

危险废物的热处理技术

王小如 陈登云

Frank Lee

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

(香港浸会大学化学系)

[摘要] 介绍国际上各类先进的危险废物热处理技术的原理和优缺点, 并提出用高频电感耦合等离子体技术来处理危险废物的设想、计划与可行性。

[关键词] 危险废物, 热处理, 电感耦合等离子体, 多氯联苯

1 前言

危险废物 (Hazardous Waste) 是指“能对人群健康或环境造成现实危害或潜在危害的工业废物, 包括冶炼固体物、化学及化工废固体物、废油漆及涂料、废油、废溶剂、废原液及母液等”^[1]。另外, 特殊专业有害废弃物如医院废弃物、生物技术废弃物与放射性废弃物也包括在危险废物的定义中。危险废物的安全处理问题日益引起各国政府及企业的重视, 纷纷投入巨资发展危险废弃物处理技术。该领域已成为环境科学的一个研究热点, 并成为新兴环保产业的一个重要方向。

经过科学家与环境工作者的不断探索, 目前已发展了五大类危险废物的处理技术: (1) 安全填埋, (2) 热分解处理, 包括焚烧 (Incineration) 与热裂 (Pyrolysis), (3) 物理-化学处理, (4) 生物分解, (5) 固定化及稳定化。其中, 热分解处理因其应用广泛、快速、高效、二次污染小而展示了美好的发展前景。国际上对热处理技术的评价经常采用 7 个指标^[2]: (1) 可商业化水平, (2) 应用对象广泛性, (3) 处理容量, (4) 最终产物形式, (5) 二次污染的控制水平 (尾气、废水等), (6) 操作复杂性, (7) 运转费用。我国现有炉型大多用途单一, 废气排放控制不严格, 多氯二苯并二恶英 (PCDDs) 与多氯二苯呋喃 (PCDFs) 等焚烧残余剧毒物的监测与控制仅在起步阶段^[3], 可商业化水平也不高。事实上, 国外也有不少运转中的焚烧炉也达不到 PCDDs 与 PCDFs 等控制标准, 因而大力发展先进的热处理技术已成为环境工作者日益紧迫的任务。

2 先进热处理技术简介

1991年, 美国能源部与环保局总结评价了各国现存的各种热处理技术, 推荐其中 27 种为最有前途的危险废物处理技术^[2]。这些技术通常包括 5 个部分: 进样系统、热解系统、热解产物处理系统、尾气及固体残留处理系统及监测控制系统。技术的关键部分是热解系统与热解

国家自然科学基金优秀中青年人才专项基金资助项目。

本文于 1995 年 1 月 16 日收到。

产物处理系统, 它们的有效性与配合协调性决定了该技术的先进性。针对某一类废物(如多氯联苯(PCB)、氯乙烯单体(Vinyl Chloride Monomer)等)的热处理技术以及尾气中PCDDs和PCDFs等的监测控制技术也在蓬勃发展之中^[4,5]。

在热处理技术中, 按热解方式不同, 大致可分为以下五类^[2,6]

2.1 燃料热源热解技术

该技术的代表性设备是旋转窑(Rotary Kiln)。内衬耐火材料的圆柱型炉不断旋转, 以使废物混合并向前移动, 以辅助燃料助燃, 有第二燃烧室处理第一室产气和尾气处理装置(改进炉温后即溶渣炉)。该设备的优点: (1) 适用于多种废物, (2) 残渣易于处理, (3) 可用于高温处理难分解废物, (4) 运行稳定性好。其不足: (1) 安装费用高, (2) 粉尘大, (3) 含水量大的废物会沾在炉壁上, (4) 球形废物可能未经处理即滚出, (5) 热效率不高, (6) 不能经常开关。

燃料热源技术商业化程度一般较高, 如循环床燃烧(Circulating Bed Combustion), 西屋O'conner 焚烧炉(Westinghouse/O'conner Combuster), 熔渣窑(Slagging Kiln), 流化床(Fluidize Bed), 多联炉(Multi-Hearth), 旋风式焚烧法(Cyclone), 熔盐(Molten Salt) 处理法, 低温热分离器(Low Temperature Thermal Separator), 常规温度(Conventional Temperature) 热解法等, 都与旋转窑类似, 他们适应不同废物要求, 各有优缺点, 但在解决二次污染尤其是尾气中PCDDs与PCDFs的问题上都有很大困难。

2.2 电热源电解技术(包括微波及红外技术)

该技术的代表性设备是熔融玻璃炉(Glass Furnace)。在炉中利用电极加热熔融玻璃(1000—1300℃)作供热介质, 废物及空气导入到熔融玻璃表面或内部, 废物在高温下分解并反应, 废气流到后处理体系, 残渣被玻璃包裹并移出体系。该设备的优点: (1) 适用于多种废物, 分解率高; (2) 残渣被玻璃包裹而固定化; (3) 装置简单紧凑; (4) 尾气和粉尘少。其不足: (1) 水分多的废物必须事先干燥; (2) 重的固体物易沉积; (3) 废物中金属成分影响电极工作; (4) 能耗及安装费用高。

电热源技术的处理对象针对性较强, 如: 红外线加热炉(Infrared Furnace)只用于被有机物污染的垃圾及泥浆, 分红外蒸发有机物和高温焚烧两个步骤; 微波熔融炉(Microwave Melter)只用于熔融及固定化放射性废物及粉尘; 高温移动式壁反应器(High-Temperature Fluid-Wall Reactor)只用于固体废物。电热源技术的特点是设备简单, 尾气较易处理, 但仍存在能耗大及PCDDs和PCDFs残留等问题。

2.3 等离子体热解技术

该技术的代表性设备有: (a) 等离子体电弧炉(Plasma Arc Furnace)。以等离子体电弧代替普通间段式进料的焚烧炉的热源, 适用于难处理废物, 但电能消耗很高, 操作步骤较复杂。(b) 等离子体离心式反应器(Plasma Centrifugal Furnace)^[8,9]。结构为二室反应器, 半连续进料, 废物进入以每分钟50转旋转的第一室, 在贫氧条件下以等离子炬加热热解, 气态产物流向第二室完全燃烧, 固体熔融并因离心而紧靠室壁。当加料至约500kg时第一室转速减慢, 熔液流向室中心的孔排出体系, 形成玻璃化固体。如果采用纯氧或空气等离子体, 则尾气很少。离心式反应器的优点: (1) 固体产物玻璃化而固定; (2) 由于熔融体保护, 耐热材料消耗少; (3) 尾气少, 二次污染控制费用少。其缺点: (1) 体系复杂, 电极、传动带及轴等部分需常

更换；(2) 电能消耗大；(3) 对操作条件要求高，必须由专业人员操作。

原来用于钢铁工业及工业粉尘处理与回收的许多等离子体技术也逐渐进入危险废物处理领域，如三相等离子体炉(Three Phase Plasma)^[10]，悬式震波等离子体炉(Sustained Shockwave Plasma)^[11]，冷膛区等离子体炉(Plasma Cold Hearth Furnace)^[12]等。

2.4 现场处理技术

代表性技术有：(a) 现场玻璃化技术(In-situ Vitrification)。在被污染的土壤中钻一系列小孔行成方阵，放入石墨电极，土壤表面洒上石墨粉后通电，高温至 2000 ℃，使土壤熔融而玻璃化，热解有机物且固定重金属。气体产物由表面罩子收集，通 O₂ 燃烧并通过尾气处理系统后排空。一个大型体系已通过验证，设备可在 16 小时内从一地点移动到另一地点，玻璃化深度可达 15 米。该技术的优点：(1) 减少后处理及二次污染；(2) 可用于垃圾堆积场的再处理；(3) 产物稳定性好，不渗漏；(4) 效率高。其不足：(1) 只用于固体废物，(2) 水分越多效率越低，(3) 只限于含重金属及有机质废物，(4) 高能耗。(b) 微波放电技术(Microwave Discharge)，在现场用微波加热土壤至 300 ℃，只用于蒸发沙性或石灰性土壤中的有机物，需要后处理装置，尚未通过验证。

2.5 其他技术

富氧燃烧法(Oxygen Enriched Incineration)和控制空气(Controlled Air)燃烧法可针对不同废物与多种炉型或后处理装置联用以达到高分解效率。还有一些专门设计为处理液态有机废物的技术如：(1) 喷雾焚烧法(Liquid Injection)，(2) 等离子体热解反应器(Plasma Pyrolysis Reactor)，(3) 陶瓷熔融炉(Liquid Fed Ceramic Melter)。设计为处理水相中少量有机污染物的反应器和技术如：(1) 超临界流体氧化法(Supercritical Fluid Oxidation)，(2) 湿空气氧化法(Wet Air Oxidation)等。设计为利用分解产物作燃料的反应器，如(1) 蒸汽热反应器(Stream Detoxifier)，(2) 常规热解(Conventional Pyrolysis)，(3) 等离子体热解(Plasma Pyrolysis)，(4) 连续气化(Sequential Gasification)，(5) 催化热解(Catalytic Pyrolysis)及催化燃烧(Catalytic Incineration)等技术。上述技术多为适应特定的要求而设计的，各有其优越之处^[2]。

3 危险废物处理技术发展新动向——高频电感耦合等离子体(ICP)

随着等离子体技术在化学危险废物处理上的日益广泛的应用，其高温特性日益显示出无可比拟的优越性，尤其是对 PCB、农药和医院及生物技术废弃物(感染性废弃物)的处理，要求对这些剧毒化合物的破坏率达 99.9999% 以上。但是由于技术上的原因，已被采用的技术目前均为直流等离子体(DCP)，其不足之处严重地限制了该技术的进一步的推广应用。因而提出一种新设想，即用高频电感耦合等离子体(ICP)替代直流等离子体进行废物处理。

ICP 以其高温和稳定性而在原子光谱及质谱分析仪器中广泛用作激发光源及离子源。随着 ICP 的功率不断提高(已可达万瓦级)，应用氧气、空气作为支持气体的技术已趋成熟，用 ICP 替代 DCP 作为废物处理热源已成为可能。由于高频电流的趋肤效应，载气能在 ICP 炬焰中心形成一个通道，废物随载气进入中心通道，在 10 000 ℃ 以上高温环状等离子体作用下迅速热解并在尾焰部分与冷却气混合；如果采用氧气为冷却气，高温氧原子与热解产物迅速反应，可达到很高的危险废物破坏效率。采用 ICP 技术，热解与产物处理两部分合二为一，结

构更简单,使可移动式系统设计成为可能。同时,采用 O_2 作冷却气及反应气,相当于一个墙热反应器(Wall-heat Reactor),并减少了耐火材料的消耗。系统没有运动部件,也使操作复杂性大大降低。

香港浸会大学与厦门大学正合作进行这一技术的研究,建立了一套实验室研究用低功率(1—2 kW) ICP 工作系统,包括射频功率发生器,阻抗匹配控制系统,炬管室,样品引入系统和气体控制系统。同时,组装了气体切换装置用于 ICP 支持气体由氩气到氧气或空气的切换,并优化最佳的气体配比等条件以保证 ICP 的稳定放电及有毒废物的完全氧化。用四氯化碳,氟里昂等结构简单且利于研究的难分解含卤毒物进行初步研究,确定最佳的进样方式与进样容量。在目前实验室 2 kW 小功率 ICP 处理设备的初试条件下,危险废物的处理容量、设备投入、平均处理成本等都与等离子体离心式反应器相近。通过改进设备的设计,改变 ICP 气氛等方法,还可进一步加大容量,降低能耗。显示了美好的发展前景。

课题组还拟建立一在线与离线反应体系的分析系统,以对危险废物在 ICP 高温条件下的分解机理及其归宿进行研究。现场技术包括现场光谱技术(原子发射光谱仪,紫外可见分光仪,激光散射监测气溶胶装置)和现场色谱技术(与气相色谱仪联用)。运用光谱技术不仅可获得反应动力学过程数据,还可监测 Cl, Cl^+ , ClO 等自由基在 ICP 中的行为与归宿,填补高温区(大于 3300 K)含卤分子碎片的特性研究的空白,并为 ICP 中分解含卤废物(PCB 等)的研究提供理论依据。离线分析技术包括液氮冷却富集技术,气相色谱-质谱仪,气体电子轰击飞行时间质谱仪,光电子能谱仪,电子扫描镜,X 光粉末衍射谱仪。离线技术的分析结果将给出有机毒物的分解效率,尾气及尾气气溶胶的组成与结构,可能的转化产物(如 PCDDs, PCDFs 与小分子等)及其物理化学性质的信息(包括自由基归宿),为 ICP 技术在废物处理领域的应用提供可行性研究基础。目前已开始进行初步的在线光谱实验,进一步的在线与离线检测即将在香港浸会大学进行。

更进一步,我们还将应用上述研究积累起的数据,结合“工程化学数据库”等已有信息,建立计算机等离子体模拟体系。模拟 PCB 等有毒废物在 ICP 中的分解行为,用化学计量学智能化方法寻求最佳的 ICP 操作参数,并在实践中加以调整,用实际危险废物的处理数据加以验证。进而模拟工业规模的 ICP 危险废物处理系统,寻求最佳的参数,包括载气的成分与流量,功率利用系数,进料方式与速率,分解残留,尾气后处理条件等,并把允许排放标准、处理容量与实际处理的经济核算联系起来,使该课题的研究向实用方向转化。在初步应用时,ICP 处理技术的对象为有毒、难分解的含卤废液及各种 VOCs (Volatile Organic Compounds)。

我们的目标是应用所得的研究结果,建立起大容量、商品化、高效率、低能耗的 ICP 危险废物处理系统,从而进入蓬勃发展的危险废物处理市场,参与竞争。我们对系统的进一步发展及实际应用拭目以待。

4 展望

甚至在制造业处于低谷时,环保技术产业仍一枝独秀。由于各国环境保护法的严格限制,危险废物的来源企业不得不应用更先进的处理技术。香港每年花费巨资出口处理 PCB^[13],美国每年约有 1800 万公斤溴化阻燃剂有待完善处理,医院及生物技术废弃物的严格处理技术还有待进一步发展,这些都为危险废弃物处理技术提供了广阔的市场。ICP 处理技术以其高科

技、高效率的处理功能, 应有极大的潜力发展成为未来环保产业一个新领域。

参 考 文 献

- [1] 国家工业污染调查办公室. 全国工业污染源调查评价与研究. 北京: 中国环境科学出版社, 1990, 271.
- [2] EG&G Idaho Inc., the U. S. Department of Energy. Thermal Processes Evaluation for RWMC Waste. Idaho Falls: Haz Answer Inc., 1991, 8.
- [3] 李灵军, 陈宇东, 蒋可. 焚烧排放物中多氯联苯 (PCBs)、类似于二恶英 PCB 同类物及二恶英的分析. 见:《分析化学进展》编委会. 分析化学进展. 南京: 南京大学出版社, 1994, 1035.
- [4] 日铁化工机株式会社. 有机盐素化合物系废液の烧却处理装置. 环境技术, 1990, 19 (12): 748.
- [5] Mischer G. Verbrennung polychlorierter Biphenyle (PCB) und ähnlicher Verbindungen. Staub-Reinhaltung der Luft, 1989, 49 (7-8): 217.
- [6] Lee CC, Huffman GL, Ondich G et al. Handbook of Incineration of Hazardous Wastes. USA: CRC Press, 1991, 255.
- [7] Rink KK, Larsen FS, Kozinski JA et al. Thermal Treatment of Hazardous Waste——A Comparison of Fluidized Bed and Rotary Kiln Incineration. Energy & Fuels, 1993, 7: 803.
- [8] Ondrey G, Fouhy K. Plasma Arcs Sputter——New Waste Treatment. Chemical Engineering, 1991, 98 (12): 32.
- [9] U. S. Department of Energy. Environmental Assment for Retech Inc.'s Plasma Centrifugal Furnace Evaluation. 1991, 1.
- [10] Klein H. Plasmatechnik für den Umweltschutz. Elektrowärme International, 1991, 49 (B2), B87.
- [11] Hepworth HT, Tylko JK, Han H. Treatment of Electric Arc Furnace Dust with A Sustained Shock Wave Plasma Reactor. Waste Management & Research, 1993, 11 (5): 415.
- [12] Burkard R, Hoffelner W, Eschenback RC. Recycling of metals from waste with thermal plasma. Resource Conservation and Recycling, 1994, 10 (1-2): 11.
- [13] Nash JM, Cheung B, Fung CH. et al. Control and Treatment of Hazardous (Chemical) Wastes in Hong Kong. Waste Management & Research, 1991, 9: 161.

THERMAL TECHNOLOGIES FOR HAZARDOUS WASTE DESTRUCTION

Wang Xiaoru Chen Dengyun

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Frank Lee

(Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Hong Kong)

Abstract Advanced or emerging thermal treatment technologies for hazardous waste destruction are presented, their principle, advantages and disadvantages are discussed as well. ICP (Inductively Coupled Plasma) technology holds a high potential for the destruction of refractory, toxic chemicals such as PCB or halogenated organic substance. The technique has been successfully tested in pilot scale demonstration in the U. S., but many scientific and technical problems remain to be sloved. The scientific basis of the technology for hazardous waste destruction and technical issues needing further study are discussed.

Key words hazardous waste, thermal destruction, inductively coupled plasma, PCB