



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202202080

中图分类号 X705

文献标识码 A

王瑞恒, 何晶晶, 吕凡, 等. 利用电渗析浓缩飞灰水洗液并回收工业盐[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2365-2373. [WANG Ruiheng, HE Pinjing, LÜ Fan, et al. Concentration of fly ash eluate by electrodialysis and recovery of industrial salt[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2365-2373.]

利用电渗析浓缩飞灰水洗液并回收工业盐

王瑞恒¹, 何晶晶^{1,2}, 吕凡^{1,2}, 邵立明^{1,2}, 章骅^{1,2,✉}

1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092

摘要 为回收飞灰中含有的大量可溶性盐, 并利于飞灰后续填埋、水泥窑协同处置或建材利用, 采用不同的液固比水洗飞灰并利用循环式电渗析装置浓缩飞灰水洗液, 依据 Na^+ 、 K^+/Cl^- — H_2O 三元水盐体系相图通过蒸发结晶回收浓缩液中的盐。结果表明, 以 $4\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的液固比二级水洗飞灰后, 可将飞灰中的可溶性氯质量分数降到《生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范(试行)》(HJ 1134-2020)规定的限值之下。将飞灰一级水洗液加入电渗析装置的淡水室和浓液室, 对比淡水室:浓液室=2:1 (V/V) 1 次电渗析浓缩和淡水室:浓液室=1:1 (V/V) 2 次电渗析浓缩 2 种工况可知, 后者的浓缩倍数和淡水回用率(2.28 倍、62%)比前者(2.03 倍、54%)略高, 但后者能耗是前者的 1.37 倍。因此, 1 次电渗析更适合用于飞灰水洗液的浓缩提盐。提高飞灰水洗液中盐质量浓度, 可以提高电渗析浓缩速率。浓缩液蒸发结晶可得到纯度为 92.2% 的工业氯化钾和融雪剂, 并可将飞灰中洗出的 68% 的钾回收为工业氯化钾。本研究结果可为电渗析浓缩飞灰水洗液并回收盐的工业应用提供参考。

关键词 飞灰; 水洗; 氯; 电渗析; 工业盐; 氯化钾

2004—2020 年, 我国城市生活垃圾焚烧处理量从 $4.5\times 10^6\text{ t}$ 增长到 $1.46\times 10^8\text{ t}^{[1]}$, 焚烧发电已成为我国城市生活垃圾处理的主要方式。生活垃圾焚烧处理具有减量化和能源利用等优点^[2], 但同时也会产生二次污染物。飞灰是垃圾焚烧过程中产生的一种含有重金属、二恶英和大量可溶性氯盐的固体废物^[3], 对人体和环境有害, 被全球列为危险废物^[4]。飞灰产生量与垃圾焚烧炉的类型有关, 我国炉排炉和流化床垃圾焚烧炉的飞灰产生量分别占垃圾焚烧量的 3%~5% 和 10%~20%^[5]。随着我国垃圾焚烧量的增加, 飞灰的产生量也在逐年增加。

目前, 常用的飞灰处理方式有 2 类。固化/稳定化是指通过技术手段使飞灰中的重金属具有化学惰性或被物理包裹, 减少其向环境中迁移^[6-7]。其中, 水泥固化技术操作简单、成熟, 但能耗和占地较大且固化后的产物只能填埋处置^[7]。化学稳定化技术可以降低飞灰的浸出毒性并且有长期的稳定性^[8], 但化学稳定剂的价格相对较高, 某些螯合剂还会导致飞灰填埋后产生的渗滤液中 NH_4^+ -N 等物质的质量浓度升高, 增加渗滤液的处理难度^[9]。热处理(如熔融、烧结等)^[10] 技术可将飞灰中大部分有毒的有机化合物分解, 并把重金属固定在不定形相中, 以降低其浸出率^[11]。但该方法能耗高, 并且会使飞灰中一些熔点较低的金属氯化物挥发, 产生毒性更大的二次飞灰。分离浸出是通过浸取剂(水、酸、碱或生物浸取剂等)分离飞灰中的重金属和盐分等污染物, 或分离有价值的元

收稿日期: 2022-02-17; 录用日期: 2022-06-19

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1903700)

第一作者: 王瑞恒(1998—), 男, 硕士研究生, 2032884@tongji.edu.cn; ✉通信作者: 章骅(1978—), 女, 博士, 教授, zhanghua_tj@tongji.edu.cn

素回收利用,分离后的飞灰被填埋或进行水泥窑协同处置^[12-16]。我国新颁布的《生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范(试行)》(HJ 1134-2020)^[17]中规定,应通过预处理控制飞灰处理产物中的可溶性氯质量分数(应不超过2%,以不高于1%为宜)。因此,采用水洗预处理脱除飞灰中的可溶性氯已成为必不可少的步骤。

目前,飞灰水洗方式和工艺已有较多研究^[18-20],也有了一些工程应用,但关于水洗液性质和处理的研究较少。飞灰水洗液中含有大量的氯盐(氯化钾、氯化钠和氯化钙等)和一些重金属离子。高盐废水的处理方式主要有超滤、纳滤、反渗透、电渗析^[21-23]等。其中,电渗析技术具有浓缩倍率高、消耗药剂少等优点,已被广泛应用^[24]。电渗析在飞灰处理方面的研究主要是针对飞灰悬浊液中的重金属去除,该方法对飞灰中Cd、Cu和Zn的去除率可达80%以上,但对Pb的去除率只有12%^[25-26]。而且,在电渗析过程中会产生大量的氯气,经过电渗析处理后飞灰的浸出毒性仍然较高^[27]。电渗析对垃圾填埋场渗滤液中盐的浓缩效果较好,通过5级电渗析可使渗滤液的TDS浓缩48倍,水的回用率为62.5%,且随着电渗析的时间增长,阴离子膜的离子交换容量会降低,但膜污染并不严重^[28]。本研究采用循环式电渗析装置探索飞灰水洗液中盐的浓缩,通过比较电导率变化、盐质量浓度的浓缩倍数、淡水回用率和能耗等因素获得最佳的电渗析浓缩工况;依据 K^+/Cl^-H_2O 三元水盐体系相图,通过蒸发结晶的方式回收电渗析浓缩液中的氯化钾工业盐和混盐,以为电渗析浓缩飞灰水洗液并回收盐的工业应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用飞灰取自某炉排炉生活垃圾焚烧发电厂(处理规模为 $1\,500\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$);烟气处理工艺为,选择性非催化还原脱硝+半干法脱酸+活性炭吸附+袋式除尘。飞灰中主要元素Na、S、Cl、K、Ca的质量分数分别为4.04%、2.10%、21.32%、5.44%、39.89%;重金属Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Sb、Zn的质量分数分别为 (183.3 ± 4.0) 、 (25.4 ± 2.6) 、 (514 ± 15) 、 $(3\,961\pm 146)$ 、 (142 ± 7) 、 (8.3 ± 1.9) 、 $(1\,233\pm 22)$ 、 (35.4 ± 3.6) 、 $(5\,361\pm 155)\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。本实验所用碳酸钾(K_2CO_3)、硫酸钠(Na_2SO_4)、盐酸试剂均为分析纯。

1.2 实验装置

循环式电渗析装置如图1所示。该装置有极液室、淡液室和浓液室3个储液罐;共有10对膜,单张膜有效面积为 180 cm^2 ;电极材料为钛涂钌铱;用整流器控制电渗析电压,采用恒压(11 V)模式。

1.3 实验方法

1) 飞灰水洗液制备。分别称取5.0 g飞灰置于8个100 mL塑料瓶中,以2、4、6、8、10、12、14、16 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的液固比向塑料瓶中分别加入蒸馏水。混合后将塑料瓶放入翻转振荡器中,25 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、振荡30 min。水洗完成后,用0.45 μm 滤膜过滤,得到飞灰水洗液。分析上述水洗液中氯质量浓度和氯的脱除率后,选取4 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的液固比制备电渗析浓缩用的飞灰水洗液。每次称取50.0 g飞灰,加入200 mL蒸馏水,按上述条件翻转振荡水洗,共制备10 L飞灰水洗液。

2) 飞灰水洗液预处理。测定水洗液中的

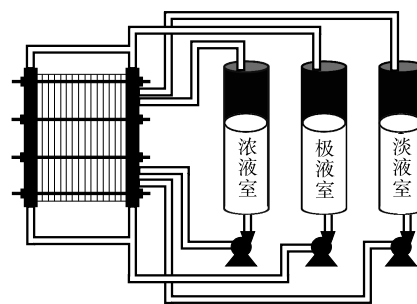


图1 电渗析实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental equipment for electrodialysis

Ca^{2+} 质量浓度, 计算沉淀所有 Ca^{2+} 所需的 CO_3^{2-} 量, 根据计算结果向水洗液中加入过量的 K_2CO_3 , 待沉淀完全后过滤。

3) 飞灰水洗液电渗析浓缩。将脱钙后的飞灰水洗液加入循环式电渗析装置的淡液室和浓液室中, 对比淡液室:浓液室=2:1(V/V)1次电渗析浓缩和淡液室:浓液室=1:1(V/V)2次电渗析浓缩(从第1次电渗析后的浓液取2 L, 均分用作第2次电渗析淡液室和浓液室中的液体)2种工况(分别称为工况1和工况2)的浓缩效果。电渗析循环流量为 $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 用质量浓度为4%的硫酸钠溶液作为极液, 并用电导率仪实时监控淡液室和浓液室中液体(简称淡液和浓液)电导率变化情况, 每分钟记录1次数据。

4) 回收工业盐。将2次电渗析后的浓缩液蒸发结晶, 产物近似看作由氯化钠和氯化钾组成的混盐, 根据 30°C 时 Na^+ 、 $\text{K}^+/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 三元水盐体系相图计算得到加水量, 该加水量可使混盐中氯化钠完全溶解, 而氯化钾部分溶解。加水振荡混匀后离心, 得到较纯的氯化钾和混有氯化钾与氯化钠的溶液。

1.4 分析方法

飞灰的主要元素组成用高性能微区X射线荧光光谱仪(M4 Tornado, Bruker, 德国)测定; 飞灰中可溶性氯的质量分数根据《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)^[29]附录F中提供的方法测定; 水洗液中氯的质量浓度用离子色谱仪(ISC-600, Thermo Fisher, 美国)测定; 水洗液中金属离子的质量浓度用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES 5110, Agilent, 美国)测定。

2 结果与讨论

2.1 不同液固比水洗的脱氯效果

飞灰中可溶性氯质量分数为14.1%。由于飞灰中的氯绝大部分为水溶性氯, 因此, 液固比对飞灰中氯的洗脱影响很大^[30]。图2为不同液固比水洗后, 飞灰水洗液中氯的质量浓度和氯的洗脱率。可以看出, 随着水洗液固比增大, 氯的洗脱率逐渐增大, 但水洗液中氯的质量浓度逐渐降低, 这与已有研究^[19, 31-32]的水洗结果相似。

虽然增大液固比可以提高氯的洗脱率, 但会增大用水量, 且会使水洗液中氯的质量浓度降低, 这会增加后续飞灰水洗液处理的负荷。氯的洗脱率与水洗液固比不是正比关系, 液固比大于 $6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 氯的洗脱率上升幅度降低, 所以用 $4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的液固比水洗飞灰2次比 $8 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 水洗飞灰1次的氯洗脱率更高。因此, 工业应用中更倾向于采用低液固比、多级水洗的方式来去除飞灰中可溶性氯, 第二级或更多级水洗的洗脱液可以回用于前一级水洗。本实验中, $4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 液固比水洗可去除飞灰中83.25%的可溶性氯, 第二级 $4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 液固比水洗后飞灰中可溶性氯的质量分数为0.817%, 在《生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范(试行)》(HJ 1134-2020)^[17]中规定的限值之下, 可以填埋、与水泥窑协同处置或作其他利用, 而第二级水洗液可以回用于第一级水洗。1次水洗溶液中氯的质量浓度为 $30.43 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 已经处于较高的质量浓度。因此, 本实验采用 $4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 液固比水洗, 第一级飞灰水洗液用作电渗析浓缩, 典型元素质量浓

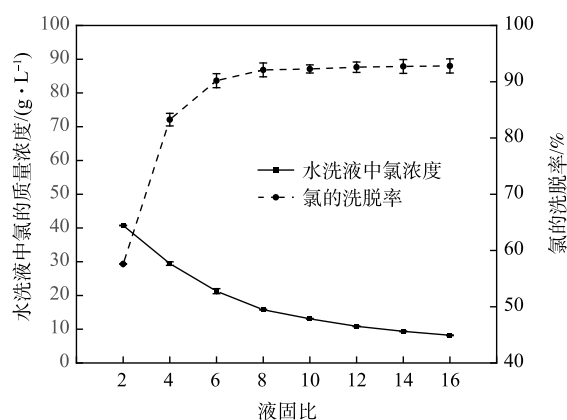


图2 不同水洗液固比得到的飞灰水洗液中氯的质量浓度和氯的洗脱率

Fig. 2 Mass concentrations of Cl in the fly ash eluates and removal ratios of Cl by washing at different liquid to solid ratios

度如表1所示。飞灰水洗液中 Ca^{2+} 质量浓度为 $9.71 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 1 L 飞灰水洗液中加入 $33.6 \text{ g K}_2\text{CO}_3$, 脱除其中的 Ca^{2+} 。脱钙后水洗液中的 Ca^{2+} 质量浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到电渗析处理 ($\text{Ca}^{2+} < 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的要求。

表1 液固比为 $4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的飞灰水洗液中各元素的质量浓度

Table 1 Mass concentrations of elements in the fly ash eluates by washing at a liquid to solid ratio of $4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$

Cr/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cu/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	K/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mg/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Na/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Pb/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ba/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ca/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cl/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
0.55 ± 0.01	0.05 ± 0	10.10 ± 0.12	0.05 ± 0	6.48 ± 0.21	17.30 ± 1.67	4.51 ± 0.10	9.71 ± 0.03	30.40 ± 0.32

2.2 电渗析处理飞灰水洗液

1) 电渗析淡液室与浓液室加液体积比对飞灰水洗液盐浓缩的影响。图3(a)为2种工况下电渗析过程中淡液与浓液的电导率变化图。随着电渗析时间延长, 2种工况下淡液的电导率都可以降到较低的状态 ($5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), 该盐度下的液体可回用作飞灰的第一级水洗, 节约水洗用水量。而2种工况下浓液的电导率从23 min开始, 升高均变缓慢。这是因为, 当浓液和淡液中盐的质量浓度差超过一定程度后, 会导致电渗析膜两侧的渗透压增大, 除了电驱动溶液中离子的迁移外, 水的迁移量也会增大^[24, 33]。溶液中水和盐的迁移情况如图4(b)所示。由于水的移动, 电渗析后工况1的浓液电导率小于工况2浓液电导率的1.5倍(没有水分迁移的理想情况下的倍数)。

图3(b)为根据式(1)计算得到的2种工况下电导率的变化率曲线, 由于工况1与工况2第1次电渗析的淡液室加液体积相同, 所以, 2种工况下淡液电导率的变化率曲线呈现相同的变化规律。而工况2第1次电渗析的浓液室加液体积是工况1的2倍, 因此, 后者电导率的变化率一直是前者的2倍左右。工况1液电导率的变化率等于2时(图3(b)中A点), 电渗析进行到第22 min, 这说明该点之后水的移动导致浓缩效果不佳; 该点处的淡液电导率为 $25.1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 该盐度下的液体也可回用于飞灰的第一级水洗。同理, 图3(b)中的B点(电导率的变化率等于1)也为工况2第1次电渗析的最佳结束点, 该点处(第23 min)的淡液电导率为 $31 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

$$\text{电导率变化率} = \frac{t \text{时刻电导率} - \text{初始电导率}}{\text{时间差}} \quad (1)$$

由图4可看出, 电渗析后淡液中盐的占比近似为0。工况1比工况2第1次电渗析的浓缩效果好, 但前者水的迁移量也比后者的高。这是因为, 随着电渗析进行, 前者浓液的电导率升高较快, 因此, 淡液与浓液中盐的质量浓度差比后者的大, 所以水的迁移量也更大。表2为这2种工

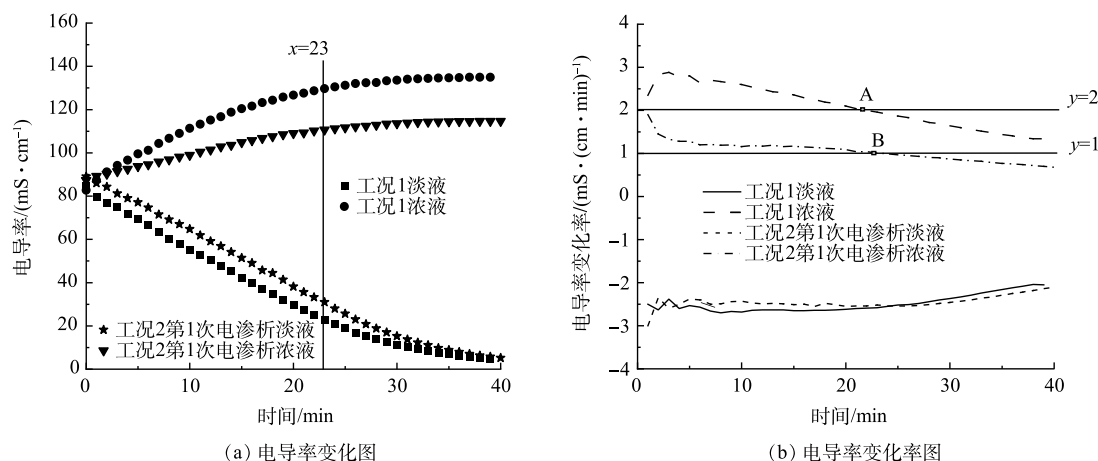


图3 电渗析过程中电导率变化

Fig. 3 Variation of electrical conductivity during the electro dialysis process

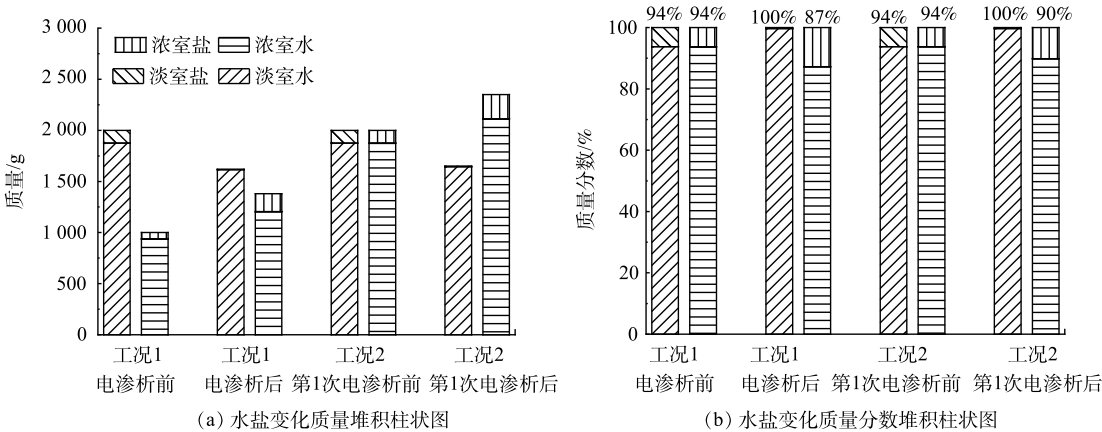


图 4 电渗析前后溶液水盐分布变化

Fig. 4 Distribution of water and salt in the solutions before and after electrodialysis

表 2 电渗析前后物料质量浓度

Table 2 Mass concentration of material before and after electrodialysis

考察项目	液体量/L	含盐量/(g·L ⁻¹)	钾/(g·L ⁻¹)	钠/(g·L ⁻¹)
预处理后飞灰水洗液	—	62.7 ± 0.9	24.4 ± 0.3	5.68 ± 0.18
淡液 (工况1)	1.62	3.62 ± 0.66	0.94 ± 0.03	0.62 ± 0.03
浓液 (工况1)	1.38	127 ± 1 (*2.03倍)	48.0 ± 0.2 (*1.97倍)	15.5 ± 0.1 (*2.73倍)
1次电渗析淡液 (工况2)	1.65	3.44 ± 0.39	0.96 ± 0.02	0.64 ± 0.06
1次电渗析浓液 (工况2)	2.35	101 ± 1 (*1.62倍)	34.2 ± 0.4 (*1.4倍)	9.20 ± 0.08 (*1.17倍)
2次电渗析淡液 (工况2)	0.7	3.96 ± 0.22	1.12 ± 0.01	0.71 ± 0.01
2次电渗析浓液 (工况2)	1.3	143 ± 1 (*2.28倍)	52.4 ± 0.4 (*2.14倍)	15.2 ± 0.1 (*2.68倍)

注：*为浓缩倍数；浓缩倍数=浓液中该物质的质量浓度/预处理后飞灰水洗液中该物质的质量浓度。

况进行前后的物料质量浓度表，由表中浓缩倍数可以看出，工况 2 的浓缩效果比工况 1 的浓缩效果提高了 12.3%。但从回用水的角度来看，工况 2 相当于将每 L 飞灰水洗液中的盐转移到 0.38 L 浓液中，得到 0.62 L 淡液可回用；而工况 1 相当于将每 L 飞灰水洗液中的盐转移到 0.46 L 浓液中，得到 0.54 L 淡液可回用。所以，工况 2 的浓缩效果优于工况 1 的浓缩效果。

2) 电渗析进液盐质量浓度对飞灰水洗液盐浓缩的影响。图 5 为工况 2 的电导率及其时间变化率图。可以看出，当电渗析淡液与浓液室中液体体积比相同而盐质量浓度不同时，初始质量浓度高的淡液盐分向浓液中转移的速率越快，而浓液中盐分增长速率相似。这是因为，电渗析进料液体中盐质量浓度越大，液体的电阻越小，在相同电压下，每张电渗析膜上的电流密度也越大，所以淡液中盐的转移速率越快。因此，提高飞灰水洗液中的盐质量浓度可以加快电渗析对其浓缩的速率，之后，可减小水洗的液固比，或回流水洗液的方法来提高水洗液中的盐质量浓度。

由图 6 和表 2 可以看出，第 2 次电渗析后淡液的体积减少量比第 1 次电渗析的多，且相对于第 1 次电渗析而言，第 2 次仅将含盐量提高了 5%。这说明，进料液中盐质量浓度越高，越难浓缩。

3) 电渗析能耗分析。图 7 为 2 种工况下电流随时间的变化图。其中，工况 1 和工况 2 第 1 次电渗析的电流曲线变化趋势相同，而工况 2 第 2 次电渗析的电流明显高于另外 2 种情况，且下降速度较快。采用实时电压×电流随时间的积分电量总和进行能耗分析，计算得到工况 1 电渗析的电耗为 208.8 kJ，淡液/浓液循环泵 2 台，每台功率为 0.045 kW，极液循环泵 1 台，功率为 0.015 kW，整流

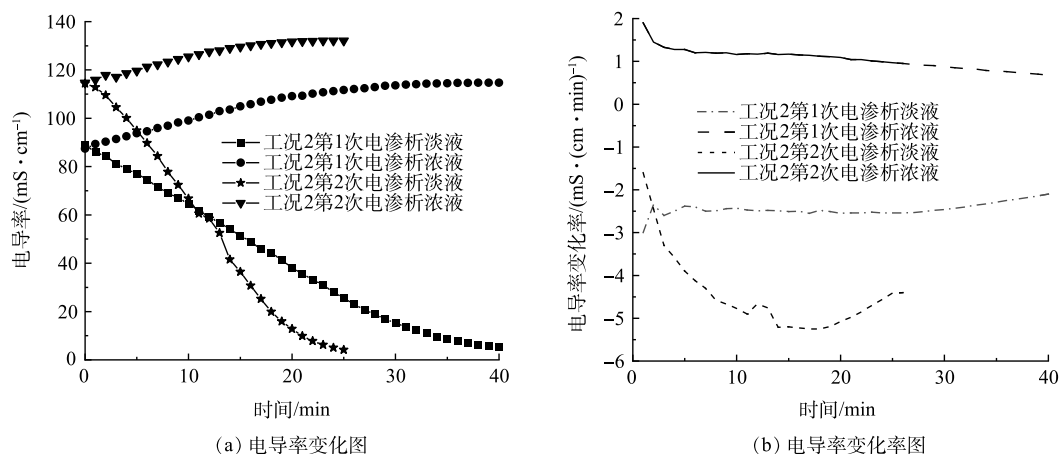
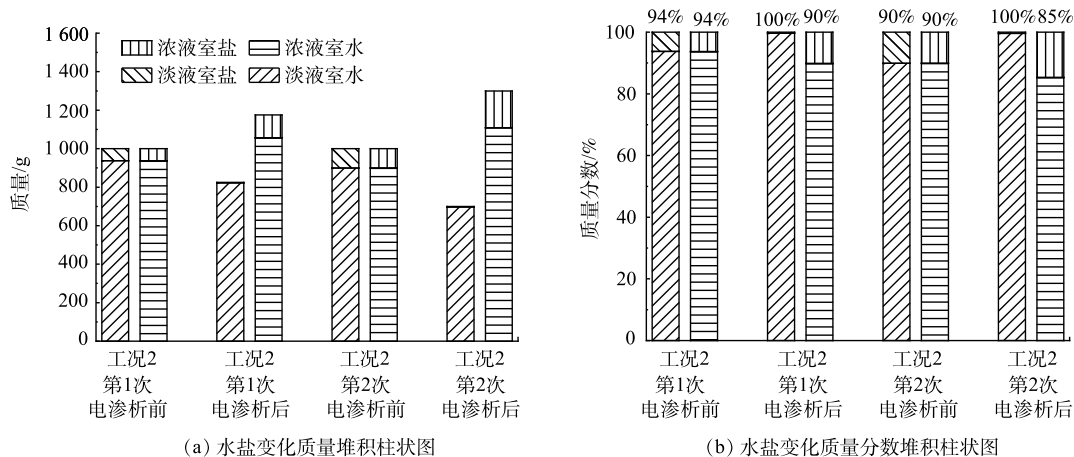


图5 工况2电渗析过程中电导率的变化

Fig. 5 Variation of electrical conductivity during the process of twice electro dialysis in working condition 2



(a) 水盐变化质量堆积柱状图

(b) 水盐变化质量分数堆积柱状图

注: 第1次电渗析淡液室和浓液室加液量按1 L换算。

图6 工况2电渗析前后溶液水盐分布变化

Fig. 6 Distribution of water and salt in the solutions before and after twice electro dialysis in working condition 2

器功率按90%计, 处理水量为3 L, 则该工况的总能耗为482.4 kJ。处理1 t飞灰水洗液需要的电量为160.8 MJ, 其中电渗析的能耗占总量的48%。工况2第1次电渗析的电耗为205.2 kJ, 第2次电渗析的电耗为198.0 kJ, 处理水量为4 L, 泵和整流器的功率与工况1相同, 则该工况的总能耗为885.6 kJ。处理1 t飞灰水洗液需要的电量为221.4 MJ, 其中电渗析的能耗占总量的46%。

本实验用电渗析处理飞灰水洗液所需要的能耗比其他工业上处理高盐废水所需的能耗($6.552 \text{ MJ} \cdot \text{t}^{-1}$ [24]; $28.44 \text{ MJ} \cdot \text{t}^{-1}$ [34])高。这是因为, 飞灰水洗液的含盐量较高、实验终止时,

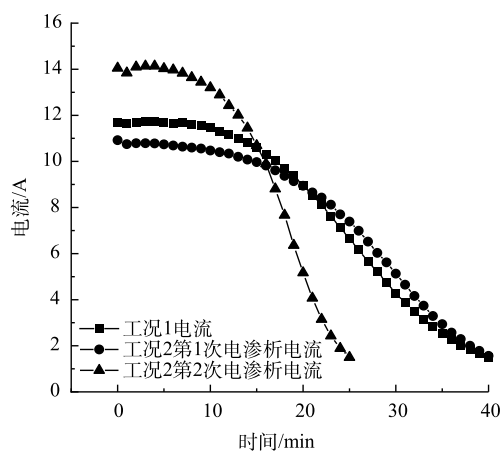


图7 电渗析过程中电流随时间的变化

Fig. 7 Variation of electric current with time during electro dialysis

淡水电导率降得太低以及本装置的膜对数和膜的有效面积较小导致的。后续可考虑将电渗析的终止点设置在上述最佳的电渗析点处,可节约能耗并获得所需的浓缩效果。由能耗结果可以看出,工况2处理1 t飞灰水洗液所需的能耗是工况1的1.37倍。结合上述浓缩效果来看,虽然工况2的浓缩效果和水的回收率都比工况1略高,但工况2的能耗较大,以该能耗来提升浓缩效果和水的回收率并不经济。因此,工况1更适合用来浓缩飞灰水洗液。

2.3 对电渗析浓液进行工业盐回收的研究

工业盐回收过程中各类盐的组成点以及30℃时 Na^+ 、 K^+/Cl^- — H_2O 三元水盐体系相图如图8所示。其中,混盐的组成为A点(KCl为72.15%、NaCl为27.85%),B点为混盐中氯化钠完全溶解而氯化钾最少溶解的点,离心分离后得到的氯化钾组成为C点(KCl为88.04%、NaCl为11.94%)。对该点处的氯化钾再次进行提纯,可得到纯度为92.2%的工业氯化钾,其中Ba、Mn、Zn的质量分数分别为 (0.15 ± 0.03) 、 (0.07 ± 0.05) 、 (0.98 ± 0.12) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Sb等重金属未检测到,其他杂质如钙镁离子总质量分数为 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、氯化钠质量分数为2.17%,符合《工业氯化钾》(GBT 7118-2008)^[35]中的1级标准。由于二恶英类化合物的 K_{ow} 在 $10^{4.31}\sim 10^{7.27}$ 之间^[36],属于疏水性有机物,主要被飞灰中的活性炭所吸附,且在飞灰中属于痕量级的存在^[37-38],在制备飞灰水洗液时已将活性炭颗粒截留在固相残渣中。因此,本研究未考虑回收的工业氯化钾中二恶英的分析和去除。分离得到的滤液组成都为点E(KCl为11.85%、NaCl为21%),可蒸发结晶后作为融雪剂。

飞灰水洗液中钾的质量浓度为 $10.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,除钙时1 L飞灰水洗液中加入33.6 g K_2CO_3 ,即1 L飞灰水洗液中加入了18.96 g钾,减掉淡水中的钾和实验过程中损失的钾,可将飞灰中洗出的68%的钾回收得到工业氯化钾中,19.9%回收得到融雪剂中。淡水回用于飞灰的水洗,则可进一步回收飞灰中剩余的盐。

3 结论

1) 采用 $4\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 液固比2次水洗飞灰,可将飞灰中可溶性氯质量分数降至0.817%,该质量分数已达到《生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范(试行)》(HJ 1134-2020)中规定,水洗后的飞灰可填埋或水泥窑协同处置。

2) 采用循环式电渗析装置浓缩飞灰水洗液。加液量淡水室:浓液室=2:1(V/V)1次电渗析浓缩比加液量淡水室:浓液室=1:1(V/V)2次电渗析浓缩更适合用于飞灰水洗液的电渗析浓缩。飞灰水洗液中的盐质量浓度越高,电渗析对其浓缩的速度越快,可通过减小水洗的液固比来提高水洗液中的盐质量浓度,以提高电渗析的浓缩速率。

3) 根据30℃时 Na^+ 、 K^+/Cl^- — H_2O 三元水盐体系相图,对电渗析浓缩液中的混盐进行2次分离提纯,可得到纯度为92.2%的工业氯化钾,该产物符合《工业氯化钾》(GBT 7118-2008)中的

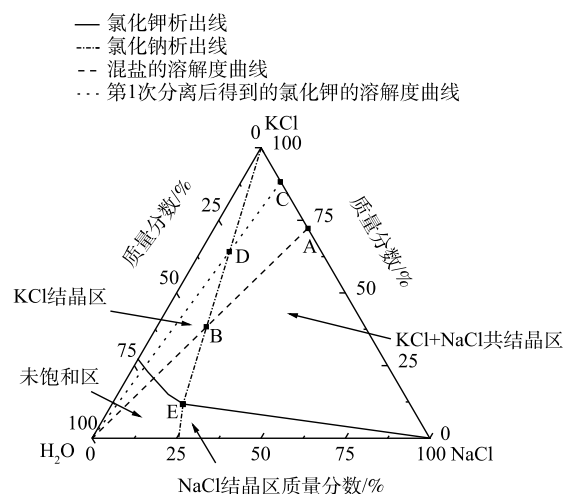


图8 30℃时 Na^+ 、 K^+/Cl^- — H_2O 三元水盐体系相图^[39]及回收工业盐过程中各类盐的组成点

Fig. 8 Phase diagram of Na^+ 、 K^+/Cl^- — H_2O ternary water salt system at 30 °C and composition points of various salts in the process of industrial salt recovery

1级标准,分离后的滤液蒸发结晶后可作为融雪剂。飞灰中洗出的钾68%回收为工业氯化钾,19.9%回收至融雪剂中。

参考文献

- [1] 国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2004-2020.
- [2] LECKNER B. Process aspects in combustion and gasification Waste-to-Energy (WtE) units[J]. Waste Management, 2015, 37: 13-25.
- [3] QUINA M J, BORDADO J C, QUINTA-FERREIRA R M. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview[J]. Waste Management, 2008, 28(11): 2097-2121.
- [4] JAMBHULKAR H P, SHAIKH S M S, KUMAR M S. Fly ash toxicity, emerging issues and possible implications for its exploitation in agriculture; Indian scenario: A review[J]. Chemosphere, 2018, 213: 333-344.
- [5] NIE Y. Development and prospects of municipal solid waste (MSW) incineration in China[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2008, 2(1): 1-7.
- [6] FAN C C, WANG B M, ZHANG T T. Review on cement stabilization/solidification of municipal solid waste incineration fly ash[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2018, 2018: 1-7.
- [7] WANG X N, GAO M, WANG M L, et al. Removal of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash using lactic acid fermentation broth[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28: 62716-62725.
- [8] 何晶晶, 吴长淋, 章骅, 等. 生活垃圾焚烧飞灰及其稳定化产物的长期浸出行为[J]. 环境化学, 2008, 27(6): 786-790.
- [9] 章骅, 曾佳玮, 吕凡, 等. 飞灰螯合剂中挥发性污染物的释放[J]. 中国环境科学, 2019, 39(12): 5182-5190.
- [10] LI R D, LI Y L, YANG T H, et al. A new integrated evaluation method of heavy metals pollution control during melting and sintering of MSWI fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 289: 197-203.
- [11] XUE Y, LIU X M. Detoxification, solidification and recycling of municipal solid waste incineration fly ash: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 130349.
- [12] MEER I, NAZIR R. Removal techniques for heavy metals from fly ash[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2018, 20(2): 703-722.
- [13] JIANG Y H, XI B D, LI X J, et al. Effect of water-extraction on characteristics of melting and solidification of fly ash from municipal solid waste incinerator[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2-3): 871-877.
- [14] WANG X N, WANG M L, ZOU D Z, et al. Comparative study on inorganic Cl removal of municipal solid waste fly ash using different types and concentrations of organic acids[J]. Chemosphere, 2020, 261: 127754.
- [15] KANG D, SON J, YOO Y, et al. Heavy-metal reduction and solidification in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash using water, NaOH, KOH, and NH_4OH in combination with CO_2 uptake procedure[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122534.
- [16] YANG J, WANG Q H, LUO Q S, et al. Biosorption behavior of heavy metals in bioleaching process of MSWI fly ash by *Aspergillus niger*[J]. Biochemical Engineering Journal, 2009, 46(3): 294-299.
- [17] 中华人民共和国生态环境部. 生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范: HJ 1134-2020[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [18] CHEN X, BI Y, ZHANG H, et al. Chlorides removal and control through water-washing process on MSWI fly ash[J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 31: 560-566.
- [19] 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去除研究[J]. 环境工程, 2012, 30(2): 104-108.
- [20] CHIANG K Y, HU Y H. Water washing effects on metals emission reduction during municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash melting process[J]. Waste Management, 2010, 30(5): 831-838.
- [21] FERIA-DÍAZ J J, CORREA-MAHECHA F, LÓPEZ-MÉNDEZ M C, et al. Recent desalination technologies by hybridization and integration with reverse osmosis: A review[J]. Water, 2021, 13(10): 1369.
- [22] ZHANG Y, GHYSELBRECHT K, MEESSCHAERT B, et al. Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 378(1-2): 101-110.
- [23] MIR N, BICER Y. Integration of electrodialysis with renewable energy sources for sustainable freshwater production: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 289: 112496.
- [24] 施小林, 王大新, 楼书峰, 等. 电渗析技术在水泥厂废水零排放处理中的应用[J]. 环境工程, 2021, 39(7): 179-184.
- [25] ZHAN X Y, GUNVOR M K. Electrodialytic remediation of municipal solid waste incineration fly ash as pre-treatment before geopolymerisation with coal fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 412: 125220.
- [26] KIRKELUND G M, JENSEN P E, VILLUMSEN A, et al. Test of electrodialytic upgrading of MSWI APC residue in pilot scale: focus on reduced metal and salt leaching[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40: 1049-1060.
- [27] 魏国侠, 刘汉桥, 武振华, 等. 电渗析法分离医疗垃圾焚烧飞灰浸出液中重金属[J]. 过程工程学报, 2014, 14(5): 776-781.
- [28] SCHOEMAN J J, STEYN A, MAKGAIE M. Evaluation of electrodialysis for the treatment of an industrial solid waste leachate[J]. Desalination, 2005, 186(1-3): 273-289.
- [29] 中华人民共和国国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别: GB 5085.3-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [30] YANG R B, LIAO W P, WU P H. Basic characteristics of leachate produced by various washing processes for MSWI ashes in Taiwan[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 104: 67-76.
- [31] 罗智宇, 张云月, 张清, 等. 垃圾焚烧飞灰水洗去氯的实验研究[J]. 环

- 境卫生工程, 2008, 3: 16-18, 22.
- [32] CHIMENOS J M, FERNANDEZ A I, CERVANTES A, et al. Optimizing the APC residue washing process to minimize the release of chloride and heavy metals[J]. Waste Management, 2005, 25(7): 686-693.
- [33] ZHAO D D, LEE L Y, ONG S L, et al. Electrodialysis reversal for industrial reverse osmosis brine treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 213: 339-347.
- [34] 陈晓丹, 李正浩, 张淦, 等. 均相膜电渗析在电镀废水零排放中的应用[J]. 中国环境科学学会[J]. 2017年中国环境科学学会科学与技术年会论文集(第二卷). 北京, 2017: 1369-1372.
- [35] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 工业氯化钾: GBT 7118-2008[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [36] 黄俊, 余刚, 张彭义. 单苯环氯取代指数法预测二恶英类化合物PCDFs的正辛醇水分分配系数[J]. 环境科学研究, 2002, 15(2): 1-5.
- [37] HUANG Y, TAKAOKA M, TAKEDA N, et al. Polychlorinated biphenyls removal from weathered municipal solid waste incineration fly ash by collector-assisted column flotation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 100(1-3): 259-270.
- [38] 王旭, 陆胜勇, 陈志良, 等. 生活垃圾焚烧飞灰水洗液中氯离子的去除研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(6): 2218-2222.
- [39] 牛自得, 程芳琴. 水盐体系相图及其应用[J]. 天津: 天津大学出版社, 2002: 234-239.
- (责任编辑: 金曙光)

Concentration of fly ash eluate by electrodialysis and recovery of industrial salt

WANG Ruiheng¹, HE Pinjing^{1,2}, LÜ Fan^{1,2}, SHAO Liming^{1,2}, ZHANG Hua^{1,2,*}

1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Institute of Pollution Control and Ecological Safety, Shanghai 200092, China

*Corresponding author, E-mail: zhanghua_tj@tongji.edu.cn

Abstract In order to recover the large amount of soluble salt contained in fly ash and benefit to the subsequent landfilling, co-disposal in cement kiln or utilization as building materials, the fly ash was washed with different liquid to solid (L/S) ratios, and the eluate was concentrated by a circulating electrodialysis device. Then the salt was recovered from the concentrated solution by evaporative crystallization according to the Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$ - H_2O phase diagram. It was found that the mass fraction of soluble chlorine in the fly ash can be reduced to below the limit value of 《Technical specification for pollution control of fly-ash from municipal solid waste incineration》(HJ 1134-2020) when two-stage water washing with a L/S ratio of $4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ was adopted in each stage. The fly ash eluate from first stage was added into the dilute and concentration chamber in the electrodialysis device. The two working conditions were compared, i.e., one-stage electrodialysis with dosage of the fly ash eluate in dilute chamber to concentration chamber = $2:1 (V/V)$, and two-stage of electrodialysis with dosage in dilute chamber to concentration chamber = $1:1 (V/V)$. The results showed that the concentration ratio and the rate of diluted water reuse of the latter (2.28 times and 62%) were slightly higher than those of the former (2.03 times and 54%), but the energy consumption of the latter was 1.37 times that of the former, so one-stage electrodialysis was more suitable for the concentration of fly ash eluate. The speed of concentration by electrodialysis can be increased by increasing the mass concentration of salt in the fly ash eluate. The industrial grade potassium chloride with purity of 92.2% and deicing agent can be obtained by evaporative crystallization, in which 68% of the potassium washed from the fly ash can be recovered as industrial grade potassium chloride. The results of this study can provide a reference for the industrial application of concentration of fly ash eluate by electrodialysis and recovery salt from the concentrate.

Keywords fly ash; water-washing; chloride; electrodialysis; industrial salt; potassium chloride