

化工行业废盐资源化现状及发展趋势

王炼, 陈利芳*, 高静静, 仇鑫, 戴建军

南京大学盐城环保技术与工程研究院, 盐城 224000

摘要 化工行业废盐由于缺乏合适的处置手段, 容易导致环境污染。目前主要通过填埋方式对化工生产过程中产生的工业废盐进行处理, 但该处理方式无法实现废盐资源化利用。介绍了高温焚烧+精制、树脂吸附+高级氧化2种目前广泛应用的废盐资源化方法及其对应的工程案例。分析了废盐无法大规模资源化利用的原因: 一方面, 废盐资源化利用缺乏相应的技术标准以及法律法规; 另一方面, 缺乏处理成本低且适合大规模推广的技术。为保障废盐资源化顺利进行, 不仅需要从源头做起降低废盐的产生量、采用合适的工艺来实现废盐的资源化, 更需要相应法律法规的支持。

关键词 化工行业; 废盐; 资源化

化工生产过程中产生的大量工业废盐由于缺乏有效的处置手段而得不到及时处置, 废盐问题已成为制约化工行业发展的瓶颈之一。以江苏某园区为例^[1], 园区44家重点生产企业废盐总产量在10万t/a, 其中氯化钠比重接近50%, 预计整个园区废盐年产量在20万t/a。废盐的产生量巨大, 但是能够得到有效处置的却不多。目前多数企业将废盐委托给有资质的公司做填埋处理。在提倡绿色发展、可持续发展理念的今天, 如何实现废盐的资源化逐渐引起人们的重视。

现有的废盐处理技术主要为填埋、焚烧处理后进行填埋或者通过其他方式处理后进行资源化利用^[2]。以往采用柔性填埋虽然可以处理部分废盐,

但无法解决废盐对防渗层的腐蚀问题。尽管近年来刚性填埋作为一种改良的填埋方式用于废盐处理解决了腐蚀问题, 但该方式对废盐的处理能力依旧有限。随着废盐产生量越来越多, 意味着需要建设更多的刚性填埋场。焚烧作为一种可行的技术, 被用于处置工业废盐。实践发现, 当温度较低时, 无法有效去除废盐中的有机物。较高的温度虽有利于废盐中有机物的分解, 但当温度不断升高, 超过盐的熔点后, 熔融状态下废盐容易导致设备腐蚀, 增大了运行成本。资源化利用主要是指运用集成工艺对废盐进行处理, 使得其中各项指标达到回用要求后进行资源化利用。值得注意的是, 鲁西化工、扬农化工等企业成功将聚碳副产盐、二苯甲烷

收稿日期: 2021-03-09; 修回日期: 2021-07-01

基金项目: “十三五”国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07402005)

作者简介: 王炼, 硕士研究生, 研究方向为工业废盐资源化, 电子信箱: sfwd2013@hotmail.com; 陈利芳(通信作者), 高级工程师, 研究方向为工业废盐资源化, 电子信箱: li-fang-chen@163.com

引用格式: 王炼, 陈利芳, 高静静, 等. 化工行业废盐资源化现状及发展趋势[J]. 科技导报, 2021, 39(17): 9-16; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.17.001

二异氰酸酯(MDI)废盐经过资源化处理后作为原料盐进入离子膜装置从而实现废盐的资源化利用。目前,国内外对废盐资源化缺乏系统性研究,通过分析工业废盐的来源、组成、现有处理技术以及可行的废盐资源化方法和应用案例,结合实际,提出政策引导结合技术创新的建议,以期为化工行业废盐处置提供参考。

1 化工行业废盐概况

1.1 化工行业废盐分类及性质

按照废盐中无机盐的成分来划分,可以分为单一废盐、混盐^[1]。按照废盐产生行业来分,可以分为精细化工废盐、煤化工废盐、印染废盐等不同行业废盐。以精细化工废盐为例,盐中往往含有卤代烃类、杂环类有机物,这些有机物处理难度较大;而煤化工行业产生的废盐,多数为氯化钠与硫酸钠的混合盐,经过预处理后的废盐,可以采用膜分离或者分质结晶的方式来实现分盐;印染行业所涉及的生产工序较多,如重氮化、磺化等,不同工序需要不同无机盐作为助剂,来降低染料用量,这也导致生产过程中产生的废盐容易成为杂盐,除了色度较高外,有机物含量也高。不同行业产生的废盐特性各不相同,需要根据自身特性来进行区别处理。

1.2 化工行业废盐资源化处置面临的问题

废盐一般是从高盐废水中经过蒸发分离而来,在进入蒸发单元之前,高盐废水需要经过一系列处理,降低废水的各项指标后方进入蒸发单元实现固液分离^[4]。这也就意味着一般的处理工艺已经无法去除此类废盐中残留的有机物。即使现有技术能够将废盐实现资源化利用,也仅限于部分易于处理的废盐。

废盐处置一方面缺乏足够完善的技术,另一方面还缺乏完整的法律法规来指导企业进行废盐资源化利用,目前尚未有统一的标准规定废盐处理到何种程度可以回用,企业执行起来难度较大。有企业采用高温熔融技术处理废盐,经检测,处理后的废盐总有机碳(TOC)≤1 mg/kg,氯化钠纯度达到99.8%,但由于缺乏相应的资源化标准,处理后的

废盐只能作为一般固废填埋处理。也有企业利用离子膜烧碱装置对经过资源化处理后的氯化钠废盐进行资源化利用,变废为宝的同时创造了经济效益,但受限于相关管理要求,无法进行大规模推广。

2 化工行业废盐处理技术

2.1 热解炭化

热解炭化一般要求在控氧环境及低于废盐的熔点条件下进行,通过对废盐进行加热,废盐中的部分有机物会变为气体进入后续处理单元,部分有机物会成为灰分。相关文献报道,采用该工艺能够有效处理工业废盐,降低废盐中有害有毒物质含量^[5-6]。实践表明,不同的热解温度及其他工艺参数变化会对最终的处理效果产生较大影响^[7]。

热解炭化按照实际工艺需要被分为单级炭化及分级炭化。单级炭化工艺处理流程相对简单,适用于处理结构较为简单的工业废盐,若废盐中含有长碳链及杂环类有机物,更适宜采用分级炭化工艺来对废盐进行处理^[8]。

研究表明,部分废盐中的有机物在200~500℃温度下易于热解,Lin等^[9]研究表明,三嗪环副产废盐在500℃时易于发生热解,且废盐中有机物基本被去除。李唯实等^[10]对毒死蜱农药废盐进行处理,结果表明,当控制温度为350℃、反应时间45 min、空气流量40 mL/min,热解法可有效去除废盐中有机物,去除率为82.93%。苏梦等^[11]通过对二氰蒽醌农药废盐进行热解,存在2个主要的失重峰23.51~165、400~540℃,反应结束后,最终的减重率为51.81%,通过对废盐热解前后的残渣进行红外谱图分析可知,经过处理后的废盐中杂环类、酚类、醇类、芳环类和脂肪族氯化物都降低了,表明热解工艺可以热处理降低废盐当中有机物的含量。

胡卫平等^[12]采用热解炭化技术对毒死蜱废盐进行处理,控制热解炉内的温度介于300~600℃,废盐原始COD为11520 mg/L(20%水溶液),经过热解处理后,废盐COD仅为83.5 mg/L(20%水溶液),总的有机物去除率达到99%,成品盐指标达到国家工业盐标准。采用热解技术只能部分去除废

盐中的有机物,针对其他种类的废盐,依旧需要后续组合单元对废盐进行处理。

2.2 高温熔融+精制处理

高温熔融^[13]是指在更高的温度下对废盐进行处理,一般要求煅烧温度在 800~1200℃,由于煅烧温度往往比废盐的熔点高,此时废盐处于熔融状态,因此能够彻底地去除废盐中的有机物,适用于处理有机物含量较高且功能团复杂的废盐。实践过程中发现高温熔融存在以下几方面问题有待解决:虽然高温熔融对废盐中有机物去除较为彻底,但是废盐中依旧可能存在被氧化的 C、S、P 等杂质,需要进行后续处理后才能满足回用要求;熔融状态下的盐温度较高,通风状态下,盐分会挥发,会在后续冷却单元析出,容易堵塞管道;熔融处理后的盐精制过程中依旧需要蒸发单元的参与,因此整个工段也存在着能耗高的缺点。

丁志广等^[14]采用高温熔融技术,在 900℃ 条件下,对 4 种氯化钠废盐进行处理,实验结果表明,经过熔融工艺处理后,氯化钠废盐中的有机物完全被去除掉,得到的氯化钠盐可以在系统内实现资源化利用。

姜海超等^[15]通过实验,对三聚氰氨生产过程中产生的大量含氰氯化钠废盐进行处理。当控制温度 >750℃ 且停留时间 >3 min,处理后的废盐中 TOC、无机铵和总铵均可满足进入离子膜烧碱要求,且处理后的盐中均未检测出氰。该研究为三聚氰氨生产过程中所产氯化钠废盐资源化提供了新的思路。

黄敏锐等^[16]采用高温熔融+化盐+电化学氧化对农药氯化钠废盐进行处理,在 900℃ 下煅烧 40 min,后经过化盐配成水溶液再经电化学处理,控制电流密度为 20 mA/cm² 反应 30 min,盐水后经过蒸发处理得到成品盐。废盐原始 COD 为 12415 mg/L (20% 水溶液),处理后的水样 COD 仅为 64.3 mg/L (20% 水溶液)。

2.3 吸附+高级氧化

吸附树脂^[17]是一种多孔高分子吸附剂,相比于传统的活性炭等其他吸附剂具有更强的针对性和吸附选择性,且容易脱附再生,从而实现循环使用。

树脂吸附技术对酚类、苯胺类、羧酸类、磺酸类、芳烃类等污染物具有高效去除效果。

高级氧化^[18]工段以产生具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)为特点,使大分子难降解有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质,是一种绿色、无污染、高效的水处理技术。

采用树脂吸附+高级氧化技术处理废盐,需要将废盐溶于水配制成水溶液。废水经过处理降低其中的固体悬浮物(SS)后进入树脂吸附单元,树脂吸附可以去除废水中大部分有机物,饱和树脂经过再生处理后进行再次吸附。树脂吸附出水进入后续高级氧化单元进行处理,经过氧化单元处理后,一般可达到资源化利用要求。若废水中还存在少量总磷(TP)、钙、镁等,需要后续深度处理单元处理后才能进行资源化利用。

李娟^[19]采用酸化沉淀-树脂吸附-高级氧化工艺对四溴双酚 A 生产废水进行处理,调节废水 pH 值为 1~2,流速为 2~4 BV/h,树脂出水采用电催化氧化进行处理。经过上述工艺处理完后,COD 总体去除率达到 90.5%,氯苯去除率达到 78.6%。

吴中杰等^[20]采用类芬顿法对高盐废水进行处理,当控制 pH 值为 8.1、反应时间为 2 h 且双氧水投加量为 0.75% 时,对废水的 TOC 去除率为 77.4%。

2.4 洗盐法

洗盐^[21]是指通过将待提纯盐分溶于水或者有机溶剂中,使得盐分中的部分有机物及重金属离子等留存于溶液中,从而达到提纯废盐的目的。但是该方法产生的溶液难以处理,且为了保障最终洗盐的效果,往往过程中会使用大量的水或者溶剂,这些水和溶剂都需要进行后续处理,容易造成二次污染。实践中发现,废盐的品质波动较大,无法精确计算所需的水或者溶剂使用量,造成资源浪费。有些杂质由于被夹带在盐粒中,无法彻底被清洗。且洗盐法对待提纯的盐分纯度要求较高,最好是组分单一的物质,因此不适宜大规模进行应用。

文献[22]利用纯水洗涤水合肼废盐,该废盐为氯化钠和碳酸钠组成的混合盐。实验过程中,控制固液比为 3:7 且反应时间为 1 h。过滤后盐渣中氯化钠纯度达到 85%,过滤液中的碳酸钠通过冷冻结

晶方式析出,向盐渣中投加碳酸氢铵以便制备纯碱,实现了资源化利用。

文献[23]针对2,4-D农药高盐废水,采用蒸发方式将废盐从废水中分离出来,但蒸发得到的盐经检测含有少量的2,4-D、苯酚,通过水洗方式对废盐进行洗涤,过滤烘干后可以得到精制盐,过滤液进入后续单元处理。

2.5 沉淀法

沉淀法是将废盐溶于水,向其中投加化学试剂用以除去废盐中的某些特征污染因子,该法处理废盐的效果较为稳定,但也会产生二次污染^[24]。与洗盐法类似,沉淀法只适用于处理组成单一品质较为

稳定的废盐,沉淀完的废渣也需要进行二次处理。

杨海龙等^[25]研究了利用钛白废盐制备碳酸锰的方法,成功变废为宝。氯化法生产钛白粉过程中产生大量钛白废盐,钛白废盐主要由氯化钙、氯化镁、氯化锰、氯化钠组成。这些废盐不经处理容易对环境造成污染。该工艺以钛白废盐为原料,以成本更低的碳酸氢钠为碳化剂来制备碳酸锰。碳酸锰可用于合成氧化锰和其他锰盐。为钛白废盐污染治理及综合利用提供一个新思路。

针对上述几种废盐处理方法,对不同废盐资源化技术进行了比较,结果见表1。

表1 不同废盐处理工艺对比

| 处理方法 | 工艺要求 | 工业化现状 | 工艺稳定性 | 处理成本 | 产品品质 | 三废情况 |
|---------|------|-------|-------|------|------|------|
| 高温处理法 | 复杂 | 有 | 不稳定 | 高 | 高 | 无 |
| 吸附+高级氧化 | 简单 | 有 | 稳定 | 低 | 高 | 无 |
| 洗盐法 | 复杂 | 无 | 不稳定 | 高 | 低 | 二次污染 |
| 沉淀法 | 简单 | 有 | 稳定 | 低 | 中等 | 二次污染 |

3 化工行业废盐资源化路径及工程案例

3.1 化工行业废盐资源化路径

近年来,已经有一些行业出台了工业副产盐标准,如《草甘膦副产工业盐标准》,其中就规定了副产盐需要达到的指标,特征污染物的含量需要低于某些特定值,为废盐资源化提供了理论基础。目前针对不同种类的化工行业废盐处理达标后有不同的出路^[26]。其中钠盐由于产量大且应用范围较广,因此被研究的较为深入。氯化钠盐可以做为离子膜烧

碱原料,反应生成氢氧化钠、氯气和氢气^[27-29],或者通过双极膜制备盐酸和氢氧化钠^[30-31]。硫酸钠盐可以作为元明粉^[32]或者通过双极膜制备硫酸和氢氧化钠^[33]。而硫酸钠和氯化钠的混盐,可以根据实际需求采用分质结晶方式进行分离^[34-35],或者向饱和混合溶液中投加碳酸氢铵,反应生成碳酸氢铵,加热分解后得到纯碱,而母液可以作为肥料^[36]。氯化钙作为石膏原料^[37]同时还可以用于去除卤水中的硫酸根,使处理后的卤水符合后续生产工段的要求^[38]。不同种类的废盐经过处理后,最终的资源化用途见表2。

表2 不同废盐资源化用途

| 废盐种类 | 资源化后用途 |
|-----------|-----------------------------|
| 氯化钠 | 作为氯碱行业原料或者作为融雪剂或者作为双极膜原料制酸碱 |
| 硫酸钠 | 作为元明粉或者作为双极膜原料制酸碱 |
| 氯化钠和硫酸钠混盐 | 制纯碱或者分质结晶后再利用 |
| 氯化钙 | 作为石膏原料或者作为添加剂 |
| 氯化亚铁 | 作为净水剂使用 |

3.2 废盐资源化工程案例介绍

南京大学李爱民^[39-40]团队采用以高效吸附树脂、膜分离、光催化湿式氧化(HMPO)为核心的组合工艺,针对性地去除盐废水中的各类特征有机物,以满足资源化利用要求。组合工艺所采用的单元技术皆为成熟稳定的物化处理技术,根据废盐中有机物特性,并结合各单元技术特征,通过将不同技术有机结合在一起,经济高效地去除废盐中的各类有机物。该工艺技术具有多套稳定运行案例,且处理成本相比传统高温热处理工艺,运行成本降低一半以上。

3.2.1 树脂吸附+高级氧化处理废盐案例

1) 某农药企业2,4-D生产废盐资源化项目。

某农药企业在2,4-D生产工艺中^[41-42],产生含氯化钠盐的废水,直接蒸发结晶回收的氯化钠盐有异味。将废盐溶于水配置成(300±5)g/L溶液后,通过对废水成分进行分析可知,废水中有机物主要含有2,4-D、苯酚等有机物。工程中采用的特种树脂对酚类有良好的吸附效果,经过特种树脂预处理后,进入高级氧化单元,提高了出水品质,满足企业自身回用要求,实现资源化利用。其中高级氧化采用HMPO高级氧化技术,与常用的芬顿、微电解相比^[43],无二次污染。经检测,废盐水的TOC由初始的457.4 mg/L降低至0.8 mg/L。

处理效果:氯化钠废盐经精制提纯后可达离子膜烧碱回用要求。

占地面积:300 m²(5000 t/a)。

投资成本:500万元(5000 t/a)。

运行成本:180元/t盐(树脂吸附+HMPO组合工艺)。

2) 某活性染料废盐资源化处置项目。

某含有活性染料废盐,该废盐中自带的发色基团导致TOC、总氮(TN)指标达不到回用要求,因此需要多级氧化单元破坏发色基团,以保证后续单元的稳定性。此外,该染料在生产过程中涉及重氮化反应,生成的物质结构复杂,进一步加大了有机物的去除难度。经组合工艺处理后,盐水达到离子膜烧碱卤水回用要求。将废盐溶于水配置成(300±

5)g/L溶液后,经检测废水TOC由初始的268 mg/L降低至3.3 mg/L,TN由初始的36.4 mg/L降低至2.4 mg/L,无机胺由初始的6.5 mg/L降低至0.5 mg/L,均满足回用要求。

3.2.2 高温焚烧+二次精制处理废盐

此外,还有企业运用高温熔融工艺对废盐进行处置,也取得良好的效果。

1) 高温焚烧用于企业资源化回收氯化钠盐。

江苏某环保公司以废氯化钠盐为原料,采用焚烧+精制工艺对其进行资源化处理,具体工艺为:废盐经过高温焚烧去除其中的有机物,再通过化学沉淀法、吸附等精制工艺,去除所含的氟、磷、硫酸根等离子,成品盐可达到进入离子膜烧碱要求。

2) 吡虫啉废盐资源化处理。

经检测,该企业废盐中含有吡虫啉、丁酮等有机物,废盐原有处置工艺为焚烧后进行填埋,无法实现资源化利用。新工艺通过对焚烧后的废盐进行二次精制,废盐的TOC由初始的1345 mg/kg降低至1.1 mg/kg。达到作为离子膜烧碱原料的要求,合格盐进入企业离子膜车间作为原料实现资源化利用。

文献[44]报道了高温法处理工业废盐的投资运行成本,一般而言,每吨盐的固定资产投资为2000~4000元,运行成本综合考虑设备的折旧、人工、原辅材料及电费、水费等、财务费用等,每吨盐成本在1500~2000元。危废吨盐处置成本在4000~7000元,企业若能自行建造废盐资源化成套设施且实现资源化利用,吨盐的净利润可达2000~3000元,从经济角度上而言也是可行的。

处理效果:氯化钠废盐经精制提纯后可达离子膜烧碱回用要求。

投资成本:1000万元(5000 t/a)。

运行成本:1500元/t盐(含设备折旧等费用)。

值得注意的是不同废盐适合采用不同的方法来实现资源化利用,无论是“树脂吸附+高级氧化”工艺还是“高温焚烧+二次精制”工艺,均具有一定的局限性。需要因地制宜地采取合适的方法,而不能生搬硬套。

4 化工行业废盐资源化前景及建议

1) 从原辅材料、技术工艺、过程控制等全方位分析,选择能实现清洁生产、实现“节能、降耗、减污、增效”目标的技术工艺,从而实现可持续发展。

通过调研发现很多废盐中有机物在末端无法高效处理,但是可以通过工艺、原料的调整从而在源头上控制废盐的产生^[45]。

以乙草胺生产工艺为例,国内目前主要采用“醚化法”生产,不仅收率低且工艺流程较长,每生产1 t乙草胺,就需要产生2 t左右废盐。但若采用“甲叉法”生产,则上述问题均可以解决,且每吨产品附带产生的废盐仅为原先工艺的1/10。然而这种新工艺路线的开发成本及开发周期远非一般小企业可以承受。所以,从环保及清洁生产角度而言,需要出台政策鼓励企业在做大做强后进行技术上的创新,以满足当今环保的要求。

2) 化工行业含盐废水中含有的部分中间体和无机盐既是污染物,也是重要资源,在高盐废水处理过程中应考虑水、盐和高附加值有机物的回收利用,在做到含盐废水达标排放的同时,能够做到废盐的资源化利用^[46]。某医药企业的对硝基苯酚母液主要含有氯化钠及对硝基苯酚,其中对硝基苯酚采用树脂吸附后可以二次利用,树脂出水经过高级氧化及深度处理后,其中TOC、总铵等指标均满足进入离子膜烧碱的要求,最终出水作为离子膜烧碱的原料,通过该套组合工艺实现了废水的综合利用。

3) 出台相应的标准以及法律法规来促进行业发展。标准以及法律法规出台对一个行业发展起着重要作用,具有很强的指导性。相关标准的制定以及法律法规的出台对促进废盐资源化,引导废盐资源化产业化健康化发展起到了重要的作用。

5 结论

化工行业废盐资源化是一个系统且漫长的过程,国内针对化工行业的废盐主要采取高温热解处理,使得废盐达到填埋标准进行填埋,并没有实现废盐的资源化利用,与现今的循环经济、绿色经济

发展要求不符合。

针对上述问题,提出以下2点建议。

1) 加快推进相关废盐资源化技术规范以及指南的出台,鼓励企业自主探究废盐资源化的方法,针对处理效果好的废盐资源化方法进行集中的宣传推广,做好相应的废盐资源化示范工程建设工作。

2) 行业龙头需要从节约成本出发,优化现有的生产工艺,精确计量反应中各种物质的投加量,提高反应的转化率,力争从源头上降低废盐的产生量。降低对高毒、高危害性物质的使用量,从而降低废盐处理的难度。

参考文献(References)

- [1] 王昱, 王浩, 周海云. 化工废盐处理处置技术与政策的发展研究[J]. 污染防治技术, 2017, 30(4): 11-15.
- [2] Li J, Zheng J Y, Peng X Q, et al. NaCl recovery from organic pollutants-containing salt waste via dual effects of aqueous two-phase systems (ATPS) and crystal regulation with acetone[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 260(4): 121044.
- [3] 谢濠江, 王政强, 尹健, 等. 有机废盐水处理技术介绍及分析[J]. 中国氯碱, 2019, 33(1): 33-36.
- [4] Panagopoulos A. Beneficiation of saline effluents from seawater desalination plants: Fostering the zero liquid discharge (ZLD) approach—A techno-economic evaluation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4):105338.
- [5] 潜培豪, 池作和, 王进卿, 等. 含盐有机废液热解动力学及炭化特性[J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(6): 1450-1457.
- [6] Tang H, Xu M, Hu H, et al. In-situ removal of sulfur from high sulfur solid waste during molten salt pyrolysis [J]. Fuel, 2018, 231: 489-494.
- [7] 左武, 周允超, 葛仕福, 等. 高含盐有机废液热解处理技术研究进展[J]. 环境工程, 2018, 36(4): 52-56.
- [8] 马静颖. 含盐高浓度有机废液的蒸发结晶及流化床焚烧处理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [9] Lin C Q, Chi Y, Jin Y Q, et al. Molten salt oxidation of organic hazardous waste with high salt content[J]. Waste Management & Research, 2018, 36(2): 140-148.
- [10] 李唯实, 徐亚, 雷国元, 等. 典型农药废盐热解特性

- 及适用性[J]. 环境科学研究, 2018, 31(10): 1779-1786.
- [11] 苏梦, 祝建中, 朱晓强, 等. 二氰蒽醌农药废盐热处理特性[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(24): 423-429.
- [12] 胡卫平, 贺周初, 朱文新, 等. 农药副产废盐渣的无害化处理及利用[J]. 精细化工中间体, 2013, 43(3): 48-50.
- [13] Hu S, Finklea H, Liu X. A review on molten sulfate salts induced hot corrosion[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 90: 243-254.
- [14] 丁志广, 郭键柄, 卢超. 化工废盐无害化处理的实验研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(2): 58-61.
- [15] 姜海超, 申银山, 陈晓飞, 等. 含氰工业废盐中杂质的高温氧化脱除实验研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(2): 62-64.
- [16] 黄敏锐, 李春萍, 唐柯, 等. 一种农药废盐综合处理方法: CN202010336881X[P]. 2020-07-31.
- [17] Liu S G, Wang J, Huang W T, et al. Adsorption of phenolic compounds from water by a novel ethylenediamine rosin-based resin: Interaction models and adsorption mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 821-829.
- [18] Luis A D, Lombrana J I, Menendez A. Modeling of the radicalary state in the H_2O_2/UV oxidation system to predict the degradation kinetics of phenolic mixture solutions[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2011, 30(2): 196-207.
- [19] 李娟. 四溴双酚 A 废水的处理及氯苯资源化回收[D]. 天津: 天津工业大学, 2012.
- [20] 吴中杰, 刘国强, 张燕, 等. 类芬顿法脱除高盐废水中有机物工艺研究[J]. 化学工程, 2017, 45(5): 15-18.
- [21] 张辉, 朱爱美, 张俊, 等. 高盐分海洋沉积物样品洗盐预处理方法的研究[J]. 海洋科学进展, 2012, 30(3): 423-430.
- [22] 姚小远. 水合副产盐渣的回收利用[J]. 中国氯碱, 2006, 29(9): 40-42.
- [23] 戎倩云. 2,4-D 农药生产过程中缩合工段废水的处理与资源化[D]. 南京: 南京师范大学, 2019.
- [24] 彭婧婧, 李亮, 姜杰文, 等. 共沉淀法去除废水中高浓度氯离子的研究[J]. 净水技术, 2019, 38(3): 95-101.
- [25] 杨海龙, 孙彤, 刘连利, 等. 钛白废盐制备 $MnCO_3$ 粉体的研究[J]. 渤海大学学报(自然科学版), 2012, 33(4): 345-349.
- [26] 樊锐, 刘玉坤. 工业废盐资源化处置现状及分析[J]. 环境与发展, 2020, 32(8): 62-63.
- [27] Melián-Martel N, Sadhwani J J, Ovidio S O P. Saline waste disposal reuse for desalination plants for the chlor-alkali industry The particular case of pozo izquierdo SWRO desalination plant[J]. *Desalination*, 2011, 281: 35-41.
- [28] Reig M, Casas S, Aladjem C, et al. Concentration of NaCl from seawater reverse osmosis brines for the chlor-alkali industry by electro dialysis[J]. *Desalination*, 2014, 342: 107-117.
- [29] Lei J L, Chen X H, Liu X D, et al. Under-brine super-aerophobic perfluorinated ion exchange membrane with re-entrant superficial microstructures for high energy efficiency of NaCl aqueous solution electrolysis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 619: 118801.
- [30] Shen J, Huang J, Ruan H, et al. Techno-economic analysis of resource recovery of glyphosate liquor by membrane technology[J]. *Desalination*, 2014, 342: 118-125.
- [31] Wang X X, Wang M, Jia Y X, The feasible study on thereclamation of the glyphosate neutralization liquor by bipolar membrane electro dialysis[J]. *Desalination*, 2012, 300: 58-63.
- [32] 高洁, 庞全世, 李权, 等. 盐湖卤水冬季析硝制备高纯元明粉工艺研究[J]. 无机盐工业, 2011, 43(3): 54.
- [33] Reig M, Casas S, Aladjem C, et al. Concentration of NaCl from seawater reverse osmosis brines for the chlor-alkali industry by electro dialysis[J]. *Desalination*, 2014, 342: 107-117.
- [34] Shi J, Huang W, Han H, et al. Pollution control of wastewater from the coal chemical industry in China: Environmental management policy and technical standards[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 143(4): 110883.
- [35] Shi J X, Huang W P, Han H J, et al. Review on treatment technology of salt wastewater in coal chemical industry of China[J]. *Desalination*, 2020, 493: 114640.
- [36] Bca B, Sya B, Qi C, et al. Life cycle economic assessment of coal chemical wastewater treatment facing the 'Zero liquid discharge' industrial water policies in China: Discharge or reuse? [J]. *Energy Policy*, 2020, 137: 111107
- [37] Fang D, Liao X, Zhang X, et al. A novel resource utilization of the calcium-based semi-dry flue gas desulfurization ash: As a reductant to remove chromium and vanadium from vanadium industrial wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 342(15): 436-445.
- [38] Kang K C, Linga P, Park K N, et al. Seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved ions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-})[J]. *Desalination*, 2014, 353: 84-90.

- [39] Liu Z, Wang L, Lv Y, et al. Impactful modulation of micro-structures of acid-resistant picolylamine-based chelate resins for efficient separation of heavy metal cations from strongly acidic media[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129684.
- [40] Liu Y, Pang D, Wang L, et al. Electrochemically reduced phytic acid-doped TiO₂ nanotubes for the efficient electrochemical degradation of toxic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 414: 125600.
- [41] Murcia M D, Versioning N O, Briantceva N, et al. Development of a kinetic model for the UV/H₂O₂ photodegradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 266: 356–367.
- [42] Yang W, Zhou M, Oturan N, et al. Enhanced activation of hydrogen peroxide using nitrogen doped graphene for effective removal of herbicide 2,4-D from water by iron-free electrochemical advanced oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 297: 582–592.
- [43] Li Y, Liu L, Zhang Q, et al. Highly cost-effective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by peroxi-coagulation using natural air diffusion electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 377: 138079.
- [44] 张以飞. 高温炭化法处理工业废盐工程方案研究[J]. *环境与发展*, 2020, 32(4): 58–59.
- [45] 杨文振, 李宁宇, 邹明璟, 等. 化工废盐处理与资源化技术发展现状[C]/2019中国环境科学学会科学技术年会论文集(第二卷). 北京: 中国环境科学学会, 2019: 2190–2197.
- [46] 刘铮, 党春阁, 宋丹娜, 等. 精细化工业园区化工废盐处理问题探究[J]. *化工管理*, 2019(6): 153–154

Status quo of industrial waste salt resource utilization and its development trend

WANG Lian, CHEN Lifang*, GAO Jingjing, QIU Xin, DAI Jianjun

Nanjing University and Yancheng Academy of Environmental Technology and Engineering, Yancheng 224000, China

Abstract Chemical industry production produces a large amount of waste salt to result in environmental pollution due to lack of proper treatment processes. Landfill is presently the main disposal method of waste salts in China, which is impossible to recycle the waste salt. This paper introduces two approaches to waste salt recycling and treatments in detail, that is, the high temperature pyrolysis+brine purification process and the resin adsorption+advanced oxidation process. Several application cases are taken to analyze and find the reason for their low rates of waste salt resource utilization. It turns out that the treatment and reuse of waste salt lack related standards and regulations, on the other hand, economical and practical technology for massive application is still unavailable. Therefore some constructive suggestions are put forward, including the industrial waste salt discharge amount should be reduced to some extent to realize waste salt recycling, new method should be developed, and new laws should be published for utilization of waste salt.

Keywords chemical industry; industrial waste salt; resource utilization; treatment ●



(责任编辑 刘志远)