



1. 生活垃圾焚烧飞灰资源化精制过程中废酸协同处置工艺,其特征在於,包括以下步骤:

步骤1,向飞灰中加入酸溶液和水,调节pH为0.5-2,加入增溶剂、絮凝剂和还原剂进行溶解,然后加入氧化剂,制成混合溶液,搅拌,最后固液分离;所述酸溶液为工业废酸,包括硝酸、硫酸、盐酸中任一种或几种;所述步骤1中,飞灰、酸溶液、水的质量比为:1:2-3:1-2,所述酸溶液的质量分数为10-20%;

步骤2,将步骤1固液分离所获得的滤液经过芬顿、除重、还原、多相催化氧化处理;多相催化氧化是加入双氧水,同时进行臭氧曝气;

步骤3,将步骤1固液分离所获得的滤渣进行高温低氧裂解;所述步骤3中,高温低氧裂解的时间为1-2h,温度为400-800℃;步骤4,将步骤3中裂解后的飞灰立即溶于水,加入增溶剂、絮凝剂和还原剂,搅拌后加入氧化剂,搅拌后固液分离;

步骤5,将步骤4固液分离获得的滤液经过芬顿、除重、还原、多相催化氧化处理,通过蒸发结晶,分别得到氯化钠和氯化钾;多相催化氧化是加入双氧水,同时进行臭氧曝气;所述步骤5中,蒸发结晶采用分步结晶,先是高温结晶,然后是冷结晶,分离出氯化钠和氯化钾;

步骤6,将步骤4固液分离获得的滤渣再次溶解,然后固液分离,滤渣符合排放标准;

步骤7,将步骤6中固液分离得到的滤液经过除重、还原、多相催化氧化,达到排放标准;多相催化氧化是加入双氧水,同时进行臭氧曝气。

2. 如权利要求1所述的生活垃圾焚烧飞灰资源化精制过程中废酸协同处置工艺,其特征在於,所述增溶剂是磷酸二甲酯、碳酸二甲酯、硫酸二甲酯、丙酮中任意一种;所述絮凝剂为氯化铝;所述还原剂为亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠中任意一种;所述氧化剂为双氧水。

3. 如权利要求2所述的生活垃圾焚烧飞灰资源化精制过程中废酸协同处置工艺,其特征在於,所述步骤1和/或步骤4中,增溶剂的终浓度为1wt%- 3 wt %,絮凝剂的终浓度为0.5 wt %-1.5 wt %,还原剂的终浓度为0.5 wt %-2 wt %,双氧水的终浓度为0.5 wt %-1.5 wt %。

4. 如权利要求1所述的生活垃圾焚烧飞灰资源化精制过程中废酸协同处置工艺,其特征在於,所述步骤2和/或步骤5和/或步骤7中,所述除重药剂为硫化物,硫化物的终浓度为0.3 wt %-0.8 wt %;还原剂是亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠中任意一种,还原剂的终浓度为0.4 wt %-0.8 wt %。

5. 如权利要求1所述的生活垃圾焚烧飞灰资源化精制过程中废酸协同处置工艺,其特征在於,所述步骤4中,溶解时按质量算,1份裂解后的飞灰加入2-6份水。

6. 如权利要求1所述的生活垃圾焚烧飞灰资源化精制过程中废酸协同处置工艺,其特征在於,所述步骤6中,按质量算,1份滤渣加入2-6份水。

7. 如权利要求1所述的生活垃圾焚烧飞灰资源化精制过程中废酸协同处置工艺,其特征在於,所述步骤2和/或步骤5中,芬顿反应时间为0.5-2h,除重、还原时间为1-2h,多相催化氧化时间为1-2h。

## 生活垃圾焚烧飞灰资源化精制过程中废酸协同处置工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于危险固体废弃物处理与资源化利用技术领域,特别涉及一种生活垃圾焚烧飞灰资源化精制过程中废酸协同处置工艺。

### 背景技术

[0002] 随着大城市的迅速发展,以及能源危机,焚烧技术得到了越来越多的采用,但是其产物焚烧飞灰是危险废弃物(HW18),其中含有大量的二噁英和重金属,而这类污染因子会对城市的环境以及人们的身体健康产生非常重大的影响。

[0003] 目前国内外,对于飞灰中二噁英的去除主要方法是:热处理、催化分解和脱氯、湿热分解、化学处理、生物处理等。热处理是在高温长时间下进行的,具有能耗比较高,费时缺点,而且在降温的过程中易使已分解的二噁英再次形成。催化分解脱氯将飞灰与石蜡油混合,在氢氧化钠和含碳催化剂作用下,在300~350℃加热数小时,具有工艺繁琐,条件苛刻等缺点。湿热分解是将飞灰置于液体中在高温高压下进行分解,虽然在同样的温度下,该工艺优于纯粹的热处理工艺,但是其具有高成本,条件苛刻等缺点。化学处理主要是固话稳定化处理,保证重金属和二噁英不会渗漏,未从根本上去除飞灰中重金属和二噁英。生物处理将化学药剂预处理和生物降解相结合,易在实验室阶段实现,运用在大生产中必须考虑环境变化。飞灰中含有超过20%的盐,对于盐的处理很少有所涉及,飞灰中高浓度可溶性盐越来越制约其资源化发展。

[0004] 化工、染料、石油、医药等行业中会使用大量的酸,这些酸并没有转化到产品中去,而是已大量的废酸存在。由于废酸的处理技术落后及处理成本较高,大部分企业并没有将这些废酸进行处理、回收和利用,而是简单的直接排放,这样不仅浪费了资源,而且对环境造成极大的威胁。目前,国家对企业的废水排放已经做出了严格的要求标准,同时鼓励企业将废水经处理后回收利用。

### 发明内容

[0005] 本发明解决现有技术中存在的上述技术问题,提供一种生活垃圾焚烧飞灰资源化精制过程中废酸协同处置工艺,利用废酸去除其中的重金属及二噁英淋洗及去除工艺,同时分离出氯化钠盐和氯化钾盐,实现废酸和飞灰的资源化综合利用。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 生活垃圾焚烧飞灰资源化精制过程中废酸协同处置工艺,包括以下步骤:

[0008] 步骤1,向飞灰中加入酸溶液和水,调节pH为0.5-2,加入增溶剂、絮凝剂和还原剂进行溶解,然后加入氧化剂,制成混合溶液,搅拌,最后固液分离;

[0009] 步骤2,将步骤1固液分离所获得的滤液经过芬顿、除重、还原、多相催化氧化处理;

[0010] 步骤3,将步骤1固液分离所获得的滤渣进行高温低氧裂解;

[0011] 步骤4,将步骤3中裂解后的飞灰立即溶于水,加入增溶剂、絮凝剂和还原剂,搅拌后加入氧化剂,搅拌后固液分离;

- [0012] 步骤5,将步骤4固液分离获得的滤液经过芬顿、除重、还原、多相催化氧化处理,通过蒸发结晶,分别得到氯化钠盐和氯化钾盐;
- [0013] 步骤6,将步骤4固液分离获得的滤渣再次溶解,然后固液分离,滤渣符合排放标准;
- [0014] 步骤7,将步骤6中固液分离得到的滤液经过除重、还原、多相催化氧化,达到排放标准。
- [0015] 优选地,将经步骤2处理的滤液用于所述步骤1或步骤4中的溶解。
- [0016] 优选地,将步骤5中的蒸发结晶水用于所述步骤6中的溶解。
- [0017] 优选地,将经步骤7处理的滤液用于所述步骤6中的溶解。
- [0018] 优选地,所述步骤1中,飞灰、酸溶液、水的质量比为:1:2-3:1-2,所述酸溶液的质量分数为10-20%。
- [0019] 优选地,所述增溶剂是磷酸二甲酯、碳酸二甲酯、硫酸二甲酯,丙酮中任意一种;所述絮凝剂为氯化铝,所述还原剂为亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠中任意一种;所述氧化剂为双氧水。
- [0020] 优选地,所述步骤1制成的混合溶液中,增溶剂的质量分数为1%-3%,絮凝剂的质量分数为0.5%-1.5%,还原剂的质量分数为0.5%-2%,双氧水的质量分数为0.5%-1.5%。
- [0021] 优选地,所述步骤1中,所述酸溶液为工业废酸。
- [0022] 优选地,所述步骤1中,所述酸溶液为盐酸、硝酸或硫酸溶液。
- [0023] 优选地,所述步骤2中,芬顿反应时间为0.5-2h,除重、还原时间为1-2h,多相催化氧化时间为1-2h。
- [0024] 优选地,所述步骤2中,所述除重药剂为硫化物,硫化物的终浓度为溶液总质量的0.3%-0.8%;还原剂是亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠中任意一种,还原剂的终浓度为溶液总质量的0.4%-0.8%;多相催化氧化是加溶液总质量的1%-5%的双氧水,臭氧曝气。
- [0025] 优选地,所述步骤3中,高温低氧裂解的时间为1-2h,温度为400-800℃。
- [0026] 优选地,所述步骤4中,溶解时按质量算,1份裂解后的飞灰加入2-6份水,增溶剂是磷酸二甲酯、碳酸二甲酯、硫酸二甲酯、丙酮中任意一种,终浓度为溶液总质量的1%-3%;絮凝剂是氯化铝,终浓度为溶液总质量的0.5%-1.5%,还原剂是亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠中任意一种,终浓度为溶液总质量的0.5%-2%;氧化剂是双氧水,终浓度为溶液总质量的0.5%-1.5%。
- [0027] 优选地,所述步骤5中,芬顿反应时间0.5-2h,除重、还原时间1-2h,多相催化氧化时间1-2h;除重药剂为硫化物,终浓度为溶液总质量的0.3%-0.8%;还原剂是亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠中任意一种,终浓度为溶液总质量的0.4%-0.8%;多相催化氧化是加入溶液总质量的1%-5%的双氧水,臭氧曝气。
- [0028] 优选地,所述步骤5中,蒸发结晶采用分步结晶,先是高温结晶,然后是冷结晶,分离出氯化钠和氯化钾。
- [0029] 优选地,所述步骤6中,按质量算,1份滤渣加入2-6份水。
- [0030] 优选地,所述步骤7中,除重、还原时间1-2h,多相催化氧化时间1-2h;除重药剂为硫化物,终浓度为溶液总质量的0.3%-0.8%;还原剂是亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠

中任意一种,终浓度为溶液总质量的0.4%-0.8%;多相催化氧化是加入溶液总质量的1%-5%的双氧水,臭氧曝气。

[0031] 相对于现有技术,本发明的优点如下,

[0032] (1) 本发明可直接同时去除飞灰中的二噁英、重金属和盐;本发明工艺通过多次淋洗,将飞灰中二噁英、重金属和盐可以溶解到滤液中,后通过对滤液进行处理,降低滤液中二噁英、重金属和盐的含量,逐渐实现飞灰的无害化。

[0033] (2) 直接利用工业废酸,实现废酸资源化利用;本发明中利用大量的废酸溶解飞灰,实现废酸的二次利用,有效的解决了工业废酸的去向,实现飞灰和废酸的双重资源化利用;

[0034] (3) 采用先还原后氧化方式。二噁英直接氧化成本较高,且效率不高,本发明采用将飞灰中二噁英中的先提取出来,后先经过还原,将二噁英还原成比较小的物质,后再经过氧化,此时较小的物质较容易氧化。

[0035] (4) 固液分离后的液体经过处理后回用。经过处理后的固液分离的溶液,可用于多次溶解需要的水,一方面实现了水的循环使用,不产生二次废水,另一方面减少了酸溶的加水量,节约了用水和成本,同时可带来环境效益和经济效益。

[0036] (5) 采用多次淋洗方式、滤液的不同处理。本发明通过多次淋洗的方式,对淋洗产生的水,进行不同的处理。第一次产生的滤液处理后进行结晶,得到盐,保证飞灰中的盐得到去除;第二次产生的滤液进行处理后回用。

[0037] (6) 分离氯化钠和氯化钾。将结晶出的盐,经过溶解、除杂、分布结晶等工艺,分离氯化钠和氯化钾,氯化钠达到《工业盐》(GBT5462-2015)精制工业盐优级标准,氯化钾达到《氯化钾》(GB6549-2011)农业用氯化钾优等品标准。

## 附图说明

[0038] 图1为生活垃圾焚烧飞灰资源化精制过程中废酸协同处置工艺流程图。

## 具体实施方式

[0039] 实施例1:

[0040] (1) 飞灰加入酸溶液、水、增溶剂、絮凝剂和还原剂进行溶解、搅拌,后加入氧化剂二次搅拌,最后固液分离。溶解时按质量算,1份飞灰加入2-3份酸溶液,同时加入1-2份水,所述酸溶液的质量分数为10-20%;两次搅拌时间为0.5h-2h;加入的酸为盐酸、硝酸、硫酸等工业废酸,酸溶的pH值为0.5-2;增溶剂为不溶于水、二噁英类易溶的一类物质,优选磷酸二甲酯、碳酸二甲酯、硫酸二甲酯,丙酮中任意一种,加入量为整个溶液质量的1%-3%;絮凝剂为氯化铝,用量为整个溶液质量为0.5%-1.5%,还原剂包括不仅限于亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠等还原性的物质,加入量为整个溶液质量的0.5%-2%;氧化剂是双氧水,加入量为整个溶液质量0.5%-1.5%。固液分离使用离心机进行固液分离,得到滤液和滤渣。

[0041] (2) 将(1)中固液分离出的滤液经过芬顿、除重、多相催化氧化。芬顿反应时间0.5-2h,除重、还原时间1-2h,多相催化氧化时间1-2h;除重药剂为硫化物,使用量为整个溶液质量的0.3%-0.8%;还原剂是亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠等具有还原性的物质,使用

量为整个溶液质量0.4%-0.8%；多相催化氧化是加入整个溶液质量1%-5%的双氧水，臭氧曝气。

[0042] (3) 将(1)中滤渣经过高温低氧裂解，保持1-2h后取出，温度400-800℃。产生的废气经过处理后达标排放。

[0043] (4) 将(3)中裂解后的飞灰立即溶于水，同时加入增溶剂碳酸二甲酯、絮凝剂氯化铝和还原剂焦亚硫酸钠，搅拌后加入氧化剂双氧水，搅拌后固液分离。溶解时按质量算，1份飞灰加入2-6份水，两次搅拌时间为0.5h-2h，增溶剂可以是磷酸二甲酯、碳酸二甲酯、硫酸二甲酯、丙酮等不溶于水、二噁英类易溶的一类物质，加入量为整个溶液质量1%-3%；絮凝剂氯化铝用量为整个溶液质量的0.5%-1.5%，还原剂包括但不限于亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠等还原性的物质，加入量为整个溶液质量的0.5%-2%；所述氧化剂优选为双氧水，加入量为整个溶液质量的0.5%-1.5%。固液分离使用离心机进行固液分离，得到滤液和滤渣。

[0044] (5) 将(4)中滤液芬顿、除重、还原、多相催化氧化，然后分别蒸发结晶，分别得到氯化钠盐和氯化钾盐。芬顿反应时间0.5-2h，除重、还原时间1-2h，多相催化氧化时间1-2h；除重药剂为硫化物，使用量为整个溶液质量的0.3%-0.8%；还原剂是亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠等具有还原性的物质，使用量为整个溶液质量的0.4%-0.8%；多相催化氧化是加入整个溶液质量的1%-5%的氧化剂，所述氧化剂优选为双氧水，臭氧曝气；分步结晶采用先是高温结晶，然后是冷结晶，分离出氯化钠和氯化钾，氯化钠达到《工业盐》(GBT5462-2015)精制工业盐优级标准，氯化钾达到《氯化钾》(GB6549-2011)农业用氯化钾优等品标准。

[0045] (6) 将(4)中滤渣再次溶解，按质量算，1份飞灰加入2-6份水，后用离心机固液分离。此时滤渣中二噁英和重金属达到已符合《生活垃圾填埋污染控制标准》(GB16889-2008)和《土壤环境质量建设用土地土壤污染风险管控标准》管控值第二类用地值。

[0046] (7) 将(6)中滤液经过除重、还原、多相催化氧化，达到《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)三类标准。除重、还原时间1-2h，多相催化氧化时间1-2h；除重药剂为硫化物，使用量为整个溶液质量的0.3%-0.8%；还原剂是亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠等具有还原性的物质，使用量为整个溶液质量的0.4%-0.8%；多相催化氧化是加入整个溶液质量的1%-5%的氧化剂，所述氧化剂优选为双氧水，臭氧曝气。

[0047] (8) 将(2)中处理后滤液一部分用于(1)中的溶解，一部分用于(4)中的溶解；(5)中的蒸发结晶水，用于(6)中的溶解；(7)中处理后滤液用于一部分用于(6)中的溶解，少部分外排。

[0048] 实施例2：

[0049] 实验中的飞灰来自于上海某热电有限公司，是一种典型的生活垃圾焚烧产生的飞灰，含有大量的二噁英、重金属和盐，对环境和人体有很大的危害。废酸来自于某化工厂产生的废盐酸，质量分数为15%左右。本发明可利用废酸，溶解飞灰，然后通过不同工艺去除飞灰中重金属、二噁英和盐，如表1-1所示。并分离出氯化钠盐表1-2所示和氯化钾盐表1-3所示。

[0050] 表1-1实验步骤和实验结果

[0051]

序号	处理	二噁英类 (总毒性当量) $\mu\text{g}/\text{kg}$	多氯联苯 (总量) $\text{mg}/\text{kg}$	Cr $\text{mg}/\text{kg}$	Co $\text{mg}/\text{kg}$	Ni $\text{mg}/\text{kg}$
0	原始数据测定	2.3	0.045	102.98	550.05	198.11
		As $\text{mg}/\text{kg}$	Cd $\text{mg}/\text{kg}$	Sb $\text{mg}/\text{kg}$	Hg $\text{mg}/\text{kg}$	Pb $\text{mg}/\text{kg}$
		264.44	10.26	51.55	3.57	2576.96
1	酸溶	二噁英类 (总毒性当量) $\mu\text{g}/\text{kg}$	多氯联苯 (总量) $\text{mg}/\text{kg}$	Cr $\text{mg}/\text{kg}$	Co $\text{mg}/\text{kg}$	Ni $\text{mg}/\text{kg}$
1-1	取 200g 原飞灰加入废盐酸 400mL 和 200mL 水, 调节 pH 至 0.5-2, 同时加入硫酸二甲酯 1g、焦亚硫酸钠 2g, 然后加入双氧水 40mL 后固液分离, 滤渣检测	0.86	0.012	58.77	326.84	84.59
		As $\text{mg}/\text{kg}$	Cd $\text{mg}/\text{kg}$	Sb $\text{mg}/\text{kg}$	Hg $\text{mg}/\text{kg}$	Pb $\text{mg}/\text{kg}$
		72.74	1.72	22.74	0.69	702.63
1-2	固液分离, 测定滤液	二噁英类 (总毒性当量) $\text{pg}/\text{mL}$	多氯联苯 (总量) $\text{pg}/\text{mL}$	Cr $\text{mg}/\text{L}$	Co $\text{mg}/\text{L}$	Ni $\text{mg}/\text{L}$
		127	83.2	2.24	1.31	1.73
		As $\text{mg}/\text{L}$	Cd $\text{mg}/\text{L}$	Sb $\text{mg}/\text{L}$	Hg $\text{mg}/\text{L}$	Pb $\text{mg}/\text{L}$
		1.76	0.93	0.84	0.053	2.45

1-3	滤液处理	二噁英类（总毒性当量）pg/mL	多氯联苯（总量）pg/mL	Cr mg/L	Co mg/L	Ni mg/L
1-3-1	滤液先进行芬顿反应,后加入硫化钠 2g, 焦亚硫酸钠 2g, 50mL 双氧水, 多相催化氧化后, 测定	0.3	1.2	0.78	0.55	0.97
		As mg/L	Cd mg/L	Sb mg/L	Hg mg/L	Pb mg/L
		0.23	0.12	0.36	0.0002	0.02
2	高温低氧裂解	二噁英类（总毒性当量）μg/kg	多氯联苯（总量）mg/kg	Cr mg/kg	Co mg/kg	Ni mg/kg
2-1	将 1-1 渣经高温低氧裂解炉反应 1h	0.63	0.032	55.83	311.3	83.4
		As mg/kg	Cd mg/kg	Sb mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg
		76.2	1.11	20.2	0.41	687.7
3	第二次溶解	二噁英类（总毒性当量）μg/kg	多氯联苯（总量）mg/kg	Cr mg/kg	Co mg/kg	Ni mg/kg
3-1	将 2-1 渣溶于 600mL 水中, 同时加入磷酸二甲酯 1.5g、焦亚硫酸钠 2g, 然后加入双氧水 45mL, 搅拌 1h, 离心分离, 测定滤渣	0.56	0.011	41.21	236.1	48.1
		As mg/kg	Cd mg/kg	Sb mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg
		53.2	1.05	12.43	0.35	568.4
3-2	滤液先经芬顿后加入硫化钠 2.2g, 焦亚硫酸钠 2.1g, 双氧水 60mL, 多相催化氧化后, 测定, 后分布结晶得到氯化钠和氯化钾	二噁英类（总毒性当量）pg/mL	多氯联苯（总量）pg/mL	Cr mg/L	Co mg/L	Ni mg/L
		0.31	1.4	1.84	0.32	0.96
		As mg/L	Cd mg/L	Sb mg/L	Hg mg/L	Pb mg/L
1.64	0.85	0.71	0.038	2.81		
4	第三次溶解	二噁英类（总毒性当量）μg/kg	多氯联苯（总量）mg/kg	Cr mg/kg	Co mg/kg	Ni mg/kg
4-1	将 3-1 渣溶于 600mL 水中, 搅拌 1.2h, 离心分离, 测定滤渣	0.0042	0.003	25.75	172.42	37.91
		As mg/kg	Cd mg/kg	Sb mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg
		37.27	0.78	5.31	0.32	379.01
4-2	滤液加入硫化钠 2.2g, 焦亚硫酸钠 2.1g, 双氧水 60mL, 多相催化氧化后, 测定	二噁英类（总毒性当量）pg/mL	多氯联苯（总量）pg/mL	Cr mg/L	Co mg/L	Ni mg/L
		0.24	1.1	0.71	0.41	0.82
		As mg/L	Cd mg/L	Sb mg/L	Hg mg/L	Pb mg/L
1.07	0.74	0.62	0.031	2.65		

[0053] 表1-1中可以看出,原飞灰经过溶解,调节pH值,加入还原剂,搅拌1.5h,加入氧化剂继续搅拌1h后,二噁英类毒性当量由2.3μg/kg,降到0.0042μg/kg,多氯联苯总量由0.045mg/kg,降到0.003mg/kg。滤液经过除重、还原、催化氧化反应后,二噁英类毒性当量由127pg/mL,降到0.24pg/mL,多氯联苯总量由83.2pg/mL降到1.1pg/mL。飞灰经过酸溶处理和滤液经过除重后,重金属含量有显著的降低。保证了循环使用的滤液水质,防止二次污染的引入。

[0054] 表1-2精制氯化钠盐指标

[0055]

序号	名称	单位	精制盐数据	日晒工业盐优级标准
1	氯化钠	%	99.6	≥96

2	外观		纯白色	白色或青白色
3	水分	%	0.2	3
4	水不溶物	%	0.05	0.2
5	钙镁离子	%	0.15	0.3
6	硫酸根离子	%	0.06	0.05
7	TOC	mg/L	2.30	-
8	氨氮	mg/L	未检出	-
9	亚铁氰化钾	%	未检出	-

[0056] 表1-2中可以看出精制后的氯化钾已经达到《工业盐标准》(GB/T5462-2003)日晒工业盐优级标准。

[0057] 表1-3精制氯化钾盐指标

[0058]

序号	名称	单位	精制盐数据	农用氯化钾优等品标准
1	pH		6.93	-
2	氯化钾质量分数	%	68.00	60
3	水份	%	0.02	1.00
4	钙镁含量	%	0.001	-
5	氯化钠质量分数	%	0.8	-
6	水不溶物质量分数	%	0.04	-

[0059] 表1-2中可以看出精制后的氯化钾已经达到《氯化钾》(GB6549-2011)农业用氯化钾优等品标准。

[0060] 实施例3:

[0061] 实验中的飞灰来自于江苏某垃圾焚烧厂,是一种典型的生活垃圾焚烧产生的飞灰。二噁英、重金属和盐含量很高,对周围环境和人体有很大的危害,废酸来自于某治染料厂产生的废硫酸,浓度16%左右。本发明可利用废酸,溶解飞灰,然后通过不同工艺去除飞灰中重金属、二噁英和盐,如表2-1所示,并分离出氯化钠盐表2-2所示和氯化钾盐表2-3所示。

[0062] 表2-1实验步骤和实验结果

[0063]

序号	处理	二噁英类(总毒性当量) $\mu\text{g}/\text{kg}$	多氯联苯(总量) $\text{mg}/\text{kg}$	Cr $\text{mg}/\text{kg}$	Co $\text{mg}/\text{kg}$	Ni $\text{mg}/\text{kg}$
----	----	-------------------------------------	--------------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

[0064]

0	原始数据测定	2.4	0.044	103.21	548.2	198.3
		As mg/kg	Cd mg/kg	Sb mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg
		276.56	11.21	56.58	3.13	2341.6
1	酸溶	二噁英类（总毒性当量） $\mu\text{g}/\text{kg}$	多氯联苯（总量） mg/kg	Cr mg/kg	Co mg/kg	Ni mg/kg
1-1	取 200g 原飞灰加入废硫酸 3800mL 和 250mL 水，调节 pH 至 0.5-2，同时加入磷酸二甲酯 3g、焦亚硫酸钠 2.5g，然后加入双氧水 40mL，后固液分离，滤渣检测	0.79	0.015	57.34	317.51	78.64
		As mg/kg	Cd mg/kg	Sb mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg
		68.48	1.53	28.34	0.71	639.83
1-2	固液分离，测定滤液	二噁英类（总毒性当量） $\text{pg}/\text{mL}$	多氯联苯（总量） $\text{pg}/\text{mL}$	Cr mg/L	Co mg/L	Ni mg/L
		165	96.4	2.73	1.51	1.68
		As mg/L	Cd mg/L	Sb mg/L	Hg mg/L	Pb mg/L
		1.64	0.96	0.87	0.061	2.49
1-3	滤液处理	二噁英类（总毒性当量） $\text{pg}/\text{mL}$	多氯联苯（总量） $\text{pg}/\text{mL}$	Cr mg/L	Co mg/L	Ni mg/L
1-3-1	滤液先进行芬顿反应，后加入硫化钠 2g，焦亚硫酸钠 2g，50mL 双氧水，多相催化氧化后，测定	0.29	1.5	0.69	0.33	0.82
		As mg/L	Cd mg/L	Sb mg/L	Hg mg/L	Pb mg/L
		0.19	0.07	0.27	0.0001	0.03
2	高温低氧裂解	二噁英类（总毒性当量） $\mu\text{g}/\text{kg}$	多氯联苯（总量） mg/kg	Cr mg/kg	Co mg/kg	Ni mg/kg
2-1	将 1-1 渣经高温低氧裂解炉反应 1h	2.4	0.044	103.21	548.2	198.3
		As mg/kg	Cd mg/kg	Sb mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg
		276.56	11.21	56.58	3.13	2341.6
3	第二次溶解	二噁英类（总毒性当量） $\mu\text{g}/\text{kg}$	多氯联苯（总量） mg/kg	Cr mg/kg	Co mg/kg	Ni mg/kg
3-1	将 2-1 渣溶于 600mL 水中，同时加入磷酸二甲酯 3g、焦亚硫酸钠 2g，然后加入双氧水 45mL，搅拌 1h，离心分离，测定滤渣	0.47	0.010	38.23	242.7	51.5
		As mg/kg	Cd mg/kg	Sb mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg
		56.2	1.12	11.78	0.38	572.1
3-2	滤液先经芬顿后加入硫化钠 2.2g，焦亚硫酸钠 2.1g，双氧水 60mL，多相催化氧化后，测定，后分布结晶得到氯化钠和氯化钾	二噁英类（总毒性当量） $\text{pg}/\text{mL}$	多氯联苯（总量） $\text{pg}/\text{mL}$	Cr mg/L	Co mg/L	Ni mg/L
		0.30	1.21	1.72	0.27	0.92
		As mg/L	Cd mg/L	Sb mg/L	Hg mg/L	Pb mg/L
		1.38	0.63	0.68	0.025	2.74
4	第三次溶解	二噁英类（总毒性当量） $\mu\text{g}/\text{kg}$	多氯联苯（总量） mg/kg	Cr mg/kg	Co mg/kg	Ni mg/kg
4-1	将 3-1 渣溶于 650mL 水中，搅拌 1.2h，离心分离，测定滤渣	0.0045	0.005	23.57	168.9	35.36
		As	Cd	Sb mg/kg	Hg	Pb

		mg/kg	mg/kg		mg/kg	mg/kg
		35.3	0.71	5.46	0.28	353.2
[0065]	4-2 滤液加入硫化钠 2.2g, 焦亚硫酸钠 2.1g, 双氧水 60mL, 多相催化氧化后, 测定	二噁英类(总毒性当量) pg/mL	多氯联苯(总量) pg/mL	Cr mg/L	Co mg/L	Ni mg/L
		0.22	1.5	0.65	0.36	0.74
		As mg/L	Cd mg/L	Sb mg/L	Hg mg/L	Pb mg/L
		0.56	0.68	0.51	0.026	2.37

[0066] 表2-1中可以看出,原飞灰经过溶解,调节pH值,加入还原剂,搅拌1.8h,加入氧化剂继续搅拌1h后,二噁英类毒性当量由 $2.3\mu\text{g}/\text{kg}$ ,降到 $0.0045\mu\text{g}/\text{kg}$ ,多氯联苯总量由 $0.044\text{mg}/\text{kg}$ ,降到 $0.005\text{mg}/\text{kg}$ 。滤液经过除重、还原、催化氧化反应后,二噁英类毒性当量由 $127\text{pg}/\text{mL}$ ,降到 $0.22\text{pg}/\text{mL}$ ,多氯联苯总量由 $96.4\text{pg}/\text{m}$ 降到 $1.5\text{pg}/\text{m}$ 。飞灰经过酸溶处理和滤液经过除重后,重金属含量有显著的降低。保证了循环使用的滤液水质,防止二次污染的引入。

[0067] 表2-2精制氯化钠盐指标

序号	名称	单位	精制盐数据	日晒工业盐优级标准
1	氯化钠	%	99.6	$\geq 96$
2	外观		纯白色	白色或青白色
3	水分	%	0.2	3
4	水不溶物	%	0.05	0.2
5	钙镁离子	%	0.15	0.3
6	硫酸根离子	%	0.06	0.05
7	TOC	mg/L	2.30	-
8	氨氮	mg/L	未检出	-
9	亚铁氰化钾	%	未检出	-

[0069] 表2-2中可以看出精制后的氯化钾已经达到《工业盐标准》(GB/T5462-2003)日晒工业盐优级标准。

[0070] 表2-3精制氯化钾盐指标

序号	名称	单位	精制盐数据	农用氯化钾优等品标准
1	pH		6.93	-
2	氯化钾质量分数	%	89.2	60
3	水份	%	0.02	1.00
4	钙镁含量	%	0.001	-
5	氯化钠质量分数	%	0.8	-
6	水不溶物质量分数	%	0.04	-

[0072] 表2-2中可以看出精制后的氯化钾已经达到《氯化钾》(GB6549-2011)农业用氯化钾优等品标准。

[0073] 需要说明的是上述实施例仅仅是本发明的较佳实施例,并没有用来限定本发明的保护范围,在上述基础上做出的等同替换或者替代均属于本发明的保护范围。

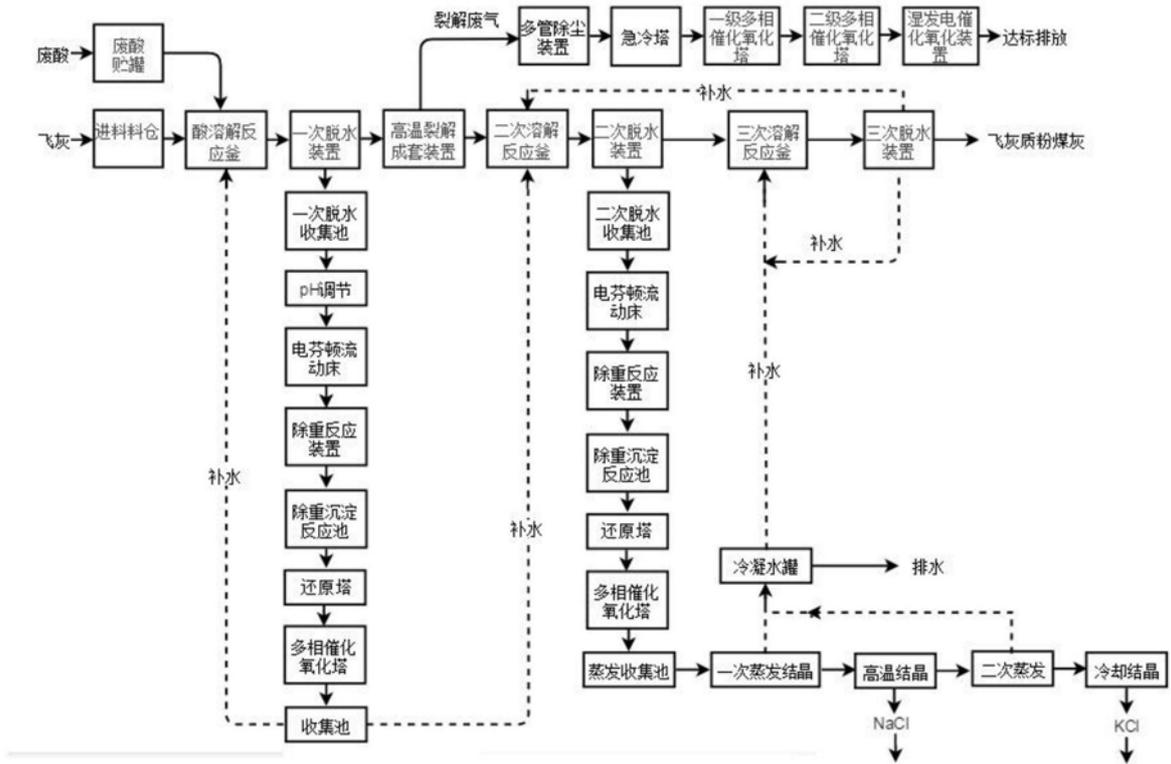


图1