗并且洗涤次数为 1 次;按其公司年产水泥 20 万 t 计,1 年可消耗氯碱厂 80% 以上的盐泥,可为公司创造经济效益 200 万元以上。

1.2 盐泥制备人造石

人造石一般是由树脂和各种填料组成。在树脂型人造石材中,树脂作为一种胶合剂,连结不同粗细的填料,最后再配以催化剂和颜料加工制成人造石^[5]。人造石具有无放射性、无毒、不沾油、不渗污、耐磨以及耐冲击等优点,是一种极好的建筑材料,广泛运用于房屋和公路等基础设施的建设当中。目前, CaCO_3 是人造石中最主要的填料,而盐泥中 CaCO_3 含量较多,盐泥干燥后 CaCO_3 的含量甚至可达 90%。将盐泥水洗后干燥粉碎,粒径通常在 20 ~ 80 μm 之间,这恰好与人造石填料粒径大小

一致。若把盐泥应用于人造石制备,可达到大幅降低成本和盐泥资源循环利用的目的,并可取得良好的经济效益和社会效益^[6]。

利用盐泥制备人造石的主要步骤:(1)按配方将盐泥与其他其他组分混合均匀,再将混合好的材料进行压制,将材料加入真空压机中压制成型,真空压机设定的真空度 ≤ -0.09 MPa;(2)将压制成型的板材移至高温房中烘干固化;(3)经脱模、定厚、抛光、包装后得到成品。GOMES et al^[7]将盐泥中的 CaCO_3 、 NaCl 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 以及其他杂质的质量分数分别控制在90%~96.6%、0.5%~1.5%、0.5%~1.5%、1.5%~4.0%和1.0%~3.0%。此法利用两碱法盐泥代替石英砂中的部分加强材料,达到变废为宝的目的,相对于利用传统的石灰粉填料制备人造石来说,前者的成本可大幅降低^[8]。

2 盐泥回收制备工业材料

2.1 盐泥制备 CaCl_2

CaCl_2 是一种应用广泛的化工原料,常用于食

品、医药、冶金等行业,产品市场前景十分广阔。如果利用工业废酸中的盐酸与盐泥进行反应制备液态氯化钙,不仅可以对盐泥进行很好的资源利用,反应后的滤渣还可以制备水泥等。冷翠婷等^[9]利用两碱法净化卤水得到的盐泥来制备 CaCl_2 ,工艺流程见图1。脱水盐泥主要成分有: H_2O , 12.7%; CaSO_4 , 4.91%; CaCO_3 , 81.31%; $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 0.27%,其 CaCO_3 含量与石灰石一样,都在80%以上,而且盐泥经过脱水后含水量可以降至15%以下,可大幅度降低后续蒸发的成本。由于盐泥相对于石灰石粉的颗粒更小,所以盐泥的反应速率快且反应更加充分。并且泥渣沉降速度快,所制备的 CaCl_2 溶液澄清度更高。在全流程中此法没有灰尘污染,对环境更加友好。此外,使用两碱法盐泥制备 CaCl_2 的成本只需50元/t,远低于用石灰石粉以及熟石灰制备 CaCl_2 的成本(分别为250和400元/t)。此法同样可以达到废物利用的目的,并且利润率高,说明利用盐泥制备工业 CaCl_2 是可行的选择。

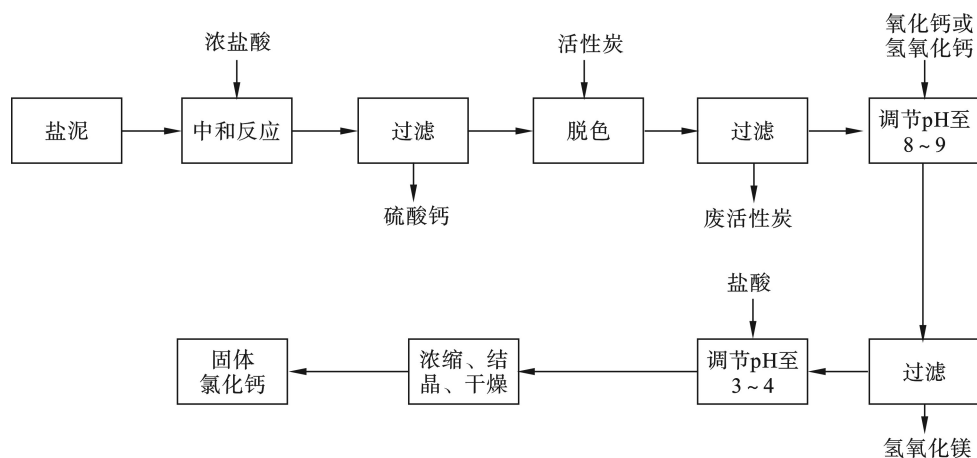


图1 制备氯化钙流程

Fig. 1 Calcium chloride preparation process

2.2 盐泥制备 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 是在制革、印染、造纸等行业被广泛应用的一种物质。而盐泥中主要含有 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,因此可以通过将盐泥中的镁元素利用起来制取 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。此综合利用方法可以有效地回收资源并实现资源的可持续利用。龙伟等^[10]利用硫酸酸解盐泥实现钙镁分离制备 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 产品,并副产硫酸钙石膏,其使用的盐泥主要成分为 CaCO_3 , 44%; $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 20%; NaCl , 9%,工艺流

程见图2。通过对制备工艺进行优化,对于制浆水量、酸固比、酸浓度等影响因素进行实验探究,并得出最佳的制备条件:制浆固液比为1:2,搅拌速率600 r/min,使用50%硫酸的最佳投酸量为镁的1.6~1.8倍。最终制得的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 符合硫酸镁工业级一等品的要求。通过经济分析以及环境评估(忽略人工及设备成本),生产1 t $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 产品要消耗盐泥1.18 t,稀硫酸0.82 t,水2.2 t,饱和蒸汽3 t,用电100 kW·h,价格分别为130元/t,2.9元/t,

170 元/t 以及 0.535 元/(kW·h), 综上生产成本为 463.28 元/t。而 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的市场价格约 500 元/t, 不仅

能够节约处置盐泥的费用, 产生一定的经济收益, 同时可解决因盐泥直接填埋造成的环境污染问题。

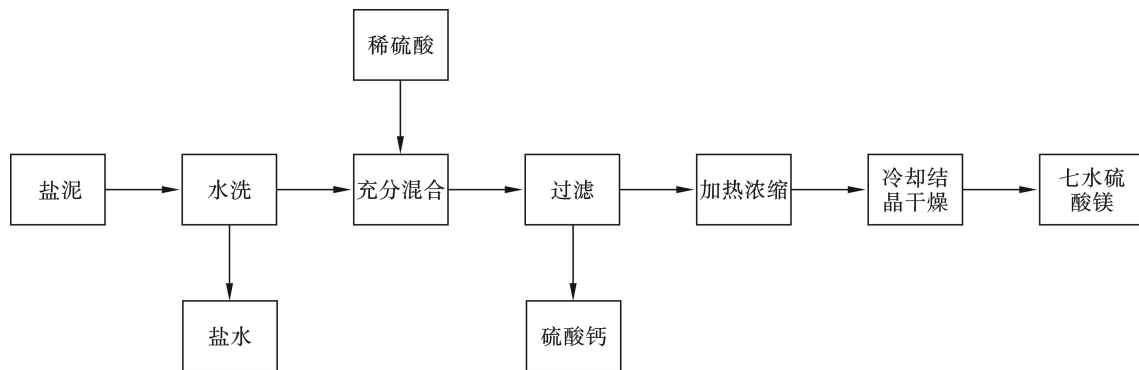


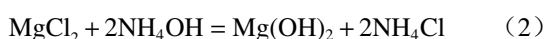
图 2 制备 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 工艺流程

Fig. 2 Process of preparing magnesium sulfate heptahydrate

2.3 盐泥浸出制备纳米氢氧化镁

目前纳米氢氧化镁的制备方法主要有直接沉淀法、均匀沉淀法和均质流体法等, 制备出来的纳米氢氧化镁粒径在 1 ~ 100 nm 范围内, 具有极佳的隔热性能、力学和机械性能, 被广泛运用于阻燃剂、吸附剂以及食品添加剂的制备。在国外, 纳米碳酸钙的应用已有 50 余年的历史, 广泛用于橡胶、塑料、造纸、化学建材、油墨和涂料等行业^[11]。酸性和碱性浸出液都可从盐泥中获得高浓度的钙镁富集液, 朱军等^[12]利用盐酸作为浸出剂探究了氯碱盐泥浸出钙镁的最佳工艺条件: 固液比 5 : 1, 搅拌 500 r/min, 酸度 2.00 mol/L, 温度 60 °C。在最佳条件下制得的钙镁富液, 溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的离子浓度为 0.63、0.25、0.05、0.022 mol/L, 溶液 pH=0.5。

刘润静等^[13]利用 NH_4Cl 作为浸出剂回收盐泥中的 Mg^{2+} , 并考察了盐泥浆液固含量、浸取时间、物料比 (NH_4Cl 与盐泥中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的摩尔比) 等工艺条件对 Mg^{2+} 浸取率的影响, 优化原料添加条件后, 可制得由片状结构构成颗粒态 (颗粒粒径 < 3 μm) 的纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产品。使用 NH_4Cl 溶液浸取盐泥中的镁元素, NH_4Cl 溶液与盐泥中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 反应生成 MgCl_2 、 NH_3 和 H_2O 。通过向浸取液中加入 NH_3 , NH_3 与 H_2O 首先反应生成 NH_4OH , NH_4OH 与浸取液中 MgCl_2 反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀和 NH_4Cl 溶液在整个流程中 NH_3 和 NH_4Cl 溶液可循环使用, 见式 (1~2):



相较于使用盐酸浸出镁离子, 使用 NH_4Cl 的利用率更高, 产物可以循环利用, 且该工艺简单、高效、提高了资源利用率。用盐酸虽然可以同时浸出钙和镁, 但是盐酸会使溶液显强酸性, 对设备腐蚀较大。

2.4 盐泥制备醋酸钙镁融雪剂

醋酸钙镁相较于氯盐, 因其具有熔点低、生物降解性好、对公路基础设施中的混凝土与金属的腐蚀性较小、基本上不会对土壤和水源造成污染等优点, 可作为融雪剂使用^[14-19]。醋酸钙镁通常采用冰醋酸和白云石反应而制得, 此法生产成本较高, 产品价格比 NaCl 高出 30 倍, 限制了醋酸钙镁的广泛使用^[20-24]。盐泥的产量庞大, 而且盐泥中主要成分含有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 , 如果能将盐泥中的钙镁提取出来制成醋酸钙镁, 既能节约资源, 还能进一步减少环境污染。徐俊辉等^[25]利用某制盐企业提供的二级盐泥 (化学组成: CaCO_3 , 90.2%; $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 4.8%; CaSO_4 , 1.6%; NaCl , 2.1%; 其他, 2.1%) 烘干, 最终制得白色粉末状醋酸钙镁。实验发现其融雪能力达到国标要求, 而且由盐泥制得的醋酸钙镁对碳钢的腐蚀程度更低, 该方法为工业化生产低成本醋酸钙镁融雪剂提供了理论依据。

2.5 盐泥超声制备 CaSO_4 晶须

CaSO_4 晶须 (Calcium Sulfate Whisker, CSW) 又称石膏晶须, 是一种纤维状单晶体, 白色蓬松晶状物, 具有无水 (CaSO_4)、半水 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) 和二水 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 3 种形态^[26-27]。 CaSO_4 晶须既具有和其他无机晶须材料相似的高机械强度、耐腐蚀、耐高温和韧性好等特点, 又有其他无机晶须

难以具有的价格低廉、制备简单以及无毒等优点。目前, CaSO_4 晶须被运用于建筑、医药和食品等行业^[28-29]。 CaSO_4 晶须目前主要采用水热法, 常压酸化法来制备, 制备过程中所需要提供的高温高压以及强酸度的环境对反应设备要求较高, 也一定程度上限制了该产品的工业化生产^[30-31]。弓硕等^[32]用盐泥作为原料采用超声法在室温条件下制备出了 CaSO_4 晶须。研究人员利用浓度为 0.2 mol/L 的 CaCl_2 溶液与等浓度的 Na_2SO_4 反应, 体积比为 $1:1$ 。先向溶液中加入 95% 的乙醇, 乙醇与溶液体积比为 $1:4$, 然后加入 CaSO_4 晶须理论生成值的 0.5% 的十六烷基三甲基溴化铵, 最后进行超声成化处理, 制得表面光滑性较好的 CaSO_4 晶须。采用该方法利用盐泥制备 CaSO_4 晶须, 不仅使得制备条件变得简单, 易于实现工业化制备, 而且变废为宝, 为一种经济可行的盐泥处理的新途径。

此外, 崔益顺等^[33]采用常压酸化法制备 CaSO_4 晶须, 工艺流程见图 3。常压酸化法制备硫酸钙晶须的最佳工艺条件为: 反应温度 80°C , 反应时间 30 min , 搅拌速度 150 r/min , 原料配比 (盐泥、硫酸、水的质量比) 为 $1:1.84:2$ 。在此工艺条件下制备的硫酸钙晶须产率为 33.28% , 晶须平均长径比为 85 , 白度为 68.4% , 硫酸钙纯度达到 92.75% 。该方法的优点是工艺简单、材料成本较低, 缺点是对设备有腐蚀性, 后期的设备维护和保养费用较高, 产量不大, 适合一些中小型企业采用。

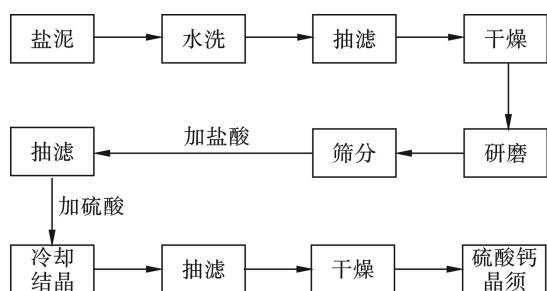


图 3 常压酸化法制 CaSO_4 晶须

Fig. 3 Calcium sulfate whiskers by atmospheric acidification

2.6 盐泥回收 NaCl

部分废盐泥含盐量很高, 如果将其直接应用于热电脱硫不仅使原盐流失, 还可加快烟气脱硫设备腐蚀, 有必要回收盐泥中 NaCl 。刘文国等^[3]将卧螺离心机用于盐泥 NaCl 回收, 工艺流程见图 4。所使用盐泥的主要成分: CaCO_3 , 46.9% ; $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 14.4% ; NaCl , 26.2% , 其在工艺路线、设备选型布局、指标

优化、自动化水平提高等方面进行了摸索和创新。在试验过程中, 卧螺离心机的液位挡板的调整会对其清液浊度和后续工艺指标造成影响。离心机的转速对于盐泥的脱水效率起到关键作用。经过多次试验转速为 1460 r/min 左右的效果最好。在实际应用过程中, 实现盐泥实际处理能力为 $280 \text{ m}^3/\text{h}$, 使用该方法回收 NaCl 可每年增加收入近 1000 万元。卧螺离心机安全性好、工作环境清洁整齐, 离心机具有电流报警和压力报警多重连锁功能, 能够有效地防护离心机突发故障对机器带来的危害; 盐泥固液分离在充分封闭情况下进行, 对材料无二次污染。

3 盐泥在环境修复方面的应用

3.1 利用盐泥处理染料废水

据调查, 中国每年约有 1.6 亿 m^3 的染料废水排放到水环境中。染料废水具有色度高、有机污染物含量高、成分复杂、水质变化大、生物毒性高的特点^[34]。目前染料废水的处理技术包括: 生物法、絮凝法、氧化还原法、电化学法、吸附法等^[35-36]。刘明亮^[36]利用罗丹明 B 模拟有机染料废水, 研究盐泥对染料废水的吸附性能。其所用的盐泥经烘干脱水后分别含有 8.7% 、 78.45% 、 11.30% 、 0.95% 以及 0.60% 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 CaCl_2 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以及不溶性泥土等杂质。模拟有机染料废水的初始浓度为 10 mg/L , pH 为 4.6 , 盐泥投加量为 20 g/L , 在 25°C 的条件下, 吸附 40 min , 罗丹明 B 的去除率达到 93% , 饱和和吸附量为 0.33 mg/g 。将使用过的盐泥在 400°C 的条件下煅烧, 可直接脱除罗丹明 B, 实现重复使用。由于盐泥脱色性能稳定, 并具有良好的可循环利用性能, 是一种有潜力的有机染料吸附材料。但是, 盐泥的主要成分为碳酸钙和氢氧化镁, 在酸性污水中是否能长时间保持其良好的吸附性能, 并且盐泥需要进行加工才能应用到染料废水的处理中, 其成本也随之提高, 可能会限制其工业化运用的空间。

3.2 盐泥用于热电厂湿法脱硫

目前, 我国火电厂最主要的脱硫方法是采用碳酸钙进行湿法脱硫。因盐泥中含有大量的 CaCO_3 , 国内外许多学者研究了将盐泥经过处理后作为火电厂脱硫原料的可行性^[37-38]。MASILELA et al^[39]表明盐泥中含有 91% 的 CaCO_3 和微量的硫酸盐,

有助于吸附大气中的 SO_2 。冷翠婷等^[40] 研究发现一元有机酸特别是丁酸能显著提高盐泥对 CaCO_3 的反应活性,并能显著提高其脱硫效率。向盐泥浆液中添加一元有机酸作为缓冲剂,既可以抑制由于 SO_2 溶解生成酸性物质而导致的溶液 pH 下降过快,也可以利用一元有机酸的酸性促进盐泥中 CaCO_3 的溶解,从而提高盐泥的利用率,并且加快

二氧化硫的吸收,提高脱硫效率,运行成本将得到降低。但是,在设备运行过程中加入一元有机酸,会使得石膏浆液 pH 值降低,设备更容易被腐蚀。崔耀星等^[41] 探究了二元有机酸添加剂对盐泥脱硫效率的影响,发现戊二酸的添加能够大幅度提高盐泥的脱硫效率,相比较其他有机酸表现出了独特的优势,在该领域具有良好的应用前景。

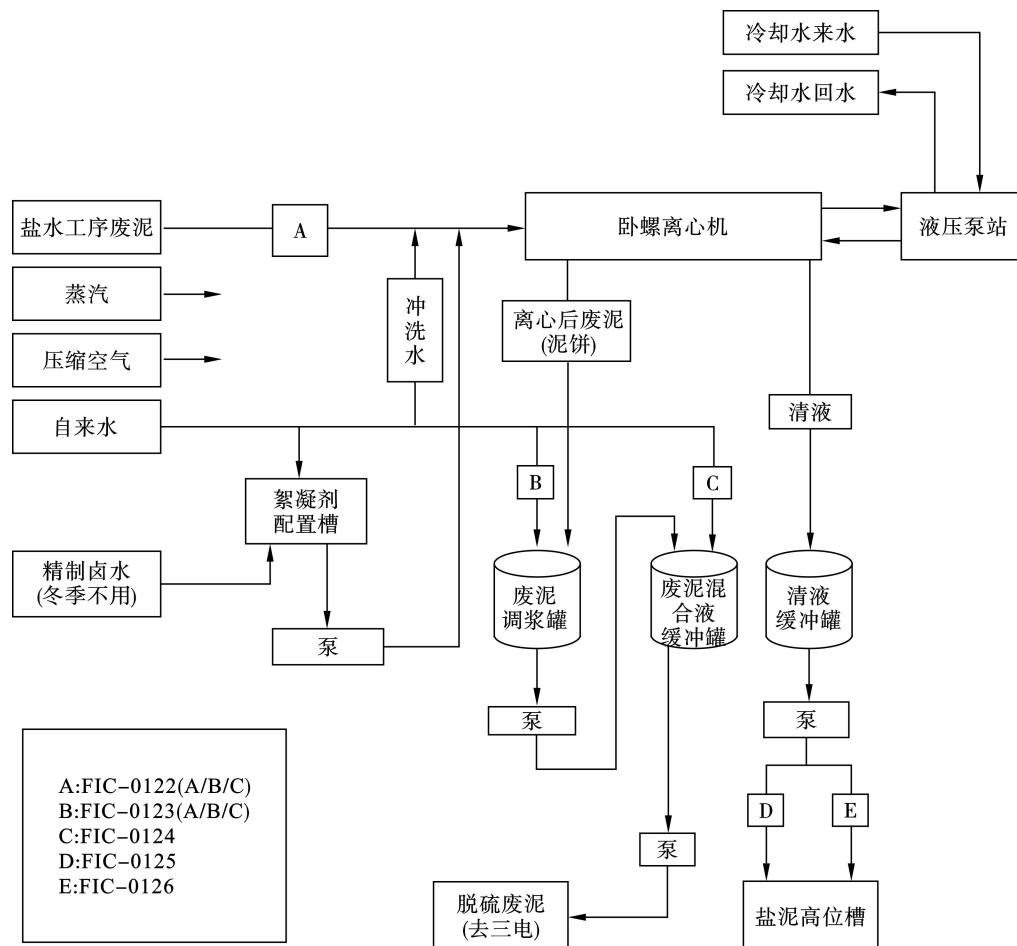


图 4 盐泥离心分离工艺流程

Fig. 4 Centrifugal separation process of salt mud

3.3 盐泥改良土壤

我国南方大部分土壤属于酸性土壤,如果长期施加酸性肥料容易造成土壤酸化板结并使土壤肥力下降,严重影响氮磷钾的利用率,特别是磷的利用率。王建平等^[42] 在海盐氯碱厂产生的废弃盐泥中添加尿素、硼砂制成了一种适用于酸性土壤的碱性肥料,其工艺流程见图 5。经过研究发现,按照盐泥 40%、泥炭 40%、桐麸 10%、尿素 6%、 K_2SO_4 3.6%、硼砂 0.4% 混合制得的有机肥料效果最好,达到了 NY 525—2002 有机肥标准,对南方酸性土壤具有良好调理作用。盐泥和泥炭共混堆肥改良碱性有机肥还是改良土壤、促进农作物增产增收良好土壤

调理剂^[43]。经过王建平等的计算,处理废弃盐泥的费用为 50~100 元/t,而制备的碱性有机肥中添加盐泥的量在 40% 左右,所以得出制备碱性有机肥料的材料成本在 420~480 元/t,加工成本在 50~100 元/t,该产品总生产成本 <600 元/t,同类型有机肥市售价为 700~800 元/t,经济效益显著。

3.4 盐泥处理酸性污水

在金属加工、电镀和化学品制造等过程中,常使用酸性溶液,导致废水含有酸性物质。而矿山开采和金属冶炼通常会生成含有酸性物质的废水。这是因为硫化物矿石在氧气和水的作用下形成了酸性条件,使得废水呈现酸性特征。

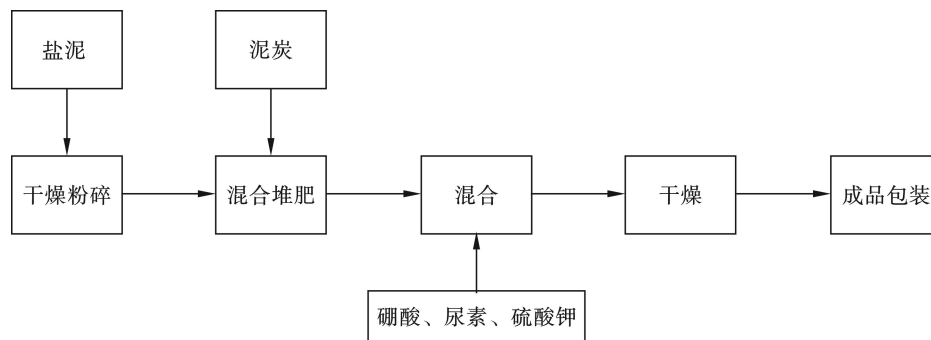


图5 碱性肥料制备工艺流程

Fig. 5 Alkaline fertilizer preparation process

目前,在酸性废水的处理过程中,广泛地加入烧碱来调控水体的 pH,这种方法不仅花费高昂,而且难以精准调控。邓炳林等^[44]利用盐泥中碳酸钙和氢氧化镁等碱性物质来中和酸性污水。这样不仅减少盐泥产生量,还同时降低了烧碱以及污水处理中絮凝剂的消耗。在实验室阶段,得出结论 1 t 盐泥可以代替 0.64 t 的 3% 烧碱用于中和酸性废水。在进行中试后得出结论,在使用盐泥 3.28 t/d 情况下,耗碱量为 0.48 t/d,相较于未使用盐泥时的 1.97 t,节约 80.41%。而产生的固废则从每天的 111.52 t 减少到 13.12 t,固废减少率为 88.24%。

使用盐泥处理酸性污水虽然能够减少碱的消耗以及固废的量,但是这种方法还是不能完全将盐泥利用起来。盐泥中的难溶性物质容易在设备中累积,堵塞排污管,从而影响整个装置的运行。而且,这些难溶物质还是难以逃脱作为危废的命运,如处置不当仍会对环境产生不利影响。

4 结语

目前盐泥的综合利用主要是 3 个方向:(1)从盐泥回收化工产品,即提取 NaCl,生产出具有高附加值的 CaCl₂、醋酸钙镁、MgSO₄·7H₂O、纳米 CaCO₃、纳米 Mg(OH)₂ 和 CaSO₄ 晶须等;(2)将盐泥经过预处理后准备建筑材料;(3)将盐泥经过预处理后制备成环境修复材料,如烟气脱硫剂和水处理吸附材料。以上 3 个方向的盐泥综合利用虽然已有成效,但仍受制于技术以及成本问题而难以做到大规模的推广应用。我国十分重视环境保护和资源节约方面的创新,盐泥资源综合利用的开发将引领整个固体废弃物处理领域朝着更环保、更健康的趋势发展。因为其碱性和吸附性,盐泥在矿山酸性废水的处理、染料废水的治理以及酸性土壤的处理方面有

着很大的前景。对于利用盐泥制备 CaSO₄ 晶须、纳米 CaCO₃ 等高附加值产品时所遇到的工艺复杂、能耗高、成本高且会产生二次污染的问题还有待更进一步研究。

参考文献

- [1] MOUSSALLEM I, JÖRISSEN J, KUNZ U, et al. Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 38(9).
- [2] 毕廷涛,姬成岗,王金华,等. 氯碱行业含汞盐泥热脱附过程反应特征[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(4): 63–66.
- [3] 刘文国,程文龙,刘景润,等. 应用卧螺离心机回收盐泥中的氯化钠[J]. *纯碱工业*, 2020, 254(2): 21–24.
- [4] 高在平,缙可贞,陈肖平,等. 盐泥用于生产水泥的研究与探讨[J]. *中国氯碱*, 2020, 510(5): 9–12.
- [5] 徐莉,童敏. 钢渣和丙烯酸树脂制备人造石及其性能研究[J]. *新型建筑材料*, 2019, 46(5): 25–28.
- [6] JUAN P, ELAINE A S C, MARIA L P M G, et al. Incorporation of industrial glass waste into polymeric resin to develop artificial stones for civil construction[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2022, 47: 4313–4322.
- [7] GOMES M L P, CARVALHO E A, DEMARTINI T J, et al. Mechanical and physical investigation of an artificial stone produced with granite residue and epoxy resin. *Journal of Composite Materials*. 2021, 55(9): 1247–1254.
- [8] 费荣鑫,向力,黄筹,等. 污水处理厂金属盐泥资源化回收及其吸附除磷性能[J]. *中国给水排水*, 2022, 38(23): 1–6.
- [9] 冷翠婷,崔耀星,陈留平,等. 两碱法盐泥制备氯化钙的研究与应用[J]. *中国井矿盐*, 2018, 49(1): 7–9.
- [10] 龙伟,魏国强,周秀. 氯碱盐泥制备七水硫酸镁的研发与效益分析[J]. *氯碱工业*, 2021, 57(11): 31–34.
- [11] FU Q, ZHANG Z, ZHAO X, et al. Effect of nano calcium carbonate on hydration characteristics and microstructure of cement-based materials: A review. *Journal of Building Engineering* 2022(50): 104220.
- [12] 朱李,李志仁,杨文浩,等. 从氯碱盐泥中浸出钙镁的试验研究[J]. *矿冶工程*, 2014, 34(3): 100–103.

- [13] 刘润静, 刘兴, 罗慧慧, 等. 氯化铵浸取法回收盐泥中的镁[J]. *化工环保*, 2019, 39(5): 552 – 556.
- [14] SILYAKOVA A, NOMURA D, KOTOVITCH M, et al. Methane release from open leads and new ice following an arctic winter storm event. *Polar Science* 2022(33): 100874.
- [15] 何访淋, 包国章, 陈薇薇, 等. 醋酸钙镁盐环保融雪剂及冻融胁迫对高羊茅幼苗的生理影响[J]. *江苏农业科学*, 2019, 47(5): 125 – 128.
- [16] MONASTERIO-GUILLOT L, FERNANDEZ-MARTINEZ A, RUIZ-AGUDO E, et al. Carbonation of calcium-magnesium pyroxenes: physical-chemical controls and effects of reaction-driven fracturing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2021(304): 258 – 280.
- [17] ARENDT R, BACH V, FINKBEINER M. The global environmental costs of mining and processing abiotic raw materials and their geographic distribution. *Journal of Cleaner Production* 2022(361): 132232.
- [18] LORENTE RUBIO C, GARCÍA-ALCARAZ J L, SÁENZ-DIEZ MURO J C, et al. Environmental impact comparison of geothermal alternatives for conventional boiler replacement. *Energies*. 2022; 15(21): 8163.
- [19] 卢国军, 张慧. 氯碱盐泥在融雪剂生产中的应用[J]. *中国氯碱*, 2014, 435(2): 7 – 9.
- [20] 许英梅, 刘倩, 仇春华, 等. CMA 类环保型融雪剂的应用研究进展[J]. *化学世界*, 2010, 51(7): 435 – 437.
- [21] ZHANG L H, LI Z, YANG S M, et al. Dried sludge reburning blended with calcium magnesium acetate addition in a fluidized bed combustor. *Waste Management* 2021(123): 120 – 130.
- [22] 田济铭, 李莹, 徐源, 等. 植物友好型低腐蚀环保融雪剂的开发[J]. *现代化工*, 2022, 42(增 2): 255 – 257.
- [23] 任庆云, 张钰汾, 杨云磊, 等. 利用杨树叶制备环保型融雪剂[J]. *山东化工*, 2022, 51(21): 62 – 65.
- [24] ZHANG H, ZHANG Z, ZHAO Y, et al. Preparation of calcium magnesium acetate snow melting agent using raw calcium acetate-rich made from eggshells. *waste biomass valor* 2020(11): 6757–6767.
- [25] 徐俊辉, 韩俊甜, 崔耀星, 等. 利用盐泥制备醋酸钙镁融雪剂[J]. *广州化学*, 2018, 43(6): 64 – 67.
- [26] 杨娜. 硫酸钙晶须的水热法制备及稳定化研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- [27] 王应明, 李乾波, 陈怡, 等. PEO/硫酸钙晶须复合薄膜的制备及性能[J]. *塑料科技*, 2022, 50(5): 58 – 61.
- [28] 田雨, 赵玉, 詹华, 等. 火电厂脱硫石膏制备硫酸钙晶须的研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(1): 173 – 177.
- [29] 赵晨阳, 吴丰辉, 瞿广飞, 等. 废石膏制备硫酸钙晶须的高附加值利用前景[J]. *环境化学*, 2022, 41(3): 1086 – 1096.
- [30] 谭妍妍, 尚晓煜, 谢锦辉, 等. 高密度聚乙烯/硅烷偶联剂改性硫酸钙晶须复合材料的制备与性能[J]. *精细化工*, 2023, 40(5): 1035 – 1047.
- [31] FAN T T, SI C D, ZHANG Y, et al. Optimization design of asphalt mixture composite reinforced with calcium sulfate anhydrous whisker and polyester fiber based on response surface methodology[J]. *Materials*, 2023, 16(2): 594.
- [32] 弓硕, 孙璐璐. 氯碱废弃物生产硫酸钙晶须工艺研究[J]. *化工设计通讯*, 2020, 46(7): 168 – 169.
- [33] 崔益顺, 刘勇, 詹磊, 等. 盐泥制备硫酸钙晶须工艺研究[J]. *四川理工学院学报:自然科学版*, 2012, 25(5): 19 – 21.
- [34] 李鸽, 周志军, 王维平, 等. 纳米纤维素膜制备及其用于染料废水分离的研究[J]. *水处理技术*, 2022, 48(10): 48 – 51.
- [35] HUANG A, ZHI D, ZHOU Y. A novel modified Fe–Mn binary oxide graphite felt (FMBO-GF) cathode in a neutral electro-fenton system for ciprofloxacin degradation[J]. *Environmental Pollution*, 2021, (286): 117310.
- [36] 刘明亮. 氯碱盐泥的资源化及在染料废水处理中的应用研究[D]. 郑州: 河南大学, 2015.
- [37] 孙维兵. 制碱盐泥用于锅炉烟气湿法脱硫[J]. *纯碱工业*, 2019, 247(1): 19 – 21.
- [38] 韩锋, 崔耀星, 陈留平, 等. 盐泥用于湿法脱硫的研究与应用[J]. *现代盐化工*, 2015, 162(2): 6 – 9.
- [39] MASILELA E, LEROTHOLI L, SEODIGENG T, et al. The dissolution kinetics of industrial brine sludge wastes from a chlor-alkali industry as a sorbent for wet flue gas desulfurization (FGD). *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2018, 68: 2, 93 – 99.
- [40] 冷翠婷, 陈留平, 崔耀星. 一元有机酸型增效剂在盐泥脱硫中的应用研究[J]. *盐业与化工*, 2016(11): 21 – 24.
- [41] 崔耀星, 陈留平, 冷翠婷, 等. 二元有机酸添加剂对盐泥脱硫效率的影响[J]. *现代盐化工*, 2016(2): 1 – 3.
- [42] 王建平, 梁毓平, 梁上疆, 等. 利用氯碱厂废弃盐泥制备碱性有机肥的研究[J]. *化工技术与开发*, 2009, 38(6): 46 – 47.
- [43] 黄庆, 张建平, 黄连喜, 等. 生物炭+碱渣钙镁肥对镉污染土壤、花生产量和品质的影响[J]. *广东农业科学*, 2019, 46(10): 48 – 55.
- [44] 邓炳林, 刘小星, 杨秀民, 等. 盐泥在污水处理中的应用[J]. *中国氯碱*, 2015(2): 35 – 36.