

工业废蒸馏残渣的固化稳定化技术研究

崔亮亮, 郭鹏飞, 郑传扬, 王振宇, 刘友舫, 高铭政

安徽浩悦环境科技股份有限公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2023年7月7日; 录用日期: 2023年8月8日; 发布日期: 2023年8月18日

摘要

论述了工业废蒸馏残渣固化稳定化的条件, 通过先将不同种类的固化剂搅拌反应形成地质聚合物后, 然后在不同pH、固化剂配比的实验条件下, 得出工业废蒸馏残渣的最佳固化稳定化比例, 固化稳定化后体系的水溶性盐总量可以降至6%以下。

关键词

废蒸馏残渣, 地质聚合物, 水溶性盐总量

Study on Solidification and Stabilization Technology of Industrial Waste Distillation Residue

Liangliang Cui, Pengfei Guo, Chuanyang Zheng, Zhenyu Wang, Youfang Liu, Mingzheng Gao

Anhui Haoyue Environmental Technology Co., Ltd., Hefei Anhui

Received: Jul. 7th, 2023; accepted: Aug. 8th, 2023; published: Aug. 18th, 2023

Abstract

The conditions for solidification and stabilization of industrial waste salt slag are discussed. After stirring different kinds of curing agents to form Geopolymer, the optimal solidification ratio of industrial waste salt slag is obtained under the experimental conditions of different pH and curing agent ratio. The total amount of water-soluble salt in the system after solidification can be reduced to less than 6%.

Keywords

Waste Distillation Residue, Geopolymer, Total Water-Soluble Salts

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

工业废蒸馏残渣是指工业生产过程产生的含有重金属及其他有毒有害物质的无机废盐，主要来源于石油化工、农药、医药及精细化工生产的固液分离、溶液浓缩结晶等过程，以及相关行业的工艺废水预处理过程[1]。工业废蒸馏残渣如果处置不当，会直接造成地表水、地下水、土壤等污染，致使土地盐碱化，生态环境遭到严重破坏。目前，废蒸馏残渣处理及处置方法主要有：沉淀除杂、热处理(包括液相焚烧技术、高温熔融法、等离子)、高级氧化、洗涤法以及双极膜法等[2]-[7]。但目前很多企业的工业废蒸馏残渣成分不均一，往往都是多种废盐混和而成，导致很多工业废蒸馏残渣回收资源化利用困难，只能通过固化后掩埋至填埋场。

2019年9月30日，生态环境部与国家市场监督管理总局联合发布的《危险废物填埋污染控制标准》(以下简称《标准》)中明确规定：填埋危废中水溶性盐总量高于10%，不得进入柔性填埋场。然而工业废蒸馏残渣中含有大量的钠盐和钾盐，溶解性非常高，常规的固化稳定化技术根本无法达到上述标准的要求，因此，针对这类废物，如何实现低成本、高效、规范化处置，是亟待解决的问题。

地质聚合物(Geopolymer)是一种由氧化硅和氧化铝经适当工艺及化学反应形成的一种三维立体网状结构的无机聚合物[8]，化学式为 $Mn\{-(SiO_2)_zAlO_2\}_n \cdot wH_2O$ ，其中“M”为碱金属元素，如 Na^+ 、 K^+ 等；“z”为硅铝比(Si/Al 摩尔比)；“n”为聚合度；“w”为结合水的数目[9]属于非金属材料。这种材料具有优良的机械性能和耐酸碱、耐火、耐高温的性能。其生产原料来源广泛，天然的硅酸盐矿物和含有硅酸盐的工业废弃物都可用来制备地质聚合物[10]。

由于地聚合物的结构是由环状分子链构成的“类晶体”结构，环状分子之间结合形成密闭的空腔(笼状)，可以把金属离子和其他毒性物质分割包围在空腔内；同时骨架中的铝离子也能吸附金属离子，可以更有效地固定体系中的金属离子，所以本文重点研究不同材料合成的地质聚合物，来探究其对工业废蒸馏残渣的固化效果。使固化后的废蒸馏残渣水溶性盐总量小于10%，达到2019版《危险废物填埋污染控制标准》的相关填埋指标要求。

2. 实验部分

2.1. 实验对象

某农药生产厂制备农药时产生的废蒸馏残渣A，经检测，废蒸馏残渣理化性质如下表1所示：

Table 1. Physical and chemical properties of waste distillation residue

表 1. 废蒸馏残渣理化性质

	总盐	水溶性盐总量
废蒸馏残渣 A	165,500	71%

2.2. 实验设备

实验过程中用到的主要设备和仪器如表2所示：

Table 2. Main equipment and instruments for the experiment**表 2.** 实验的主要设备和仪器

设备名称	设备型号	生产厂家
制样粉碎机	HTZF-1A	镇江市海天化验设备有限公司
电热恒温水浴锅	HHS-11-b	上海博讯医疗生物仪器股份有限公司
电热鼓风干燥箱	GZX-9146MBE	上海博讯医疗生物仪器股份有限公司
水平振荡器	YKS-12	长沙永康仪器设备有限公司

2.3. 实验药剂

实验过程中用到的主要实验试剂如表 3 所示:

Table 3. Main experimental reagents for the experiment**表 3.** 实验的主要实验试剂

原材料及试剂	分子式	来源
水泥		某水泥生产商, 水溶性盐总量为 2%, pH = 7.0
高铁硫铝酸盐		某生产商, 水溶性盐总量为 2.7%, pH = 7.0
粉煤灰		某生产商, 水溶性盐总量为 1.2%, pH = 9.0
氢氧化钠	NaOH	成都市科隆化学品有限公司
双氧水	H ₂ O ₂	上海凌峰化学试剂有限公司

其中双氧水为 NY/T 1121.16-2006 检测所应用的试剂。

2.4. 性能测试

水溶性盐总量测试方法按照 NY/T 1121.16-2006 进行测试。

3. 结果与讨论

3.1. 实验过程

由于地质聚合物是氧化硅和氧化铝经适当工艺及化学反应形成的一种具有一定活性的含铝硅酸盐物质, 然后与碱进行化学反应, 使铝硅酸盐网络中的硅(铝)氧键断裂, 逐渐聚合形成硅铝网络结构的聚合物。如下图 1, 固化废蒸馏残渣时通常是先选用一种或几种固化剂先制成地质聚合后, 然后加入废蒸馏残渣, 固化稳定化后养护一定时间, 再测试水溶新盐总量, 观察固化稳定化效果。由于水泥中含有大量的二氧化硅, 高铁硫铝酸盐中含有大量的氧化铝, 粉煤灰中含有二氧化硅和氧化铝, 所以本文以这三种原材料为固化剂, 主要探究形成地质聚合物的固化剂种类, 体系 pH 和固化剂配比对固化后样品水溶性盐总量的影响。

实验步骤:

- 1) 将称好的固化剂置于 1L 的烧杯中, 加入适量的水, 搅拌五分钟, 使总体含水率保持在 30%左右。
- 2) 加入事先称好一定重量的废蒸馏残渣, 继续搅拌五分钟。
- 3) 搅拌均匀后将制好的样品转移至一次性纸杯中, 同时测试样品 pH 值, 养护 1 周。
- 4) 每组实验重复三次。

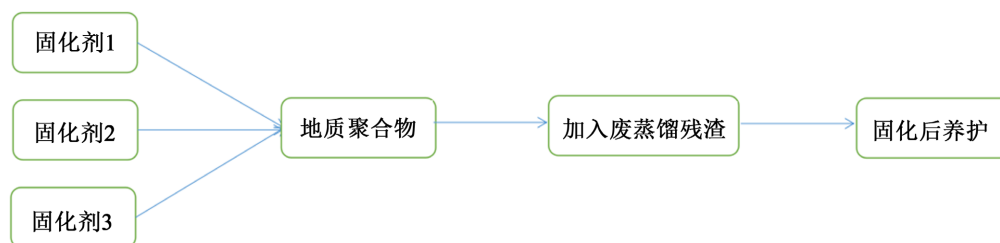


Figure 1. Solidification and stabilization of industrial waste distillation slag

图 1. 工业废蒸馏残渣的固化稳定化

3.2. 固化剂种类对水溶性盐总量的影响

1) 实验配比如下表 4 所示:

Table 4. Experimental ratio

表 4. 实验配比情况

	废蒸馏残渣(g)	水泥(g)	高铁硫铝酸盐(g)	粉煤灰(g)	加水量(mL)
组一	100	100	0	0	30
组二	100	0	100	0	30
组三	100	0	0	100	30
组四	100	50	50	0	30
组五	100	50	0	50	30
组六	100	0	50	50	30
组七	100	40	30	30	30

按上述实验步骤制好样养护一周后测试, 期间发现组一、组二、组三三组样品硬度太低, 结构松散, 因为单独的一种固化剂难以形成地质聚合物, 而其他组的样品硬度较高, 结构较为密实。检测结果如下表 5 所示:

Table 5. The effect of curing agent types on the total amount of water-soluble salts

表 5. 固化剂种类对水溶性盐总量的影响

配比	废蒸馏残渣	水泥	高铁硫铝酸盐	粉煤灰	总盐(mg/L)				水溶性盐总量(%)			
					1	2	3	平均	1	2	3	平均
组一	1	1			58,900	59,200	58,600	58,900	35	36	33	34.6
组二	1		1		55,200	57,000	56,600	56,266	32	34	33	33
组三	1			1	51,000	50,600	52,200	51,266	30	30	31	30.3
组四	1	0.5	0.5		13,200	12,900	13,900	14,666	7.0	6.5	7.5	7.0
组五	1	0.5		0.5	25,500	25,300	26,100	25,633	15	15	15.5	15.2
组六	1		0.5	0.5	24,500	24,200	23,900	24,200	14	14.5	13	13.8
组七	1	0.4	0.4	0.2	13,800	13,500	12,900	13,400	7.5	7.5	6.5	7.2

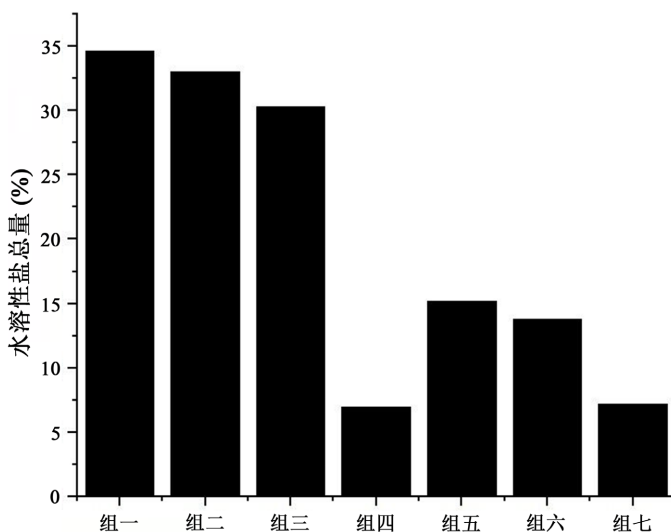


Figure 2. The effect of curing agent types on the total amount of water-soluble salts
图 2. 固化剂种类对水溶性盐总量的影响

从表 5 各组水溶性盐量结果可以看出，单独使用水泥或者高铁硫铝酸盐作为固化剂时，固化效果很差，因为单独使用这两种物质无法形成地质聚合物，而单独使用粉煤灰有一定的效果，但是效果不明显，因为粉煤灰中二氧化硅和氧化铝的含量不够，无法达到很好的固化效果。

结合图 2 中组四和组七的检测结果来看，两组的水溶性盐总量均降到 10% 以下，但组四的效果要更好一点，因为粉煤灰中还含有大量的其他物质，所以制备地质聚合物的固化剂暂且考虑水泥和高铁硫铝酸盐。3.3 pH 对水溶性盐总量的影响

由于所用的水泥和高铁硫铝酸盐均为弱碱性的，所以通过加入少量氢氧化钠溶液来体系的 pH 值。

2) 实验配比如下表 6 所示：

Table 6. Experimental ratio
表 6. 实验配比情况

	废蒸馏残渣(g)	水泥(g)	高铁硫铝酸盐(g)	加水量(mL)	pH
组一	100	50	50	30	8.0
组二	100	50	50	30	10.0
组三	100	50	50	30	12.0
组四	100	50	50	30	14.0

按上述实验步骤制好样养护一周后测试，进行测试。检测结果如下表 7 所示：

Table 7. The effect of pH on the total amount of water-soluble salts
表 7. pH 对水溶性盐总量的影响

配比	废蒸馏残渣	水泥	高铁硫铝酸盐	总盐(mg/L)				水溶性盐总量(%)			
				1	2	3	平均	1	2	3	平均
组一	1	0.5	0.5	15,600	12,600	15,000	14,400	11	8.5	9.0	9.5
组二	1	0.5	0.5	13,000	13,300	14,200	13,500	6.5	6.5	7.5	6.8

Continued

组三	1	0.5	0.5	13,000	13,700	12,200	12,966	6.5	7	5	6.2
组四	1	0.5	0.5	15,200	13,900	13,100	14,066	9	7	7.5	7.8

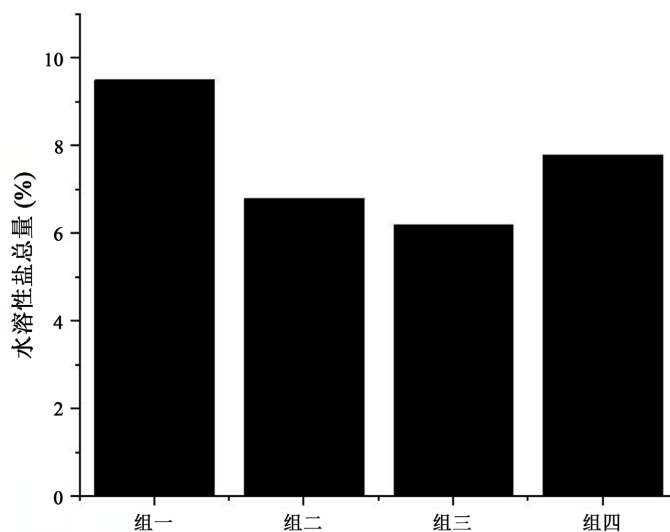


Figure 3. The effect of pH on the total amount of water-soluble salts

图 3. pH 对水溶性盐总量的影响

通过图 3 的水溶性盐总量结果可以看出组三的固化效果最好, 结合表 7 四组实验配比可知, 加入适量的石灰调节 pH 至 12.0 时, 体系的固化效果在四组样品中最好, 水溶性盐总量最低, 该 pH 指标也符合 2019 版《危险废物填埋污染控制标准》的填埋指标小于 10% 的要求。而随着 pH 值的增大, 体系水溶性盐总量反而有上升的趋势, 是因为氢氧化钠本身就是一种水溶性盐, 加入量过多时会导致体系的水溶性盐总量增加。

3.3. 固化剂配比对水溶性盐总量的影响

1) 实验配比如下表 8:

Table 8. Experimental ratio

表 8. 实验配比情况

	废蒸馏残渣(g)	水泥(g)	高铁硫铝酸盐(g)	加水量(mL)	pH
组一	100	30	30	18	12.0
组二	100	30	40	21	12.0
组三	100	40	30	21	12.0
组四	100	40	40	24	12.0
组五	100	40	50	27	12.0
组六	100	40	60	30	12.0
组七	100	50	40	27	12.0
组八	100	50	50	30	12.0
组九	100	50	60	33	12.0

Continued

组十	100	60	40	30	12.0
组十一	100	60	50	33	12.0
组十二	100	60	60	36	12.0

按上述实验步骤制好样养护一周后测试，进行测试。检测结果如下表 9:

Table 9. The effect of curing agent ratio on the total amount of water soluble salts

表 9. 固化剂对比水溶性盐总量的影响

配比	废蒸馏 残渣	水泥	高铁硫 铝酸盐	总盐(mg/L)				水溶性盐总量(%)			
				1	2	3	平均	1	2	3	平均
组一	1	0.3	0.3	27,600	28,500	28,300	28,133	16	17	16.5	16.5
组二	1	0.3	0.4	25,900	25,300	26,400	25,866	15	15	16	15.3
组三	1	0.4	0.3	24,000	24,400	24,900	24,433	13.5	13.5	14	13.7
组四	1	0.4	0.4	15,200	12,900	15,900	14,666	9.5	8	11.5	9.6
组五	1	0.4	0.5	15,100	14,800	14,500	14,800	9.5	9	9.5	9.3
组六	1	0.4	0.6	13,600	13,400	12,900	13,300	7.5	7	6.5	7.0
组七	1	0.5	0.4	15,000	13,700	13,100	14,066	8.5	7.5	7	7.6
组八	1	0.5	0.5	13,000	13,100	12,200	12,766	6.5	6.5	5	6.0
组九	1	0.5	0.6	12,800	13,400	11,500	12,566	5.5	6	5	5.5
组十	1	0.6	0.4	10,300	12,500	12,000	11,600	5	5.5	5.5	5.3
组十一	1	0.6	0.5	11,900	11,200	11,800	11,633	5	6	5	5.3
组十二	1	0.6	0.6	11,300	10,900	10,400	10,866	5.5	4.5	4.5	5.0

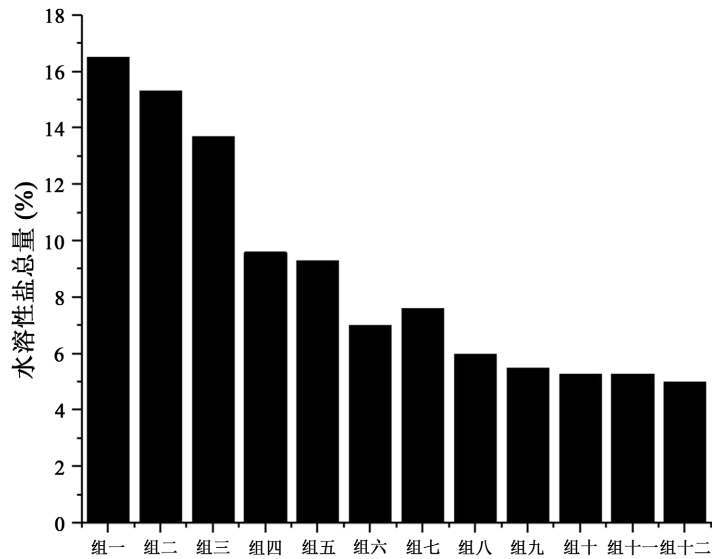


Figure 4. The effect of curing agent ratio on the total amount of water soluble salts

图 4. 固化剂对比水溶性盐总量的影响

通过图 4 可以看出从组四开始, 后面各组的水溶性盐总量结果就可降低至 10% 以下, 结合表 9 各组的实验配比可知, 当废蒸馏残渣与固化剂的比例达到 1:0.8 及以上时, 固化后样品水溶性盐总量便可降至 10% 以下, 且随着固化剂的比例增加时, 固化效果越好, 但考虑到填埋时样品的扩容比例, 选择废蒸馏残渣与固化剂的比例为 1:1, 且固化剂的选择为水泥: 高铁硫铝酸盐 = 6:4 时的比例最佳。

4. 结论与讨论

1) 本文通过实验, 在 $\text{pH} = 12.0$ 的条件下, 利用水泥和高铁硫铝酸盐按 6:4 的比例制成固化剂后, 按工业废蒸馏残渣: 固化剂 = 1:1 的比例进行固化, 固化后体系的水溶性盐总量可以降至 6% 以下, 达到 2019 版《危险废物填埋污染控制标准》的填埋指标要求。

2) 由于地质聚合物主要为氧化硅和氧化铝经适当工艺及化学反应形成的一种具有一定活性的含铝硅酸盐物质, 然后与碱进行化学反应, 使铝硅酸盐网络中的硅(铝)氧键断裂, 逐渐聚合形成硅铝网络结构的聚合物, 所以在制备地质聚合物时至少需要两种或以上的固化剂, 且需要适当的调节 pH 至碱性, 这样地质聚合物对于工业废蒸馏残渣的固化稳定化效果才会更好, 同时本文也为工业废蒸馏残渣的处理提供了安全可靠的技术指导。

参考文献

- [1] 周海云, 鲍业闯, 包健, 等. 工业废盐处理处置现状研究进展[J]. 环境科技, 2020, 33(2): 70-75.
- [2] 李超, 钟宏, 周立, 等. 氧化法处理模拟含酚废水的实验研究[J]. 应用化工, 2009(11): 1556-1560.
- [3] 熊日华, 何灿, 马瑞, 等. 高盐废水分盐结晶工艺及其技术经济分析[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9):37-43.
- [4] 薛帅. 膜分离技术 DD、ED 和 BMED 处理工业醋酸钠废渣[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
- [5] 汪勉, 朱新建, 胡远远, 等. 高盐废水的反渗透膜污染与膜清洗实验研究[J]. 应用化工, 2019, 48(6): 1392-1396.
- [6] Lin, C., Chi, Y., Jin, Y., et al. (2018) Molten Salt Oxidation of Organic Hazardous Waste with High Salt Content. *Waste Management & Research*, **36**, 140-148. <https://doi.org/10.1177/0734242X17748364>
- [7] 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.
- [8] 马鸿文, 杨静, 任玉峰, 等. 矿物聚合物材料: 研究现状与发展前景[J]. 地学前缘, 2002(4): 397-407.
- [9] Yun-Ming, L., Cheng-Yong, H, Al Bakri, M.M., et al. (2016) Structure and Properties of Clay-Based Geopolymer Cements: A Review. *Progress in Materials Science*, **83**, 595-629. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.002>
- [10] 张书政, 龚克成. 地聚合物[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(3): 430-436.