

飞灰资源化中蒸发结晶分盐技术 工程应用

夏天天*, 李 胜, 李敬超, 刘 璐, 胡晓伟, 李 澆

(中洁蓝环保科技有限公司, 北京 102218)

摘要:介绍了垃圾焚烧飞灰的特性以及 MVR 处理飞灰水洗液技术, 概括了可溶性氯盐的分质结晶原理和飞灰水洗液中 NaCl 和 KCl 分离过程。NaCl 在蒸发器中蒸发浓缩结晶析出, 料液的沸点升到近 14℃, 析出 NaCl 的母液在氯化钾结晶器中降温至 40℃ 析出 KCl 晶体。MVR 技术在飞灰资源化中的投资回收期为 1.5~2.0 年。

关键词: 飞灰; 资源化; 蒸发; 结晶; 分离

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)11-0236-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.044

Engineering application of evaporation, crystallization and salt separation technologies in fly ash reutilization

XIA Tian-tian*, LI Sheng, LI Jing-chao, LIU Lu, HU Xiao-wei, LI Liang

(Zhong Jie Lan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Beijing 102218, China)

Abstract: The characteristics of fly ash from wastes incineration is introduced, and MVR technology for treating with fly ash water washing solution is also described. The principle of fractional crystallization of soluble chloride salts, and the separation process of NaCl and KCl in fly ash washing solution are summarized. NaCl is evaporated, concentrated and crystallized in the evaporator, and then the boiling point of the feed liquid reaches nearly 14℃. The mother liquor after NaCl has been precipitated and removed is cooled to 40℃ in the potassium chloride crystallizer to precipitate KCl crystals. The payback period of MVR technology in fly ash reutilization is 1.5-2 years.

Key words: fly ash; reutilization; evaporation; crystallization; separation

飞灰指在生活垃圾焚烧发电过程中, 烟气管道、烟气净化装置、旋风和布袋除尘器等处收集到的容重轻、颗粒小的粉体物质, 90% 粒径小于 20 μm 的危险废弃物。飞灰毒性危害极大, 含有毒性很强的无机物重金属和最毒的有机物二噁英。含有重金属和二噁英的垃圾焚烧飞灰一旦无序进入普通垃圾填埋场, 将对垃圾填埋场周边的人群是一场灾难, 所以必须改变传统的以卫生填埋为主的垃圾处理模式, 以免浪费大量土地资源 and 发生巨大的环境污染事件。因此, 飞灰的资源化利用越来越受到国家的高度重视。但是, 飞灰中很高的可溶性盐分—主要是氯盐使得飞灰资源化利用遇到了各种各样的困难, 因此需要对飞灰进行预处理后再处置。

北京金隅琉水环保科技有限公司建成的国内首条水泥窑协同处置飞灰示范线表明, 飞灰水洗是一种有效的预处理方法^[1-2]。焚烧飞灰固废处置资源化每年产生大量的高浓度含盐废水。为了防治环境

污染, 改善生态环境质量, 避免造成资源的浪费, 必须使飞灰减量化、无害化、资源化回收可溶性盐分。近年来, 蒸发结晶技术作为一种处理高含盐废水的水处理工艺备受化工领域关注, 已广泛应用于废水零排放领域来实现废水的资源化利用。

1 垃圾焚烧飞灰概述

1.1 飞灰特性

生活垃圾焚烧后会产生相当于原垃圾质量 3%~20% 的焚烧灰渣(即飞灰), 飞灰是焚烧垃圾产生的必然产物, 且飞灰在经过焚烧炉烟道时表面不但会富集高浸出浓度总量高达 9% 左右的重金属 Pb、Hg、Zn、Cd 等, 还会吸附焚烧过程中产生的剧毒、强致癌物质二噁英, 对环境及人的身体健康具有严重危害。飞灰是国内外明确规定的危险废物(HW18), 飞灰处置也是中国生态最大的噩梦之一。

收稿日期: 2021-12-06; 修回日期: 2022-08-22

作者简介: 夏天天(1992-), 女, 硕士, 助理工程师, 研究方向为废水零排放及固废资源化处置, 通讯联系人, 1107992293@qq.com。

飞灰中除了含有少量的重金属及二噁英,主要含有 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 和 K_2O 、 Na_2O 、 Cl^- 。从化学组分来看,飞灰的主要成分为硅、钙、铝和氯盐等。如表1^[3]所示,它的主要成分与水泥极其相似,可以替代部分水泥原料来煅烧水泥熟料^[4-5],且检测结果显示飞灰的掺入与否对水泥的物理性能基本没有不利影响,各项指标也均符合相关标准的规定^[6]。

表1 飞灰和水泥中各化学成分质量分数 %

项目	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_3	CaO
飞灰	24.5	4.01	7.42	0.62	23.37
水泥	20.6	3.33	5.37	—	64.20
项目	MgO	SO_3	Cl^-	f-CaO	烧失量
飞灰	2.72	12.03	10.00	1.50	22.04
水泥	1.53	2.19	0.50	0.20	1.85

水泥窑协同处置将垃圾焚烧飞灰在窑炉中煅烧,将有害的重金属固化在水泥熟料中。该方法运行成本低、没有灰渣二次处理而引起的污染问题、可彻底分解二噁英等有机物污染。如今,水泥窑是世界上公认的处理废弃物过程最安全、处理结果最彻底的工业窑炉^[7]。水泥窑协同处置目的是无害化之后,把飞灰做成建材、制成砖,走资源化路线。

由于飞灰中含有重金属及大量的Cl元素,需要对其进行预处理方可避免对水泥生产造成不利影响,若未经处理直接入窑带来的危害有2种:一种是对水泥窑造成结圈,影响生产的连续性和稳定性;另一种是在水泥应用过程中对水泥和钢筋产生电化学类的腐蚀危害,造成安全隐患。所以,在飞灰进入水泥窑之前一定需要经过预处理,常规的处置即为飞灰“脱毒”。大量的研究^[8-10]和生产实践表明^[1-2],采用水洗预处理的方法能有效浸出脱除飞灰中的 Cl^- 及部分重金属,降低替代水泥原料中的 Cl^- 及重金属含量。

1.2 飞灰水洗液

飞灰水洗是指先将飞灰与水混合并搅拌均匀,然后对飞灰水洗料浆进行固液分离。飞灰水洗液指对飞灰进行水洗、固液分离后产生的液体^[11]。飞灰水洗预处理过程产生的水洗液经过物理沉降、絮凝沉淀、化学反应、pH调节、多级过滤、水处理工艺等去除水中的重金属及钙镁离子,使水质硬度指标控

制在50 mg/L以下、浊度指标控制在5 NTU以下。经过除硬后的飞灰水洗液产生的是高盐废水,主要成分为 NaCl 、 KCl 和其他微量杂质。产生的高盐水洗液满足不了直接排放的标准,需要处理后实现工业盐的结晶分离和水的达标排放或者循环再利用。

2 蒸发结晶技术

蒸发结晶技术是采用热法将含有不挥发性溶质的溶液在沸腾状态下使其浓缩并产生晶体的单元操作。该技术现已广泛应用于化工、食品、医药、轻工等工业领域。

2.1 多效蒸发

若蒸发产生的二次蒸汽直接冷凝不再利用,称为单效蒸发。通常,单效蒸发的蒸汽经济性不高,蒸发1 kg的水需要消耗多于1 kg的加热蒸汽即生蒸汽。三效蒸发实际蒸汽消耗量为蒸发1 kg的水需要消耗0.4 kg的加热蒸汽^[12]。因此,在大规模的工业生产过程中,可采用多效蒸发以减少生蒸汽消耗量。将一效产生的二次蒸汽作为下一效的加热蒸汽,并将多个蒸发器串联,此蒸发过程即为多效蒸发。多效蒸发只第一效需要消耗生蒸汽。多效蒸发具有以下优点:①蒸汽热能的利用率大为提高;②将物料分段浓缩,水分可在浓度和黏度变化不大的条件下脱除。当飞灰水洗工程项目现场生蒸汽价格较为廉价时(一般低于100元/t)多选用多效蒸发技术。三效并流流程如图1所示。

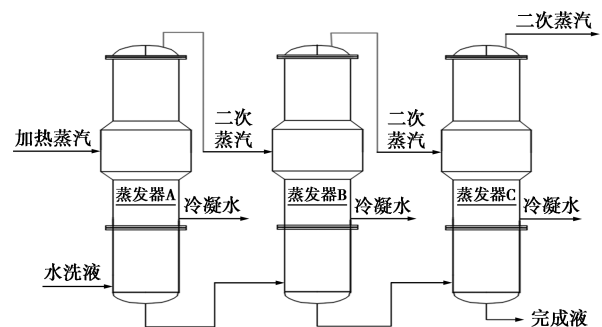


图1 三效并流流程

2.2 机械式蒸汽再压缩技术

机械式蒸汽再压缩(mechanical vapor recompression, MVR)技术是一种高效的蒸发节能方法,该技术以压缩机消耗的电能替代生蒸汽,提高了二次蒸汽的压力与温度,回收利用了蒸发过程中二次蒸汽的潜热和热焐值,实现对自身能量的循环

利用,从而降低蒸发浓缩过程能耗。除系统开车启动外,整个蒸发过程中无需生蒸汽。工艺流程简图如图 2 所示。

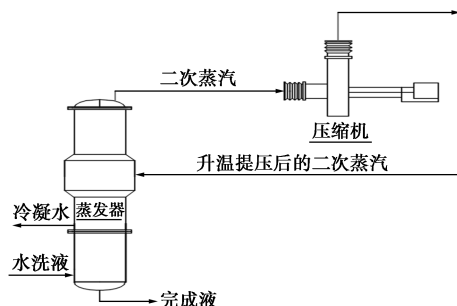


图 2 MVR 工艺流程简图

MVR 技术的特点总结:由于 100% 循环利用了二次蒸汽的潜热,避免使用新鲜蒸汽,从而大大减小了能源消耗;结构紧凑,运行平稳,自动化程度高。MVR 虽然初期投资额度较高,但飞灰水洗液项目投资回收率也高,一般在 1.5~2.0 年,最多不超过 3 年。由于 MVR 节能、低温蒸发的特点,应用非常广泛,现已应用于饮料、食品、添加剂、制药、化工等众多领域。

北京金隅琉水环保科技有限公司建成的国内首条水泥窑协同处置飞灰示范线中就是应用 MVR 技术处理飞灰水洗液^[1,13]。飞灰水洗液经过预处理除杂后进入蒸发单元,飞灰水洗液的蒸发结晶过程是一个非常复杂的多组分高盐废水的蒸发结晶过程,蒸发结晶过程远比单组分无机盐(如 NaCl 或 KCl)结晶过程复杂。经废水前处理后的飞灰水洗液进入蒸发结晶系统,采用 MVR 蒸发技术、多级闪蒸和重结晶技术以实现钾、钠盐的结晶分离,回收部分稀缺工业盐资源,飞灰水洗液中蒸发出的冷凝水全部回用,实现水的循环利用。继琉水环保后,红狮水泥、森诺环保、海螺水泥、句容台泥和益阳海创也相继即落实应用 MVR 技术蒸发飞灰水洗液并分质回收系统钾、钠盐资源。

3 飞灰盐资源化回收

3.1 分质结晶原理

混盐的分质结晶原理是利用盐在水中溶解度的变化,通过控制盐结晶过程及结晶转折点,实现混盐的彻底分离。飞灰水洗液中 NaCl、KCl 的分离是根据氯化钠-氯化钾-水不同温度下水盐体系相图原理^[14]。由于氯化钠在水中的溶解度随着温度的变

化不明显,而氯化钾的溶解度随着温度的上升溶解度增大,这就使得飞灰水洗液蒸发浓缩结晶析出 NaCl,冷却结晶析出 KCl。在运行的有关项目实践中,当蒸发系统中 KCl 的浓度在 19.5% 以上时,将排至降温系统结晶析 KCl 晶体。

3.2 NaCl 和 KCl 分离过程

以海螺水泥股份有限公司 2 条 25 t/h 飞灰水洗液 MVR 蒸发结晶及钾钠盐分质回收系统为例,飞灰水洗液为 NaCl-KCl-H₂O 三元体系,NaCl 和 KCl 分离工艺流程如图 3 所示。飞灰水洗液在降膜蒸发器蒸发过程中,料液浓度不断升高,沸点升达到接近 6℃ 时排至强制循环蒸发器,此时浓缩液的质量分数约为 20%;随着二次蒸汽的持续增多水洗液在强制循环蒸发器中质量浓度升高直至有晶体析出,此时,NaCl 达到饱和继而析出;当 KCl 达到饱和时,此时料液的沸点升达到近 14℃,析出 NaCl 的母液在氯化钾结晶器中降温至 40℃ 后析出 KCl 晶体,母液返回蒸发系统与新水洗液混合继续循环运行,实现 NaCl 与 KCl 的彻底分离。此飞灰水洗液 MVR 蒸发结晶及钾钠盐分质回收系统采用 3 台离心压缩机提高二次蒸汽的焓值,可提供 24℃ 的温升,实现 9℃ 的换热温差,有效地减少了蒸发器的换热面积。飞灰水洗液析出的 NaCl 结晶盐满足《工业盐》GB/T 5462—2015 理化指标中日晒工业盐二级的标准,KCl 纯度可达到《工业氯化钾》GB/T 7118—2008 二级标准。垃圾燃烧飞灰中钾钠盐的分质结晶实现了可溶性盐资源化回收,大大提高了经济效益和社会效益。

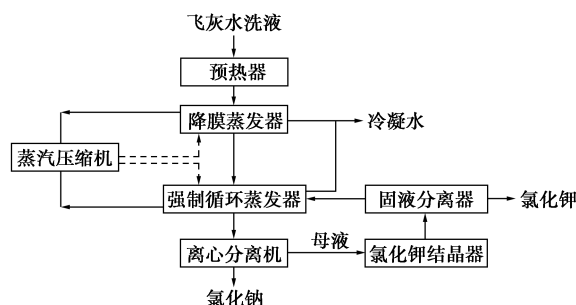


图 3 NaCl 和 KCl 分离工艺流程

4 业务工作实践

常规的飞灰水洗液呈碱性,经过预处理后进蒸发的水质指标基本控制在 pH 7~12,硬度<200 mg/L,SO₄²⁻<1 500 mg/L,浊度<5 NTU,F⁻<5 mg/L。我公

司负责的北京金隅琉水环保科技有限公司的飞灰水洗液钾钠盐分质提纯工程技术与应用项目、海螺水泥股份有限公司2条25 t/h飞灰水洗液MVR蒸发结晶及钾钠盐分质回收系统项目和句容台泥水泥有限公司水泥窑协同处置飞灰水洗液20 t/h蒸发结晶钾钠盐分支回收系统项目就完美诠释了蒸发结晶技术(MVR)在飞灰资源化领域的应用。

蒸发结晶技术已在国内首条水泥窑协同处置飞灰示范线和安徽芜湖海创利用水泥窑协同处置飞灰项目中得到了显著成果印证,飞灰是垃圾焚烧的最后一公里,而钾钠氯盐的分质回收又是飞灰资源化的最后一公里,所以,飞灰中钾钠盐分质资源化显得尤为重要。但无论采用何种飞灰资源化处置技术,都离不开防治环境污染,改善生态环境质量的国家政策大趋势。

参考文献

- [1] 赵向东,练礼财,张国亮,等.国内首条水泥窑协同处置飞灰示范线技术研究[J].资源综合利用,2015,69(4):69-72.
- [2] 赵向东,周治平.飞灰水洗与水泥窑共处置技术的完美结合[J].中国建材报,2011,36(4):1-3.

- [3] 王益峰,祝红梅,蒋旭光.水泥窑协同处置危险废物的研究现状及其发展[J].环境污染与防治,2018,40(8):943-949.
- [4] 厉惠良,苑辉.水泥窑协同处置垃圾焚烧飞灰技术研究进展[J].水泥,2014,11(9):18-21.
- [5] 倪文,张玉燕,丁嫚.垃圾焚烧飞灰的资源化处置前景[J].环境污染与防治,2008,30(4):1-5.
- [6] 郝利炜.水泥窑协同处置固废对水泥产品质量的影响[J].环境工程,2015,33(S1):554-556.
- [7] 方艳欣,田桂萍,王硕.国内外水泥窑协同处置废弃物技术综述[J].建材发展导向,2017,15(20):72-75.
- [8] 周建国,张曙光,李萍,等.城市生活垃圾焚烧飞灰水洗脱氯实验研究[J].天津城建大学学报,2015,21(26):417-421.
- [9] 韩大健,王文祥,孙水裕,等.方红生城市生活垃圾焚烧飞灰中钾盐浸出研究[J].环境科学学报,2017,37(6):2223-2231.
- [10] 白晶晶,张增强,闫大海,等.水洗对焚烧飞灰中氯及重金属元素的脱除研究[J].环境工程,2012,30(2):104-108.
- [11] JC/T 2591—2021.水泥窑协同处置飞灰成套装备技术要求[S].
- [12] 贾绍义,柴诚敬.化工单元操作课程设计[M].天津:天津大学出版社,2011.
- [13] 张国亮,李忠峰,黄岚,等.水泥窑协同处置垃圾焚烧飞灰技术应用[J].水泥,2017,8(2):8-12.
- [14] 邓天龙,周桓,陈侠.水盐体系相图及应用[M].北京:化学工业出版社,2013.■

(上接第235页)

(3)运用流程模拟软件 Aspen Plus 软件,对建立流程优化后的溶剂再生装置模型进行分析,发现在不影响再生塔进料温度的前提下,调节增加贫富液换热二级换热器富液出口温度,将 A、B 富胺液闪蒸温度控制在 60~65℃,有利于脱除富胺液中的烃类,烃类闪蒸率由目前运行的 60% 以下提升至 70% 以上。在灵敏度分析中,A 系列溶剂再生塔塔顶回流量优化控制为 8 t/h,B 系列溶剂再生塔塔顶压力优化为 0.05 MPa(表),2 列溶剂再生装置可节约 0.35 MPa 蒸汽 32 674 t/a,全年可实现节能增效约 490 万元,为后续装置高质量、高效运行提供有力的保障。

参考文献

- [1] 孟锐.HYSYS 流程模拟在溶剂再生脱硫装置的应用[J].炼油技术与工程,2017,47(12):18-23.
- [2] Mohammad R M, Abu-Zahra, John P M Niederer, et al. CO₂ capture from power plants; Part II. A parametric study of the economical

performance based on mono-ethanolamine[J].International Journal of Greenhouse Gas Control,2007,1(2):135-142.

- [3] Zhou F, Lianshui L I. Analysis on the effect of technological innovation diffusion based on the carbon emission reduction[J]. Management & Engineering, 2014, (16): 96-100.
- [4] 王智力,黄爱斌,陈平,等.N-甲基二乙醇胺溶液对 H₂S 和 CO₂ 的吸收模拟[J].化学工程,2010,38(6):5-9.
- [5] Xu H J, Zhang H X, Zhang C F. Solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in a solution of methyldiethanolamine mixed with ethylene glycol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(24): 6175-6180.
- [6] 陈燕萍,张世方.脱硫胺液系统的整治[J].炼油技术与工程,2016,46(1):21-24.
- [7] 魏志强,张冰剑,清林.溶剂再生装置模拟分析与用能改进[J].石油炼制与化工,2011,42(7):61-66.
- [8] 孙姣,孙兵,姬春彦,等.天然气脱硫过程的胺液污染问题及胺液净化技术研究进展[J].化工进展,2014,33(10):2771-2777.
- [9] 许可,王军长.硫磺回收装置溶剂再生流程模拟及优化[J].硫酸工业,2017,(10):51-54.
- [10] 莫浩,田增林.天津石化2号溶剂再生装置流程模拟与优化[J].中外能源,2013,18(1):67-71.■