

水泥窑协同处置垃圾衍生燃料对烟气污染物排放及熟料品质的影响*

徐化¹ 马玉峰² 潘淑萍³ 詹明秀^{1#} 陈彤²

(1.中国计量大学计量测试工程学院,浙江 杭州 310018;

2.浙江大学热能工程研究所,能源清洁利用国家重点实验室,浙江 杭州 310027;

3.浙江省环境监测中心,浙江 杭州 310012)

摘要 水泥窑协同处置垃圾衍生燃料(RDF)可以实现垃圾资源化利用,但需确保不会造成烟气污染物排放超标或使水泥熟料品质受影响。研究了国内某水泥厂新型干法水泥窑协同处置 RDF 前后烟气污染物排放及水泥熟料品质变化的情况。结果表明,水泥窑协同处置 RDF 的烟气中 SO₂、NO_x、NH₃、HCl 和 HF 的排放均符合《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915—2013)。重金属与二噁英的含量相比于协同处置 RDF 前虽略有升高,但仍低于《水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》(GB 30485—2013)的排放限值。协同处置 RDF 基本不影响水泥熟料的矿物组成,抗折强度和抗压强度相比掺加 RDF 前有所提高,并且符合《通用硅酸盐水泥》(GB 175—2007)的中普通硅酸盐水泥的 52.5R 强度等级要求,安定性合格率提高至 100.0%。协同处置 RDF 的水泥熟料中 Cu、Cd、Cr、Pb、As、Ni 的浸出浓度远小于《水泥窑协同处置固体废物技术规范》(GB 30760—2014)的标准限值。总之,水泥窑掺烧 RDF 对烟气污染物排放和熟料品质的影响较小,甚至可以提高水泥熟料的某些品质。

关键词 水泥窑 协同处置 垃圾衍生燃料 二噁英 水泥熟料

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2019.11.003

The influence of cement kiln co-processing of refuse derived fuel on flue gas pollutant discharge and clinker quality XU Hua¹, MA Yufeng², PAN Shuping³, ZHAN Mingxiu¹, CHEN Tong². (1. College of Metrology and Testing Engineering, China Jiliang University, Hangzhou Zhejiang 310018; 2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou Zhejiang 310027; 3. Zhejiang Environmental Monitoring Center, Hangzhou Zhejiang 310012)

Abstract: Cement kiln co-processing of refuse derived fuel (RDF) can achieve resource reuse of refuse. However, co-processing of RDF should not cause problems such as excessive emission of pollutants in the flue gas and affecting the quality of cement clinker. The emissions of pollutants in the flue gas and the quality of cement clinker before and after co-processing of RDF in a typical new dry cement kiln in China were investigated. Results showed that when RDF was co-processed in the cement kiln, the emission of SO₂, NO_x, NH₃, HCl and HF in the flue gas all met “Emission standard of air pollutants for cement industry” (GB 4915-2013). Though the content of heavy metals and dioxins were slightly higher than that before co-processing RDF, they were still lower than the emission limit of “Standard for pollution control on co-processing of solid wastes in cement kiln” (GB 30485-2013). The mineral composition of cement clinker after co-processing of RDF had little changed, but the flexural strength and compressive strength were improved and met 52.5R for normal Portland cement of “Common Portland cement” (GB 175-2007). Furthermore, the soundness acceptability reached 100.0%. Most importantly, the leaching concentrations of Cu, Cd, Cr, Pb, As and Ni were much lower than the standard limit of “Technical specification for co-processing of solid waste in cement kiln” (GB 30760-2014). In summary, co-processing of RDF in the cement kiln had little effect on the emission of pollutants in the flue gas and the quality of clinker, and even could improve certain performance of cement clinker.

Keywords: cement kiln; co-processing; refuse derived fuel; dioxins; cement clinker

垃圾衍生燃料(RDF)是通过筛选垃圾中诸如纤维、橡胶、食物废料、纺织物等可燃组分,经过破碎、烘干、二次筛选、挤压成型等步骤制成的燃料,可实

现垃圾的有效利用。然而,RDF 在利用过程中面临着二次污染的问题。

发达国家已广泛应用固体废物预处理技术与协

第一作者:徐化,男,1995年生,硕士研究生,主要从事固体废弃物资源化利用及其污染控制技术研究。[#]通讯作者。

*国家自然科学基金资助项目(No.51806205)。

同焚烧技术将 RDF 作为水泥工业化石燃料的替代燃料,其灰渣可作为水泥生产的原料,具有明显的经济效益和环境效益^[1]。荷兰的水泥工业拥有最高的燃料替代率,2007 年就已经达到 85%以上^[2]。德国水泥工业的燃料替代率从 2009 年的 58.4%上升到了 2013 年的 80.0%^[3]。近几年,我国水泥窑协同处置 RDF 技术也快速发展。

污染物排放情况是水泥窑协同处置 RDF 技术的首要研究任务。KARSTENSEN^[4]对欧洲水泥窑协同处置 RDF 的 2 000 个烟气样品检测发现,98%以上的样品符合欧盟的二噁英排放相关标准。ZEMBA 等^[5]调研葡萄牙两座水泥窑协同处置 RDF 时的 150 次烟气排放,二噁英毒性当量浓度均低于 0.1 ng I-TEQ/Nm³ 的当地排放标准。欧美国家具有良好的垃圾分类回收制度,一些含有重金属的固体废物不会进入 RDF。我国允许水泥窑协同处置含重金属的 RDF,而缺乏水泥窑协同处置 RDF 的重金属污染物排放研究。前人对于水泥窑协同处置污染土壤^[6]、垃圾焚烧飞灰^[7]、农药废物^[8]等的污染物排放研究也只是主要关注二噁英和酸性气体,而对重金属关注相对较少。此外,水泥厂在协同处置 RDF 的同时不能影响水泥产品质量^[9-10]。

因此,本研究对国内某水泥厂新型干法水泥窑协同处置 RDF 技术前后的烟气和熟料进测试,分析水泥窑协同处置 RDF 前后的污染物排放特性,同时研究水泥窑协同处置 RDF 前后的水泥熟料产品质量变化,探究水泥窑协同处置 RDF 的可行性。

1 材料与方法

1.1 新型干法水泥窑概况

本研究的新型干法水泥窑配有五级双系列悬浮预热器和分解炉,水泥窑的规格为 Φ4.8 m × 72.0 m,水泥熟料产量为 4 000 t/d,协同处置时每小时掺加 25 t RDF,可替代水泥生产所需热值的 17%。烟气依次流经悬浮预热器、预热锅炉、生料磨、除尘器和烟囱^[11]。同时,配备了低氮燃烧器和选择性非催化还原(SNCR)脱硝装置,并在窑尾安装电袋复合除尘器用以去除烟尘。

表 1 水泥窑烟气在线监测结果
Table 1 Online monitoring results of cement kiln flue gas

项目	CO ₂	CO	SO ₂	NO _x	NH ₃	CH ₄	HCl	HF
浓度 ¹⁾	4%	159.81	0	100.68	0	1.28	0.26	0.32
国家标准 ²⁾			200	400	10		10	1

注:¹⁾CO₂浓度以体积分数计,其他气体浓度均以质量浓度计,单位为 mg/Nm³; ²⁾国家标准指《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915—2013)。

1.2 样品采集

烟气污染物样品在窑尾烟囱采集。二噁英样品通过 934-AH 滤膜过滤后用 XAD-2 树脂采集;重金属样品采集参照《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157—1996)。

水泥生产线上随机抽取熟料样品。

1.3 样品分析

CO₂、CO、SO₂、NO_x、NH₃、CH₄、HCl 和 HF 等采用烟气分析仪(GASMET DX-4000)在线分析。

重金属采用《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 657—2013)分析。二噁英采用《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱—高分辨质谱法》(HJ 77.2—2008)分析,二噁英分析结果折算至 10%(体积分数)O₂条件下的浓度。

水泥熟料的安定性依据《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)分析;强度依据《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—1999)分析;矿物组成分析依据《水泥化学分析方法》(GB/T 176—2017)分析,并计算硅酸率(SM)、铝酸率(IM)和石灰饱和系数(KH)。水泥熟料中可浸出重金属含量依据《水泥窑协同处置固体废物技术规范》(GB 30760—2014)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 水泥窑协同处置 RDF 的烟气污染物排放特性

水泥窑协同处置 RDF 的常规烟气污染物分析结果如表 1 所示。可以看出,烟气中 GB 4915—2013 有规定的 SO₂、NO_x、NH₃、HCl 和 HF 浓度均达标,说明水泥窑协同处置 RDF 不会造成烟气中 NO_x、SO₂、NH₃、HCl 和 HF 的排放超标。

掺加 RDF 前后烟气中重金属分析结果如表 2 所示。水泥窑协同处置 RDF 对烟气中重金属几乎没有影响,铊、镉、铅、砷及其化合物和铍、铬、锡、锑、铜、钴、锰、镍、钒及其化合物虽略有增加,但仍远小于 GB 30485—2013 的最高允许排放标准。水泥生产过程中,重金属主要以离子的形式被固化于水泥熟料晶格中,而较少随烟气排出^[12]。研究表明,大

表 2 参加 RDF 前后重金属指标的检测结果
 Table 2 Determination results of heavy metals indexes before and after RDF co-processing

重金属指标	最高允许排放标准 ¹⁾	检测结果	
		掺加前	掺加后
汞及其化合物(以 Hg 计)	0.05	0.003 2	0.002 9
铊、镉、铅、砷及其化合物(以 As+Cd+Tl+Pb 计)	1	0.010	0.011
铍、铬、锡、锑、铜、钴、锰、镍、钒及其化合物 (以 Be+V-Cr+Mn+Co+Ni+Cu+Sn+Sb 计)	0.5	0.049	0.092

注:¹⁾以《水泥窑协同处置固体废物污染物控制标准》(GB 30485—2013)为标准。

多数重金属的固化率能达到 90% 以上, 即使是极易挥发的 Hg 也能达到 50%^[13]。另外, 重金属随烟气排出一般需要形成易挥发的氯化物, 而水泥窑的天然高碱性气氛, 能有效抑制酸性气体的生成, 减少氯源, 从而减少烟气中重金属的排放。

掺加 RDF 前后,烟气中二噁英毒性当量浓度从 0.017 ng I-TEQ/Nm³ 上升到了 0.061 ng I-TEQ/Nm³,仍低于 GB 30485—2013 的最高允许排放标准(0.1 ng I-TEQ/Nm³)。研究表明,新型干法水泥窑极高的焚烧温度、足够长的停留时间以及充分的烟气扰动等焚烧条件非常有利于二噁英的分解^[14],而其天然碱性环境和旁路放风系统,又能有效减少氯源,控制二噁英的生成^[15]。事实上,水泥窑的二噁英排放,大部分来自水泥生料煅烧和冷却过程,协同处置 RDF 所产生的二噁英占比较小。

二噁英同分异构体的质量分数分布如图 1 所示, 同分异构体分布在掺加 RDF 前后没有明显差异。烟气中二噁英以高氯代同分异构体为主, 其中 OCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 和 OCDF 的占比最

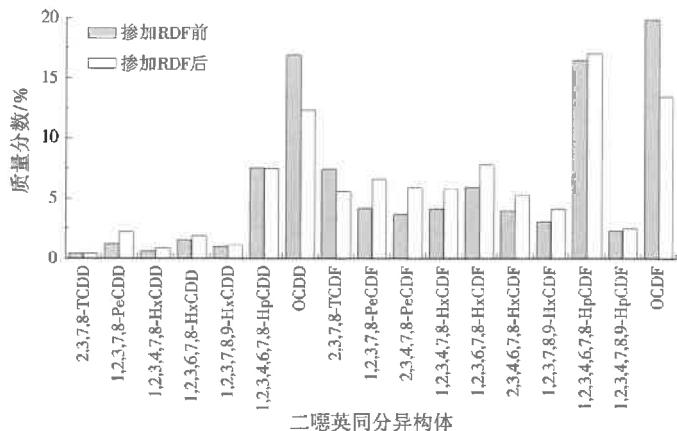
大,三者之和在掺烧 RDF 前后分别达到了总二噁英质量的 53.5%、42.8%。掺烧 RDF 前后,多氯代二苯并呋喃(PCDFs)/多氯代二苯并二噁英(PCDDs) (质量比) 分别为 2.43、2.17,进一步说明协同处置 RDF 对二噁英同分异构体分布影响不大,与水泥窑协同处置污泥时的二噁英同分异构体分布特性相似^[16]。

二噁英同分异构体的毒性当量分布如图 2 所示,掺加 RDF 前后的二噁英毒性当量贡献率也相差不大。烟气中,PCDFs 的毒性当量贡献率明显大于 PCDDs,占总二噁英毒性当量的 70% 以上,其中以 2,3,4,7,8-PeCDF 的贡献率最大,与生活垃圾焚烧炉烟气中二噁英的毒性当量贡献率分布相似^[17]。

2.2 水泥窑协同处置 RDF 对熟料品质的影响

2.2.1 对熟料安定性的影响

熟料中游离氧化钙($f\text{-CaO}$)和游离氧化镁($f\text{-MgO}$)含量过高会导致水泥的安定性不良^[18]。从表3可以看出,掺加RDF后水泥熟料中的 $f\text{-CaO}$ 平均值相比掺加RDF前降低11.2%, $f\text{-MgO}$ 降低



注:2,3,7,8-TCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、OCDD、2,3,7,8-TCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8-HpCDF、OCDF 分别表示 2,3,7,8-四氯代二苯并二𫫇英、1,2,3,7,8-五氯代二苯并二𫫇英、1,2,3,4,7,8-六氯代二苯并二𫫇英、1,2,3,6,7,8-六氯代二苯并二𫫇英、1,2,3,7,8-九氯代二苯并二𫫇英、1,2,3,4,6,7,8-七氯代二苯并二𫫇英、八氯代二苯并二𫫇英、2,3,7,8-四氯代二苯并呋喃、1,2,3,7,8-五氯代二苯并呋喃、2,3,4,7,8-五氯代二苯并呋喃、1,2,3,4,7,8-六氯代二苯并呋喃、1,2,3,6,7,8-六氯代二苯并呋喃、1,2,3,7,8-九氯代二苯并呋喃、2,3,4,6,7,8-六氯代二苯并呋喃、1,2,3,4,6,7,8-七氯代二苯并呋喃、1,2,3,4,7,8-九氯代二苯并呋喃、八氯代二苯并呋喃。下同。

图 1 协同处置 RDF 前后二噁英同分异构体质量分数
Fig.1 Dioxin isomers mass percentage before and after co-processing of RDF

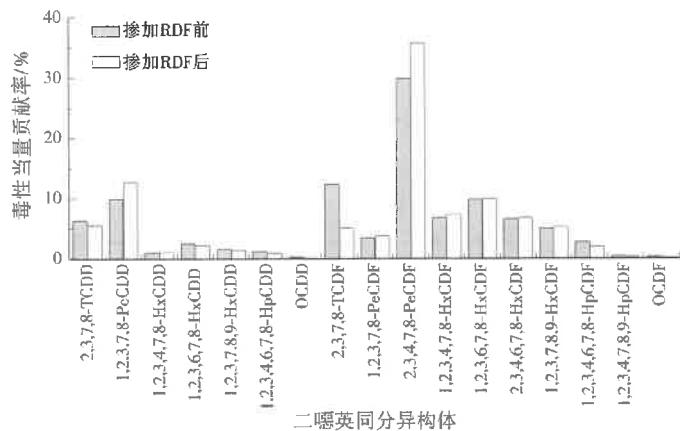


图2 协同处置RDF前后二噁英同分异构体毒性当量贡献率
Fig.2 Toxicity equivalent contribution rate of dioxin isomers before and after co-processing of RDF

表3 参加RDF前后熟料f-CaO、f-MgO质量分数及安定性合格率
Table 3 Mass percentage of f-CaO and f-MgO in cement clinkers as well as soundness acceptability before and after co-processing of RDF

项目	f-CaO	f-MgO	安定性合格率%
参加RDF前	最大值	1.59	1.77
	最小值	0.90	1.28
	平均值	1.25	1.49
参加RDF后	最大值	1.50	1.38
	最小值	0.75	1.21
	平均值	1.11	1.30

表4 参加RDF前后的熟料强度
Table 4 Strength of cement clinkers before and after co-processing of RDF

项目	抗折强度				抗压强度			
	龄期1d	龄期3d	龄期7d	龄期28d	龄期1d	龄期3d	龄期7d	龄期28d
参加RDF前	最大值	4.4	6.4	7.4	9.3	18.0	34.2	44.6
	最小值	3.5	5.7	6.6	8.9	13.9	27.3	36.4
	平均值	4.0	6.0	7.0	9.1	15.7	30.7	40.1
参加RDF后	最大值	4.8	6.6	7.8	9.6	21.4	36.6	46.1
	最小值	4.3	6.2	6.7	9.1	16.9	33.4	41.3
	平均值	4.5	6.4	7.1	9.3	18.8	34.7	43.6
国家标准 ^①	≥5.0	≥7.0	≥27.0	≥52.5				

注^①执行《通用硅酸盐水泥》(GB 175—2007)中普通硅酸盐水泥的52.5R强度等级。
12.8%。参加RDF前的水泥熟料, 安定性合格率仅为98.2%, 参加RDF后, 安定性合格率可以达到100.0%。f-CaO和f-MgO含量的降低使得水泥熟料安定性增强, 其中f-CaO对安定性的影响较大, 而f-MgO含量的降低在增加水泥熟料安定性的同时, 还可以提高水泥的强度^[19]。总的来说, 参加RDF有利于提高水泥熟料的安定性。

2.2.2 对熟料强度的影响

从表4可以看出, 参加RDF前后抗折强度和抗压强度随龄期的延长而增强, 龄期为7、28 d的熟料抗折、抗压强度均能达到GB 175—2007中普通硅酸盐水泥的52.5R强度要求。参加RDF后, 同

龄期的抗折强度和抗压强度均有所提高, 并且前期提升更加明显。由此可见, 参加RDF也有利于提高水泥熟料的强度。

2.2.3 对熟料矿物组成的影响

参加RDF前后熟料的矿物组成及率值如表5所示。参加RDF后, 水化速度快的C₃S含量有了明显的提升, 而水化速度慢的C₂S含量有所下降, 这使得水泥熟料的强度有了一定的提高, 特别是早期强度提高明显。同时, C₃A和C₄AF含量变化相对不大。对于熟料率值, SM有一定增加, 而IM和KH没有明显变化。因此, 只要充分控制好水分对水泥窑生产系统的影响, 调整合适的生料配比和掺

表 5 掺加 RDF 前后熟料矿物组成及率值¹⁾
Table 5 Mineral composition and modulus of cement clinkers before and after co-processing of RDF

项目	C ₃ S ²⁾ /%	C ₂ S ²⁾ /%	C ₃ A ²⁾ /%	C ₄ AF ²⁾ /%	KH	SM	IM
掺加 RDF 前	最大值	60.17	23.92	7.91	11.76	0.936	2.56
	最小值	52.20	15.70	6.61	10.79	0.897	2.37
	平均值	57.20	18.47	7.08	11.37	0.921	2.44
掺加 RDF 后	最大值	63.81	18.31	6.99	10.94	0.940	2.75
	最小值	58.34	13.96	6.08	10.21	0.924	2.53
	平均值	60.86	16.32	6.55	10.77	0.931	2.62

注:¹⁾ C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF 分别为 3CaO·SiO₂、2CaO·SiO₂、3CaO·Al₂O₃ 和 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ 的简称;²⁾以质量分数计。

表 6 掺加 RDF 后熟料重金属浸出质量浓度
Table 6 Heavy metal leaching concentrations of clinker after mixing RDF mg/L

项目	Cu	Cd	Cr	Pb	As	Ni
浸出质量浓度	0.01	0.001	0.026	0.001	0.001	0.002
国家标准 ¹⁾	1.0	0.03	0.2	0.3	0.1	0.2

注:¹⁾ 执行 GB 30760—2014 限值标准。

烧率,协同处置 RDF 就不会引起熟料矿物组成和率值的明显变化,甚至还有利于提高水泥品质。

2.2.4 对熟料环境安全性的影响

水泥窑协同处置 RDF 后熟料的重金属浸出浓度如表 6 所示,Cu、Cd、Cr、Pb、As 和 Ni 的浸出浓度均符合 GB 30760—2014 中规定的重金属浸出浓度限值。研究表明,在水泥产品的使用过程中,绝大多数重金属的浸出能力都很弱^[20],相对而言,Cr 最易浸出^[21]。因此,水泥窑协同处置 RDF 对熟料的环境安全性也不会产生影响。

3 结 论

(1) 水泥窑协同处置 RDF 的烟气中 SO₂、NO_x、NH₃、HCl 和 HF 浓度均达 GB 4915—2013 标准;水泥窑协同处置 RDF 对烟气中重金属几乎没有影响,GB 30485—2013 中规定的重金属指标均能达标;虽然烟气中二噁英毒性当量浓度从掺加 RDF 前的 0.017 ng I-TEQ/Nm³ 上升到了掺加 RDF 后的 0.061 ng I-TEQ/Nm³,但仍低于 GB 30485—2013 中规定的 0.1 ng I-TEQ/Nm³。

(2) 掺烧 RDF 前后,水泥熟料的矿物组成变化不大,安定性合格率由 98.2% 提高到 100.0%;抗折强度和抗压强度均有所提高,且达到 GB 175—2007 中普通硅酸盐水泥的 52.5R 强度等级要求;Cu、Cd、Cr、Pb、As 和 Ni 的浸出浓度也均符合 GB 30760—2014 中规定的重金属浸出浓度标准限值。

参考文献:

- [1] 张智,李舒扬,周黔生,等.利用水泥窑协同处置污泥对熟料的影响[J].中国给水排水,2012,28(19):1-3.

- [2] 富丽.我国水泥窑协同处置废弃物现状分析与展望[J].居业,2012(4):68-70.
- [3] GALVEZ MARTOS J L,SCHOENBERGER H.An analysis of the use of life cycle assessment for waste co-incineration in cement kilns[J].Resources, Conservation and Recycling,2014,86:118-131.
- [4] KARSTENSEN H H.Formation,release and control of dioxins in cement kilns[J].Chemosphere,2008,70(4):543-560.
- [5] ZEMBA S,AMES M,GREEN L,et al.Emissions of metals and polychlorinated dibenz(*p*) dioxins and furans (PCDD/Fs) from Portland cement manufacturing plants:inter-kiln variability and dependence on fuel-types[J].Science of the Total Environment,2011,409(20):4198-4205.
- [6] 李璐,黄启飞,张增强,等.水泥窑共处置污染土壤的污染排放研究[J].环境工程学报,2009,3(5):891-896.
- [7] 郑元格,沈尔升,陈志斌,等.固体废物焚烧飞灰水泥窑协同处置的试验研究[J].浙江大学学报(理学版),2011,38(5):562-569.
- [8] 蔡木林,李杨,闫大海.水泥窑协同处置 DDT 废物的工厂试验研究[J].环境工程技术学报,2013,3(5):437-442.
- [9] 李春萍,杨飞华,叶勇,等.重金属污染土烧制水泥的模拟实验[J].环境工程,2014,32(12):91-94.
- [10] 邓飞飞.水泥窑协同处置水洗垃圾焚烧飞灰的中试研究[J].中国水泥,2015(11):75-79.
- [11] LI Y Q,WANG H Z,ZHANG J,et al.Disposal of obsolete pesticides including DDT in a Chinese cement plant as blueprint for future environmentally sound co-processing of hazardous waste including POPs in the cement industry[J].Procedia Environmental Sciences,2012,16:624-627.
- [12] OLCAY Y,KAHRAMAN U,ERDAL C.Solidification/stabilization of hazardous wastes containing metal sand organic contaminants [J].Journal of Environmental Engineering,2003,129(4):366-376.
- [13] LOCHER G.Die Umsetzung der europäischen Verbrennungsrichtlinie in der deutschen Zementindustrie[J].Zement-Kalk-Gips,2001,1:1-9.
- [14] 朱雪梅,刘建国,黄启飞,等.固体废物水泥窑共处置技术应用及存在问题[J].中国水泥,2006(4):45-49.

(下转第 1285 页)