

水泥窑协同处置溴代阻燃剂 过程中溴代二恶英的生成机理概述

樊美蓉 (重庆交通大学, 重庆 400074)

摘要: 本文阐述了三种主流固废焚烧处置技术, 突出了水泥窑协同处置固废的优势, 针对水泥窑协同处置技术溴代二恶英的排放量问题进行了分析, 主要对溴代二恶英的生成机理和阻滞技术进行了概述。结论表明还要进一步对溴代二恶英的生成机理和阻滞技术进行研究以减少水泥窑协同处置固废过程中溴代二恶英的排放量。

关键词: 水泥窑; 溴代二恶英; 协同处置; 生成机理

0 引言

水泥窑协同处置固体废物技术是目前焚烧处理危险废物及城市生活垃圾的重要途径。具体是指在不改变最终产品熟料质量的前提下, 利用废弃物作为替代原料或者替代燃料, 取代一部分自然资源 and 化石燃料。相对于填埋和焚烧, 水泥窑协同处置固体废物主要具有以下特点, 焚烧温度高、停留时间长, 有利于废物中有机物的彻底燃烧和分解; 高温、高气体湍流度, 有效保证燃烧的充分进行; 水泥窑中天然的碱性气氛, 对燃烧产生的酸性气体能起到中和作用, 减少生成溴代二恶英所需溴源。除此之外, 水泥窑处置固体废物还有许多其他优点, 如可消纳的废物种类多、对可燃废物热值的适应范围大、无废渣排出、焚烧状态稳定、减少废气排放等。但是, 水泥生产过程会排放出大量的溴代二恶英等污染物, 而协同处置固废可能会加剧污染物的生成和排放。

溴代二恶英类化合物是一类剧毒环境污染物质, 多溴二苯并-对-溴代二恶英 (PBDDs) 和多溴二苯并呋喃 (PBDFs) 简称溴代二恶英 (PBDD/Fs), 与多氯二苯并-对-二噁英和多氯二苯并呋喃具有相似的物理化学性质、生物毒性和环境行为。随着溴代阻燃剂 (BFRs) 的广泛使用, 溴代二恶英类化合物的环境和健康风险日益增加, 对其环境问题的研究已成为当今环境科学的一大热点, 而中国在此方面的研究还相当薄弱。现有的关于含 BFRs 物质在热解、焚烧以及金属冶炼等工业热过程中 PBDD/Fs 生成的研究表明, 含 BFRs 物质的热过程 PBDD/Fs 的生成特征、模式与工业热过程及其各过程的条件密切相关, 但是影响溴代二恶英生成的因素还没有得到系统性认识和总结, 并且其生成部位和相关生成机理仍不清晰, 在水泥窑协同处置固废的情况下还鲜有研究, 因此需要不断地补充和完善。

1 热处置技术简述

不同的焚烧技术会影响二噁英的排放情况。从全球范围的运用来看, 炉排炉焚烧技术、流化床焚烧技术、水泥窑协同处置生活垃圾技术逐渐成为三种主流垃圾焚烧处置技术, 前两种在我国较为普及, 而水泥窑协同处

置技术处于起步阶段。

1.1 几种热处置技术的比对

炉排炉焚烧技术对垃圾质量和成分的要求较低, 前处理简单, 飞灰量少, 技术成熟, 燃烧稳定易于控制, 是最为成熟的焚烧技术。但炉排炉内需要机械装置, 限制了炉内温度的进一步提升, 而且垃圾在炉内不容易充分混合, 在燃烧过程控制不完全的情况下, 将会大量产生二噁英; 此外, 炉排炉建设成本相对较高且不适于焚烧含水率很高的污泥等, 也存在一定的局限性。流化床燃烧方式是垃圾燃烧最为彻底的方式之一, 单体设备处理量较大。将垃圾进行一定的前处理, 包括脱水和粉碎, 再辅助以一定的补燃措施, 流化床内部燃烧温度可以提高到 900~1000℃, 从而远离溴代二恶英的最佳生成区间。水泥窑协同处置技术水泥生产常用的窑型为回转窑, 其本身的燃烧环境 (温度高, 停留时间长) 有助于有机物质的彻底分解。人们总体认为由于水泥生产过程中煅烧物中硫的存在对溴代二恶英的形成有一定的抑制作用, 硫能够降低 Cu 的催化活性, 还可以消耗氯, 从而减弱芳香族化合物的氯代作用, 减少二噁英前驱物的数量, 因此削弱了前驱物生成二噁英的反应途径; 另一方面, 水泥窑中的碱性环境, 可以吸收一部分 HBr 酸性气体。国内虽颁布了相关的法律法规规定了水泥窑生产过程中二噁英的排放标准, 但针对水泥窑生产过程中以及共处置条件下的二噁英排放情况研究相对较少。

1.2 水泥窑协同处置固废的技术优势

水泥窑协同处置不仅可实现废弃物的减容化、利用废弃物中有机物的热值, 还可以固化焚烧后的废渣。与此同时, 水泥窑自身的高温碱性环境也利于有毒有害物的完全焚毁, 避免“二次污染物”的产生, 是一种符合可持续发展战略的环保技术。研究表明溴代二恶英在水泥窑系统中是一个吸附沉降过程, 5000t/d 水泥生产线可降解 669~1325mg/a 毒性当量的溴代二恶英。这主要得益于水泥窑从根本上破坏溴代二恶英的形成条件和环境, 对溴代二恶英的抑制和扩散控制方面有着独特的优势: 焚烧温度高, 停留时间长, 烟气扰动大, 满足抑制溴代二恶英生成过程遵循“3T+E”的原则。高温碱性环境氛

围有效抑制酸性物质的排放，源头上固化吸收 Br⁻，使溴代二恶英失去形成的条件，废气处理性能好，无残渣飞灰产生。水泥工业系统具有较高的吸附、沉降和收尘处理特性，原料磨和除尘系统收集的超细微粉可吸附烟气中痕量的溴代二恶英，回用再生产实现溴代二恶英高温处理及熟料固化，不会造成溴代二恶英再扩散。燃料或生料中的硫分对溴代二恶英的产生有抑制作用。这些硫分使 Br⁻ 转化为稳定氯盐化合物，且硫分可与 Cu²⁺ 生成 CuSO₄ 而钝化溴代二恶英的催化反应。同时，硫分也会形成黄酸盐酚前驱物或含硫有机化合物（联苯并噻蒽或联苯并噻吩），阻止了溴代二恶英的生成。

2 水泥窑协同处置固废面临的问题

2.1 溴代二恶英的排放量问题

目前国内普遍使用的是新型干法水泥窑，新型干法水泥窑由于具有三个有利于溴代二恶英分解的条件，即高温，足够的停留时间以及强烈的湍流度，故不论采用何种类型的燃料，溴代二恶英的排放浓度相对较低。但是水泥窑产生的烟量较大，以熟料生产规模 2000t/d 的新型干法水泥窑为例，每天的烟量约为 300~500 万 Nm³。焚烧 1t 生活垃圾排放的烟量约在 5000Nm³，参考现在实施的生活垃圾焚烧污染控制新标准中规定的 0.1ngI-TEQ/Nm³ 溴代二恶英排放限值，则其每天排放的溴代二恶英总量为 50ug，即熟料生产规模 2000t/d 的新型干法水泥窑每天排放的溴代二恶英总量与日处理量为 100t 的生活垃圾焚烧炉吨 / 天排放量相当。

2.2 水泥窑协同处置的其他问题

对于西方的一些发达国家，水泥窑存在的必要性已日益表现在其对废物的处理技能上，而我国作为发展中国家，水泥厂的经济效益才是头等大事。因此，我国在水泥窑协同处置固体废物方面虽然取得了一系列进展，但若要进行推广和大范围的应用，仍存在着许多问题和挑战。

①缺乏成熟可靠的预处理和协同处置技术，我国水泥窑协同处置固废技术起步较晚，技术积累少、水平低，并且固废成分复杂，对于某些关键或特殊的预处理和协同处置技术还未掌握；②缺乏完善的相关政策体系，并且在企业内部也缺少监督管理制度，或者由于监管力度不足，致使一部分废弃物得不到有效的处理。

3 溴代二恶英的生成机理和阻滞技术

3.1 协同处置固废过程中溴代二恶英的生成机理

基于固废燃烧和热解过程中溴代二恶英生成路线的研究，目前被公认 3 种溴代二恶英重新生成机理主要为：高温气相反应。固废燃烧过程中，烟气中的碳氢类化合物和分子氯或氯游离基通过重排、自由基缩合、环化作用、聚合反应生成一系列多溴代苯（PBBzs）、多溴苯酚（PBPs）等化合物，这些化合物在 500~800℃ 的温度范围内并伴有氯化铁、氯化铜的存在和催化作用，通过羟基取代和脱溴生成 PBDF，部分进一步加氢反应生成 PBDD。高温气相反应是一种气相均质反应，不同于低

温异相催化（气固两相）反应的前驱物合成和 Denovo 合成。燃烧区内，未完全燃烧产物溴苯、溴酚、多环芳烃等小分子化合物在 300~600℃ 温度范围和飞灰表面过渡金属（Cu、Fe）的存在和催化作用通过分子重组、缩合、氯化反应生成 PBDD/Fs。Denovo 从头合成，在燃烧后的低温区域内，大分子碳（残碳）与氧、氯、氢等元素通过基元反应，在合适的温度（200~400℃）、气氛和部分过渡金属离子催化下，经过一系列复杂的化学反应生成 PBDD/Fs。

3.2 协同处置固废过程中溴代二恶英的阻滞技术

协同处置固废的种类会影响溴代二恶英的生成，基于溴代二恶英的生成机理的条件可知，不同废弃物中所含的前驱体、溴源和催化物质（Fe³⁺、Cu²⁺）等会直接影响着水泥窑内溴代二恶英的生成量以及分布与特征。固废协同处置量也会影响溴代二恶英的生成量，固废处置量不仅影响熟料烧成的产量和品质，还可能会影响水泥窑内溴代二恶英的生成和排放。由此，在保证熟料的产量和质量及设备运行稳定条件下，可以尽量提高燃料的替代率以充分发挥水泥窑协同处置的优势。预处理技术方案也会影响溴代二恶英的生成，目前，我国固废除一般工业固废外，主要来源于市民生活垃圾，而就生活垃圾的处理技术就共存多种技术路线，其中水泥窑协同处置就衍生有气化炉、分选脱水、热盘炉、生物发酵和分选气化复合等不同预处理路线与水泥窑相结合的技术方案。水泥窑协同处置生活垃圾所用的不同预处理工艺及其溴代二恶英的排放结果不同。

后期捕集方法的代表是除尘器，除尘器的种类很大程度上影响其除尘效率，其效率直接决定了固废焚烧系统尾部的溴代二恶英排放水平。后期治理技术的代表是选择催化还原法技术。选择催化还原法 SCR 技术最早是由美国提出，主要用于烟气中氮氧化物的脱除降解，在催化剂和氨气条件下，其脱硝效率可高达 90%，目前已广泛覆盖应用于电厂。

4 结论

水泥窑独特的高温焚烧、碱性环境等条件十分有益于协同处置固废，尽管目前已有的研究表明烟气中的溴代二恶英浓度并不高，且符合国家排放标准，但由于烟量大，并伴随着水泥窑协同处置生活垃圾和污泥量的不断增加，溴代二恶英的排放量也不容忽视。研究溴代二恶英的生成机理以及阻滞技术是减少溴代二恶英危害环境和人体的重要途径。

参考文献：

- [1] 詹明秀. 水泥窑协同处置固废溴代二恶英排放特性和生成机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [2] 王灵树. 模拟水泥窑碱性环境对二噁英的抑制实验研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [3] 肖海平, 茹宇, 李丽, 闫大海, 彭政, 王宁, 张国亮. 水泥窑协同处置生活垃圾焚烧飞灰过程中二噁英的迁移和降解特性 [J]. 环境科学研究, 2017, 30(02): 291-297.