



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113753922 A

(43)申请公布日 2021. 12. 07

(21)申请号 202010494480.7

C01D 3/04(2006.01)

(22)申请日 2020.06.03

C01D 3/14(2006.01)

(71)申请人 成都智圣丰环保科技有限公司

B01D 53/83(2006.01)

地址 610300 四川省成都市青白江区香岛大道1509号(成都国际铁路港现代物流大厦A区15楼A1518号)

B01D 53/40(2006.01)

(72)发明人 吴宾 叶静

(74)专利代理机构 泰和泰律师事务所 51219

代理人 曾祥坤 刘梦菲

(51) Int. Cl.

C01D 7/02(2006.01)

C01C 1/16(2006.01)

C01C 1/244(2006.01)

C01D 5/00(2006.01)

C01D 5/16(2006.01)

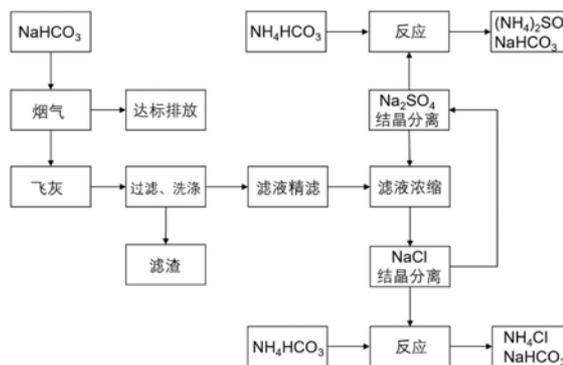
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

一种垃圾焚烧烟气净化和飞灰综合利用的方法

(57)摘要

本发明涉及一种烟气净化和飞灰综合利用的方法,包括烟气净化步骤、飞灰收集步骤、飞灰处理步骤、分离步骤、第一复分解反应步骤。本发明的方法以钠基工艺替代钙基工艺对垃圾焚烧的烟气进行处理,改善了处理效果,降低了整套工艺流程的原料成本,减少了处理后残余的废弃物的量,实现了垃圾焚烧飞灰的资源化利用。



1. 一种烟气净化和飞灰综合利用的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

烟气净化步骤:向烟气中喷入碳酸氢钠粉末,使碳酸氢钠与烟气中的酸性气体反应;

飞灰收集步骤:收集所述烟气净化步骤产生的飞灰;

飞灰处理步骤:将飞灰收集步骤收集到的所述飞灰送至溶解装置,加水搅拌、沉降,然后过滤,收集滤渣,将过滤得到的清液制成精制盐水;

分离步骤:通过冷却或浓缩的方式从所述精制盐水中析出硫酸钠、氯化钠,将析出的硫酸钠、氯化钠与剩余的母液分离;

第一复分解反应步骤:使所述分离步骤得到的氯化钠与碳酸氢铵反应,得到氯化铵、碳酸氢钠。

2. 根据权利要求1所述的烟气净化和飞灰综合利用的方法,其特征在于,在所述分离步骤中,进一步通过冷却的方式从所述精制盐水中析出硫酸钾、氯化钾,将析出的硫酸钾、氯化钾与剩余的母液分离。

3. 根据权利要求1所述的烟气净化和飞灰综合利用的方法,其特征在于,在所述分离步骤之后还包括第二复分解反应步骤:使所述分离步骤得到的硫酸钠与碳酸氢铵反应,得到硫酸铵、碳酸氢钠;

其中,所述第一复分解反应步骤和所述第二复分解反应步骤的顺序可以互换。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的烟气净化和飞灰综合利用的方法,其特征在于,所述烟气为生活垃圾焚烧或危险废弃物焚烧产生的烟气。

5. 根据权利要求1至4任一项所述的烟气净化和飞灰综合利用的方法,其特征在于,在所述飞灰处理步骤和所述分离步骤之间增加预处理步骤,在所述预处理步骤中,向所述精制盐水中加入硫酸或盐酸,与所述精制盐水中的碳酸根离子反应。

6. 根据权利要求3至5任一项所述的烟气净化和飞灰综合利用的方法,其特征在于,将所述第一复分解反应步骤得到的碳酸氢钠和/或所述第二复分解反应步骤得到的碳酸氢钠循环至所述烟气净化步骤中,用于与烟气中的酸性气体反应。

7. 根据权利要求1至6任一项所述的烟气净化和飞灰综合利用的方法,其特征在于,在所述第一复分解反应步骤中:

将所述分离步骤得到的氯化钠溶解于含有氯离子、铵根离子、碳酸氢根离子、钠离子的母液中,然后将溶液温度降低,将析出的氯化铵分离,向分离氯化铵后得到的溶液中加入碳酸氢铵,使氯化钠和碳酸氢铵发生复分解反应,分离析出的碳酸氢钠,将分离碳酸氢钠后剩余的溶液循环至第一复分解反应步骤起始,用于溶解所述分离步骤得到的氯化钠。

8. 根据权利要求3所述的烟气净化和飞灰综合利用的方法,其特征在于,在所述第二复分解反应步骤中:

将碳酸氢铵和所述分离步骤得到的硫酸钠溶解于含有硫酸根离子、铵根离子、碳酸氢根离子、钠离子的母液中,搅拌,降温,将析出的碳酸氢钠分离,将分离碳酸氢钠后剩余的溶液加热浓缩,使硫酸铵析出,分离析出的硫酸铵,将分离硫酸铵后剩余的溶液循环至第二复分解反应步骤起始,用于溶解碳酸氢铵和所述分离步骤得到的硫酸钠。

9. 根据权利要求1所述的烟气净化和飞灰综合利用的方法,其特征在于,将所述飞灰处理步骤中收集的所述滤渣进行钝化处理,并对所述滤渣中的有机有毒成分进行化学分解,然后将经过处理的滤渣用于制备建材。

10. 根据权利要求2所述的烟气净化和飞灰综合利用的方法,其特征在于,在所述分离步骤中:

将所述精制盐水降温至 $\leq 40^{\circ}\text{C}$,析出硫酸钠,将分离硫酸钠后的母液进一步降温至 $\leq 20^{\circ}\text{C}$,析出硫酸钾、氯化钾,将分离硫酸钾、氯化钾后的母液浓缩,析出氯化钠,将分离氯化钠后的母液返回至分离步骤起始,与精制盐水混合;

或者,将所述精制盐水在高于 40°C 的温度下浓缩,析出氯化钠,将分离氯化钠后的母液冷却至 $\leq 40^{\circ}\text{C}$,析出硫酸钠,将分离硫酸钠后的母液进一步降温至 $\leq 20^{\circ}\text{C}$,析出硫酸钾、氯化钾,将分离硫酸钾、氯化钾后的母液返回至分离步骤起始,与精制盐水混合。

一种垃圾焚烧烟气净化和飞灰综合利用的方法

技术领域

[0001] 本发明属于环保和化工的综合技术领域,涉及对生活垃圾或危险废弃物焚烧后的烟气进行治理,以及对治理后产生的飞灰进行无害化、资源化处理的方法。

背景技术

[0002] 随着城市化进展,妥善处理生活垃圾等废弃物已成为各城市的当务之急。当前主要的垃圾处理手段中,焚烧法因具有减量效果好、项目用地省、处理速度快、可伴随发电等特点,因而逐渐取代填埋法,成为垃圾处理的主导方法。但垃圾焚烧产生的大量酸性气体、颗粒物及其他有害成分会进入烟气中,必须对烟气进行适当的处理才能达标排放。

[0003] 烟气净化过程中沉降下来和被除尘器等装置捕获的固体颗粒物称为飞灰,飞灰的颗粒细小,比表面积高,极易富集和携带重金属、二噁英等有毒有害物质,我国明确将垃圾焚烧飞灰列入《国家危险废物名录》。垃圾焚烧飞灰成分复杂,处理难度很大。

[0004] 我国目前最普遍使用的垃圾焚烧烟气净化工艺为半干法石灰浆液喷入脱酸工艺,通过向烟气喷入石灰浆液(即氢氧化钙浆液),使之与酸性气体反应,达到脱除酸性气体的目的。虽然石灰浆液成本低廉,但石灰浆液与酸性气体的反应效率较低,需要通过加大喷入石灰浆液的量,才能使烟气达标排放。由于石灰浆液喷入量增加,随之带来的问题是:除了正常脱除酸性气体而产生的飞灰外,还留下大量未反应的氢氧化钙,使得产生的飞灰总量很大,难以处置,并且有毒有害的飞灰还存在二次污染的问题,无害化处置成本很高。

[0005] 当前处理飞灰的方法主要有以下几种:一是固化、稳定化后填埋,该法成本低,但占用大量土地资源,且处置后的产物存在不稳定性,仍然属于危险废物,产生二次污染的可能性很大;二是水泥窑协同处置飞灰,该法有利于减少危险废物总量,但由于飞灰中的大量氯离子难以有效脱除,使得飞灰进入水泥窑协同处理的难度很大,再者飞灰不宜长距离运输,垃圾焚烧装置和水泥厂需联合建设,使该方法的应用范围和应用场景受到限制;三是高温烧结,此法有利于废物减量,但能耗高,烧结产生的烟气处理难度大;四是等离子熔融,此法可有效除去有害物质,但能耗极高,也存在烟气污染难以处理的问题。

[0006] 中国专利CN104324590B提供了一种危险废物焚烧烟气综合吸收脱酸系统,该系统用碳酸氢钠粉料对烟气进行急冷、预脱酸,虽然碳酸氢钠反应活性强于氢氧化钙,脱酸效果好,但碳酸氢钠本身成本高昂,另外烟气脱酸后的飞灰为有害物质,该专利并没有涉及如何处理飞灰。

[0007] 中国专利公开CN110368801A提出了一种钠基干法或半干法烟气脱硫副产物处理装置及处理方法。该方法利用碳酸氢钠对焦炉烟气进行脱硫,然后用石灰浆和供氧将硫酸钠/亚硫酸钠转化为石膏。但是,该法仅适用于成分简单的焦炉烟气的处理,对于成分更复杂、涉及有毒物质的生活垃圾焚烧烟气和飞灰则无法适用。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 现有的垃圾焚烧烟气和飞灰处理工艺路线存在工艺产生的飞灰量大、有毒有害物质处理不彻底、飞灰处置后存在二次污染可能性、工艺路线缺乏灵活性、综合处理成本高等不足。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 为解决现有技术存在的一方面或多方面的问题，本公开提供一种烟气净化和飞灰综合利用的方法，包括以下步骤：

[0012] 烟气净化步骤：向烟气中喷入碳酸氢钠粉末，使碳酸氢钠与烟气中的酸性气体反应；

[0013] 飞灰收集步骤：收集所述烟气净化步骤产生的飞灰；

[0014] 飞灰处理步骤：将飞灰收集步骤收集到的所述飞灰送至溶解装置，加水搅拌、沉降，然后过滤，收集滤渣，将过滤得到的清液制成精制盐水；

[0015] 分离步骤：通过冷却或浓缩的方式从所述精制盐水中析出硫酸钠、氯化钠，将析出的硫酸钠、氯化钠与剩余的母液分离；

[0016] 第一复分解反应步骤：使所述分离步骤得到的氯化钠与碳酸氢铵反应，得到氯化铵、碳酸氢钠。

[0017] 在本公开进一步的实施方案提供的烟气净化和飞灰综合利用的方法中，在所述分离步骤中，进一步通过冷却的方式从所述精制盐水中析出硫酸钾、氯化钾，将析出的硫酸钾、氯化钾与剩余的母液分离。

[0018] 在本公开进一步的实施方案提供的烟气净化和飞灰综合利用的方法中，在所述分离步骤之后还包括第二复分解反应步骤：使所述分离步骤得到的硫酸钠与碳酸氢铵反应，得到硫酸铵、碳酸氢钠；

[0019] 其中，所述第一复分解反应步骤和所述第二复分解反应步骤的顺序可以互换。

[0020] 在本公开进一步的实施方案提供的烟气净化和飞灰综合利用的方法中，所述烟气为生活垃圾焚烧或危险废弃物焚烧产生的烟气。

[0021] 在本公开进一步的实施方案提供的烟气净化和飞灰综合利用的方法中，在所述飞灰处理步骤和所述分离步骤之间增加预处理步骤，在所述预处理步骤中，向所述精制盐水中加入硫酸或盐酸，与所述精制盐水中的碳酸根离子反应。

[0022] 在本公开进一步的实施方案提供的烟气净化和飞灰综合利用的方法中，将所述第一复分解反应步骤得到的碳酸氢钠和/或所述第二复分解反应步骤得到的碳酸氢钠循环至所述烟气净化步骤中，用于与烟气中的酸性气体反应。

[0023] 在本公开进一步的实施方案提供的烟气净化和飞灰综合利用的方法中，在所述第一复分解反应步骤中：

[0024] 将所述分离步骤得到的氯化钠溶解于含有氯离子、铵根离子、碳酸氢根离子、钠离子的母液中，然后将溶液温度降低，将析出的氯化铵分离，向分离氯化铵后得到的溶液中加入碳酸氢铵，使氯化钠和碳酸氢铵发生复分解反应，分离析出的碳酸氢钠，将分离碳酸氢钠后剩余的溶液循环至第一复分解反应步骤起始，用于溶解所述分离步骤得到的氯化钠。

[0025] 在本公开进一步的实施方案提供的烟气净化和飞灰综合利用的方法中，在所述第二复分解反应步骤中：

[0026] 将碳酸氢铵和所述分离步骤得到的硫酸钠溶解于含有硫酸根离子、铵根离子、碳

酸氢根离子、钠离子的母液中,搅拌,降温,将析出的碳酸氢钠分离,将分离碳酸氢钠后剩余的溶液加热浓缩,使硫酸铵析出,分离析出的硫酸铵,将分离硫酸铵后剩余的溶液循环至第二复分解反应步骤起始,用于溶解碳酸氢铵和所述分离步骤得到的硫酸钠。

[0027] 在本公开进一步的实施方案提供的烟气净化和飞灰综合利用的方法中,将所述飞灰处理步骤中收集的所述滤渣进行钝化处理,并对所述滤渣中的有机有毒成分进行化学分解,然后将经过处理的滤渣用于制备建材。

[0028] 在本公开进一步的实施方案提供的烟气净化和飞灰综合利用的方法中,在所述分离步骤中:

[0029] 将所述精制盐水降温至 $\leq 40^{\circ}\text{C}$,析出硫酸钠,将分离硫酸钠后的母液进一步降温至 $\leq 20^{\circ}\text{C}$,析出硫酸钾、氯化钾,将分离硫酸钾、氯化钾后的母液浓缩,析出氯化钠,将分离氯化钠后的母液返回至分离步骤起始,与精制盐水混合;

[0030] 或者,将所述精制盐水在高于 40°C 的温度下浓缩,析出氯化钠,将分离氯化钠后的母液冷却至 $\leq 40^{\circ}\text{C}$,析出硫酸钠,将分离硫酸钠后的母液进一步降温至 $\leq 20^{\circ}\text{C}$,析出硫酸钾、氯化钾,将分离硫酸钾、氯化钾后的母液返回至分离步骤起始,与精制盐水混合。

[0031] 发明的效果

[0032] 本公开实现了以下一方面或多方面的有利技术效果:

[0033] 1) 以基于碳酸氢钠(钠基)的工艺替代基于消石灰(钙基)的工艺对垃圾焚烧的烟气进行处理,改善了处理效果;

[0034] 2) 实现了碳酸氢钠的循环产出利用,大幅降低了整套工艺流程的原料成本,使钠基处理工艺得以在烟气净化中广泛使用。

[0035] 3) 通过对垃圾焚烧产生的烟气和飞灰各成分进行综合处理,大幅减少了处理后残余的废弃物的量,达到了显著的废弃物减量化效果。

[0036] 4) 本公开的工艺将飞灰中有价值的成分进行了充分的回收利用,变废为宝,实现了垃圾焚烧飞灰的资源化利用。

[0037] 5) 全套工艺在提升综合经济价值、节约填埋用地、消除二次污染隐患等多方面达成了协同效果。

附图说明

[0038] 图1是本公开的烟气净化和飞灰综合利用方法的一种示例性工艺流程的示意图。

具体实施方式

[0039] 在本公开中,“任选的”或“任选地”表示随后所述的步骤可以进行,或者可以不进行,并且该表述包括随后所述的步骤进行的情形和随后所述的步骤不进行的情形。

[0040] 本公开的烟气净化和飞灰综合利用的方法适应范围广泛,对多种类型的燃烧烟气均可实现处理,但是,在用于处理生活垃圾焚烧或危险固体废弃物焚烧产生的烟气和飞灰时,本公开的方法显示出特别的优势。

[0041] 代表性的垃圾焚烧烟气的主要成分如下:

	N ₂	80~94%vol
	O ₂	4~20%vol
	颗粒物	500~10000 mg/Nm ³
	CO ₂	150~20000 mg/Nm ³
[0042]	硫化物	100~500 mg/Nm ³
	NO _x (氮氧化物)	100~700 mg/Nm ³
	HCl	200~3000 mg/Nm ³
	HF	0~200 mg/Nm ³
	湿度	0~30%

[0043] 其中烟气颗粒物中含有锌、铅、铜、铬、镉等重金属或其氧化物。

[0044] 烟气中还可能含有二噁英、呋喃等有害组分。

[0045] 具体工艺步骤

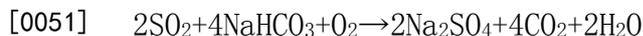
[0046] 烟气净化

[0047] 本步骤中,向垃圾焚烧烟气中喷入碳酸氢钠(即小苏打)粉末,使之与烟气中的酸性气体反应。因待焚烧的垃圾的组成成分有一定的变化,烟气组分存在波动,喷入碳酸氢钠粉末的量可根据烟气中酸性气体的含量进行调整。一般而言,可在酸性气体反应所需碳酸氢钠的理论量的基础上,稍微过量地喷入碳酸氢钠,有利于酸性气体反应的完全。但从控制原料成本、飞灰减量、避免增加后续处理负担等角度出发,碳酸氢钠不宜过度过量。优选地,可按照酸性气体反应所需碳酸氢钠的理论量的105%~150%的量喷入碳酸氢钠粉末,可取得较好的综合处理效果。

[0048] 进入反应器的烟气温度一般控制在120~300℃。反应过程对烟气温度影响轻微,对于后续可能实施的需要烟气保持高温的工序(例如用SCR法进行脱硝)来说,可以减少甚至无需加热,有利于降低能耗。

[0049] 另外,还可根据实际情况向烟气中加入其他物质,例如加入活性炭吸附二噁英等有害成分。

[0050] 小苏打与烟气中的酸性气体的主要反应过程为:



[0053] 飞灰收集

[0054] 烟气净化处理后,对产生的飞灰进行收集。收集的具体方法不限,可利用各种常规的设备,如电除尘器、布袋除尘器等进行收集。

[0055] 飞灰处理

[0056] 本步骤中,对收集到的飞灰进行净化分离。将飞灰送至溶解槽内,加水搅拌,让不溶于水的物质自然沉降或加入絮凝剂进行沉降,絮凝剂可采用工业污水处理常用的药剂,如硫酸铝、明矾、聚合硫酸铁、聚合氯化铝、聚丙烯酰胺等,但不限于所列举的种类,本领域

技术人员可根据经验选择常规的絮凝剂。

[0057] 沉降之后进行机械分离,机械分离可以采用常规的分离设备,如板框过滤机、真空带式过滤机、膜过滤、离心机等。分离时或分离后的滤渣可按需进行洗涤,尽可能降低滤渣中的可溶盐分含量。

[0058] 滤渣中含有一些重金属组分和二噁英等有害物质,可加入稳定剂进行钝化处理,并对二噁英等进行化学分解(如采用加入氧化钙、氢氧化钙等还原处理)。处理后的滤渣可按危险废物进行填埋处理;或将滤渣脱盐达标后,添加入水泥生产过程或送到水泥厂进行协同处理;或对滤渣进行钝化处理,并对有机有毒成分进行化学分解,然后将经过处理的滤渣用于制备建材,例如加入水泥等制成免烧砖等建筑材料。将飞灰处理成滤渣后易于运输,有效增强了本公开的垃圾焚烧烟气净化工艺在实际应用中的灵活性。

[0059] 过滤得到的清液通过过滤等方式进行精制,进一步减少滤液中的不溶性物质或有害组分,得到精制盐水。精制盐水中主要含有氯离子、硫酸根离子、钠离子、钾离子等,也可能含有一些碳酸根离子等,基本不含有重金属组分和二噁英等有害成分。

[0060] 预处理

[0061] 本步骤为可选的步骤。在有必要的情况下,对飞灰净化后所得的精制盐水进行预处理。本领域技术人员可根据经验决定是否进行预处理。一种示例性的方式是,如果由飞灰制成的精制盐水中含有显著量的除氯离子、硫酸根离子、钠离子、钾离子之外的其他离子,可能对后续过程产生干扰,则根据该离子的性质选择将其除去的方法。例如,如果精制盐水中含有显著量的碳酸根离子,可通过加入适量盐酸或硫酸将之去除。

[0062] 分离

[0063] 本步骤中,包含对精制盐水中含有的氯离子、硫酸根离子、钠离子、钾离子等的分离。分离的基本原理是:基于硫酸钠、硫酸钾、氯化钾的溶解度随温度变化较明显的特点,主要通过冷却溶液的方式使部分硫酸钠、硫酸钾、氯化钾结晶析出;基于氯化钠的溶解度随温度变化不明显的特点,主要通过浓缩溶液的方式使部分氯化钠结晶析出。

[0064] 根据以上基本原理,通过冷却和浓缩相结合的方式从精制盐水中析出硫酸钠、氯化钠,在钾离子含量较高、有回收价值时,也可从精制盐水中析出硫酸钾、氯化钾。冷却、浓缩过程可以连续进行,也可重复进行多次。冷却和浓缩的先后顺序没有特别限制,只要使硫酸钠、氯化钠,以及任选的硫酸钾、氯化钾可以从精制盐水中析出即可。优选地,可根据盐水中各种离子的含量和比例,合理确定分离的具体流程。几种优选的分离方式示例如下:

[0065] 1) 情况一,精制盐水中氯离子与硫酸根离子的量差别不大

[0066] 当精制盐水中的氯离子与硫酸根离子的量(以重量计)差别不大时(例如,氯离子的量不超过硫酸根离子的量的110%),可选择的分离方式为:

[0067] 利用硫酸钠的溶解度随温度变化较明显的特点,先采用冷却结晶的方式使部分硫酸钠结晶析出,优选地,结晶析出硫酸钠的温度 $\leq 40^{\circ}\text{C}$;

[0068] 将析出的硫酸钠分离;

[0069] 任选地,如果分离硫酸钠后的滤液中含有较大量的钾离子,具有回收价值,则将分离硫酸钠后所剩余的母液继续降温,例如降温至 $\leq 20^{\circ}\text{C}$,析出硫酸钾、氯化钾,将所析出的硫酸钾、氯化钾分离;

[0070] 对剩余的液体(分离硫酸钠后的母液,或分离硫酸钠、硫酸钾、氯化钾后的母液)进

行升温浓缩,使氯化钠结晶析出;

[0071] 将析出的氯化钠分离后,将剩余母液返回与精制盐水混合。剩余母液中可能还含有部分未析出的氯离子、硫酸根离子、钠离子、钾离子,但由于将剩余母液返回与精制盐水混合,该循环可使生产连续进行,分离效果不受影响。

[0072] 对分离得到的硫酸钠、氯化钠结晶进行洗涤净化,作为原料进入下一工序,或者可以干燥后作为产品包装入库。分离得到的硫酸钾、氯化钾则可洗涤干燥后作为产品。

[0073] 2) 情况二,精制盐水中的氯离子显著多于硫酸根离子

[0074] 当精制盐水中的氯离子的量(以重量计)显著多于硫酸根离子的量时(例如,氯离子的量超过硫酸根离子的量的110%),可选择的分离方式为:

[0075] 采用较高的浓缩温度(例如高于40℃)对精制盐水进行浓缩,使氯化钠过饱和而析出;

[0076] 将析出的氯化钠分离,将分离氯化钠后的滤液冷却至 $\leq 40^{\circ}\text{C}$,使硫酸钠过饱和析出,将析出的硫酸钠分离;

[0077] 任选地,如果分离硫酸钠后的滤液中含有较大量的钾离子,具有回收价值,则将分离硫酸钠后的滤液进一步冷却至 $\leq 20^{\circ}\text{C}$,使硫酸钾、氯化钾过饱和析出,将析出的硫酸钾、氯化钾分离;

[0078] 将剩余母液(分离硫酸钠后的母液,或分离硫酸钠、硫酸钾、氯化钾后的母液)返回与精制盐水混合。剩余母液中可能还含有部分未析出的氯离子、硫酸根离子、钠离子、钾离子,但由于将剩余母液返回与精制盐水混合,该循环可使生产连续进行,分离效果不受影响。

[0079] 对分离得到的硫酸钠、氯化钠结晶进行洗涤净化,作为原料进入下一工序,或者可以干燥后作为产品包装入库。分离得到的硫酸钾、氯化钾则可洗涤干燥后作为产品。

[0080] 以上列出了从精制盐水中分离氯化钠、硫酸钠、氯化钾、硫酸钾的主要方式。需说明的是,冷却析出盐类和浓缩析出盐类的先后顺序并没有严格限制,只要使欲分离的目标产物析出即可,本领域技术人员可以根据每一批次的飞灰制成的精制盐水的具体情况进行灵活选择。

[0081] 此外,如果精制盐水中含有氯化钠和硫酸钠以外的其它盐类或可溶性物质,且含量较大,可能干扰氯化钠或硫酸钠的分离,或其本身具有回收价值,则可增加额外的步骤对此类可溶性盐类进行分离。

[0082] 复分解反应

[0083] 虽然分离步骤所得的氯化钠和硫酸钠可作为产品出售,但从实现物料循环利用、提高飞灰处理过程经济效益等角度出发,优选利用分离步骤得到的氯化钠和硫酸钠,进行复分解反应步骤。本步骤包含两项主要的复分解反应,可根据实际情况选择进行其中一项复分解反应,或两项复分解反应均进行。

[0084] 1) 第一复分解反应:氯化钠与碳酸氢铵反应

[0085] $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$

[0086] 将氯化钠溶解于温度 $\leq 60^{\circ}\text{C}$ 、溶解有接近饱和的氯化铵、碳酸氢钠的母液中,然后将溶液温度降低至 $\leq 20^{\circ}\text{C}$,使氯化铵结晶析出。通过过滤或离心等方式将析出的氯化铵分离。

[0087] 向分离氯化铵后得到的溶液中加入碳酸氢铵,温度控制在 $\leq 60^{\circ}\text{C}$,氯化钠和碳酸氢铵发生复分解反应而产生碳酸氢钠和氯化铵,碳酸氢钠由于溶解度小的原因而部分结晶析出。

[0088] 将析出的碳酸氢钠分离,剩余的母液中仍含有部分氯离子、铵根离子、碳酸氢根离子、钠离子等成分(即剩余母液中溶解有接近饱和的氯化铵、碳酸氢钠),将该剩余母液循环至本步骤的起始,用于溶解氯化钠。

[0089] 碳酸氢钠经洗涤、干燥后,可作为产品销售,但更优选将其作为前端烟气净化原料,循环用于烟气净化步骤中。通过这一循环,可显著减少为了净化垃圾焚烧烟气而购入的碳酸氢钠原料的量,从而大幅降低本公开的工艺的原料成本。另外,如果烟气净化步骤所需的碳酸氢钠的量较大,则还可另行购入部分氯化钠原料,按照第一复分解反应的步骤制备碳酸氢钠,以满足烟气净化步骤的需求。通过第一复分解反应以价格低廉的氯化钠制取碳酸氢钠,供应至烟气净化步骤,也可显著降低本公开整体工艺的成本。

[0090] 本步骤结晶分离得到的氯化铵可作为产品出售。本步骤得到的氯化铵纯度可达92%以上,可作为农业用途。

[0091] 2) 第二复分解反应:硫酸钠与碳酸氢铵反应



[0093] 将硫酸钠和碳酸氢铵按比例溶解在温度 $\leq 60^{\circ}\text{C}$ 、溶解有接近饱和的硫酸铵、碳酸氢钠等的母液中,搅拌反应后,将溶液温度降至 $\leq 20^{\circ}\text{C}$,碳酸氢钠由于溶解度小而结晶析出。

[0094] 将析出的碳酸氢钠通过离心或过滤等方式分离,将分离得到的液体加热浓缩,浓缩时温度控制在 $\leq 60^{\circ}\text{C}$,浓缩至硫酸铵接近饱和后将温度降至 $\leq 40^{\circ}\text{C}$,使硫酸铵析出。

[0095] 将析出的硫酸铵分离,剩余的母液中仍含有部分硫酸根离子、铵根离子、碳酸氢根离子、钠离子等成分(即剩余母液中溶解有接近饱和的硫酸铵、碳酸氢钠),将剩余的母液循环至本步骤的起始,用于溶解硫酸钠和碳酸氢铵。

[0096] 碳酸氢钠经洗涤、干燥后,可作为产品销售,但更优选将其作为前端烟气净化原料,循环用于烟气净化步骤中。通过这一循环,可显著减少为了净化垃圾焚烧烟气而购入的碳酸氢钠原料的量,从而大幅降低本公开的工艺的原料成本。另外,如果烟气净化步骤所需的碳酸氢钠的量较大,则还可另行购入部分硫酸钠原料,按照第二复分解反应的步骤制备碳酸氢钠,以满足烟气净化步骤的需求。通过第二复分解反应以价格低廉的硫酸钠制取碳酸氢钠,供应至烟气净化步骤,也可显著降低本公开整体工艺的成本。

[0097] 对于本步骤结晶分离得到的硫酸铵,可作为产品出售。

[0098] 以上对本公开的工艺的基本步骤进行了描述。通过本公开的工艺步骤,垃圾焚烧烟气中的二噁英、重金属等有毒有害成分被脱除,不溶物残渣可用于制备建材,飞灰中的各种可溶成分被分离回收,或被转化为可利用的产品。由此,飞灰总量的至少90%得以无害化、资源化利用,不仅大幅降低了废弃物总量,还通过产出各种产物而创造了经济价值。

[0099] 以上介绍了本公开工艺的基本步骤。下面将结合实施例对本公开的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本公开,而不应视为对本公开的范围的限定。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0100] 实施例1

[0101] 四川某地一垃圾焚烧装置某批次产生烟气的基本参数如表1所示：

[0102] 表1垃圾焚烧烟气主要参数

序号	项目名称	单位	数值
1	垃圾焚烧量	kg/h	25000
2	净化处理前烟气流量	Nm ³ /h	98000
3	含氧量	%	6.5
4	颗粒物含量	mg/Nm ³	2200
[0103] 5	SO ₂	mg/Nm ³	160
6	NO _x	mg/Nm ³	330
7	氟化物	mg/Nm ³	4
8	HCl	mg/Nm ³	1250
9	二噁英	TEQ ng/Nm ³	1.4
10	烟气温度	℃	245
11	含氧量	%	6.5

[0104] 参见图1,处理烟气的工艺流程为：

[0105] 1) 向烟气中喷入小苏打(碳酸氢钠),喷入量控制在二氧化硫和氯化氢反应当量的120%,碳酸氢钠与烟气中的二氧化硫、氯化氢、氟化氢反应,生成亚硫酸钠、氯化钠和氟化钠,其中亚硫酸钠被进一步氧化为硫酸钠。为保证烟气出口的二噁英不超标,同时向烟气中喷入活性炭,活性炭喷入量控制在0.5kg/吨垃圾,烟气出口二噁英 ≤ 0.1 TEQ ng/Nm³,反应后烟气温度为240℃,基本保持稳定。

[0106] 2) 与碳酸氢钠反应后的烟气通过布袋除尘器,将飞灰拦截下来。除去飞灰后的烟气气相中的颗粒物含量小于4mg/Nm³。通过净化反应和飞灰拦截处理后,烟气中的二氧化硫含量降至25.0mg/Nm³,氯化氢含量降至30.0mg/Nm³,氟化物含量小于1mg/Nm³。测得每小时收集的飞灰约483kg。

[0107] 3) 将收集的飞灰与常温水在溶解槽中混合,根据飞灰中氯化钠的含量调整用水量,保证溶液中氯化钠含量 $\geq 18\%$ 。充分搅拌后,硫酸钠、氯化钠几乎全部溶解于水中,形成不溶物和盐溶液的混合物。加入絮凝剂聚丙烯酰胺,以加速不溶物沉降和团聚。

[0108] 4) 将上述的混合液通过真空带式过滤机,进行固液分离。过滤时进行加水洗涤,将滤渣中可溶盐含量降至低于滤渣总量的1%。分离出的滤渣经干燥后送到水泥厂协同处置。

[0109] 使滤液经过机械过滤器,过滤精度 $\leq 15\mu\text{m}$ 。机械过滤器的反洗液返回溶解槽。精制后得到精制盐水,其主要成分的含量为:氯离子12%,硫酸根离子3.8%,钠离子9.5%,碳酸根离子2.2%,基本无不溶物和二噁英。向精制盐水中加入少量盐酸,与碳酸根离子反应。

[0110] 5) 取精制盐水加热到50℃,进行真空浓缩,使氯化钠浓度提升到60%。将浓缩的精制盐水送入氯化钠结晶器,在50℃进行常压结晶。将结晶出的氯化钠结晶与母液分离,将一部分母液继续加热浓缩析出氯化钠,另一部分母液(其中硫酸钠浓度达到28%)送至硫酸钠结晶器中。

[0111] 6) 在硫酸钠结晶器中,加入部分真空浓缩精制盐水时产生的冷凝液,将溶液的氯化钠浓度控制为 $\leq 25\%$,并将溶液温度降至低于10℃,冷却结晶出硫酸钠。分离晶体,剩余

的母液一部分回到步骤5)的起始,与新制的精制盐水混合,另一部分继续真空浓缩,进一步析出硫酸钠。

[0112] 7) 将步骤5) 结晶出的氯化钠送至盛有含接近饱和的氯化铵、碳酸氢钠等的母液的氯化钠复分解反应器中。将温度从50℃降至20℃,使氯化铵结晶析出。通过离心方式将析出的氯化铵分离。分离所得的氯化铵纯度超过92%。

[0113] 8) 向步骤7) 分离氯化铵后剩余的溶液中加入碳酸氢铵,温度控制在50℃,使得氯化钠和碳酸氢铵发生复分解反应而产生碳酸氢钠和氯化铵,碳酸氢钠由于溶解度小而部分结晶析出。

[0114] 将析出的碳酸氢钠分离,剩余的母液中仍含有部分氯离子、铵根离子、碳酸氢根离子、钠离子等成分,将该剩余母液循环至步骤7)的起始,用于溶解氯化钠。碳酸氢钠经洗涤、干燥后,作为前端烟气净化原料,循环用于步骤1) 与烟气反应。

[0115] 9) 将步骤6) 结晶出的硫酸钠和碳酸氢铵按比例加入硫酸钠复分解反应器中,在50℃下溶解于含有硫酸铵、碳酸氢钠等的母液中,经过搅拌反应后,将溶液温度降至20℃,碳酸氢钠结晶析出。碳酸氢钠经洗涤、干燥后作为前端烟气净化原料,循环用于步骤1) 与烟气反应。

[0116] 10) 将步骤9) 析出的碳酸氢钠通过离心方式分离,将分离得到的液体在50℃下真空浓缩,使体系中硫酸铵含量提升到50%以上,然后将溶液温度降至低于40℃,使硫酸铵析出。将析出的硫酸铵分离,剩余的母液中仍含有部分硫酸铵、碳酸氢钠等成分,将该剩余母液和浓缩冷凝液混合后循环至步骤9)的起始,用于溶解硫酸钠和碳酸氢铵。将结晶分离得到的硫酸铵洗净烘干入库。

[0117] 以上垃圾焚烧和烟气处理过程连续进行24h,通过布袋除尘器拦截收集到的飞灰原始总量为11.5t。将收集到的飞灰处理后,残余物约800kg,占原始飞灰总重93%的成分得到综合利用。

[0118] 对比例1

[0119] 在对比例1中,待处理的烟气参数同实施例1。

[0120] 将消石灰(氢氧化钙)加入水中,搅拌混合,制成10%的石灰浆液。将石灰浆液雾化后喷入烟气中,氢氧化钙与酸性气体反应,生成硫酸钙和氯化钙。为保证烟气排放指标,石灰浆液的用量为二氧化硫和氯化氢反应当量的300%。为保证烟气出口的二噁英不超标,同时向烟气中喷入活性炭,活性炭喷入量控制在0.5kg/吨垃圾。

[0121] 与氢氧化钙反应后的烟气通过布袋除尘器,将飞灰拦截下来。测得每小时收集飞灰约720kg。

[0122] 向收集的飞灰加入稳定剂进行固化处理,并加入生石灰(氧化钙)以处理二噁英。经过固化和化学处理的飞灰作为危险废物填埋处理。经测算,按照本方法,每日产生飞灰17.3吨,钝化处理和填埋直接成本为1200元/吨,需要填埋场地,飞灰仍存在二次污染的风险。

[0123] 由此可见,与钙基法对比例相比,依照本发明的方法对垃圾焚烧烟气进行处理,首先减少了原始产生的飞灰总量,进一步地,飞灰经过处理后,占飞灰总量90%以上的成分得以无害化、资源化利用,处理后的残余物量极小,且小苏打等物料在工艺中实现了循环,大幅降低了工艺成本。

[0124] 以上已经描述了本公开的各实施例,上述说明是示例性的,并非穷尽性的,并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下,对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。本文中所用术语的选择,旨在最好地解释各实施例的原理、实际应用或对市场中的技术改进,或者使本技术领域的其它普通技术人员能理解本文披露的各实施例。

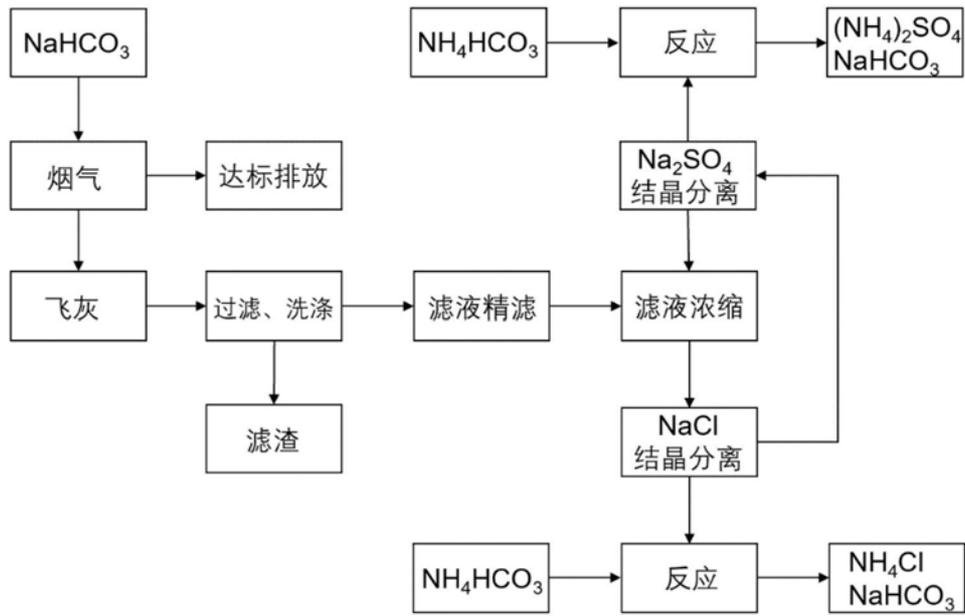


图1