

焚烧处置飞灰及底渣资源化处置新工艺简析

季爱兵 (江苏柏瀚环境科技有限公司, 江苏 南京 210000)

摘要: 本文介绍了焚烧处置残渣 (HW18) 性质和危害, 分析了不同工艺处置焚烧处置残渣 (HW18) 的优缺点, 提出适合处置焚烧处置残渣的工艺技术。

关键词: 飞灰; 底渣; 富氧侧吹熔炼炉; 合金再生炉

1 概述

我国将焚烧灰渣分为飞灰和底渣。飞灰系指烟气净化系统收集到的焚烧残余物, 包括烟灰、注入的吸附剂、烟道气的冷凝产物等。底渣系指焚烧后炉床上的剩余物, 由熔渣、玻璃、陶瓷等不可燃物和部分未燃有机物组成。飞灰和底渣等资源化利用不仅具有良好的经济效益, 更具有较高的环保效益。本文将根据飞灰和底渣的物理化学特性进行研究, 提出适合资源化处置的工艺, 为飞灰和底渣的资源化综合利用提供参考。

2 飞灰及底渣的理化特性分析

2.1 垃圾焚烧飞灰的理化特性

垃圾焚烧飞灰 (772-002-18): 垃圾焚烧因高温而伴随着大量重金属元素进入焚烧飞灰中。生活垃圾焚烧飞灰有大量重金属及二噁英等有害物质。飞灰产量占原生垃圾量的 3%~5%。飞灰中富集大量挥发性重金属元素, 如 Pb、Zn、Cr、Cu、Cd 等, 该金属化合物容易逸出, 如果不妥善处理, 将对环境造成重大危害。熔融相中 Cl 的占比为 20.0%, 主要以 NaCl 和 KCl 的形式存在, 其余的氯化物形式极少。

2.2 底渣的理化特性

底渣 (772-003-18): 根据危险废物的理化性质, 危险废物焚烧底渣中必然含有一定的重金属, 如汞, 经《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007) 检测高于 0.1mg/L 则属于危险废物, 高于 0.25mg/L 则需要经过预处理方能进入危险废物填埋场进行安全填埋; 又如铅、镍、砷等, 质量浓度高于 5mg/L 属于危险废物, 其中铅高于 5mg/L、镍高于 15mg/L、砷高于 2.5mg/L 则禁止直接进入危废填埋场处置; Zn 高于 100mg/L 属于危险废物。

2.3 焚烧处置残渣 (HW18) 高温分解特性

根据相关的研究表明: 随着反应温度升高, 飞灰 / 残渣减重效果不断增加, 飞灰 / 残渣中更多有害物质散发到气相态当中。飞灰最大减重发生在 1500℃处, 反应后的熔融玻璃体相比原生飞灰减重超过 40%。1300℃时, 飞灰 / 残渣减重最少, 仅减少 12%。

选取 1300、1400、1500℃温度下的熔融玻璃体进行检测, 采用 GB 5085.3-2007《危险废物鉴别标准 浸出毒

性鉴别》、GB 16889-2008《生活垃圾填埋污染控制标准》对熔融冷却后产生的玻璃体进行了浸出毒性试验。根据实验表明, 在 1500℃及以上温度处置效果最佳。

2.4 飞灰及残渣高温分解特性分析

由于飞灰及残渣中含有的铁 (Fe)、铬 (Cr) 等高熔点金属, 其还原反应及相关热力学数据如表 1。

根据相关的研究表明: 铁的高温还原开始温度为 977K, 铬的高温还原开始温度为 1469K; 在还原温度 1300~1450℃, $w(C)/w(O)=1.2$; 还原时间 20~25min, 铁金属化率 93%; Cr 的金属化率 70%。

2.5 小结

①熔融处理后的飞灰 / 残渣 / 表面处理废物等有非常好的减重效果; 随着反应温度增加, 处置物料的减重率也会提高, 1500℃下熔融减重大于 40%; 建议资源化处置炉的处置温度 $\geq 1500^\circ\text{C}$; ②玻璃熔融体的密度为 2800kg/m^3 , 可以减容 80%; ③熔融玻璃体中以 Ca 和 Si 的化合物为主。超过 45% 的 Cu, 30% 以上的 Zn、Cd、Pb 和 45% 的 Ni、Cr 等重金属均封存在熔融玻璃体中。玻璃熔融体对飞灰有非常好的固定效果, 且冷却后的熔融体危废浸出率低于危险废弃物毒性浸出标准, 可作为建筑材料综合利用。

3 飞灰及残渣资源化熔炼工艺比较分析

3.1 富氧侧吹熔炼炉

3.1.1 富氧侧吹熔炼炉的发展历史

侧吹熔炼是熔池熔炼方式的一种, 1949 年前苏联专家提出概念, 1988-1991 年我国开始考察并引进; 2008 年我国国内有色企业开始推广并使用。

3.1.2 富氧侧吹熔炼炉的原理及特点

①富氧侧吹炉设有熔池, 对于含铅和铜较高的原料, 可以产出粗铅和冰铜, 锌、铜、锗等易挥发金属则提供收尘系统回收; ②由于采用富氧熔炼, 烟气量小, 易于提高烟气二氧化硫浓度, 渣中的硫转化为产品硫酸, 提高了项目的经济效益, 也更满足环保要求; ③冶炼过程在熔融状态下进行, 喷入富氧空气形成强烈搅动, 传质传热效果好, 还原剂利用率高; ④密封性好, 漏风率低。采用氧气浓度 45%~85% 的富氧空气, 烟气量及烟气带走的热量大幅度减少, 使冶炼过程的能耗大幅度降低;

⑤采用碎煤作燃料和还原剂，取代价格较高的焦粉和粉煤，生产成本降低；⑥氧气侧吹炉熔池部位采用铜水套，使炉子寿命延长至8~10年，减少停产检修的成，生产作业率大幅度提高。

3.2 合金再生熔炼炉

3.2.1 合金再生炉的发展历史

合金再生炉就是传统意义上的埋弧炉进行部分升级改造；1906年德国西马克公司（西马克集团）提供全世界第一台埋弧炉，从此，埋弧炉被广泛应用在铁合金、有色金属或其他专业工业领域。

3.2.2 合金再生炉的原理及特点

①原料的适应性广，特别是对于金属（重金属）含量较高、炉渣熔点高以及硫含量高的危废资源适应性强；②合金再生炉工艺生产操作相对灵活，在设备开炉、停炉操作相当简单；③合金再生炉熔炼温度可达到1600~1750℃，熔炼时间约80~85min；有利于危废资源的金属还原和炉渣分离；能最大限度的降低渣中的金属（特别是重金属）含量，利于水渣的二次资源利用；④生产处置能力大，单条线处置量可达30万t/a；生产作业率高，年作业率可达8000h/a（91.3%）。

3.3 熔炼工艺比较分析

3.3.1 高温熔炼反应原理比较

①炉渣直接参与化学反应。通过还原剂的作用，把金属的氧化物还原下来，进入合金。通过对炉渣成份和碱度调整，还原剂用量的调整来控制成份，去除合金中硫、磷等有害杂质。还可改善某些反应的热力学和动力学条件，以提高合金液的质量；②炉渣对合金熔体有保护作用。一般说来炉渣比合金轻，而浮在合金上面，可以保护合金，避免合金被炉温过热，减少合金挥发，合

金的收得率更高；③炉渣是炉子热制度的重要调节器炉渣中所含氧化物的种类及其含量不同，炉渣有不同的物理性质，如熔点、比电阻等不同。

3.3.2 工艺方案对比分析

富氧侧吹炉和合金再生炉工艺方案进行比较，详细比较见表2。

4 总结

飞灰和残渣资源化处置需要进行高温处置，有效降低玻璃体炉渣中的铁、铬等元素：①富氧侧吹炉的熔炼温度1300~1400℃，中等还原强度，不具备有效回收铁、铬、镍等高熔点物料的条件；由于飞灰/残渣的最佳玻璃态需要1500℃以上，侧吹炉冶炼温度不够导致炉渣无法融化和炉渣层无法有效传热，同时由于渣中重金属（Ni、Cr等）未有效脱除，尾渣亦有可能被定义为危废。项目技术风险较大；②合金再生炉具有多个档位（最高33个档位），可进行大范围温度调节，在1300℃左右可处置含铜、铅等低熔点危险废物，在更高的1600℃可处置含镍、铁、铬等高熔点危险废物；1600℃的炉内冶炼温度可使飞灰/残渣更好的形成玻璃态炉渣，有效降低玻璃态的有害元素；③项目的总体投资、危险废物处置费用等方面，合金再生炉工艺均优于富氧侧吹炉工艺；④建议采用合金再生炉工艺作为飞灰、残渣等危险废物的首选处置工艺。

参考文献：

- [1] 中国生态环境部,2017中国生态环境状况公报[Z].2018.
- [2] GWKB3-2000.生活垃圾焚烧污染控制标准[S].北京：中国标准出版社,2000.
- [3] 张楚,王爽.城市垃圾焚烧飞灰高温熔融处理实验研究[J].辽宁石油化工大学学报,2019,39(6):31-35.

表1 还原反应及相关热力学数据

还原反应及相关热力学数据			
编号	反应式	$\Delta G^\circ / J + mol^{-1}$	反应开始温度 /K
1	$3FeO-Cr_2O_3+3C=3Fe+3Cr_2O_3+3CO$	491490-415.3T	1185
2	$2/3Cr_2O+26/9C=4/9Cr; C_2+2CO$	114410-83.05T	1373
3	$2/3Cr_2O_3+18/7C=4/21Cr-C_3+2CO$	115380-82.09T	1403
4	$2/3Cr_2O+2/3Cr+C_3-2/3Cr_2C+2CO$	682627-346.01T	1973
5	$2/3Cr_2O_3+54/15Cr; C_2+26/15Cr-C_3+2CO$	555727-344.18T	1615

表2 富氧侧吹炉和合金再生炉对比表

序号	名称	富氧侧吹炉	合金再生炉
1	处置物料种类	对铁、铬等熔点较高的危废种类无法有效处置	各种物料均可处置
2	主要能源	煤+天然气或类似物料	煤+电，以电为主
3	还原剂	煤或类似物料	焦粉或焦丁
4	炉内还原性和还原温度	弱还原性，渣中含有大量未还原金属（铁、铬等） 还原温度：1300-1400℃	强还原性，渣中含有极少量的金属（铁、铬等） 还原温度：1500-1650℃
5	富氧	需要	无
6	处置量	能力小，15万t-20万t/a	能力大，最大可达30万t/a
7	生产灵活性	较差	较强
8	投资	2.0亿	1.6-1.7亿
9	环保	粉尘、CO ₂ 、SO ₂ 等排放较大	粉尘、CO ₂ 、SO ₂ 等排放较小
10	危废处置成本	950-1100元/t	850-1000元/t