

“十二五”
国家重点图书



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

可燃固体废弃物 能源化利用技术

岑可法 倪明江 严建华 李晓东 池 涌 等编著

Technologies of
Combustible Solid Waste to Energy

中国工业出版社

“十二五”
国家重点图书



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

可燃固体废弃物 能源化利用技术

岑可法 倪明江 严建华 李晓东 池 涌 等编著

Technologies of
Combustible Solid Waste to Energy



化学工业出版社

· 北京 ·

本书分为两篇,共12章。上篇为基础理论篇,介绍可燃固体废弃物资源化利用与处置理论基础,主要阐述了固体废弃物典型组分的物理化学特性;固体废弃物热解、气化、焚烧特性;固体废弃物典型组分焚烧污染特性及控制;固体废弃物焚烧过程中二噁英生成特性;固体废弃物焚烧飞灰基本特性。下篇为技术应用篇,介绍可燃固体废弃物资源化利用与处置技术及其应用,主要阐述了各种资源化利用与处置技术特点及其应用情况,内容主要包括固体废弃物焚烧、热解、气化主要技术流派及工艺系统;生活垃圾焚烧技术及应用;废物焚烧二噁英有机污染物排放控制技术;废物焚烧飞灰处理技术;危险废物回转热解焚烧集成技术及其实例;高热值废物热解制油技术及其高质化利用。

本书具有较强的系统性、技术性和参考价值,可供环境工程、能源工程等领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考,也可供高等学校相关专业师生参阅。

图书在版编目(CIP)数据

可燃固体废弃物资源化利用技术/岑可法等编著.
北京:化学工业出版社,2016.3

ISBN 978-7-122-26197-7

I. ①可… II. ①岑… III. ①可燃性-工业废物-固体废物-废物综合利用 IV. ①X705

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第020093号

责任编辑:刘兴春 刘 婧

装帧设计:韩 飞

责任校对:宋 玮

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张34¼ 字数856千字 2016年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:198.00元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

本书编著者在国内较早开展了以可燃固体废弃物为代表的低品位能源的高效清洁利用,在可燃固体废弃物资源化利用及无害化处置方面承担了国家重点基础研究发展计划(973计划)、国家高技术研究发展计划(863计划)、国家高技术产业化示范项目、国家科技支撑计划项目、国家自然科学基金、国际合作项目、部委省级重点科研项目以及企业委托项目100余项,取得了多项具有国际先进水平的研究成果,尤其在固废热处理过程二噁英生成和控制等相关研究方面确立了领先地位。在工程应用方面,研制出了拥有独立知识产权、适合中国国情的生活垃圾焚烧发电、污泥热干化焚烧和危险废物热解焚烧处置成套技术和装备,并在全国得以广泛应用,积累了丰富的工程应用经验。根据笔者的研究成果和国内外近期发表的众多研究成果与论文,编著了本书。

本书突破专业学科和研究领域限制,重点阐述了可燃固体废弃物的热转化方法、关键污染物多途径控制的共性关键理论基础;详细介绍了具有针对性、代表性的可燃固体废弃物的高效清洁利用集成技术系统和运行经验。本书内容分成基础理论和技术及应用两个部分,共12个章节。基础理论部分主要介绍了固体废弃物理化特性;固废热解、气化、焚烧特性;固废焚烧污染特性及控制;焚烧过程二噁英生成及控制;飞灰基本特性及重金属浸出。技术及应用部分详细介绍了废弃物资源化利用的技术及工艺系统;生活垃圾焚烧技术及应用;焚烧过程二噁英排放与控制技术;废物焚烧飞灰处理技术;危险废物回转热解焚烧集成技术及案例;高热值废弃物热解制油技术及高质化利用。本书的特色还在于详细介绍了浙江大学自主研发的生活垃圾和危险废物热解焚烧处置的应用工程案例。

本书内容主要依托笔者多年的基础研究、中试试验和工程应用等成果及国内外同行发表的相关论著,其中岑可法院士、倪明江教授、严建华教授、李晓东教授、池涌教授、蒋旭光教授、陆胜勇教授、黄群星教授、金余其研究员、薄拯教授和陈彤副教授等自始至终共同参与本书选题、内容拟定、结构商议、文献综述、数据整理和文稿撰写,为本书完成做出了重要贡献。编著者同时对王智化教授、马增益教授、王飞教授、严密博士、杜长明博士、曹玉春博士、林晓青博士和诸多浙江大学热能工程研究所博士和硕士毕业生对本书做出的贡献表示衷心感谢。限于编著者时间及水平,本书难免存在不妥及疏漏之处,敬请读者批评指正。

编著者

2016年1月

目录

CONTENTS

上篇 基础理论篇

1 绪论

2

1.1 固体废弃物概念	2
1.1.1 定义及基本特性	2
1.1.2 来源及分类	3
1.2 可燃固体废弃物资源化利用基础研究进展	4
1.2.1 高值化预处理调质和源头控污	4
1.2.2 以低二噁英排放为目标的热化学转化机理研究	5
1.2.3 关键污染物二噁英和重金属排放控制	5
1.3 可燃固体废弃物资源化利用技术发展	7
1.3.1 生活垃圾焚烧技术	7
1.3.2 污泥干化焚烧技术	8
1.3.3 危险废物集中焚烧处置技术	8
1.3.4 可燃固体废弃物资源化利用技术发展展望	9
参考文献	10

2 固体废弃物典型组分物理化学特性

11

2.1 固体废弃物的物理成分和物理特性	11
2.1.1 城市生活垃圾的产量	11
2.1.2 影响城市生活垃圾产量的因素	12
2.1.3 典型物理组成	13
2.1.4 物理组成主要影响因素	15
2.1.5 城市垃圾的物理特性	16
2.2 固体废弃物的化学特性	18
2.2.1 元素分析	18
2.2.2 工业分析	21
2.2.3 热值(发热量)	22

2.2.4 灰分的熔融特性	23
2.3 城市固体废弃物产量和热值预测	23
2.3.1 固体废弃物的产量预测方法和模型	23
2.3.2 固体废弃物的热值及其预测方法	26
参考文献	35

3 固体废弃物热解、气化、焚烧特性

39

3.1 固体废弃物热解、气化、焚烧概述	39
3.1.1 固体废弃物热解、气化、焚烧的定义、比较及特性 参数	39
3.1.2 固体废弃物热解、气化、焚烧发展概述	41
3.2 固体废弃物的热解特性	44
3.2.1 热解原理、影响因素及分类	44
3.2.2 城市生活垃圾热解特性	51
3.2.3 其他典型固体废弃物热解特性	57
3.3 固体废弃物的气化特性	61
3.3.1 气化原理及影响因素	61
3.3.2 城市生活垃圾气化特性及研究	68
3.3.3 其他典型固体废弃物气化特性	78
3.4 固体废弃物的焚烧特性	83
3.4.1 固体废弃物焚烧的指标和相关法规标准	83
3.4.2 焚烧原理、影响因素及分类	86
3.4.3 城市生活垃圾焚烧特性	91
3.4.4 其他典型固体废弃物焚烧特性	98
参考文献	108

4 固体废弃物典型组分焚烧污染特性及控制

111

4.1 典型废物组分焚烧 SO_2/NO_x 排放特性	111
4.1.1 垃圾流化床焚烧 SO_2 的影响因素及排放特性	111
4.1.2 垃圾流化床焚烧 NO_x 的影响因素及排放特性	115
4.2 典型废物组分焚烧 HCl 排放特性	120
4.2.1 HCl 的来源	120
4.2.2 HCl 的生成机理	123
4.2.3 HCl 的危害	123
4.2.4 HCl 排放特性	124
4.2.5 国内外生活垃圾焚烧烟气排放标准	129

4.3 典型废物组分焚烧重金属排放特性	133
4.3.1 重金属污染物的危害	133
4.3.2 重金属污染物的来源	134
4.3.3 焚烧过程中重金属污染物的形成及迁移机理	135
4.3.4 影响重金属分布的因素	136
参考文献	145

5 固体废弃物焚烧过程中二噁英生成特性

150

5.1 废物组分焚烧过程中二噁英生成机理	150
5.1.1 原生垃圾中的二噁英	150
5.1.2 高温气相反应	152
5.1.3 低温异相反应	154
5.2 二噁英生成的关键影响因素认识	164
5.2.1 氧气	164
5.2.2 氯源	165
5.2.3 含碳量	167
5.2.4 催化剂	168
5.2.5 温度	171
5.2.6 水分	172
5.2.7 反应时间	173
5.2.8 飞灰粒径	173
5.2.9 焚烧技术及炉型	175
参考文献	175

6 固体废弃物焚烧飞灰特性

181

6.1 废物焚烧飞灰物理特性	181
6.1.1 形状及颜色	181
6.1.2 堆积密度	184
6.1.3 含水率	185
6.1.4 热灼减率	185
6.1.5 熔融特性	186
6.1.6 pH 值	187
6.1.7 颗粒直径及粒径分布	188
6.1.8 比表面积和孔隙率	191
6.2 废物焚烧飞灰的化学及晶相结构特性	192
6.2.1 飞灰的化学成分	192

6.2.2	飞灰的晶相	195
6.2.3	飞灰中重金属分布特点	196
6.3	废物焚烧飞灰重金属的浸出特性	200
6.3.1	各国飞灰中重金属渗滤特性的评价标准	202
6.3.2	飞灰中重金属渗滤机理及影响因素	203
6.3.3	飞灰中重金属渗滤特性	205
6.4	废物焚烧飞灰二噁英分布特性	211
	附表	213
	参考文献	218

下篇 技术及应用篇

7 固体废弃物焚烧、热解、气化主要技术流派及工艺系统 224

7.1	固体废弃物垃圾焚烧工艺系统及主要技术流派	224
7.1.1	国内外焚烧技术的发展历史	224
7.1.2	现代垃圾焚烧技术	224
7.2	固体废弃物垃圾热解气化工艺系统及主要流派	229
7.2.1	垃圾热解气化原理	229
7.2.2	垃圾热解气化工艺的发展	230
7.2.3	热解气化技术的分类	230
7.3	固体废弃物垃圾热处置其他工艺系统及主要技术流派	235
7.3.1	垃圾气化熔融技术原理	235
7.3.2	垃圾气化熔融技术分类	236
7.3.3	等离子体气化熔融技术	238
	参考文献	238

8 典型生活垃圾焚烧技术及应用 240

8.1	流化床焚烧技术特点及流化床垃圾焚烧炉种类	240
8.1.1	流化床焚烧技术特点	240
8.1.2	流化床垃圾焚烧炉种类	242
8.2	流化床垃圾焚烧炉的技术发展分析	247
8.3	炉排炉焚烧技术特点及其种类	258
8.3.1	炉排炉焚烧技术特点	258
8.3.2	炉排炉类型及其结构形式	260
8.4	炉排炉焚烧炉的技术发展分析	264
8.4.1	国外引进炉排炉技术	264

8.4.2 国内自主研发炉排炉技术	266
参考文献	267

9 废物焚烧二噁英有机污染物排放控制技术 269

9.1 废物焚烧二噁英控制技术概述	269
9.1.1 焚烧炉进料特性控制	270
9.1.2 抑制燃烧过程及燃后区域中二噁英的生成	270
9.1.3 烟气以及飞灰中二噁英的脱除及降解措施	272
9.2 废物焚烧炉内二噁英抑制技术	274
9.2.1 含硫阻滞剂抑制技术	275
9.2.2 硫氮阻滞剂抑制技术	278
9.2.3 碱性化合物对二噁英的抑制作用	279
9.2.4 炉后冷却阶段二噁英控制技术	280
9.3 多途径耦合降解方法	285
9.3.1 气相二噁英的降解	285
9.3.2 固相二噁英的降解	293
9.3.3 液相二噁英的降解	308
9.4 指示物与二噁英生成关联机理研究及其在线监测	309
9.4.1 二噁英及其间接测量	309
9.4.2 二噁英指示物的选择	309
9.4.3 指示物与二噁英生成关联机理	312
9.4.4 指示物与二噁英关联模型	313
9.4.5 指示物的在线监测	316
9.5 二噁英的末端处理技术	320
9.5.1 烟气中脱除二噁英的方法	320
9.5.2 布袋除尘装置并结合活性炭吸附技术	321
9.5.3 布袋系统运行中需注意的问题	325
参考文献	327

10 废物焚烧飞灰处理技术 340

10.1 废物焚烧飞灰控制技术概述	340
10.2 飞灰固化/稳定化技术	341
10.2.1 固化/稳定化的评价指标	341
10.2.2 飞灰水泥固化的机理分析	342
10.2.3 飞灰水泥固化样品的制作	343
10.2.4 固化样品的扫描电镜及 XRD 分析	344

10.2.5	固化样品重金属渗滤特性研究	348
10.3	机械化学法处理飞灰技术	353
10.3.1	机械化学法的定义	353
10.3.2	医疗垃圾焚烧炉飞灰中二噁英的球磨机械化学降解研究	353
10.4	低温热处理法处理飞灰技术	360
10.4.1	低温热处理法的定义	360
10.4.2	低温搅拌炉热处理医疗焚烧飞灰半工业性研究	361
10.4.3	10t/d 医疗垃圾焚烧系统飞灰热处理系统经济性分析	365
10.5	热等离子体熔融飞灰处理技术	366
10.5.1	热等离子体熔融技术的定义	366
10.5.2	垃圾焚烧飞灰热等离子体熔融处理研究	366
	参考文献	372

11 危险废物回转式多段热解焚烧集成技术及其实例 374

11.1	危险废物热解焚烧技术特点	374
11.1.1	危险废物的定义	374
11.1.2	热解焚烧技术	375
11.1.3	危险废物焚烧烟气净化技术	377
11.1.4	危险废物热解焚烧技术标准与法规	378
11.2	危险废物回转式多段热解焚烧集成技术及其实例	379
11.2.1	多形态危险废物进料集成及协调控制技术	381
11.2.2	适应复杂组分危险废物, 具有防腐功能和炉渣自清除技术的新型回转窑焚烧技术	386
11.2.3	基于高温介质温度场重建及特征污染物监测信息反馈的燃烧控制优化技术	398
11.2.4	危险废物焚烧二噁英全过程控制和烟气联合净化集成技术	416
11.2.5	危险废物回转式多段热解焚烧集成处置装置应用实例	452
	参考文献	463

12 高热值废物热解制油技术及其高质化利用 465

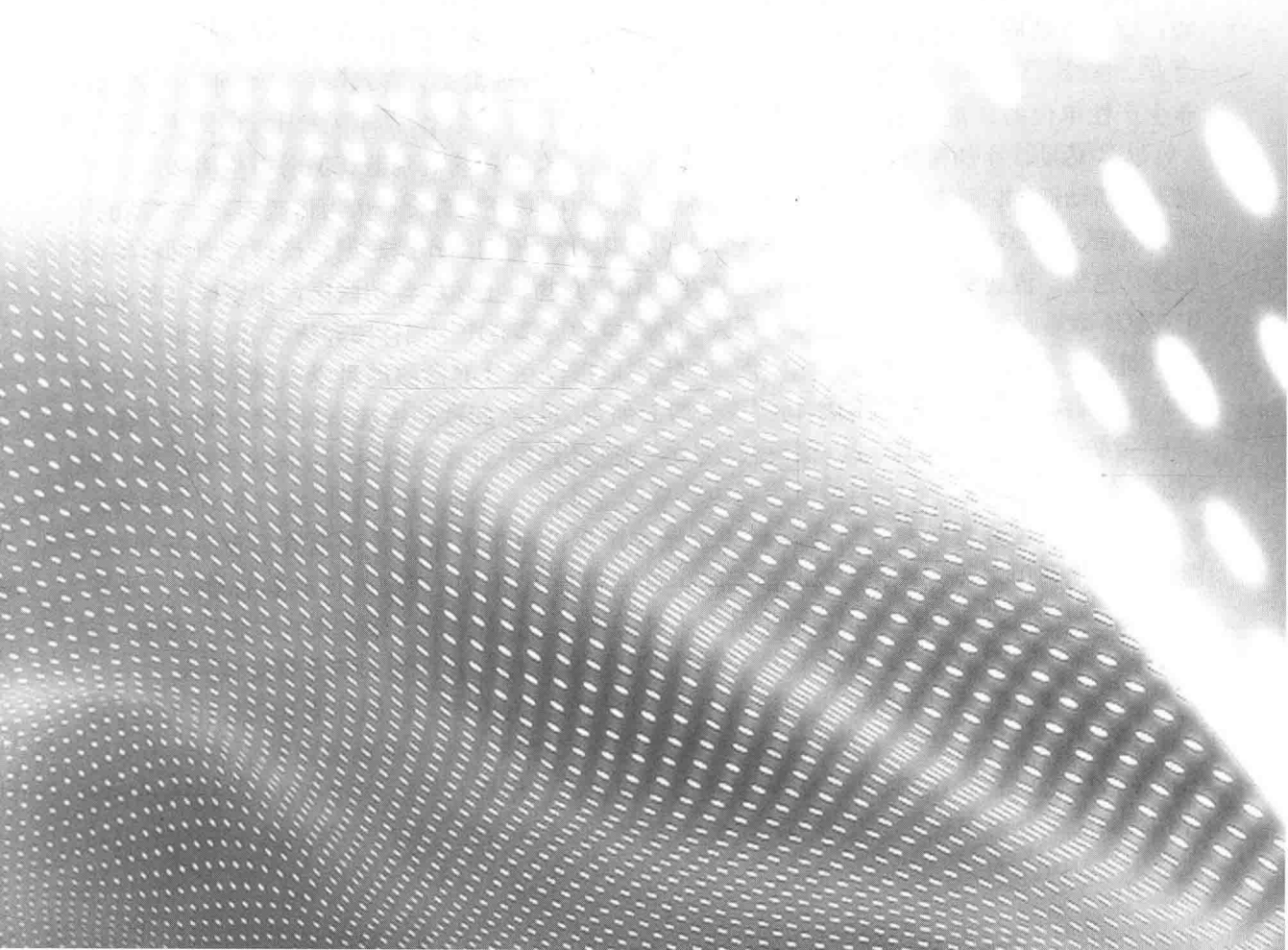
12.1	高热值废物热解制油技术特点	465
12.1.1	概述	465

12.1.2	废旧轮胎热解制油技术	465
12.1.3	油泥的热解制油	483
12.1.4	废弃印刷线路板热解制油技术	498
12.2	高热值废物高质化利用及其案例分析	510
12.2.1	热解炉设计原则	511
12.2.2	轮胎破碎系统	512
12.2.3	油气分离系统	514
12.2.4	炭黑处理系统	515
12.2.5	热力系统	517
12.2.6	分离系统与干燥系统	519
12.2.7	电气系统	522
12.2.8	控制系统	523
12.2.9	给排水部分	523
12.2.10	环境保护	526
12.2.11	节约与合理用能	532
	参考文献	533

A dashed rectangular box containing the text '上篇'. On the left side of the box, there are two right-pointing arrows. On the right side, there is a downward-pointing arrow. Below the box, there is a solid horizontal bar.

上 篇

基础理论篇

The bottom half of the page features a large, abstract, grayscale pattern. It consists of numerous small, overlapping, curved lines that create a sense of depth and movement, resembling a stylized landscape or a complex texture.

1 | 绪 论

1.1 固体废弃物概念

1.1.1 定义及基本特性

根据《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，固体废弃物是指人类在生产、生活和其他活动中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的固态、半固态和置于容器中的气态的物品、物质以及法律、行政法规规定纳入固体废物管理的物品、物质，简称“固废”。

这里所指的生产包括工农业、矿山、交通运输、邮政电信等各种工矿企业的生产建设活动；生活包括居民的日常生活活动，以及为保障居民生活所提供的各种社会服务及设施，如商业、医疗、园林等；其他活动则指国家各级事业及管理机关、各级学校、各种研究机构等非生产性单位的日常活动。

人类活动、生物体新陈代谢和自然环境演变，只要消耗物质资源，都会产生固体废弃物。就人类活动而言，社会化生产的生产、分配、交换、消费环节都会产生固体废弃物，产品的生产、流通、消费环节也都会产生固体废弃物，产品生命周期的产品规划、设计、原材料采购、制造、包装、流通和消费等过程一样会产生固体废弃物，土地的各功能区，住宅区、商业区、工业区、农业区、市政设施、文化娱乐区、户外空地等都会产生固体废弃物^[1]。

固体废弃物具有鲜明的时空特性。时间性是指仅相对于目前的科学技术和经济条件而言，随着科技的发展，昨天的废物将成为明天的资源。空间性是指废物仅仅相对于某一过程或某一方面没有使用价值，某一过程的废物可能成为另一过程的原料，故固废常被称为“放错地方的资源”。

多数固体废弃物并非是集中在某一个地方产生，而是散布在各个地方，在进行处理处置、资源化利用之前，首先需要收集起来，这就带来了固体废弃物处理成本的增加。此外，固体废弃物还具有一些特性，如产生量大、种类繁多、性质复杂、来源分布广泛，并且一旦发生了固体废弃物所导致的环境污染，其危害具有潜在性、长期性和不易恢复性。

固体废弃物处理，是指通过物理、化学、生物等不同方法，使固体废弃物转化为适于运输、贮存、资源化利用以及最终处置的一种过程。固体废弃物的物理处理包括破碎、分选、沉淀、过滤、离心等处理方式，其化学处理包括焚烧、焙烧、浸出等处理方法，生物处理包括好氧和厌氧分解等处理方式。固体废弃物处置，是指最终处置或安全处置，解决了固体废

弃物的归宿问题,如堆置、填埋等方式。

固体废弃物的减量化、资源化和无害化是我国 20 世纪 80 年代中期提出的控制固体废弃物污染的三大技术政策。“减量化”是指通过适宜的手段减少固体废弃物的数量和减小其容积;“资源化”是指通过各种方法从固体废弃物中回收有用组分和能源,旨在减少资源消耗、加速资源循环,保护环境;“无害化”是指将固体废弃物通过工程处理,达到不损害人体健康、不污染周围环境的目的。今后的发展趋势是固体废弃物从无害化走向资源化,资源化又以无害化为前提,无害化和减量化应以资源化为条件,这就是三者间的辩证关系。

随着社会经济发展和城市化进程的推进,城市规模不断扩大,产生的数量庞大的包括生活垃圾、污泥、产业废弃物、医疗废弃物等在内的可燃固体废弃物,已带来了严重的环境问题和社会问题,越来越受到全社会的关注。据不完全统计,截至 2012 年,我国设市城市生活垃圾处理率达到 93.3%,无害化处理率达到 84.8%。全国 657 个设市城市生活垃圾清运量 $1.708 \times 10^8 \text{ t/a}$, 各类生活垃圾处理设施 701 座,处理能力为 $44.6 \times 10^4 \text{ t/d}$,无害化处理量约为 $1.45 \times 10^8 \text{ t/a}$ 。其中填埋场有 540 座,处理能力为 $31.0 \times 10^4 \text{ t/d}$,实际处理量为 $1.05 \times 10^8 \text{ t/a}$;城市生活垃圾焚烧厂 138 座,处理能力为 $12.3 \times 10^4 \text{ t/d}$,实际处理量为 $3584 \times 10^4 \text{ t/a}$;城市生活垃圾堆肥厂(含综合处理厂)23 座,处理能力为 $1.27 \times 10^4 \text{ t/d}$,实际处理量为 $393 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。当前,生活垃圾焚烧处理量进一步增加,以堆肥处理为主的各类综合处理处于萎缩状态,卫生填埋场的数量和处理能力略有增长^[2]。因此,随着我国城镇化步伐的进一步加快,如何科学处置以城市生活垃圾为主的可燃固体废弃物已经成为城市生态文明建设和实现社会经济可持续发展的一项重要内容。

1.1.2 来源及分类

固体废弃物主要来源于人类的生产和消费活动,人们在开发资源和制造产品的过程中,必然产生废物;任何产品经过使用和消耗后,最终将变成废物。

固体废弃物分类的方法有多种,按其组成可分为有机废物和无机废物;按其形态可分为固态废物、半固态废物和液态(气态)废物;按其污染特性可分为危险废物和一般废物等。根据《固体废物污染环境防治法》,分为城市生活垃圾、工业固体废弃物和危险废物。

(1) 城市生活垃圾

城市生活垃圾又称为城市固体废弃物,它是指在城市居民日常生活中或为城市日常生活提供服务的活动中产生的固体废弃物,其主要类别包括厨余物、废纸、废塑料、废织物、废金属、废玻璃陶瓷碎片、砖瓦渣土、粪便,以及废家用什具、废旧电器、庭园废物等。城市生活垃圾主要产自城市居民家庭、城市商业、餐饮业、旅游业、市政环卫业、交通运输业、文教卫生业等行业和行政事业单位、工业企业单位以及水处理污泥等。它的主要特点是成分复杂,有机物含量高。影响城市生活垃圾成分的主要因素有居民生活水平、生活习惯、季节、气候等。

(2) 工业固体废弃物

工业固体废弃物是指在工业、交通等生产过程中产生的固体废弃物。工业固体废弃物主要包括以下几类。

① 冶金工业固体废弃物 主要包括各种金属冶炼或加工过程中所产生的各种废渣,如高炉炼铁产生的高炉渣,平炉、转炉、电炉炼钢产生的钢渣,铜镍铅锌等有色金属在冶炼过程中产生的有色金属渣,铁合金渣及提炼氧化铝时产生的赤泥等。

② 能源工业固体废弃物 主要包括燃煤电厂产生的粉煤灰、炉渣、烟道灰,采煤及洗煤过程中产生的煤矸石等。

③ 石油、化学工业固体废弃物 主要包括石油及加工工业产生的油泥、焦油页岩渣、废催化剂、废有机溶剂等,化学工业生产过程中产生的硫铁矿渣、酸渣碱渣、盐泥、釜底泥、精(蒸)馏残渣,以及医药和农药生产过程中产生的医药废物、废药品、废农药等。

④ 矿业固体废弃物 主要包括采矿废石和尾矿。废石是指各种金属、非金属矿山开采过程中从主矿上剥离下来的各种围岩,尾矿是指在选矿过程中提取精矿以后剩下的尾渣。

⑤ 轻工业固体废弃物 主要包括食品工业、造纸印刷工业、纺织印染工业、皮革工业等工业加工过程中产生的污泥、动物残物、废酸、废碱以及其他废物。

⑥ 其他工业固体废弃物 主要包括机加工过程产生的金属碎屑、电镀污泥、建筑废料以及其他工业加工过程产生的废渣等。

(3) 危险废物

危险废物是指列入国家危险废物名录或是根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定具有危险特性的废物。危险废物的定义:“危险废物是固体废弃物,由于不适当的处理、贮存、运输、处置或其他管理方面,它能引起或明显地影响各种疾病和死亡,或对人体健康或环境造成显著的威胁。”

固体废弃物的分类,除以上三者之外,还有来自农业生产、畜禽饲养、农副产品加工以及农村居民生活所产生的废物,如农作物秸秆、人畜禽排泄物等。这些废物多产于城市郊区以外,一般多就地加以综合利用,或做沤肥处理,或做燃料焚化。在我国的《固体废物污染环境防治法》中对此未单独列项做出规定。

1.2 可燃固体废弃物能源化利用基础研究进展

由于可燃固体废弃物具有成分复杂、多变和地域差异性等特点,各个国家和不同地区对其处理及其污染控制采取不同的处理方法。固体废弃物的简易填埋与露天焚烧对环境具有很大的威胁。日本学者 Shinsuke Tanabe^[3]对印度尼西亚垃圾填埋场周边和其他控制区域土壤中的二噁英含量进行了研究,结果表明垃圾填埋场附近土壤中二噁英的含量是居民生活区土壤中二噁英含量的 3000 倍以上。美国环保署 Brian K. Gullett 博士^[4]对美国二噁英的排放源进行了研究,其结果表明,在 21 世纪后,美国二噁英的主要排放源是农作物的露天焚烧和森林大火。另外,在美国包括生活垃圾和生物质在内的露天焚烧过程中所产生的二噁英远大于城市生活垃圾和医疗废物焚烧厂所产生二噁英的总量。

因此,基于高效清洁热化学转化技术的能源化利用技术,因节约土地、使用寿命长,同时具有资源化、无害化和减量化的优势,是可燃固体废弃物处置的国际发展趋势。

1.2.1 高值化预处理调质和源头控污

可燃固体废弃物的组成和来源受居民生活水平、能源结构和季节变化等因素的影响,具有组分复杂、高水分、热值多变等特点,其热化学转化机理及污染物的生成和控制与常规燃料显著不同。已有的研究还表明,不同组分在可燃固体废弃物热解、气化、燃烧等热化学转化过程中存在复杂交互影响。

在可燃固体废弃物高值化预处理调质方面,近年来,针对高含水率固体废弃物的生物干化预处理技术日益受到关注。该技术以水分去除为目标,有机物通过生物降解而产生热量,

驱动水分以蒸汽形式去除,既降低废物含水率,也减少组分粘连性、提高混合废物(垃圾)的可机械分选性,为将固体废弃物制备为高价值的垃圾衍生燃料(Refuse Derived Fuel, RDF)、实现资源和能源回收最大化提供基础。现有的研究和工程实践主要集中于通过反应器设计优化、入料性质调节、干化工艺参数调控(温度、通风)等措施,改善处理产物的燃料性质,如热值、含水率、均质性等。但是,对于预处理产物的燃烧过程特性、二次污染的影响机理、干化过程本身的节能方法等尚鲜有研究。

在源头控污方面,由于可燃固体废弃物来源的复杂性,目前预处理普遍集中在毒害废物简单归类、分拣基础上,较少关注源头定向分离控污。我国可燃固体废弃物热处置过程中污染物的排放控制基本停留在过程和末端处理水平,从而导致二噁英、重金属造成潜在的二次污染等问题。

1.2.2 以低二噁英排放为目标的热化学转化机理研究

针对我国可燃固体废弃物的特点,我国在20世纪90年代中期就开始对可燃固体废弃物能源化利用开展研究,浙江大学、清华大学、东南大学、华中科技大学、中国科学院、同济大学、华南理工大学等高校和科研机构在城市生活垃圾、污泥和医疗废物等废物的燃烧、热解及气化特性,重金属和二噁英的生成机理及污染控制等方面开展了大量基础性研究工作。

目前国内外主要的可燃固体废弃物焚烧技术包括机械炉排炉、循环流化床和回转窑等。中国循环流化床垃圾焚烧技术的开发始于20世纪90年代,经过多年的研究,已取得很大的成绩,相继推出了代表各自技术特征的循环流化床垃圾焚烧技术。国内流化床垃圾焚烧炉技术的发展从一开始就是国产化的,主要技术研制单位包括浙江大学、清华大学和中科院工程热物理所等,浙江大学热能工程研究所完成的“基于循环流化床的垃圾焚烧发电技术”获得了2006年国家科技进步二等奖。

气化熔融焚烧技术是目前可燃固体废弃物热化学转化方面研究较多的一个方向,该技术通过低温气化过程实现深度脱氯、减少金属氧化,从而在还原性气氛下实现低二噁英生成。同时通过高温熔融实现二噁英及其前驱物的分解、重金属稳定固化,因此基于该技术的可燃固体废弃物在热处置过程中二噁英和重金属的排放能得到有效控制。20世纪90年代中期以后,东南大学、浙江大学、中国科学院等单位分别开展了热解、气化、熔融燃烧机理方面的研究。

1.2.3 关键污染物二噁英和重金属排放控制

(1) 二噁英类物质

二噁英为多氯代二苯并-对-二噁英(PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(PCDFs)两类物质的总称,不同PCDD/Fs的毒性随氯原子的位置和数目不同存在差异,含有4~8个氯原子,且在2、3、7、8位置上都有氯取代的二噁英才有毒,共有17种。随氯原子数目的增加,二噁英毒性随之减弱,毒性可相差1000倍以上。

1977年Olie等在荷兰阿姆斯特丹市废弃物焚烧炉排放的飞灰和烟道气中检出了二噁英类,此后的研究表明废弃物焚烧炉是许多国家环境中二噁英类的主要生成源。近年来随着对废弃物焚烧炉的改进以及安装更先进的污控装置,废弃物焚烧排放二噁英类的量急剧下降。日本近10年来二噁英类的年排放总量由8.13kg TEQ(Toxic Equivalent Quantity,毒性当量)下降到400g TEQ^[5]。目前工业发达国家二噁英类污染控制的重点已由废弃物焚烧向金属冶炼等其他工业污染源转移。

在垃圾焚烧减少二噁英排放量方面所取得的成功应主要归功于科学家们对焚烧过程中二噁英生成机理研究的突破性进展。20 世纪 80 年代中至 90 年代初,人们对焚烧过程中二噁英类的生成机理研究取得了一些共识,一些重要的前驱体已得到确认。

国外焚烧设施多年的运行经验表明,小型焚烧炉二噁英类污染问题严重,集中处理的大型生活垃圾焚烧发电设施二噁英类物质容易得到有效控制。垃圾在焚烧炉内得以充分燃烧是减少二噁英类生成的根本所在,“3T+E”控制法是国际上普遍采用的措施,即保证焚烧炉出口烟气的足够温度(Temperature)、烟气在燃烧室内停留足够的时间(Time)、燃烧过程中适当的湍流(Turbulence)、过量的空气(Excess Air)。国外研究表明,即使是在 300℃下经飞灰催化,CO 和 CO₂ 不能生成二噁英。由于焚烧炉烟气中的二噁英类主要是吸附在飞灰表面,因此高效除尘可以极大地减小焚烧设施向大气排放二噁英类。

从废弃物焚烧的二噁英排放控制技术发展历程来看,可归结为三个阶段。

第一阶段,20 世纪 80 年代初至 90 年代,主要通过改进燃烧状况和运行条件来控制不完全燃烧产物的生成,同时结合烟气净化装置。

第二阶段,20 世纪 90 年代至 20 世纪末,各地区包括美国、日本、中国台湾地区商业焚烧炉实际监测结果表明电除尘会促进二噁英的生成,活性炭可以吸附烟气中的二噁英,此阶段采用的二噁英控制技术在第一阶段的基础上,基本采用干法或半干法结合布袋除尘烟气净化装置同时采用活性炭吸附来控制二噁英的生成,在这一阶段重点仅是吸附和转移 17 种有毒的二噁英,以控制其排放为主要目的。一般活性炭的吸附是不具有选择性的,在活性炭吸附有机污染物的同时,挥发性重金属及其化合物也可以被吸附,从而也减少了向大气中释放重金属的量。

第三阶段,21 世纪初至今,在第二阶段控制技术的基础上各国研究人员开展了各种控制技术研究,包括 Gore 公司生产的 Remedia 催化过滤布袋系统、SCR、各种抑制剂以及韩国、中国台湾地区采用的双布袋系统等^[6~8]。这一阶段已有阻滞 210 种中的 17 种有毒二噁英的生成方面的要求,并开始逐步采用催化方法将有毒二噁英催化分解为 HCl/CO₂/H₂O 等小分子化合物方法。已有的研究表明,煤与垃圾掺烧时释放的硫及其氧化物对燃后区二噁英生成具有重要的抑制作用。中国科学院生态环境研究中心和浙江大学热能工程研究所都开展了焚烧过程二噁英类污染物的阻滞机理的研究,通过加入阻滞剂可以与二噁英类及其前驱体发生作用,也可以对反应的催化剂灭活,从根本上抑制了二噁英类的生成。目前得到研究的阻滞剂主要包括含 N 物、含 S 物及碱性物质,例如 Na₂S、NH₃、CO(NH₂)₂ 和 CaO 等。然而目前阻滞机理研究还很不成熟,阻滞效率受到多种因素的干扰,需要揭示其内在规律以增加阻滞效率的稳定性。自 20 世纪 90 年代,欧美已推出几种可用于焚烧设施烟气中二噁英类降解的催化剂,测试数据显示对烟气中二噁英类的去除率很高,但设备的投资和运行费用很大。

从当前研究和应用的进展来看,焚烧前(源头)、焚烧中(过程)和焚烧后(尾部)的全过程控制理念是今后废弃物焚烧过程中二噁英排放控制的大趋势,如何有效减少和抑制焚烧全过程的 17 种有毒的二噁英生成并实现其彻底降解(即降低焚烧系统的二噁英排放)是研究重点。

另外,焚烧尾气中氯苯等前驱体和二噁英浓度存在一定的关联关系,但这种关系受很多因素影响,通过探索其关联规律,所获得的规律性关联成果将使建立氯苯或其他前驱体与