(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118719783 A
(43)申请公布日 2024.10.01

(21)申请号 202411209322.7

(22)申请日 2024.08.30

(71)申请人 杭州灰弘环保科技有限公司
地址 310012 浙江省杭州市西湖区万塘路2-18(双)号A座1207室

(72)发明人 钱轶超 钟宇驰 叶珍 任凌伟 许李 田振韬 康建民 柯仲皓 项婉菊 吴蒨蒨 刘建磊

(74)专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公司 33109
专利代理师 樊铮

(51)Int.Cl.
B09B 3/70(2022.01)
B09B 3/40(2022.01)
B09B 3/38(2022.01)
B09B 101/30(2022.01)

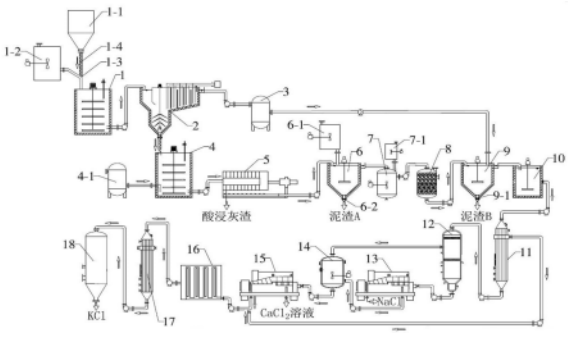
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

一种生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法及装置

(57)摘要

本发明涉及垃圾焚烧飞灰处理领域,公开了一种生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法及装置,步骤为:对生活垃圾焚烧飞灰进行碱洗;碱洗后的浆液沉淀得到碱洗飞灰,上清液进行分步电沉积,回收Pb和Zn后得到碱性盐溶液;对所得碱洗飞灰进行酸浸,逐级采用中和沉淀法对高钙高盐飞灰酸浸液进行纯化分盐,得到NaCl、KCl及$CaCl_2$溶液。本发明采用分步电沉积对飞灰碱洗浆液中的Pb、Zn进行分步回收,逐级采用中和沉淀法对高钙高盐飞灰酸浸液进行纯化分盐,在去除飞灰重金属的同时回收有价金属,实现飞灰的极致减量化,降低了中低温热解脱附处置量及处理能耗。



CN 118719783 A

1.一种生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法,其特征是,步骤包括:

1)对生活垃圾焚烧飞灰进行碱洗;

2)碱洗后的浆液沉淀得到碱洗飞灰,上清液分别在1~5 V和6~10 V的电压下进行电沉积,回收Pb和Zn后得到碱性盐溶液;

3)对所得碱洗飞灰进行酸浸,固液分离得到酸浸灰渣和酸性高钙溶液;酸浸灰渣在低于600℃的温度下进行中低温热解脱附;

4)用石灰乳调节酸性高钙溶液的pH值至5.5~7.5,沉淀得到泥渣A和富镁氯化钙溶液;

5)用步骤2)所得碱性盐溶液调节富镁氯化钙溶液的pH值至9~11,沉淀得到泥渣B和高钙多元氯化盐溶液;

6)将高钙多元氯化盐溶液蒸发浓缩至$CaCl_2$浓度为30~35wt%,趁热分离析出NaCl,再将液相冷却,分离得到KCl和$CaCl_2$溶液。

2.根据权利要求1所述的生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法,其特征是,步骤1)中碱洗时使用的碱液为NaOH和KOH的混合溶液,NaOH和KOH的摩尔比为1:3~7;碱洗时生活垃圾焚烧飞灰和碱液的固液质量比为1:1~3,碱液中NaOH和KOH的总浓度为1~10 mol/L。

3.根据权利要求1所述的生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法,其特征是,步骤3)中采用盐酸对碱洗飞灰进行酸浸,酸浸时碱洗飞灰与盐酸的质量比为1:0.6~1.3,酸浸时间45~90 min。

4.根据权利要求1所述的生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法,其特征是,步骤4)中沉淀后向上清液中加入硫化钠溶液反应并进行砂滤后得到富镁氯化钙溶液;硫化钠溶液的浓度为0.1~2 mol/L,投加的硫化钠浓度为0.25~4 mmol/L。

5.根据权利要求1所述的生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法,其特征是,步骤6)中分离NaCl的温度为110~115℃,将液相冷却至-5~15℃,离心分离得到KCl和$CaCl_2$溶液。

6.根据权利要求1或5所述的生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法,其特征是,步骤6)中对分离得到的KCl进行进一步精制纯化,方法为:将KCl溶解后通过Na型离子交换树脂,然后再蒸发结晶,得到精制纯化后的KCl。

7.一种用于如权利要求1~6任一所述的生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法的生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化装置,其特征是,包括依次通过管路连接的碱洗反应池、分离式电沉积反应池、酸浸反应池、压滤机、一级沉淀池、二级沉淀池、一级MVR蒸发器、恒温分离器、NaCl保温离心机、冷却釜和KCl离心机;

所述的分离式电沉积反应池内包括依次连通的重力沉降区、搅拌清洗区和电沉积区;重力沉降区和搅拌清洗区的底部设有灰渣斗,顶部通过沉降挡板分隔;搅拌清洗区内设有搅拌装置;电沉积区内通过若干绝缘折流挡板分隔为若干电解槽,每个电解槽内分别设有一对电极板,电极板与整流器连接;重力沉降区的顶部与碱洗反应池连通,灰渣斗与酸浸反应池连通,最外侧的电解槽与二级沉淀池连通。

8.根据权利要求7所述的生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化装置,其特征是,分离式电沉积反应池的出水端设有在线离子分析探头。

9.根据权利要求7所述的生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化装置,其特征是,电解槽内的电极板分为阴极板和阳极板,阴极板为铜、铁或不锈钢材料,阳极板为石墨或钛材料。

10.根据权利要求7所述的生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化装置,其特征是,还包括依次连接的Na型离子交换树脂罐、二级MVR蒸发器及结晶器,Na型离子交换树脂罐与KCl离心机连接。

一种生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及垃圾焚烧飞灰处理技术领域,尤其是涉及一种生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法及装置。

背景技术

[0002] 在生活垃圾焚烧过程中,重金属Pb和Zn的单质及氯化物的沸点较低,易于挥发随烟气迁移至飞灰中,且Pb和Zn的污染来源广泛,在生活垃圾中赋存量高。因而生活垃圾焚烧飞灰中Pb和Zn含量普遍较高,若可以采用适当的处理方法将铅锌回收,得到的重金属渣可为铅锌冶炼提供良好的原料,将极大提高飞灰资源化利用的价值。

[0003] 传统飞灰浸出工艺采用酸性溶剂洗涤法将飞灰中的重金属大量溶出,再采用药剂法脱除溶液中的重金属,得到含重金属的泥渣,这样一来增加了泥渣的处置费用,二来飞灰中大量有价金属未得到妥善处置,造成资源浪费。

[0004] 专利CN102618725A中公开了一种焚烧飞灰作为低品位重金属矿提取两性重金属的方法,向焚烧飞灰中添加无机含氯介质,在合适的焙烧温度和时间的条件下,通过调整无机含氯介质和焙烧温度从焚烧飞灰中选择性高效提取Pb、Cd、Cu和Zn等两性重金属。但其需要外加无机含氯介质,并需要高温焙烧,回收成本和能耗大,不利于大规模应用;且其无法对焚烧飞灰中的其他非两性金属进行分离回收。

发明内容

[0005] 本发明是为了克服现有技术中的生活垃圾焚烧飞灰资源化方法存在的上述问题,提供一种生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法及装置,采用分步电沉积对飞灰碱洗浆液中的Pb、Zn进行分步回收,逐级采用中和沉淀法对高钙高盐飞灰酸浸液进行纯化分盐,在去除飞灰重金属的同时回收有价金属,实现飞灰的极致减量化,降低了中低温热解脱附处置量及处理能耗。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

第一方面,本发明提供了一种生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法,步骤包括:

1)对生活垃圾焚烧飞灰进行碱洗;

2)碱洗后的浆液沉淀得到碱洗飞灰,上清液分别在1~5 V和6~10 V的电压下进行电沉积,回收Pb和Zn后得到碱性盐溶液;

3)对所得碱洗飞灰进行酸浸,固液分离得到酸浸灰渣和酸性高钙溶液;酸浸灰渣在低于600℃的温度下进行中低温热解脱附;

4)用石灰乳调节酸性高钙溶液的pH值至5.5~7.5,沉淀得到泥渣A和富镁氯化钙溶液;

5)用步骤2)所得碱性盐溶液调节富镁氯化钙溶液的pH值至9~11,沉淀得到泥渣B和高钙多元氯化盐溶液;

6)将高钙多元氯化盐溶液蒸发浓缩至$CaCl_2$浓度为30~35wt%,趁热分离析出NaCl,再将液相冷却,分离得到KCl和$CaCl_2$溶液。

[0007] 本发明先通过步骤1)对飞灰进行碱洗,然后步骤2)将碱洗飞灰沉淀后,对上清液进行电沉积,因Pb电极电位(-0.126 V)比Zn更高(-0.762 V),会比Zn更快在阴极沉积,因此在不同的电压下可实现Pb和Zn的分步回收;同时飞灰中含有可溶的氯盐,在碱洗过程中进入液相,增加了溶液的导电性,减小电解槽的内阻,可避免电沉积过程中的浓差极化,提升Pb和Zn的回收效果。步骤3)对沉淀后的碱洗飞灰进行酸浸,将飞灰中的重金属浸提至溶液中,同时大量钙溶出,形成酸性高钙浆液体系;酸浸灰渣可进行中低温热解脱附,完成二噁英解毒;酸性高钙溶液则继续进行Fe、Al、Mg资源化回收。步骤4)用石灰乳调节酸性高钙溶液的pH值至5.5~7.5后,溶液中的Fe^{2+}/Fe^{3+}、Al^{3+}以氢氧化物的形式沉淀,得到的泥渣A中主要成分为$Fe(OH)_3$、$Fe(OH)_2$、$Al(OH)_3$以及沉淀过程携带的少量$Ca(OH)_2$,其可作为处理矿产资源开采产生的酸性矿山废水的中和剂,实现以废治废。步骤5)用碱性盐溶液调节富镁氯化钙溶液的pH值至9~11,可使镁完全沉淀,得到的泥渣B为$Mg(OH)_2$泥渣,可作为阻燃剂或者制氧化镁的原料。步骤6)根据三盐四元水溶液体系($CaCl_2$-KCl-NaCl-H_2O)中氯化盐的溶解度变化,以及氯化钠溶解度随温度变化不大,氯化钾溶解度随温度升高而增大,采用蒸发浓缩将高钙多元氯化盐溶液进行分离提纯,回收得到NaCl盐、KCl盐和$CaCl_2$溶液,实现了盐类的资源化回收。

[0008] 本发明根据重金属离子的两性特征,先采用碱洗-电沉积分步回收飞灰中的Pb和Zn,再采用酸浸提取飞灰中钙盐和其他重金属离子,进一步以氢氧化物形式分步沉淀回收Fe、Al以及Mg,实现了飞灰极致减量化和重金属资源化回收,降低了中低温热解脱附处置量及处理能耗。并进一步通过蒸发浓缩热分离得到NaCl和冷却结晶分离得到KCl和$CaCl_2$溶液,实现了高钙多元氯化盐溶液的分离纯化。本发明实现了生活垃圾焚烧飞灰的减量、脱毒和资源化,操作简单,成本低,市场效益大。

[0009] 作为优选,步骤1)中碱洗时使用的碱液为NaOH和KOH的混合溶液,NaOH和KOH的摩尔比为1:3~7;碱洗时生活垃圾焚烧飞灰和碱液的固液质量比为1:1~3,碱液中NaOH和KOH的总浓度为1~10 mol/L。本发明对碱洗时使用的碱液进行特定比例的调配,飞灰通过碱液碱洗产生的碱性盐溶液中钾离子含量约为钠离子含量的3倍以上,步骤5)中使用该碱性盐溶液调节富镁氯化钙溶液的pH值,可保证高钙多元氯化盐溶液蒸发浓缩分离得到的钠盐纯度。

[0010] 作为优选,步骤3)中采用盐酸对碱洗飞灰进行酸浸,酸浸时碱洗飞灰与盐酸的质量比为1:0.6~1.3,酸浸时间45~90 min。

[0011] 作为优选,步骤4)中沉淀后向上清液中加入硫化钠溶液反应并进行砂滤后得到富镁氯化钙溶液;硫化钠溶液的浓度为0.1~2 mol/L,投加的硫化钠浓度为0.25~4 mmol/L。在上清液中加入硫化钠溶液,可去除微量重金属杂质,然后砂滤脱除细小悬浮物质,可提升最终回收得到的盐类纯度。

[0012] 作为优选,步骤6)中分离NaCl的温度为110~115℃,将液相冷却至-5~15℃,离心分离得到KCl和$CaCl_2$溶液。

[0013] 作为优选,步骤6)中对分离得到的KCl进行进一步精制纯化,方法为:将KCl溶解后通过Na型离子交换树脂,然后再蒸发结晶,得到精制纯化后的KCl。经冷却结晶得到的KCl中

含有少量因水分携带的钙离子,为了使其品质达到优级产品标准,本发明将KCl溶解后,通过Na型离子交换树脂,去除其中的钙离子,随后再蒸发结晶得到优级KCl。而NaCl在热离心分离过程中的脱水效果较好,携带的水分低,含有的杂质离子少,无需精制。

[0014] 第二方面,本发明提供了一种用于上述生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法的生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化装置,包括依次通过管路连接的碱洗反应池、分离式电沉积反应池、酸浸反应池、压滤机、一级沉淀池、二级沉淀池、一级MVR蒸发器、恒温分离器、NaCl保温离心机、冷却釜和KCl离心机;所述的分离式电沉积反应池内包括依次连通的重力沉降区、搅拌清洗区和电沉积区;重力沉降区和搅拌清洗区的底部设有灰渣斗,顶部通过沉降挡板分隔;搅拌清洗区内设有搅拌装置;电沉积区内通过若干绝缘折流挡板分隔为若干电解槽,每个电解槽内分别设有一对电极板,电极板与整流器连接;重力沉降区的顶部与碱洗反应池连通,灰渣斗与酸浸反应池连通,最外侧的电解槽与二级沉淀池连通。

[0015] 采用本发明的装置处理生活垃圾焚烧飞灰时,在碱洗反应池中进行步骤1)的碱洗步骤,碱洗后的浆液进入分离式电沉积反应池中,进行步骤2)的沉淀和分步电沉积,回收Pb和Zn;灰渣斗中沉淀的碱洗飞灰进入酸浸反应池,加入盐酸进行步骤3)的酸浸,酸浸后经压滤机固液分离后,酸浸灰渣进行中低温热解脱附,酸性高钙溶液进入一级沉淀池中,加入石灰乳调节pH值,进行步骤4)中的沉淀;一级沉淀池出水进入二级沉淀池中,加入分离式电沉积反应池中的出水调节pH值,进行步骤5)中的沉淀;二级沉淀池的出水进入一级MVR蒸发器进行蒸发浓缩,然后进入恒温分离器分离,恒温分离器的底部出料口与NaCl保温离心机连接,NaCl保温离心机的出渣口为析出的NaCl结晶盐;NaCl保温离心机的出液口与冷却釜连接,将液相冷却后进入KCl离心机进行离心分离,出渣口为KCl结晶盐,出液口为$CaCl_2$溶液。

[0016] 本发明中的分离式电沉积反应池工作时,碱洗浆液从重力沉降区顶部进入,碱洗飞灰沉淀进入灰渣斗中,上清液经搅拌清洗区进入电沉积区,开启整流器电源,对上清液进行电沉积分步回收Pb和Zn。由于Pb电极电位比Zn更高,会比Zn更快在阴极沉淀,因此靠近搅拌清洗区的若干电解槽为Pb回收电解槽,剩余的电解槽为Zn回收电解槽,与Pb回收电解槽中的电极板连接的整流器电压设置为1~5 V,与Zn回收电解槽中的电极板连接的整流器电压设置为6~10 V。本发明的各电解槽通过绝缘的折流挡板分隔,折流的流动方式可使各电解槽形成上下翻腾式的电解槽,确保液体在各电解槽内有足够的电沉积时间,确保Pb和Zn的回收效果。待完成一轮回收后,启动搅拌清洗区内的搅拌装置,对沉淀在灰渣斗中的泥渣进行搅拌再洗涤,将因附着效应沉积在灰渣中的Pb和Zn洗涤至液相中,进行二次回收Pb和Zn。如此极大的提高了飞灰中Pb和Zn的溶出及回收效率。

[0017] 作为优选,分离式电沉积反应池的出水端设有在线离子分析探头,通过在线离子分析探头检测出水中铅离子和锌离子的含量,当二者的含量达到要求时,分离式电沉积反应池进入排泥阶段,灰渣斗中的碱洗飞灰送入酸浸反应池中进行酸浸。

[0018] 作为优选,电解槽内的电极板分为阴极板和阳极板,阴极板为铜、铁或不锈钢材料,阳极板为石墨或钛材料。

[0019] 作为优选,还包括依次连接的Na型离子交换树脂罐、二级MVR蒸发器及结晶器,Na型离子交换树脂罐与KCl离心机连接。

[0020] 因此,本发明具有如下有益效果:

(1)根据重金属离子的两性特征,先采用碱洗-电解沉积分步回收飞灰中的Pb和

Zn,再采用酸浸提取飞灰中钙盐和其他重金属离子,进一步以氢氧化物形式分步沉淀回收Fe、Al以及Mg,可作为中和剂和阻燃剂资源化利用,实现了飞灰极致减量化和重金属资源化回收,并进一步通过蒸发浓缩热分离得到NaCl盐和冷结晶分离得到KCl盐和$CaCl_2$溶液,同时实现了盐类的资源化回收;

(2)最终得到的KCl各项指标符合《工业氯化钾》(GB/T 7118-2008)中优级品的标准,NaCl盐各项指标满足《工业盐》(GB/T 5462-2015)中工业干盐二级标准,$CaCl_2$溶液各项指标满足《工业氯化钙》(GB/T 26520-2011)中液体氯化钙的标准,均可进行资源化利用;

(3)将电解回收Pb、Zn后产生的碱性盐溶液用于富镁氯化钙溶液的pH值调节,一是节省了药剂使用,二是通过特定比例调配的碱液处理飞灰产生的碱性盐溶液中钾离子含量约为钠离子含量的3倍以上,保证了高钙多元氯化盐溶液蒸发浓缩分离得到的钠盐纯度;

(4)采用集沉降、搅拌和电沉积功能为一体的分离式电沉积反应池,利用飞灰的重力沉降性能进行碱洗浆液的固液分离;再利用多级翻腾式电解槽分区将含Pb、Zn的碱性盐溶液进行分步电解回收金属Pb和Zn;同时搅拌作用可以使沉降的底渣进行二次碱液洗涤,充分溶浸提取飞灰中的Pb、Zn,使排出的灰渣几乎不含Pb和Zn。

附图说明

[0021] 图1是本发明的生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化装置的连接结构示意图。

[0022] 图2是本发明的分离式电沉积反应池的结构示意图。

[0023] 图3是25℃时三盐四元水溶液体系($CaCl_2$-KCl-NaCl-H_2O)中氯化盐的溶解度变化图。

[0024] 图中:1碱洗反应池、1-1飞灰储罐、1-2碱剂调配罐、1-3三通管道、1-4密闭管道螺旋、2分离式电沉积反应池、2-1重力沉降区、2-1-1沉降挡板、2-1-2灰渣斗、2-2搅拌清洗区、2-3电沉积区、2-4搅拌轴、2-4-1三角搅拌桨、2-5无轴螺旋输送器、2-6第一整流器、2-7 Pb回收电解槽、2-8 Zn回收电解槽、2-9第二整流器、2-10在线离子分析探头、2-11绝缘折流挡板、2-12电极板、3碱性盐溶液储罐、4酸浸反应池、4-1盐酸储罐、5板框压滤机、6一级沉淀池、6-1石灰乳储罐、6-2一级沉淀池排泥口、7缓冲罐、7-1Na_2S溶液调配罐、8砂滤罐、9二级沉淀池、9-1二级沉淀池排泥口、10调节池、11一级MVR蒸发器、12恒温分离器、13 NaCl保温离心机、14冷却釜、15 KCl离心机、16 Na型离子交换树脂罐、17二级MVR蒸发器、18结晶器。

具体实施方式

[0025] 下面结合附图与具体实施方式对本发明做进一步的描述。

[0026] 在本发明中,若非特指,所有设备和原料均可从市场购得或是本行业常用的,下述实施例中的方法,如无特别说明,均为本领域常规方法。

[0027] 总实施例:

如图1中所示,本发明实施例中使用的一种生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化装置,包括碱洗反应池1,飞灰储罐1-1和碱剂调配罐1-2通过三通管道1-3连接至碱洗反应池1的进料口;碱洗反应池1的出料口通过泥浆泵与分离式电沉积反应池2的进料口连接,分离式电沉积反应池2的出液口与碱性盐溶液储罐3的进水口通过计量泵连接,分离式电沉

积反应池2底部的出渣口与酸浸反应池4的进料口连接;酸浸反应池4底部的进液口与盐酸储罐4-1连接,酸浸反应池4的出料口与板框压滤机5的进料口通过泥浆泵连接;板框压滤机5的出液口通过提升泵与一级沉淀池6的进料口连接,一级沉淀池6的加药口与石灰乳储罐6-1的出料口通过计量泵连接,一级沉淀池6的泥渣通过一级沉淀池排泥口6-2排出,一级沉淀池6溢流的上清液通过管道自流入缓冲罐7中,缓冲罐7的加药口与Na_2S溶液调配罐7-1的出液口通过计量泵连接,缓冲罐7的出液口与砂滤罐8的进液口通过提升泵连接,砂滤罐8的出液口与二级沉淀池9的进液口通过提升泵连接,二级沉淀池9的泥渣通过二级沉淀池排泥口9-1排出,二级沉淀池9溢流上清液通过管道自流入调节池10中;调节池10的出液口与一级MVR蒸发器11的进液口连接,一级MVR蒸发器11的出料口与恒温分离器12的进料口连接,恒温分离器12的上清液出口与冷却釜14连接,恒温分离器12底部的出料口与NaCl保温离心机13的进料口通过循环泵连接,NaCl保温离心机13的出液口与冷却釜14连接,NaCl保温离心机13的出渣口为NaCl结晶盐,冷却釜14的出料口通过循环泵与KCl离心机15连接,KCl离心机15的出液口为$CaCl_2$溶液,KCl离心机15的出渣口与一级MVR蒸发器11的冷凝水出口连接,将KCl结晶盐溶解后通过循环泵输送至Na型离子交换树脂罐16,Na型离子交换树脂罐16的出液口与二级MVR蒸发器17的进液口连接,二级MVR蒸发器17的出料口与结晶器18连接。

[0028] 如图2中所示,分离式电沉积反应池内包括依次连通的重力沉降区2-1、搅拌清洗区2-2和电沉积区2-3;重力沉降区和搅拌清洗区的底部设有灰渣斗2-1-2,顶部通过沉降挡板2-1-1分隔;搅拌清洗区内设有搅拌装置,搅拌装置包括搅拌轴2-4和位于灰渣斗内的三角搅拌桨2-4-1,三角搅拌桨由上至下随着灰渣斗的结构逐级缩小;电沉积区内通过四个绝缘折流挡板2-11分隔为五个电解槽,左侧两个为Pb回收电解槽2-7,右侧三个为Zn回收电解槽2-8,每个电解槽内分别设有一对电极板2-12,Pb回收电解槽内的电极板与第一整流器2-6连接,Zn回收电解槽内的电极板与第二整流器2-9连接;电极板分为阴极板和阳极板,阴极板为不锈钢材料,阳极板为石墨材料,电极板采用悬挂式固定,与池壁不接触;重力沉降区的顶部与碱洗反应池1的出料口通过泥浆泵连接;灰渣斗底部的出渣口与酸浸反应池4连接,最右侧的电解槽的出液口与碱性盐溶液储罐3的进水口通过计量泵连接,出液口处设有在线离子分析探头2-10。

[0029] 本发明中的装置运行时,飞灰从飞灰储罐1-1的下料口由密闭管道螺旋1-4输送至三通管道1-3的交接处与碱剂调配罐1-2中的碱液制浆,避免碱洗反应池内扬尘的产生;制浆后输送至碱洗反应池1中搅拌反应,在线监控碱洗浆液pH值≥14,搅拌反应30~60 min充分反应后将浆液输送至分离式电沉积反应池2中进行固液分离和Pb、Zn的回收。

[0030] 碱洗浆液通过泥浆泵输送至分离式电沉积反应池2的重力沉降区2-1中,碱洗飞灰在灰渣斗2-1-2中沉淀,上清液进入电沉积区2-3,当液面上升至Pb回收电解槽2-7的一半时,开启第一整流器2-6电源,设置电源电压为1~5 V,进行Pb离子的还原沉积,随着液面逐渐升高,超过Pb回收电解槽2-7的绝缘折流挡板2-11时,溶液溢流进入Zn回收电解槽2-8,逐渐充满前两个Zn回收电解槽,当最后一个Zn回收电解槽的液面达到一半时,开启第二整流器2-9电源,设置电源电压为6~10 V,对完成Pb回收的溶液进行Zn离子的还原沉积,如此实现Pb和Zn的分步逐级回收;待电沉积反应45~120 min后,启动搅拌电机,对沉淀在灰渣斗2-1-2的泥渣搅拌洗涤3~7 min,搅拌转速为200~1000 r/min,将因附着效应沉积在灰渣中的Pb和Zn洗涤至液相中,进行二次回收Pb和Zn,直到分离式电沉积反应池出液端的在线离子

分析探头2-10检测到溶液中的Pb^{2+}浓度低于5 mg/L,Zn^{2+}浓度低于15 mg/L时,分离式电沉积反应池2进入排泥阶段,碱洗飞灰由灰渣斗底部排泥口的无轴螺旋输送器2-5定量送入酸浸反应池4中,随后开启泥浆泵将碱洗反应池1的浆液送入分离式电沉积反应池2的重力沉降区2-1中,经回收Pb、Zn后的上清液溢流进入碱性盐溶液储罐3中待用,如此循环往复,完成飞灰中Pb、Zn的回收。

[0031] 待碱洗飞灰定量进入酸浸反应池4中,开启搅拌反应器,打开盐酸储罐4-1的计量泵,边搅拌边缓慢加入盐酸,使碱洗飞灰与盐酸充分反应,当浆液pH值≤3,停止盐酸的加入,继续搅拌反应15 min~30 min,将飞灰中的重金属浸提至溶液中,同时大量钙溶出,形成酸性高钙浆液体系,随后经板框压滤机5固液分离后,飞灰最终减量达65%~85%,酸浸灰渣进入中低温热解脱附单元完成二噁英解毒(中低温热解脱附单元的结构和方法详见专利CN202311429849.6),酸性高钙溶液进入一级沉淀池6中进行Fe、Al、Mg资源化回收。

[0032] 酸性高钙溶液通过提升泵送入一级沉淀池6,打开石灰乳储罐6-1的计量阀,边搅拌边投加石灰乳调节酸性高钙溶液的pH值至5.5~7.5,将溶液中的Fe^{2+}/Fe^{3+}、Al^{3+}以氢氧化物的形式沉淀,从底部的一级沉淀池排泥口6-2排出,得到的泥渣中主要成分为$Fe(OH)_3$、$Fe(OH)_2$、$Al(OH)_3$以及沉淀过程携带的少量$Ca(OH)_2$,其可作为处理矿产资源开采产生的酸性矿山废水的中和剂,实现以废制废。待静置沉淀后,上清液进入缓冲罐7,开启Na_2S溶液调配罐7-1的计量阀,投加硫化钠溶液,开启搅拌器,低速搅拌10 min后,通过提升泵将溶液送入砂滤罐8脱除细小悬浮杂质,过滤得到富镁氯化钙溶液,通过提升泵送入二级沉淀池9中,打开碱性盐溶液储罐3的计量阀,边搅拌边加入碱性盐溶液,调节富镁氯化钙溶液的pH值至9~11,使镁完全沉淀,得到$Mg(OH)_2$泥渣,通过底部的二级沉淀池排泥口9-1排出,可作为阻燃剂或者制氧化镁的原料,上清液为含15%~20%氯化钙的高钙多元氯化盐溶液,通过调节池10将pH值调节至8~9后进行后续纯化分盐资源化。

[0033] 如图3所示,根据25℃时三盐四元水溶液体系($CaCl_2$-KCl-NaCl-H_2O)中不同百分比的氯化钙溶液体系中氯化钠和氯化钾的溶解度变化,当氯化钙浓度达到30wt%后,体系中能够溶解的氯化钠和氯化钾的量较少,氯化钾溶解度随温度升高而增大,所以在高温条件下,氯化钾的溶解度远远大于氯化钠的溶解度,在二级沉淀池中通过投加碱性盐溶液调节pH值过程中使得高钙多元氯化盐溶液体系中氯化钾的比例约为氯化钠的3倍以上,这样使得蒸发浓缩分离NaCl盐的纯度大大提高。因此,本发明先将高钙多元氯化盐溶液送入一级MVR蒸发器11蒸发浓缩至氯化钙的浓度为30wt%~35wt%,沸点温升控制在15℃,随后热溶液进入恒温分离室12中进行初步的沉降分离,恒温分离室温度控制在110~115℃,静置后的上清液进入冷却釜14,底部热析出的含NaCl结晶盐的母液,通过NaCl保温离心机13进行固液分离,趁热离心分离出NaCl盐,NaCl保温离心机13分离出的液相通过提升泵送入冷却釜14中,冷却釜14的温度控制在-5℃~15℃,通过冷结晶析出KCl,通过KCl离心机15进行固液分离,得到KCl结晶盐和$CaCl_2$溶液。KCl盐由KCl离心机15的出渣口排出与一级MVR蒸发器产生的冷凝水在管道内混合溶解后通过循环泵送入Na型离子交换树脂罐16中,溶解固液比控制在1:1~1:2,在Na型离子交换树脂罐16中完成钙离子的去除,随后送入二级MVR蒸发器17中蒸发结晶,通过结晶器18得到KCl精制盐。最终得到的KCl各项指标符合《工业氯化钾》(GB/T 7118-2008)中优级品的标准,NaCl各项指标满足《工业盐》(GB/T 5462-2015)中工业干盐二级标准,$CaCl_2$溶液各项指标满足《工业氯化钙》(GB/T 26520-2011)中液体氯化钙的标准。

[0034] 实施例1：

一种生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化方法，步骤包括：

1)用碱液对生活垃圾焚烧飞灰(杭州某生活垃圾焚烧厂的高氯灰，含水率为1.1wt%，呈松散粉末状，以质量百分数计，其主要元素组成为：Na 7.30%，K 5.05%，Cl 21.65%，Ca 32.28%，Zn 3.98%，Pb 2.46%，Fe 2.35%，Al 4.38%，Mg 2.88%，Cu 0.45%，Si 2.51%，O 14.71%)进行碱洗；碱液为NaOH和KOH的混合溶液，NaOH和KOH的摩尔比为1:5；碱洗时生活垃圾焚烧飞灰和碱液的固液质量比为1:2，碱液中NaOH和KOH的总浓度为3 mol/L；在线监控碱洗浆液pH值≥14，在碱洗反应池中搅拌反应45 min充分反应后将浆液输送至分离式电沉积反应池中；

2)碱洗后的浆液在分离式电沉积反应池的重力沉降区中沉淀得到碱洗飞灰，上清液进入电沉积区，第一整流器和第二整流器的电源电压分别设置为3.5 V和7.8 V，对Pb和Zn进行分步逐级回收，直到分离式电沉积反应池出液端在线离子分析探头检测到溶液中的Pb^{2+}浓度低于5 mg/L，Zn^{2+}浓度低于15 mg/L，进入排泥阶段，灰渣斗中的碱洗飞灰进入酸浸反应池中，上清液溢流进入碱性盐溶液储罐中待用；

3)待碱洗飞灰定量进入酸浸反应池中，开启搅拌反应器，打开盐酸储罐的计量泵，边搅拌边缓慢加入盐酸，控制碱洗湿灰与盐酸的比例为1:1，充分反应，当浆液pH值≤3时停止盐酸的加入，继续搅拌反应20 min，经板框压滤机固液分离得到酸浸灰渣和酸性高钙溶液，酸浸灰渣在低于600℃的温度下进行中低温热解脱附；

4)在一级沉淀池中用石灰乳调节酸性高钙溶液的pH值至6.5，沉淀得到泥渣A，上清液进入缓冲罐，投加0.5 mol/L的硫化钠溶液至硫化钠浓度为1 mmol/L，开启搅拌器，低速搅拌10 min后，通过提升泵将溶液送入砂滤罐脱除细小悬浮杂质，过滤得到富镁氯化钙溶液；

5)富镁氯化钙溶液进入二级沉淀池中，打开碱性盐溶液储罐的计量阀，边搅拌边加入碱性盐溶液，调节富镁氯化钙溶液的pH值至10，沉淀得到泥渣B和高钙多元氯化盐溶液；

6)高钙多元氯化盐溶液进入调节池，将pH值调节至8.5后进入一级MVR蒸发器蒸发浓缩至氯化钙浓度为32wt%，随后热溶液进入恒温分离器，温度控制在112℃进行初步沉降分离，热析出的含NaCl结晶盐的母液通过NaCl保温离心机进行固液分离，得到NaCl；恒温分离器分离出的上清液进入冷却釜，冷却釜的温度控制在0℃，冷结晶析出的母液通过KCl离心机进行固液分离，得到KCl结晶盐和$CaCl_2$溶液；KCl结晶盐与一级MVR蒸发器产生的冷凝水在管道内混合溶解后(溶解固液比控制在1:1.5)通过循环泵送入Na型离子交换树脂罐中完成钙离子的去除，随后送入二级MVR蒸发器中蒸发结晶得到KCl精制盐。

[0035] 实施例2：

实施例2与实施例1的区别在于，步骤1)碱洗时碱液中的NaOH和KOH的摩尔比为1:3，其余均与实施例1中相同。

[0036] 实施例3：

实施例3与实施例1的区别在于，步骤1)碱洗时碱液中的NaOH和KOH的摩尔比为1:7，其余均与实施例1中相同。

[0037] 实施例4：

实施例4与实施例1的区别在于,步骤3)中碱洗飞灰与盐酸的质量比为1:0.6,其余均与实施例1中相同。

[0038] 实施例5:

实施例5与实施例1的区别在于,步骤3)中碱洗飞灰与盐酸的质量比为1:1.3,其余均与实施例1中相同。

[0039] 对比例1:

对比例1与实施例1的区别在于,步骤1)碱洗时的碱液采用NaOH溶液,其余均与实施例1中相同。

[0040] 对比例2:

对比例2与实施例1的区别在于,步骤1)碱洗时的碱液采用KOH溶液,其余均与实施例1中相同。

[0041] 上述实施例和对比例中的飞灰减量效果及重金属和盐类的回收结果如表1中所示。

[0042] 其中,飞灰减量率的计算方法为:$\beta_{loss}(\%)=[(M_0-M_1)/M_0]\times100\%$,$M_0$为原始飞灰干基质量(g),$M_1$为酸浸处理后飞灰干基质量(g)。

[0043] Pb、Zn回收率的计算方法为:$f_{Pb/Zn}(\%)=[(C_0-C_1)/C_0]\times100\%$,$C_0$为碱洗反应池上清液Pb/Zn的浓度(mg/L),$C_1$为分离式电沉积反应池出液口Pb/Zn的浓度(mg/L)。

[0044] 泥渣A中Fe、Al回收率的计算方法为:$\zeta_{Fe/Al}(\%)=[(a_0-a_1)/a_0]\times100\%$,$a_0$为一级沉淀池进口酸性高钙溶液中Fe/Al的浓度(mg/L),a_1为一级沉淀池出口酸性高钙溶液中Fe/Al的浓度(mg/L)。

[0045] 泥渣B回收率的计算方法为:$\delta_{Mg}(\%)=[(b_0-b_1)/b_0]\times100\%$,$b_0$为二级沉淀池进口富镁氯化钙溶液中Mg的浓度(mg/L),b_1为二级沉淀池出口高钙多元氯化盐溶液中Mg的浓度(mg/L)。

[0046] NaCl回收率的计算方法为:$R(\%)=[(X_0-X_1)/X_0]\times100\%$,$X_0$为调节池中NaCl的浓度(mg/L),$X_1$为恒温分离器上清液中NaCl的浓度(mg/L)。

[0047] NaCl纯度的计算方法为:$J(\%)=(W_1/W_0)\times100\%$,$W_1$为盐产品中NaCl的质量(g),$W_0$为NaCl保温离心机分离得到的盐产品干基总质量(g)。

[0048] KCl回收率的计算方法为:$\lambda(\%)=[(Y_0-Y_1)/Y_0]\times100\%$,$Y_0$为恒温分离器上清液中KCl的浓度(mg/L),$Y_1$为KCl离心机分离上清液中KCl的浓度(mg/L)。

[0049] KCl纯度的计算方法为:$\theta(\%)=(Z_1/Z_0)\times100\%$,$Z_1$为盐产品中KCl的质量(g),$Z_0$为二级MVR蒸发器蒸发结晶得到的盐产品干基总质量(g)。

[0050] $CaCl_2$溶液纯度的计算方法为:$E(\%)=[(u\times111/40)/(\rho\times10^{-4})]\times100\%$,u为氯化钙溶液中Ca的浓度(mg/L),$\rho$为氯化钙溶液的密度(g/cm^3)。

[0051] 表1:生活垃圾焚烧飞灰的减量-脱毒-资源化结果

编号	β_{loss} (%)	f_{Pb} (%)	f_{Zn} (%)	ζ_{Fe} (%)	ζ_{Al} (%)	δ_{Mg} (%)	R(%)	J(%)	λ (%)	θ (%)	E(%)
实施例 1	82.73	99.43	99.95	99.92	99.84	99.96	95.65	98.06	96.92	94.85	32.12
实施例 2	82.55	99.21	99.65	99.82	99.78	99.58	95.18	97.85	97.32	94.10	32.34
实施例 3	82.36	99.35	99.72	99.85	99.90	99.83	96.25	98.41	97.10	95.23	32.41
实施例 4	80.54	99.40	99.85	99.86	99.91	99.93	96.60	97.98	96.97	94.45	32.05
实施例 5	84.23	99.35	99.91	99.80	99.88	99.90	95.89	98.01	97.05	95.12	32.20
对比例 1	82.11	99.10	99.70	99.75	99.81	99.80	93.05	97.53	95.21	88.52	32.35
对比例 2	81.95	99.25	99.68	99.90	99.83	99.76	92.30	92.38	96.54	93.88	32.16

[0052] 从表1中可以看出,实施例1~5中采用本发明中的方法可有效对生活垃圾焚烧飞灰中的Pb、Zn进行回收,并可以将飞灰中的Fe、Al以及Mg以氢氧化物形式分步沉淀回收,可作为中和剂和阻燃剂资源化利用,实现了飞灰极致减量化和重金属资源化回收。同时可对NaCl、KCl、$CaCl_2$溶液等盐类进行回收,最终得到的KCl盐各项指标符合《工业氯化钾》(GB/T 7118-2008)中优级品的标准,NaCl盐各项指标满足《工业盐》(GB/T 5462-2015)中工业干盐二级标准,$CaCl_2$溶液各项指标满足《工业氯化钙》(GB/T 26520-2011)中液体氯化钙的标准(12~40%),可实现资源化利用。

[0053] 而对比例1中仅用氢氧化钠溶液对飞灰进行碱洗,由于氢氧化钠的加入引入了大量钠离子使得高钙多元氯化盐溶液中钠盐比例远高于钾盐比例,导致冷却结晶分盐过程中钠盐和钾盐很难分离,使得最终KCl盐不能满足《工业氯化钾》(GB/T 7118-2008)中优级品的标准;对比例2中仅用氢氧化钾溶液对飞灰进行碱洗,由于氢氧化钾的加入引入了大量钾离子使得高钙多元氯化盐溶液在蒸发浓缩过程中钾盐较快达到饱和与钠盐一同析出,导致最终NaCl盐中钾盐比例较高,不能满足《工业盐》(GB/T 5462-2015)中工业干盐二级标准。

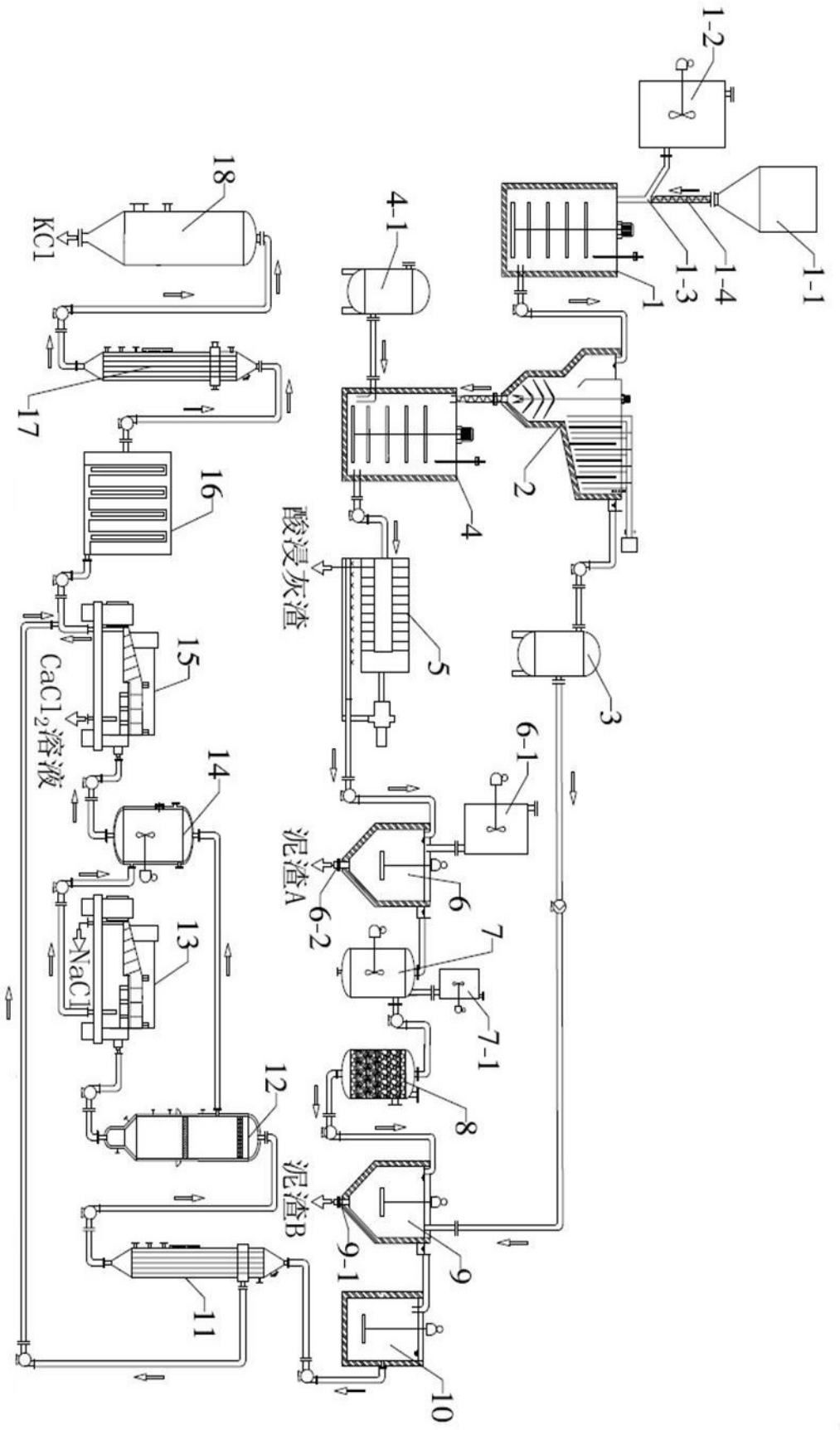

1-2
1-1
1-3
1-4
1
18
KCl
4-1
17
16
2
4
酸浸灰渣
5
3
15
CaCl2溶液
6-1
14
泥渣A
6-2
6
7
7-1
13
NaCl
8
12
泥渣B
9-1
9
11
10

图 1

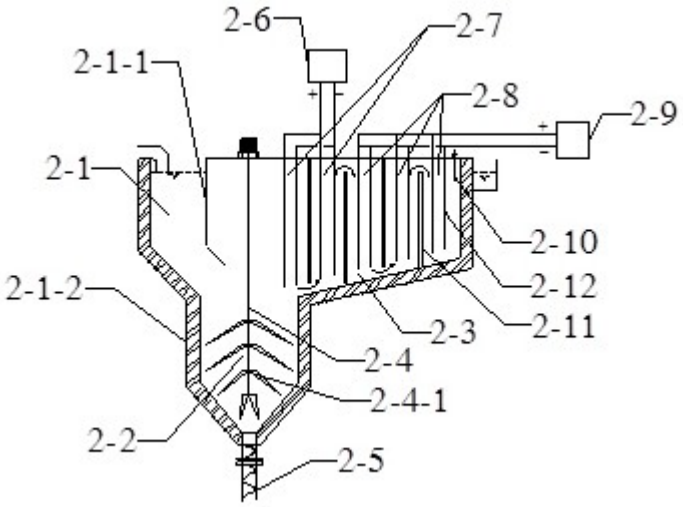

2-6
2-7
2-1-1
2-8
2-9
2-1
2-10
2-12
2-1-2
2-3
2-11
2-4
2-4-1
2-2
2-5

图 2

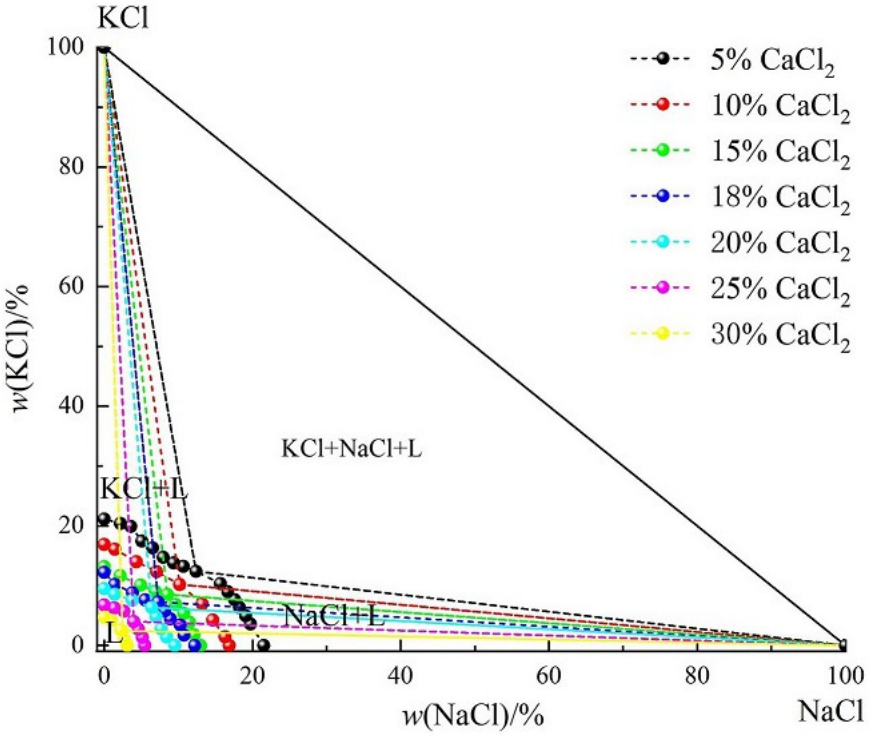

KCl
100
80
60
40
20
0
w(KCl)/%
5% CaCl2
10% CaCl2
15% CaCl2
18% CaCl2
20% CaCl2
25% CaCl2
30% CaCl2
KCl+NaCl+L
KCl+L
NaCl+L
L
0
20
40
60
80
100
w(NaCl)/%
NaCl

图 3