

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2013.S2.022

利用垃圾焚烧炉内循环处理垃圾焚烧飞灰的技术研究

肖瑜

(重庆瑞帆再生资源开发有限公司, 重庆 400084)

摘要:将垃圾焚烧厂的垃圾焚烧飞灰作为球核主料和含碳还原剂以及必要的吸氯剂和催化剂制成复合球团,投入垃圾焚烧炉进行高温还原分解二噁英,重金属形成玻璃态熔渣。从而对垃圾焚烧飞灰进行无害化处理,实现了垃圾焚烧飞灰在焚烧炉自身完整的闭路内循环处置,为处理垃圾焚烧飞灰提供了最佳技术路线。

关键词:垃圾焚烧飞灰;焚烧炉;二噁英;重金属

中图分类号:X705 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2013)S2-0089-03

Using Garbage Incinerator in Recycling Disposal of Fly Ash Technology Research

Xiao Yu

(Chongqing RuiFan Renewable Resources Development Co., Ltd, P. R. China)

Abstract: The technology of incinerator fly ash as the main material and the core carbonaceous reducing agent, and the necessary absorption of chlorine and catalyst made of composite pellets, Into the garbage incineration furnace temperature reduction decomposition of dioxin, heavy metal forming glassy slag. The fly ash harmless treatment, fly ash in the incineration plant in their complete closed circulation waste disposal to achieve, Provides the optimum technical route for the treatment of MSW fly ash.

Key words: MSW fly ash; combustion furnace; dioxin; heavy metal

垃圾焚烧飞灰是指在垃圾焚烧发电厂烟气净化系统(APC)收集而得的残余物^[1],含有大量的重金属和二噁英等有毒有害物质。因此,世界卫生组织国际癌症研究中心将其确定为一级致癌物。未经处理的垃圾焚烧飞灰,在特定的条件下所含有的有毒有害物质会渗滤出来,从而造成水体和土壤的污染。中国《国家危险废物名录》已将垃圾焚烧飞灰规定为危险废物。

1 垃圾焚烧飞灰的致毒原因分析

1.1 二噁英

二噁英是氯原子取代了由氧原子连接的两个苯环上氢原子的一类物质,主要包括氯代二苯并二噁英和氯代二苯并呋喃两大类。各种二噁英在常温下均为固体,熔点较高,无极性,难溶于水,但易溶于脂肪^[2]。

二噁英是一类剧毒物质,由于氯原子个数和取代的位置不同,PCDDs和PCDFs各有75种和135种异构体,且各种异构体的毒性差异较大。其中2,3,7,8-TCDD(T4CDD)被称为“世纪之毒”^[4],严重危害人体健康。此外,二噁英化学性质也非常稳定。在强酸、强碱和氧化还原作用的情况下都能保持稳定,自然环境中的水解、光分解和微生物降解等作用对其影响也很小。只有在温度超过800℃后容易分解,或在紫外线照射下才发生分解。然而,大气中的二噁英主要吸附

在气溶胶颗粒上,较难吸收到紫外线,因此二噁英一旦形成就很难自然分解^[2]。

垃圾焚烧过程中,垃圾中所含的氯化物会在焚烧中产生二噁英。而在高温分解了的二噁英在250~400℃温度区间会再次合成,因此在现有的垃圾焚烧飞灰处理技术中,去除垃圾焚烧飞灰中二噁英效果的并不理想,有待于开发新型垃圾焚烧飞灰处理技术,以避免垃圾焚烧飞灰处理过程中对环境造成的二次污染污染。

1.2 重金属

重金属通常是指密度大于6 g/cm³的金属元素,由于垃圾焚烧过程中所排放的有毒的微量金属元素的密度基本上属于此范围,故习惯上将垃圾焚烧过程排放的微量有毒的金属元素统称为重金属元素^[4]。

垃圾焚烧过程所释放的所有重金属中,除Hg是以气态形式挥发外,其余的各类重金属均固留于底灰或飞灰中,以颗粒基体或者吸附于飞灰表面^[2]。垃圾焚烧飞灰中所含的Cd、Pd、Zn、Cu、Cr等重金属在环境中遇水浸沥,将对土壤、水体和大气造成严重污染,破坏生态环境。因此,在各类危险废物中,重金属废物占有很大的比重^[5]。在焚烧过程中,垃圾中的重金属将经历蒸发、化学反应、颗粒的夹带和扬析、金属蒸气的冷凝、烟气净化、颗粒的沉降捕集等过程在焚烧炉中形成内迁移。各种重金属的熔沸点等因素将影响着它们

收稿日期:2013-09-30

作者简介:肖瑜(1966-),男,工程师,主要从事固体危废处理,电镀污泥的研究,(E-mail)852353221@qq.com。

各自的迁移过程^[6]。

2 垃圾焚烧飞灰处理技术现状

2.1 化学稳定固化处理技术

化学稳定固化处理是指利用化学药剂将垃圾焚烧飞灰中的有毒有害的物质转变成低溶解性、低迁移性及低毒性物质的过程。药剂稳定化技术以处理重金属废物为主,到目前为止,已发展了众多稳定化技术,如 pH 值控制技术、氧化/还原电势控制技术、沉淀技术、吸附技术、离子交换技术等,具有工艺简单、稳定效果好、费用低廉等优点。目前,此类技术在垃圾焚烧飞灰稳定化处理方面的应用较少,是今后垃圾焚烧飞灰处理技术的重要发展方向^[9]。

2.2 水泥固化技术

水泥固化法是指水泥与垃圾焚烧飞灰混合经水化反应后形成稳固的水泥固化体。使重金属等被固化包容,渗透性大大降低,进而实现对垃圾焚烧飞灰的无害化处理^[7]。

水泥固化处理垃圾焚烧飞灰具有工艺成熟、操作简单、处理成本低等优点。但由于垃圾焚烧飞灰中含有较高的氯离子,进行处理前必须进行处理,以减少氯离子对固化后砌块的机械性能影响以及后期重金属离子浸出等问题。如此在相当程度上提高了对飞灰处置场建设和运行的要求,造成成本增加,限制了该方法的应用^[8]。

2.3 提取处理技术

垃圾焚烧飞灰提取处理技术是采用酸提取、碱提取、生物提取等提取飞灰中的重金属。由于不同垃圾焚烧飞灰因生活垃圾成分、焚烧条件等因素的不同,导致垃圾焚烧飞灰中重金属的存在形式和含量有很大差别,因此,即使在同样的处理条件之下,处理效果会有很大不同^[9]。

垃圾焚烧飞灰提取处理技术可回收重金属与盐类,但在处理过程中产生的废水、废气和污泥需要进行必要的处理,容易造成二次污染。目前,此种技术的应用较少^[10]。

2.4 高温处理技术

垃圾焚烧飞灰经加热熔融使其中的二噁英等有机污染物高温分解^[11],同时形成致密稳定的玻璃固化体。此类技术可以有效的解决重金属浸出问题。目前,垃圾焚烧飞灰高温处理技术主要包括高温烧结和高温熔融技术^[2]。

高温烧结技术是将待处理的危险废物与细小的玻璃质混合,经混合造粒成型后,在 1 000~1 100℃ 高温条件下熔融下形成玻璃固化体。通过玻璃体致密的结晶结构,实现固体化的永久稳定。但该方法需充分结合化学稳定和熔融处理工艺才能降低垃圾焚烧飞灰对环境的危害^[8]。

高温熔融技术是在燃料炉内通过燃料或电加热作用将垃圾焚烧飞灰加热到 1 400℃ 左右的高温,使垃圾焚烧飞灰熔融后变成熔渣,产生的熔渣可作为建筑材料,从而实现对垃圾焚烧飞灰减容化、无害化、资源化的目的。但是,由于熔融固化需要将大量物料加热到熔点以上,所以,无论采用电或其他燃料,都使得能源费用相当高,一定程度上限制了该技术的发展^[8]。

3 内循环垃圾焚烧飞灰处理的技术

3.1 垃圾焚烧飞灰中二噁英的去除机理

二噁英类是多氯二苯并二噁英(PCDDs)和多氯二苯并

呋喃(PCDFs)的总称,属于氯化环芳烃类化合物,通常以 PCDD/Fs 表示。

PCDD/Fs 是由 2 个或 1 个氧原子联接一对被 2 个或多个氯原子取代的苯环组成的类化合物。其分子结构如图 1:

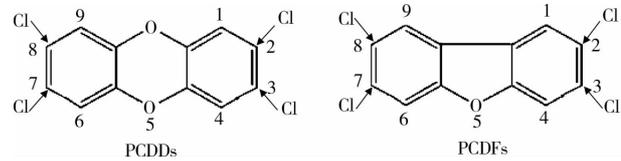


图 1 二噁英的分子结构

二噁英的合成机理是当 C、H、O 和 Cl 处于 200~400℃ 的温度区间会生成痕量的 PCDD/Fs。二噁英在氧化气氛 850℃ 高温条件下就会开始分解,在还原气氛条件下温度为 250~400℃ 时就会开始分解,但在温度下降过程中,环境条件重新满足二噁英生成条件时,分解出的元素将再次生成二噁英,因此二噁英的解毒难度很大。根据二噁英分子结构可知,它主要是由 C、H、O 和 Cl 等元素构成,如果夺取二噁英分解出的 Cl 元素,二噁英将不再生成,实现二噁英解毒的目的。

3.2 垃圾焚烧飞灰中的重金属去除机理

1) 镉(Cd)、锌(Zn)、锰(Mn)、镍(Ni)、铜(Cu):在还原性条件下,Cd、Ni、Pb、Zn、Cu 的氧化物被还原,其中 Mn 有 5%~10% 被煤气带走,40%~60% 被还原,其余以氧化锰(MnO)的形式熔融于炉渣中;Cd、Ni、Pb、Zn 等则被还原后熔融于炉渣中,在垃圾焚烧产生的高温条件下,重金属溶于炉渣中并被固化于形成的玻璃体中,因此炉渣中重金属被固化后将不再产生浸出毒性,检测结果满足国家重金属浸出毒性标准。

2) 铬(Cr):还原性气氛下可以有效的将六价铬离子(Cr⁶⁺)转化为无毒的 Cr³⁺ 离子。而在氧化气氛下,温度大于 800℃ 时,飞灰中的 Cr³⁺ 也将全部转化成了 Cr⁶⁺,从而增加了 Cr 的渗出毒性,因此必须在还原气氛下才能有效的对 Cr⁶⁺ 离子进行解毒。

3.3 内循环垃圾焚烧飞灰处理的技术方案

在现有的垃圾焚烧炉焚烧产生的高温气氛中,复合球团在球核内部产生的还原气氛下分解二噁英,使其中的氯逸出,由于氯元素处于相对密闭的球核内部且不易穿透球壳,因此氯元素与吸氯剂结合具有充分的环境条件。吸氯剂将逸出的氯吸收形成稳定无毒的氯化物如 CaCl₂ 等,二噁英再合成条件被破坏,二噁英无法再合成,达到二噁英彻底解毒目的。

垃圾焚烧飞灰作为球核主料和含碳还原剂以及必要的吸氧剂和催化剂混匀,外面裹覆无害的炉渣作为球壳。温度上升时,球核内部自然形成还原气氛,在高温下,球核中的还原剂将 Cr⁶⁺ 还原为对人体无害的 Cr³⁺,Cr⁶⁺ 被解毒,熔融于炉渣中,高沸点重金属进入炉渣与垃圾焚烧飞灰形成的低熔点共熔体,低沸点重金属由于被包裹于球团内部挥发受到抑制也进入炉渣与垃圾焚烧飞灰形成的低熔点共熔体中,最后进入炉渣,同时二噁英被有效分解,由于在球核内部将形成大量 CO,而 CO 又促进吸氯剂的活性,有利于二噁英分解的氯被吸氯剂吸收,实现对二噁英的彻底解毒。经高温过程处理的重金属将形成熔融玻璃体,不再产生浸出毒性,因此垃圾焚烧飞灰被彻底解毒,进入垃圾焚烧炉渣,可用于铺路及制砖。

3.4 内循环垃圾焚烧飞灰处理技术工艺流程

内循环垃圾焚烧飞灰处理技术工艺流程示意图如图 2 所示。

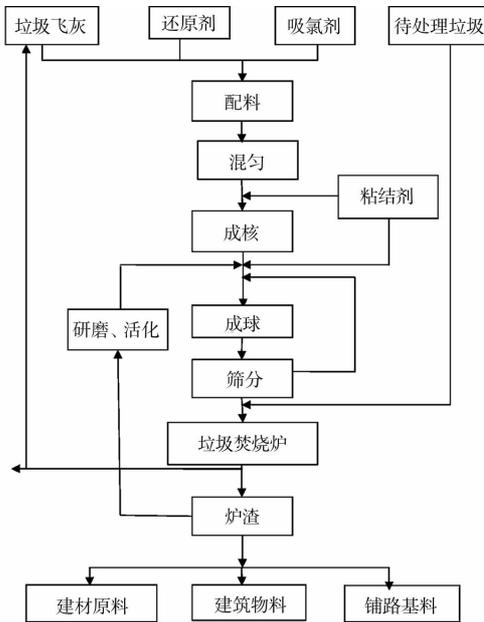


图 2 内循环垃圾焚烧飞灰处理工艺流程

4 工业化试验

为了验证利用垃圾焚烧炉无害化处理垃圾焚烧飞灰的技术可行性以及为大工业化大生产提供基础数据,进行了工业化模拟投笼试验。

4.1 垃圾焚烧飞灰球理化指标

按 4% 还原剂、6% 吸氯剂、90% 垃圾焚烧飞灰制成球核,球核:球壳的质量比为 1/2 的比例外部覆裹垃圾焚烧炉渣形成二次复合球,装入试验笼投入到垃圾焚烧炉内焚烧,投笼数量 30 个。

在投笼后 24 h 内在炉渣出口检出试验笼,共回收试验笼 10 个,其中损坏 3 个,较为完好的 7 个,

将完好的试验笼清理后,取出经焚烧的垃圾焚烧飞灰二次复合球,取样送检。

根据工艺要求落下强度应 > 8 次,而实际平均达到了 16.33 次;工艺要求抗压强度为 9N,实际抗压强度达到了 15.83 N。另外,平均成品球粒级在 6~12 mm 占 88.7%, ≤ 6 mm 为 5%。

4.2 数据分析

投笼试验后,将回收垃圾焚烧飞灰球送重庆市环境监测中心委托检验,所有指标均低于国家 GB5085.3-1996《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》中标准。

表 1 垃圾焚烧飞灰球强度粒度分析

分组单位	球核粒级组成/%			成品粒级组成/%			落下强度/ 次	抗压强度/ N
	≤ 3 mm	3~6 mm	≥ 6 mm	≤ 6 mm	6~12 mm	≥ 12 mm		
01	6.9	87.1	6.0	6.0	88.6	5.4	16	17.5
02	4.4	88.4	7.2	3.0	90.2	6.8	20	16.0
03	8.2	85.3	6.5	6.1	87.2	6.7	13	14.0
平均	6.5	86.9	6.6	5.0	88.7	6.3	16.33	15.83

表 2 重庆市环境监测中心检测结果及标准对比

	mg/L							
	总汞	六价铬	总镉	总铜	总镍	总铅	总锌	二噁英
国标	0.1	5	1	100	5	5	100	—
实测	0.000 041 4	0.344	0.017	0.016	0.026	0.043	0.018	1.5 ngTEQ/Kg
结论	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

1)经重庆市环境监测中心检测,重金属浸出毒性完全达到国家标准 GB2085.3-2007《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》要求。

2)经重庆市环境监测中心检测,二噁英残留量 1.5 ng-TEQ/kg,本技术方法实现对二噁英的彻底解毒。

5 结论

1)试验为工业化中试提供了基础数据,可以进行下一步的工业化试生产。

2)利用垃圾焚烧过程就地处理垃圾焚烧飞灰,实现自身的完整闭路内循环,实现垃圾焚烧飞灰中的二噁英及重金属彻底解毒,为实现垃圾焚烧飞灰的处理提供了最佳技术路线。

3)利用垃圾焚烧过程处理垃圾焚烧飞灰,无需另建熔融处理装置,节约成本,满足节能减排要求。

4)采用本项目,垃圾焚烧飞灰实现彻底无害化处理,无需堆存及填埋,节约土地资源,避免了土壤及水体的二次污染。

5)垃圾焚烧飞灰经彻底解毒后,进入到垃圾焚烧炉渣中,不再具有重金属浸出污染和二噁英污染,可以直接用于建材、建筑、铺路等,可实现资源综合利用。

参考文献:

[1] 杨富云,吴国防,刘清才.城市垃圾焚烧飞灰理化性质及处理技术[J].重庆大学学报:自然科学版,2006,29(9):56-59.

(下转第 120 页)

参考文献:

- [1] 蔡绍怀. 现代钢管混凝土结构[M]. 北京: 中国建筑科学研究院, 2007.
- [2] 中国工程建设标准化协会. CECS 159: 2004 矩形钢管混凝土结构技术规程[S/OL]. [2013-10-13]http://wenku.baidu.com/link?url=Tjb6cPulK8714bLLiRA-av363ZL5F_IQrR3iboiyFWIowzz5fQnz1ZqKYRabAz6MSI8LcW9v7PmjxqQ6jXupCL1w2Utw4dciU_gwcl7h-ze.
- [3] 薛守宝, 吴麟, 陈靖, 等. 目前我国相贯节点的研究现状[J]. 四川建材, 2013, 39(3): 35-37.
- [4] Kim Y J, Yung I Y, Ju Y K, et al. Cyclic behavior of diagrid nodes with H-section braces [J/OL]. Journal of Structural Engineering. 2010, 1111-1122 [2013-10-13]. http://wenku.baidu.com/link?url=Pd7_vLekYTeESMFveNxx-wGG-21hPgx0hJgcuYB2vrIUbkOTW-ScV-uBGC8gUgopiFFG2FqXaETur4F7tw2xN-KMdP21cRCD67V_xKtV9u.
- [5] 李庆钢, 杜钦钦, 贾连光等. 斜交网格结构空间相贯焊接节点承载力有限元分析[J]. 钢结构, 2011, 9(26):31-35.
- [6] Packer J A, Wardenier J, Zhao XL, et al. Design guide for rectangular hollow section (RHS) joints under predominantly static loading[M]. Verlag TUR Rhermland Press, 1992.
- [7] 徐桂根, 聂建国. 方钢管混凝土柱内隔板贯通式节点核心区抗震性能的试验研究[J]. 土木工程学报, 2011, 44(8): 25-32.
- [8] 舒兴平, 袁智深, 姚尧. N形方主管圆支管相贯节点受力性能试验研究[J]. 建筑结构学报, 2012, 33(12):47-54
- [9] 韩小雷, 黄超, 方小舟, 等. 广州西塔巨型斜交网格空间相贯节点试验研究[J]. 建筑结构学报, 2010, 31(1): 63-69.
- [10] 刘永健, 周绪红, 邹银生, 等. 矩形钢管混凝土横向局部承压强度的试验研究[J]. 建筑结构学报, 2003, 24(2): 42-48.
- [11] 赵宪忠, 陈誉, 陈以一, 等. 平面KT型圆钢管搭接节点静力性能的试验研究[J]. 工业建筑, 2010, 40(4): 107-111.
- [12] 刘君平, 刘永健. 主管内填混凝土对矩形钢管节点受力性能的影响[J]. 西安建筑科技大学学报, 2011, 43(1): 18-24.
- [13] Mirza O, Uy B. Behaviour of composite beam-column flush end-plate connections subjected to low-probability, high-consequence loading[J]. Engineering Structures, 2011, 33(2):647-662.
- [14] 方小丹, 韩小雷, 韦宏, 等. 广州西塔巨型斜交网格平面相贯节点试验研究[J]. 建筑结构学报, 2010, 31(1):56-62.
- [15] Hibbitt, Karlson, Sorenson. ABAQUS Version 6. 8: Theory manual, users' manual, verification manual and example problems manual[M]. Hibbitt; Karlson and Sorenson Inc, 2008.
- [16] 陈誉, 赵宪忠. 平面KT型圆钢管搭接节点有限元参数分析与承载力计算[J]. 建筑结构学报, 2011, 32(4):134-141.

(编辑 郑洁)

(上接第 91 页)

- [2] 王建平. 垃圾焚烧飞灰高温处理过程重金属迁移特性研究[D]. 沈阳: 沈阳航空工业学院, 2006.
- [3] 刘娟. 焚烧飞灰与污泥混合烧结制取轻骨料基础研究[D]. 沈阳: 沈阳航空工业学院, 2006.
- [4] 张刚. 城市固体废物焚烧过程二噁英与重金属排放特征及控制技术[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [5] 周俊晓. 垃圾焚烧飞灰中重金属的特性及飞灰稳定化处理实验研究[D]. 南京: 河海大学, 2008.
- [6] 王正宇. 垃圾焚烧飞灰的复合稳定化/固化研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [7] 宋丽芸. 垃圾焚烧飞灰的资源化研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [8] 张玉燕, 倪文, 李德忠, 等. 垃圾焚烧飞灰的处理技术现状[J]. 工业安全与环保, 2009, 35(1):1-3.
- [9] 刘元鹏. 垃圾焚烧飞灰重金属浸出特性及稳定化研究[D]. 山东: 山东农业大学, 2012.
- [10] 胡滨海. 浅谈垃圾焚烧发电厂飞灰处理技术[J]. 电站系统工程, 2007, 23(2):65-66.
- [11] Sakai S, Urano S, Takatsuki H. Leaching behavior of PCBs and PCDDs/DFs from some materials [J]. Waste Management, 2000, 20: 241-247.
- [12] 孙敬龙. 城市生活垃圾焚烧过程二噁英合成机理及拟制方法实验研究[D]. 天津: 天津大学, 2011.
- [13] 张岩. 垃圾焚烧飞灰中重金属的渗滤特性及飞灰固化处理的实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [14] 邓焱超, 李建新, 袁镇福, 等. 垃圾焚烧飞灰的无害化处理技术[J]. 电站系统工程, 2007, 23(4):1-4.
- [15] 李建新, 王永川, 严建华, 等. 城市垃圾焚烧飞灰资源化利用前景分析[J]. 电站系统工程, 2008, 24(1):9-11.
- [16] 王伟. 垃圾焚烧中抑制二噁英二次生成的方法探讨[J]. 化工设计通讯, 2010, 36(2):32-33.
- [17] 刘娟. 焚烧飞灰与污泥混合烧结制取轻骨料基础研究[D]. 沈阳: 沈阳航空工业学院, 2007.
- [18] 董绍兵. 城市生活垃圾焚烧飞灰的固化/稳定化处理技术[J]. 广西轻工业, 2009, (9):104-105.

(编辑 郭飞)