

工业氯化钠废盐资源化的工艺设计研究

姜楠¹, 刘合建²

¹中城院(北京)环境科技股份有限公司, 北京

²山东省枣庄生态环境监测中心, 山东 枣庄

收稿日期: 2023年3月4日; 录用日期: 2023年4月6日; 发布日期: 2023年4月13日

摘要

本文以国内某地园区废盐资源化处理工程为例, 系统介绍了废盐资源化的系统组成、工艺流程、技术特点等, 为其他同类废盐资源化处置工程提供设计思路、运行经验参考。

关键词

废盐资源化, 处理处置, 热解炭化

Process Design Research on the Resource Utilization of Industrial Sodium Chloride Waste Salt

Nan Jiang¹, Hejian Liu²

¹CUCDE Environmental Technology CO., LTD., Beijing

²Ecological Environment Monitoring Center of Zaozhuang City, Zaozhuang Shandong

Received: Mar. 4th, 2023; accepted: Apr. 6th, 2023; published: Apr. 13th, 2023

Abstract

Taking the waste salt recycling project in a domestic park as an example, this paper systematically introduces the system composition, process flow, technical characteristics, etc. of waste salt recycling, providing design ideas and operating experience reference for other similar waste salt recycling projects.

Keywords

Waste Salt Recycling, Treatment, Pyrolysis and Carbonization

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

工业废盐大多来自工业生产, 其主要是指以无机盐为主的固体废弃物。据统计我国废盐年产量超过 2.1×10^7 t, 主要成分为氯化钠、硫酸钠。

工业废盐具体成分因其来源而异, 组分差异大、特征不固定[1] [2], 虽在危废名录中未单独列出, 但《国家危险废物名录》明确将化学合成原料药生产过程中产生的蒸馏及反应残余物、化学合成原料药生产过程中产生的废母液及反应基废物划定为危险废物[3]。因此工业废盐不仅破坏生态环境, 祸及人畜, 一旦废盐中可溶性盐进入土壤, 将引起严重的土壤盐化, 危及周边农、林、牧业的生存与发展, 甚至对周边水源和地下水造成严重污染, 危害极大。

目前填埋法是我国工业废杂盐的主要处置手段, 但依据危险废物填埋污染控制标准的相关规定, 水溶性盐含量 $\geq 10\%$ 的废物不可进入柔性填埋场, 必须进入刚性填埋场。但对于同等规模的填埋, 刚性填埋场投资比柔性填埋场大, 占地面积也相对大。目前国内大部分填埋场是柔性填埋性, 受限于填埋形式及处置价格, 大部分企业产生的废盐无合适出路。废盐中尚有大量可利用盐类, 资源化利用价值高, 因此寻求合适的回收利用途径迫在眉睫。

2019 年政府出版《产业结构调整指导目录》[4]明确将“工业副产盐资源化利用”列为鼓励类项目, 2021 年生态环境部发布关于公开征求《化工行业废盐环境管理指南》[5], 针对废盐收集、贮存、运输及自行利用处置环节提出了指导意见。

无论对于单一盐还是混合盐, 其大多含有较多毒性较大的有机物, 制约废盐资源化大规模发展的因素主要便是废盐中有机物的去除[6]。

本项目设计采用中温热解炭化、溶解除杂、蒸发分盐等工序, 最终得到纯度较高的产品盐。热解系统产生尾气经过二燃室二次焚烧后, 再经“余热锅炉脱氮 + 烟气急冷 + 活性炭吸附 + 半干法脱酸 + 布袋除尘 + 湿法脱酸 + 烟气脱白”的尾气净化处理工艺处理后达标排放。

2. 主要系统组成

2.1. 炭化热解系统

包括废盐输料、回转窑热解及尾气处理系统。其中回转窑热解炉采用分段式对废盐进行热解。尾气处理采用余热回收、SNCR 脱氮、急冷、半干法脱酸、布袋除尘、湿法脱酸及烟气消白后经排气筒达标排放。

2.2. 溶解过滤系统

包括溶盐、加药混凝沉淀、过滤除杂、活性炭吸附及污泥处理。

2.3. 蒸发结晶系统

经过溶解、过滤处理的盐水经过蒸发系统的蒸发浓缩后, 干燥形成产品盐。

3. 工艺过程描述及系统配置

3.1. 废盐资源化工艺流程

本项目废盐资源化利用工艺流程简图见图 1:

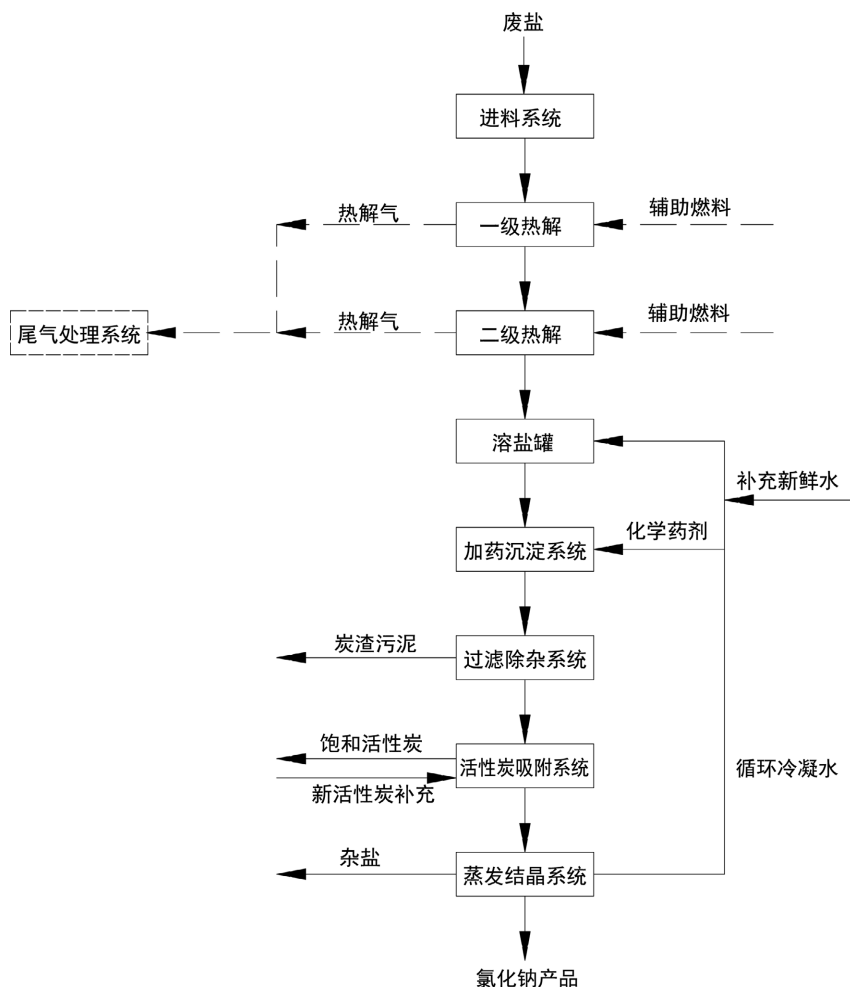


Figure 1. Schematic diagram of waste salt recycling process

图 1. 废盐资源化工艺流程简图

3.2. 厂内废盐运输、上料

暂存于仓库的废盐通过叉车运送至热解系统进料间料坑。用抓斗对废盐进行混合、抓料。结块废盐在料坑内经破碎机破碎后与其他物料混合，混合废盐经抓斗、斗提机后，被提升至热解炉上部进料槽，其底部安装双层气动插板阀，将废盐排出至热解炉的进料螺旋输送机，称重计量后送至热解炉内。

3.3. 废盐的炭化热解

本过程作用是去除废盐中的有机物。热解过程包括裂解、脱氢、加氢、缩合、桥键分解等复杂化学反应。反应在 $550^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 缺氧条件下进行，废盐中有机物发生不完全氧化，最终分解为 CH_4 、 CO 、 H_2 、焦炭等。

废盐热解系统分为两段：第一级热解炉内废盐被加热至 $150^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，将废盐中水分进行蒸发并对

废盐进行预处理；第二级热解炉内，废盐被继续加热至 550℃~600℃，进行深度热解。热解后废盐经出料螺旋输送至滚筒筛，筛出的细盐进入溶盐单元，筛分出的盐块经收集后，回至前端料坑。

本项目设计中采用回转式热解炉。为保证热解炉内缺氧环境，通常采用氮气置换、填料密封、鳞片板密封、补充氮气等方式。自控系统可根据物料理化性质调节物料热解停留时间，以保证充分的热解效率。

3.4. 盐渣的溶解除杂

盐渣的溶解除杂依次经历下述各阶段：

(1) 废盐经回转式热解炉热解炭化后，废盐中的有机物被去除，但同时也使盐中增加了少量的焦炭。含炭无机盐首先进入溶盐池上方的滚筒筛进行筛分，筛分出的细料直接落入池内。池内充分搅拌，使盐渣完全溶解，最后得到浓度 20%~25%的盐水。

(2) 为去除收集来废盐中的钙、镁、铁等，本项目在反应池、沉淀池中分别投加氢氧化钠、碳酸钠药剂，使盐水中的钙、镁、铁等转化为沉淀而除去，并于沉淀池进行有效的固液分离。最后投加助凝剂与絮凝剂促进不溶物沉淀，池底的淤泥进入压滤单元制成泥饼实现污泥的减量化。

(3) 加药沉淀系统上层清液进入超滤单元，去除未沉淀的不溶物。

(4) 超滤产水进入活性炭吸附单元，进一步去除废盐中未被热解掉的剩余有机物，保证产品盐的质量。

3.5. 蒸发结晶

废盐经热解炭化处理去除有机物，再经溶解除杂后，形成的浓盐水进入蒸发系统，经蒸发、结晶及干燥形成产品盐。蒸发结晶工艺描述如下。

进料：含盐废水，由进料泵打入换热器，分别与蒸汽冷凝液、不凝气、鲜蒸汽进行换热，温度升至约 100℃。

蒸发：预热后的原液进入强制循环换热器进行蒸发浓缩结晶，原液在强制循环换热器中的温升不超过 3℃，最后进入结晶分离器，结晶分离器的工作压力约为绝压 700 mbar，循环液在结晶分离器中由于压力降低发生闪蒸，循环液浓度不断增加。结晶分离器内二次蒸汽经除沫器除去液体后进入压缩机压缩升温至 108℃。压缩后的蒸汽进入强制循环蒸发器壳程加热物料。加热物料的过程中，这部分蒸汽冷凝成水流至凝水灌并由蒸馏水泵排出，其温度约为 35℃。

出料：浓缩液达到所要求的浓缩比后开始出料，含结晶的浓缩液经出料泵送至稠厚器后，再经离心机分离结晶干燥打包获得成品氯化钠。母液经预热后部分返回系统，部分外排。

3.6. 热解气处理

热解气首先于二燃室进行富氧燃烧，将烟气加热至 1100℃并令其停留 2 秒以上。二燃室出口的高温烟气再经“余热锅炉脱氮(SNCR) + 烟气急冷 + 活性炭吸附 + 半干法脱酸 + 布袋除尘 + 湿法脱酸 + 烟气脱白”的尾气净化处理工艺后通过烟囱达标排放。利用余热锅炉中的烟气余热可产生饱和蒸汽，蒸汽可送至厂区蒸发系统或外售。

4. 重要设施及相关控制措施

4.1. 二燃室

二燃室外壳为钢结构，内壁由优质耐火材料制成，钢板与耐火材料之间衬有保温隔热材料，使热量不易外传。进入二燃室内的烟气中含有的可燃气体和微粒在燃烧器火焰和补燃风的帮助下进一步燃烧，使二燃室温度维持在 1100℃以上，保证烟气中所含的有害物质充分燃烬。

二燃室出口温度控制: 反映二燃室的焚烧状况, 是整个系统中最重要参数之一。它在燃烧回路中是燃烧指令的反馈值, 根据它可得到燃料指令、风量指令。它又是炉膛温度辅助燃烧连锁保护的判断条件。当辅助燃烧器的连锁保护投入自动状态时, $T < 1100^{\circ}\text{C}$, 投入辅助燃烧器, 大火小火全开; 当 $T > 1100^{\circ}\text{C}$, 停小火; 当 $T > 1200^{\circ}\text{C}$, 停大火。

二燃室负压控制: 也反映二燃室的焚烧状况。整个系统应始终保持在一定的负压状态, 影响负压的外部因素主要是燃料的供给、助燃空气的供给、燃烧状况、引风量等。因此负压调节的主要手段有调节进料量、助燃空气量、引风机频率等。

补燃风量控制: 补燃风起助燃作用, 可通过补燃风机进口风门频率控制调节补燃风量。燃料和风量之间有一定的比例关系, 风量过多会使二燃室出口烟气中氧含量增加; 风量少则不能充分燃烧。在中控室中可通过电动执行机构对补燃风机的进口风门开度进行控制, 从而人工调节补燃风量。

二次室防爆措施: 二燃室顶部设有紧急排放烟囱, 实施定压排放。当二燃室瞬间气量增大或系统突然停电等, 二燃室顶部防爆门自动打开泄压, 确保系统安全。

4.2. 急冷塔

余热锅炉排出的 $550^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的高温烟气自上向下进入急冷塔, 急冷塔顶部的双流体喷枪喷出雾化水, 在压缩空气的作用下, 在喷头的内部, 压缩空气与水经过若干次的打击, 自来水被雾化成 0.08 mm 左右的水滴, 被雾化后的水滴与高温烟气充分换热, 在短时间内迅速蒸发, 带走热量。使得烟气温度在瞬间(0.9 秒)被降至 200°C 以下, 最终与水蒸气共同从急冷脱酸塔底部的烟道接口排出。由于烟气在 $200^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 之间停留时间小于 1 s , 因此防止了二噁英的再合成。由于所处环境为高温烟气, 而且烟气中还有酸性气体, 本项目喷枪材质采用耐腐蚀耐高温不锈钢(310 S + 316 L), 喷嘴采用哈氏合金。

在急冷塔中, 当出口烟气温度不在设定的工作范围时, 急冷系统会自动调节供应压力、喷液量等相关参数, 从而使烟气温度保证在工作范围内, 这些功能在相关程序控制器中实现, 不会发生“过喷”和“欠喷”现象。

除此之外, 系统还设置了水泵出口压力过高保护、防止给水泵干运转、过滤器在工作状态下在线检查清洗等若干功能。特别是当喷枪在急冷塔内不工作时, 设计了相应措施以保证烟气中的灰尘不会进入喷嘴堵塞喷孔。

4.3. 布袋除尘器

布袋除尘器关键设备为滤袋材质。薄膜式滤袋利用薄膜表面, 以均匀微细的孔径取代一次尘饼功能, 使烟尘穿透率近乎为零, 由于薄膜材料表面摩擦系数低, 疏水性、耐温性及抗老化特性, 使之有极佳效果, 工作时滤材内部不易造成阻塞, 能保持较低的压力损失, 提高滤材使用寿命, 减少运行费用。设备配置 PLC 自动控制系统, 运行准确可靠, 脉冲阀脉冲宽度及脉冲间距可调, 保证最佳运行状态。

5. 结论

工业无机盐主要来自地球上的矿石开采, 如工业级硫酸钠以天然芒硝矿、盐湖卤水、钙芒硝矿、海盐苦卤为原料。工业废盐实现资源化的意义主要体现在两个方面, 一是可以解决填埋占地, 避免污染; 二是钠钾实现资源化后, 可减少矿物开采。

废盐年产量呈较大增长趋势, 然而国内目前资源化利用规模比例仍然较小。从废盐产量及处置现状来看, 国内市场空间巨大。目前已有越来越多废盐资源化利用的项目陆续开展, 并取得良好的处理效果。

盐城市国投环境技术股份有限公司投资建设的国内 6 万吨/年废盐类危险废物资源化利用项目的一期(3 万吨/年)工程已于 2020 年 4 月投产运行, 处于国内比较高的水平。公司生产的再生工业盐氯化钠、硫

酸钠的产品质量指标、有毒有害污染物控制指标均已达到设计要求, 广泛应用于印染、出口型融雪剂、石油钻探、水处理剂等。

后期若要实现工业废盐大规模资源化处置, 技术突破点可从以下几方面考虑: 制定行业标准及政策引导; 解决运行过程介质的黏性和腐蚀性问题; 合理控制运行成本, 优化生产工艺, 降低废盐处置费用, 以便市场推广和应用。

参考文献

- [1] 陈齐新, 魏佳. 工业废盐资源化利用典型工艺及前景分析[J]. 节能与环保, 2021(6): 78-80.
- [2] 刘铮, 党春阁, 宋丹娜, 等. 精细化工业园区化工废盐处理问题探究[J]. 化工管理, 2019(6): 153-154.
- [3] 环境保护部. 国家危险废物名录[Z]. 2021.
- [4] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 产业结构调整指导目录(2019年本) [EB/OL]. http://www.gov.cn/zhengce/2021-11/30/content_5713262.htm, 2020-01-01.
- [5] 中华人民共和国生态环境部. 化工行业废盐环境管理指南(征求意见稿) [EB/OL]. <http://www.doc88.com/p-38973089862926.html>, 2021-01-04.
- [6] 李强, 戴世金, 郑怡琳, 牛冬杰, 唐武, 金顺龙, 陈彘, 赵由才, 林顺洪. 工业废盐中有机物脱除和资源化技术进步[J]. 环境工程, 2019, 37(12): 200-206.