

Status and Progress of Glass Solidification of Electroplating Sludge

Kaiwei Huang¹, Liqiang Xu¹, Qing Sun^{1,2}, Jian Zhang², Jun Yan¹, Fangzhen Pan³, Jiawei Sheng^{1,2*}

¹Wenzhou Institute of Science and Technology, Zhejiang University of Technology, Wenzhou Zhejiang

²College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang

³Zhejiang Institute of Geology and Mineral Resources, Hangzhou Zhejiang

Email: jw-sheng@zjut.edu.cn

Received: Jan. 3rd, 2018; accepted: Jan. 17th, 2018; published: Jan. 24th, 2018

Abstract

With the rapid development of electroplating industry, more and more electroplating sludge leads to the deteriorating ecological environment, making the decontamination and resource treatment of electroplating sludge a hot research issue. As a highly efficient treatment of high-risk and hazardous waste methods, glass curing technology makes the resource utilization and harmless treatment of the electroplating sludge possible. In this paper, the research progress of the preparation of new building materials is introduced, such as glass-ceramics, glass-making and glass sand-based materials. Using electroplating sludge to prepare glass-ceramics has the advantages of high economic value and good stability of heavy metal solidification. It provides an effective solution to the recycle and reuse of the electroplating sludge.

Keywords

Electroplating Sludge, Glass Curing, Glass-Ceramics

电镀污泥的玻璃固化现状及进展

黄凯炜¹, 徐利强¹, 孙青^{1,2}, 张俭², 严俊¹, 潘方珍³, 盛嘉伟^{1,2*}

¹浙江工业大学温州科学技术研究院, 浙江 温州

²浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州

³浙江省地质矿产研究所, 浙江 杭州

Email: jw-sheng@zjut.edu.cn

收稿日期: 2018年1月3日; 录用日期: 2018年1月17日; 发布日期: 2018年1月24日

*通讯作者。

摘要

随着电镀行业的快速发展,越来越多的电镀污泥导致生态环境日益恶化,使得电镀污泥的无害化和资源化处理成为研究热点。玻璃固化技术作为一种高效处理高危高毒性危险废弃物的方法,让电镀污泥的资源化利用和无害化处理成为可能。文中介绍了利用玻璃固化制备微晶玻璃、玻璃沙等新型建筑材料的研究进展,其中利用电镀污泥制备微晶玻璃具有较高经济价值、重金属固化稳定等优点,为电镀污泥资源化处理提供了有效解决途径。

关键词

电镀污泥, 玻璃固化, 微晶玻璃

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 电镀行业概况

电镀是工业中广泛应用的基础工艺,电镀工业是我国重要的加工行业。2014年中国专业电镀厂的年总产值近300亿,年利润在15亿元左右。随着全球制造业和贸易的复苏,汽车和飞行器特别是电子行业的强劲需求将推动全球电镀行业的增长,预计到2020年全球电镀行业市场规模将达到1000亿元。

同时,电镀工业是当今全球的三大污染行业之一[1]。据估计,在电镀行业每年排放约4亿吨含重金属废水,富含重金属元素的电镀废水,在采用酸碱中和与絮凝沉淀法处理其中的重金属离子,再通过自然沉降或滤床使之与水分离之后,生成的固体危害物便被称为电镀污泥,是电镀行业的主要污染物之一。

2. 电镀污泥现状

由于电镀污泥富集了电镀废水中Cu、Ni、Cr、Zn等有害重金属元素,被列入国家危险废物名单中的第十七类危险废物。其中的重金属元素具有易积累、不稳定、易流失等特点,如不加以妥善处理,任意堆放,这些重金属元素在雨水淋溶作用下[2],将会沿着污泥-土壤-农作物-人体的路径迁移,并可能引起地表水、土壤、地下水的次生污染,甚至危及生物链,造成严重的生态环境破坏[3]。与此同时,研究如何资源化利用电镀污泥,并科学、安全地处置回收过程中产生的废水与废渣,一直都是国内外关注的热点。

作为一种廉价的二次再生资源,电镀污泥对水土环境造成的环境污染问题已引起人们的极大关注,各国专家学者纷纷研究探讨该如何对其进行污染治理与综合利用[4]。如采用氨浸电镀污泥,然后用氢还原分别回收铜、镍和锌[5][6];用萃取法回收污泥氨浸液中的金属资源[7];采用微生物净化法回收电镀污泥及废液中的铬和其它重金属等。这些研究成果在实践中都存在不同程度的缺陷和弊端,如工艺过于复杂、运行稳定性差,易造成二次污染等。目前关于电镀污泥的无害化与资源化处理产业还不成熟,其治理方式主要以焚烧、填埋、微生物分解的无害化处理及重金属回收为主[8]。

3. 电镀污泥的玻璃固化

传统治理方法无法有效处理日益增加的大量电镀污泥,并且会带来严重的二次污染问题,因此面对

电镀污泥带来的大量环境污染问题, 新型治理方法的研究迫在眉睫[9]。

玻璃固化也称熔融固化, 是将待处理的危险废物与细小的玻璃质(如玻璃屑、玻璃粉)混合, 经混合造粒成型后, 在 1000℃以上高温熔融下形成玻璃固化体, 借助玻璃体的致密结晶结构, 确保危险废物的稳定固化。由于固化体需要在高温环境中形成, 因此高温熔炉工艺的发展是促进玻璃固化技术的重要前提。

目前, 玻璃固化装置经过多年的研究和改进, 不断更新和发展, 玻璃固化技术经过四代熔炉工艺的发展, 第一代熔制工艺是感应加热金属熔炉, 一步法罐式工艺; 第二代熔制工艺是回转炉锻烧+感应加热金属熔炉两步法工艺; 第三代熔制工艺是焦耳加热陶瓷熔炉工艺; 第四代熔制工艺是冷坩埚感应熔炉工艺[10]。

第四代冷坩埚玻璃固化技术克服了传统的玻璃熔融技术的限制, 具有工作温度高、处理废物的范围广、使用寿命长、退役容易等优点, 装置运行可靠、便于维护、自动化程度高、产品性能优良、总体成本也比较经济[11]。冷坩埚玻璃固化始于上个世纪八十年代, 迄今已有二十多年的发展历史, 是一种比较先进的熔融技术, 也是当前各国研究的热点。

玻璃固化技术固化效果好, 但能耗大, 成本高, 一开始被用来处理高剂量放射性废物或剧毒废物[12]。相较于其他固化技术而言, 玻璃固化技术具有固化效果稳定、体积增量小、废物转化经济效益高等优点, 是一种很有发展前景的废物固化处理技术。随着玻璃固化工艺的不断改进, 以及新型玻璃制备技术的应用, 利用玻璃固化技术处理电镀污泥, 将固化体制成高经济价值的玻璃材料, 不仅提高了对电镀污泥的综合利用率, 扩大经济效益, 还能减少传统处理电镀污泥带来的二次污染问题, 为电镀污泥的综合处理提供了新方向。

4. 电镀污泥的玻璃固化研究进展

提升玻璃固化产品价值能有效促进电镀污泥的资源化处理技术的发展, 微晶玻璃、建筑玻璃沙等新型玻璃材料经济效益高, 产品附加值高, 而玻璃固化技术是资源化处理危险固废的有效途径, 所以利用电镀污泥的玻璃固化制备微晶玻璃、玻璃沙等新型建筑材料是国内目前的研究热点。

微晶玻璃是由非晶态无机材料经过控制热处理温度而得到的含有封闭孔或连通孔的微晶结构的新型材料[13]。

微晶玻璃既具有玻璃的基本性能, 又集中了陶瓷的多晶特征, 其性能指标往往优于同类玻璃和陶瓷。利用固废制备微晶玻璃装饰材料, 不仅能得到性能优于花岗岩和天然大理石的装饰材料, 而且还为固废的资源化处理提供一种新途径, 是天然石材的优良替代品[14]。

Binhussain 等[15]利用火电厂飞灰、冶金渣为主料添加廉价的天然矿物, 通过一次烧结形成的陶瓷与烧结-析晶形成的微晶玻璃相结合获得双层微晶玻璃, 具有密度小, 耐磨和强度高的特点, 可用做建筑外墙面板。

樊涌等[16]利用污泥焚烧灰渣中含有大量氧化硅以及一定量重金属的组成特点, 将其作为成分调节剂、晶核剂及助熔剂, 在未添加任何化学制剂的条件下与冶金高炉渣协同制备了具有良好力学性能和化学稳定性的污泥-高炉渣微晶玻璃, 既发挥了固体废弃物的性能优势, 有降低了生产成本, 为废物综合利用和环境保护开辟一条新的途径。

张深根[17]等人利用电镀污泥、垃圾焚烧灰等不同危险固废以及废玻璃、玻璃砂等玻璃原料制备微晶玻璃, 根据一种及一种以上的危险固废与一种及一种以上的玻璃原料形成不同添加比例的配方, 通过混料、熔化、压延、核化、晶化、退火的工艺流程, 制备出含重金属微米级微晶均匀分布于玻璃体的微晶玻璃, 并且该微晶玻璃强度高、硬度大、结构致密、耐酸碱腐蚀、耐磨、安全无毒, 重金属固化效果好, 经济附加值高。

电镀污泥中大量存在的氧化硅和一定量重金属可以作为成分调节剂、晶核剂及助熔剂,通过对微晶玻璃制备工艺的改进,还能不断降低玻璃固化的成本及能耗,制备得到的玻璃产品作为建筑材料,能得到较高经济效益。

丁玉静等[18]将重金属污泥、垃圾焚烧飞灰、危险废物焚烧飞灰、炉渣经干燥去除水分后,按一定比例混配均匀后得到混配料,将所述混配料送入高温熔炉内,混配料在高温熔炉内,经过变形、熔融、熔流的过程,从高温熔炉中流出,落入水温低于 50℃水中,急冷碎渣,从而得到环保型再生玻璃砂。此专利制备过程简单,制备的环保型再生玻璃砂其理化性完全符合市政道路和建筑行业用材标准,可代替市政道路的矿粉、可制砖、可代替建筑墙体保温材料中的玻璃粉等。

殷衡[19]对污泥依次进行脱水处理和干化处理,降低污泥的含水率后将干化处理后的污泥粉碎研磨至 100 目,将研磨后的污泥与硅酸盐粉末按质量比 1:0.5,在温度 25℃~50℃、转速 2400 rpm 的条件下充分混合,得到混合粉末;在 1700℃的条件下,对该混合粉末进行高温煅烧,污泥中的有机物完全碳化解,残留的无机物最终形成玻璃形态固体颗粒。该工艺能够将难以碳化解的有害物质固定于玻璃形态固体颗粒中,如重金属、砷化物等。玻璃形态固体颗粒样品按国家标准作毒性浸出实验,符合国家环保要求,可直接填埋。此专利工艺对污泥的来源、所含污染物的成分要求不高,适用于各种污泥能够实现对污泥的无害化、减量化、稳定化处理。

岳阳等[20]利用电镀污泥与生活垃圾焚烧飞灰协同熔融制备玻璃砂,首先将各生活垃圾焚烧飞灰按照质量比 1:8 进行水洗,使得飞灰中氯含量低于 1 wt%,进行固液分离,然后将水洗后的飞灰与电镀污泥均匀搅拌混合,其中污泥与飞灰质量比为 1:1.3~1.5,将所得混合物进行干燥处理后加入辅料在 1300℃~1400℃熔融 0.5 h,得到高温熔融体,所得混合物与辅料中的氧化硅质量比为 1:0.05~0.15,所用的辅料为水玻璃或废玻璃渣,将得到的高温熔融体进行水淬处理,水温范围为 30℃~50℃,得到玻璃渣,进行破碎处理,使其粒径小于 5 mm,得到玻璃砂。将飞灰及电镀污泥中重金属成分包裹在玻璃相中,形成稳定的固化玻璃体,极大程度降低重金属浸出,达到了环境友好、污染治理的目的。

严建华[21]等人发明的陶粒配方以废玻璃粉和污泥为主要原料,以氟硅酸钠和硼砂之一为辅助原料,低温烧成污泥玻璃超轻陶粒,相比普通污泥烧制陶粒具有低能耗低成本的优点。配方中城市生活干污泥含量为 20%~70%,废玻璃粉 25%~75%,辅助原料 2%~6%的质量配比进行配料,在 300℃~600℃低温排炭,850℃~950℃烧成,所得到的超轻陶粒性能满足《轻集料及其试验方法 GB/T17431.1-1998 标准》。

此外,张静华[22]等试验以电镀污泥、粉煤灰作为主要原料,生活污水和广西白泥作为添加剂,通过正交试验设计分析的方法,得到了陶粒制备的最佳成分配比和最佳工艺条件:电镀污泥含量 25%,粉煤灰含量 40%,生活污水 15%,广西白泥 20%,预热温度 500℃,预热时间 15 min,焙烧温度 1200℃,焙烧时间 25min。

通过电镀污泥制备得到的玻璃砂应用在道路、建筑行业领域,适合大规模处理电镀污泥,且经过玻璃固化的电镀污泥中的重金属浸出程度极大降低,有效减轻了大规模处理电镀污泥带来的二次污染。

由于微晶玻璃的制备过程中需要控制热处理温度来获得所需的微晶结构,因而其在制备工艺上要求更为严格。此外,用来作为装饰材料的微晶玻璃在制备过程中,成型工艺更为复杂。而作为建筑材料的玻璃砂在制备过程中的热处理温度、成型工艺上更简单。因此在处理电镀污泥时,玻璃砂的生产成本会低于微晶玻璃,适合大规模处理利用,而微晶玻璃虽然生产成本较高,但是其各项性能优良,经济附加值更高,适合在更多领域受到广泛应用

5. 结语

本文主要综述了当前电镀污泥玻璃固化的一些研究与进展。通过玻璃固化工艺,充分利用电镀污泥

的固废特性处理电镀污泥, 是一种高效资源化处理固废的环保技术。

玻璃固化技术是目前国际上工业应用且发展比较成熟的危险废物处理技术, 通过该技术处理电镀污泥可以有效制备得到玻璃砂、微晶玻璃、超轻陶粒等新型建筑材料, 并且经该方法处理的危险废物已经被证明具有易于填埋, 安全稳定等优点。但是现阶段广泛的商业应用还未形成, 目前的生产工艺制备得到的玻璃产品尚且无法与市场上同类商品竞争。今后的研究方向应该向生产工艺、产品性能、产业化发展等方面进行, 通过生产工艺的改进降低生产成本, 提高产品各项性能, 推动整体产业大力发展, 由此才能解决电镀污泥的资源化处理难题, 进一步提升我国环保工作水平。

基金项目

温州市 2017 年水体污染控制与治理科技创新项目“利用电镀废水污泥中的金属氧化物制备黑色微晶玻璃”(项目编号: W20170005)。

参考文献 (References)

- [1] 刘鑫, 彭松, 张小海. 电镀污泥特性及处置[J]. 中国科技博览, 2009(9): 99-99.
- [2] 涂洁, 侯洁波. HAS 土壤固化剂固化电镀污泥的优越性分析[J]. 南昌工程学院学报, 2004, 23(2): 46-48.
- [3] 张忠民, 石雪松. 电镀污泥的形成及处置[J]. 图书情报导刊, 2003, 13(5): 91-92.
- [4] 杨加定. 电镀污泥中有价金属浸出试验研究[J]. 海峡科学, 2008(11): 39-40.
- [5] 黄鑫泉, 颜贻本, 李报厚. 电镀污泥氨浸渣中铬的资源化利用探讨[J]. 过程工程学报, 1993, 14(4): 355-358.
- [6] 张冠东, 张登君. 从氨浸电镀污泥产物中氢还原分离铜、镍、锌的研究[J]. 过程工程学报, 1996(3): 214-219.
- [7] 季文佳, 黄启飞, 王琪, 等. 电镀污泥资源化与处置方法的研究[J]. 电镀与环保, 2010, 30(1): 42-45.
- [8] 祝万鹏, 叶波清. 溶剂萃取法提取电镀污泥氨浸出渣中的金属资源[J]. 环境科学, 1998(3): 35-38.
- [9] 刘刚, 池涌, 蒋旭光, 等. 电镀污泥焚烧后的灰渣分析[J]. 动力工程学报, 2006, 26(4): 576-579.
- [10] 杨丽莉, 李晓海, 徐卫. 冷坩埚玻璃固化技术及应用[J]. 辐射防护通讯, 2013(3): 37-41.
- [11] 车春霞, 滕元成, 桂强. 放射性废物固化处理的研究及应用现状[J]. 材料导报, 2006, 20(2): 94-97.
- [12] 张绍坤. 危险废物焚烧飞灰固化处理技术应用探讨[J]. 中国环保产业, 2012(3): 16-19.
- [13] 苏昊林, 王立久, 汪振双. CAS 系粉煤灰微晶玻璃制备工艺试验研究[J]. 功能材料, 2011, 42(7): 1342-1345.
- [14] 李国标, 黄小凤, 刘红盼, 等. 复合固废微晶玻璃研究现状[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(12): 3219-3224.
- [15] Binhussain, M.A., Marangoni, M., Bernardo, E., *et al.* (2014) Sintered and Glazed Glass-Ceramics from Natural and Waste Raw Materials. *Ceramics International*, **40**, 3543-3551. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.074>
- [16] 樊涌, 李宇, 苍大强, 等. 污泥和高炉渣协同制备微晶玻璃[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(7): 901-907.
- [17] 张深根, 杨健, 刘波, 等. 一种危险固废制备微晶玻璃的方法[P]. 中国专利, CN104445944A, 2015.
- [18] 丁玉静, 刘诚晨, 孟召杰. 环保型再生玻璃砂制备方法 & 环保型再生玻璃砂[P]. 中国专利, CN105731849A, 2016.
- [19] 殷衡. 污泥玻璃化固化处理工艺[P]. 中国专利, CN105621843A, 2016.
- [20] 岳阳, 王斌, 吴思邈. 利用电镀污泥与生活垃圾焚烧飞灰协同熔融制备玻璃沙的方法[P]. 中国专利, 106082646A, 2016-11-09.
- [21] 严建华, 王峰, 王亚丽, 等. 低温烧制污泥玻璃超轻陶粒的制备方法[P]. 中国专利, CN101215149, 2008.
- [22] 张静文, 徐淑红, 姜佩华. 电镀污泥制备陶粒的正交试验分析[J]. 砖瓦, 2008(8): 12-15.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2330-1724，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ojs@hanspub.org