医疗和危险废物高温洁净热处理及环境力学

盛宏至

(中国科学院力学研究所工程科学研究部，北京 100080; E-mail: sheng@imech.ac.cn)

盛宏至，男，1951 年 5 月生于浙江杭州，中国科学院力学研究所研究员，博士生导师. 1976 年毕业于西安交通大学动力机械系内燃机专业，1981 年硕士研究生毕业于铁道部科学研究院研究生部，曾作为全国 8 名硕士代表之一参加中国首届学位授予大会并接受总理接见并合影，1986 年博士毕业于天津大学热物理系内燃机专业，1986~1988 年为中国科学院力学研究所博士后，1988~1991 年获挪威皇家科学与工业研究理事会博士后奖学金挪威特隆赫姆挪威工学院留学，1991 年回国后在力学所，开始从事废物处理与焚烧的研究，20 世纪末开始等离子体处理废物的研究. 现任力学所工程科学研究部主任，所学位委员会副主任，中国工程热物理学会常务理事兼代用燃料专业委员会副主任，中国城市建设机械协会城市垃圾处理设备专业委员会副主任委员等职，为国际燃烧学会 (The Combustion Institute) 会员，中国内燃机学会会员.

摘要　结合 2003 年中国的突发危害公众健康的事件，分析了医疗、化学战剂及危险废物的分类、特性，比较了各种高温热处理技术的基本要求，方法分类和设备特点，包括：各类焚烧炉、热解炉和等离子体裂解装置. 还对前处理工艺要求，尾气处理工艺等进行了分析讨论，讨论了防止二次污染的技术手段，特别介绍了二噁英等高危险性产物的特性. 还介绍了发达国家的医疗废物和危险废物的管理、处置和二次污染防治等情况.

关键词　医疗废物，化学战剂，危险废物，热处理，焚烧，热解，等离子体

1　2003 年的突发危害公众健康与生命事件

一场突如其来的 SARS 灾难袭击我国，特别是北京，这不仅令全国人民团结一心，齐心抗“非典”，而且令政府领导和广大百姓对医院医疗垃圾的处理加倍关心，成为推动我国危险废物处理技术发展的动力. 2003 年 8 月 4 日齐齐哈尔日本遗弃化学武器对我国人民的伤害等报道，使人们更加关心危险废物的处理.

随着生产的发展和人民生活水平的提高，我国固体废物的排放量日益增多，危险废物 2002 年产出量约 1000×10^4 t(不含医疗垃圾). 危险废物如任意排放或堆置，不仅可能引起燃烧、爆炸等事故，而且还可能通过雨雪淋溶和地表径流污染地表水、地下水及土壤环境.

危险废物指有毒有害废物 (hazardous waste)，包含各种类型. 我国四部委下发的《国家危险废物名录》第一版 [1] 包括 47 类有毒有害废物 (HW01-HW47). 47 种危险废物中第 1 类 HW01 是医院临床废物，原因是医疗废物带有大量病原体，散落在社会上是非常危险的. 根据卫生部门的规定，医疗废物分感染性废物、病理性废物、损伤性废物、药物性废物、化学性废物 5 类，感染性废物中，主要是被病人血液、体液、排泄物污染的物品，其中以棉制品、纤维类碳水化合物为主，还有少量塑料制品，含水率不高，热值不低. 比较爆炸类、化学武器类，医疗废物的危险性较低，但依然是有毒有害废物.

危险废物中有毒性很大的，如：极毒的多氯联苯、氰化物，含镉、汞、砷等重金属的废物；也有危险性不高的，如：废机油、废油漆等，还有经高温处理很容易分解消毒的医疗废物和生化制剂. 对于不同类型的危险废物，相应的处理技术也大不相同. 例如：多氯联苯 (PCBs) 类：五氯联苯优异的绝缘性能和化学稳定性，曾用于电力变压器油，三氯联苯优异的介电性能与低损耗，曾用于电力电容器油，我国共生产一万多吨. 后发现其剧毒，难于降解，停止使用，目前用焚烧法销毁，需要大量燃油，销毁成

2003-09-19 收到第 1 稿，2003-12-01 收到修改稿.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

本达每吨几万元. 信息产业及家电工业产生大量电子废物, 其本身不一定是危险废物, 或者危险性不高, 但其中含有大量黄金, 如用氰化物提取黄金 (线路板中黄金含量超过金矿), 则会造成严重的污染.

日本在二战结束投降时, 为掩盖其违反国际公约使用化学武器的罪行, 在我国遗弃了大量化学武器, 掩埋或投入河湖, 对环境造成潜在的危害. 目前, 日本遗弃的化学武器已经大量腐蚀, 部分已经严重泄漏, 污染掩埋坑附近的土壤, 必须迅速彻底地处理这些化学武器. 根据统计, 我国有 14 个省市发现日本遗弃的化学武器掩埋场地. 根据估计, 目前已发现未处理的毒剂弹有 200 万枚以上、散装毒剂 100 余吨, 仅吉林敦化就有毒剂弹 (筒)180 万枚, 总量大约 5000 t, 毒剂约占 20%. 经过我国防化兵的数年处理, 已经销毁日本遗弃的毒剂弹 30 万枚, 散装毒剂 20 余吨. 根据国际禁止化学武器公约 (CWC), 日本有责任提供相关的技术、设备及经费销毁日本遗弃在中国的化学武器.

由于日本遗弃化学武器弹种复杂、规格多、弹量大; 毒剂类型多、含砷量大; 弹体炸药装量大; 炸药含苦味酸盐, 弹体敏感度高; 锈蚀严重, 无法分离炸药和毒剂, 处理难度远高于美国、德国、俄罗斯等国销毁化学武器的难度. 此外, 被泄漏的化学武器毒剂污染的土壤 (数以千吨计)、污染物、处理中使用的防护服、手套、滤料、包装物等也需要销毁.

常见的传统化学战剂主要有糜烂性毒剂芥子气 HD、路易氏气 L, 喷嚏性呕吐型亚当斯气 DM, 刺激性呕吐型二苯氯胂 DA、二苯氰胂 DC, 还有窒息型光气 CG 等, 常温下有气体、液体及固体. 现代的毒剂有: 沙林、塔崩、VX 等. 此外, 现代化工生产大量产生中间体及废料, 如: 性能极为优秀的塑料王聚四氟乙烯生产中产生剧毒的全氟异丁烯 (1,1,3,3,3- 五氟 -2- 三氟甲基 -1- 丙烯), 也可以作为化学毒剂的前体. 《中华人民共和国监控化学品管理条例》[2] 定义了四类监控对象: 1) 可作为化学武器的化学品; 2) 可作为生产化学武器前体的化学品; 3) 可作为生产化学武器主要原料的化学品; 4) 除炸药和纯碳氢化合物外的特定有机化学品.

销毁化学武器的目标: 化学武器的非武器化, 化学毒剂的无毒化, 排放物满足环保要求.

对于上述危险废物和化学战剂, 多数是含有有毒成份的有机物, 包含大量同族异构体, 用化学方法分解不仅复杂, 而且彻底性差. 对于有机废物, 特别是医疗废物, 高温热处理是最合适的技术, 可以消灭病原体, 达到无害化处理, 更可以有效断裂有机化合物的化学键, 彻底实现无机化. 过程中的热能还可以考虑回收利用.

根据高温热处理反应时供应的空气量, 可分为富氧燃烧、贫氧燃烧及无氧热解三种. 目前, 富氧焚烧是热处理技术中的主要方法, 是近二三十年发展的处理危险废物的主要技术, 其中涉及高温流动、化学反应动力学等基础学科, 以及大量传热传质问题.

2 国内外医疗废物和危险废物的管理与处置

北美、欧洲、日本等发达国家对危险废物的管理、焚烧处理技术与污染物排放控制有较高水平. 如: 美国早已有危险废物焚烧排放控制标准, 危险废物及医院医疗废物焚烧厂的选址、建设、调试均有手册指导[3~6], 危险废物焚烧的质量保证与质量控制也有规定, 焚烧炉操作和维修, 医院废物的物流管理均有手册; 加拿大环保局有城市固体废物焚烧指导标准[7~9].

发达国家对于危险、有害废物过程有严格的管理制度, 运输、处理及处置过程严格隔离, 所有过程要记录在案. 高危险性废物处理采用集中处理方式时, 整个过程有严格的管理, 由专业公司负责, 防止废物扩散.

要破坏有毒有害化学物品, 燃烧温度要求较高, 一般采用滚窑炉, 加大量的辅助燃料, 温度达 1300°C 左右. 由于底渣及飞灰含的化学成分比较复杂, 常有大量重金属, 因此要严格按照危险废物的填埋要求进行填埋. 底渣填埋场地有严格的防渗措施及防雨措施. 如: 加拿大阿尔伯塔省天鹅岭镇的危险废物处理场的焚烧灰渣填埋场不仅有严格的防渗措施, 表面全部覆盖, 而且全部建在大型厂房之内, 以防止雨雪水渗入填埋场, 造成渗沥水溢出的污染.

在北美, 医疗废物、生化与生物医学废物 (medical waste, biomedical waste) 的管理与焚烧处理与其它危险废物的管理与焚烧处理均分开, 至于到底采用集中还是分散处理方法, 各州 (省) 有自主权, 往往根据本地生产厂商的条件决定, 无一定之规, 但要达到一定的环境标准[10]. 该类废物焚烧采用的标准也与其它危险废物不同, 着重过程的管理与防止污染物扩散, 每一项过程均有记录. 包装采用专用密封容器, 有明显标志, 焚烧时, 容器与废物一同入炉焚烧, 防止泄露污染. 因无有毒化学品分解的问题, 燃烧温度并不很高, 约 1000°C 左右, 也不搞能源回收, 底渣和飞灰按一般性废物填埋处理, 不需严

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

格的防护措施. 由于处理系统是相对封闭的系统, 因此污染控制的指标主要为排气筒排出物、底渣.

低放射性废物属于另外一类危险废物(没有列入我国《国家危险废物名录》), 有试验室用的放射源, 也有放射性医疗用的放射源等, 与生化及其它危险废物分开管理、运输、处理和处置. 可以采用焚烧或等离子体技术. 一般残渣要求进行玻璃化等安定化处理.

我国对危险废物的处理一直比较落后, 2003 年的事件暴露出我国危险废物处理的不足. SARS 医疗废物具有极强传染性, 最根本的解决办法是采用高温处理, 焚烧就是其中一种, 可以防止污染物扩散造成疫病的再次传播. 在现有的生活垃圾焚烧设施中集中焚烧 "非典" 医疗废物是极其危险的, 需要专门的焚烧炉. 非典期间仓促上马了一些水平很低的医疗废物焚烧炉, 非典之后也就基本停止了使用. 根据国家有关部门的规划, 2004 年以前, 我国 300 个 20 万以上人口的城市, 要实现医疗垃圾的相对集中处理, 投资 49 亿, 大量需求 5~10 t/d 的达到环保标准的处理设备. 国家还要投资 56 亿元, 建立 40 个危险废物处理中心, 彻底解决我国危废处理问题.

3 危险废物清洁焚烧与热解

3.1 焚烧处理技术

废物处理主要由预处理、实处理、后处理几部分工艺构成, 焚烧是实处理主要技术之一.

3.1.1 焚烧技术分类

发达国家处理有害废物焚烧的技术方案很多, 根据空气流动速度, 焚烧炉反应器可分为固定床、沸腾床及悬浮床 3 种. 对于固体、液体、气体废物均有多种焚烧方案, 某些炉型专门焚烧一类废物, 而滚窑型焚烧炉与流化床焚烧炉则可以焚烧多种废物.

有害废物焚烧处理的技术经过近百年的不断发展, 在国外已经形成一种行业, 采用的技术也是五花八门, 种类繁多, 有 Babcock, ABB, Von Roll, Volund, Joy/Svedala, Consumat, 瑞威, 三菱-马丁, 荏原 (Ebara) 等多家公司提供焚烧系统. 尽管各公司炉型不尽相同, 但整套工艺却相差有限 (参见图 1 的滚窑焚烧工艺流程), 主要有前处理进料, 焚烧, 二次燃烧, 余热回收利用、尾气除尘和洗涤塔洁净处理、灰渣处理等后处理工序.

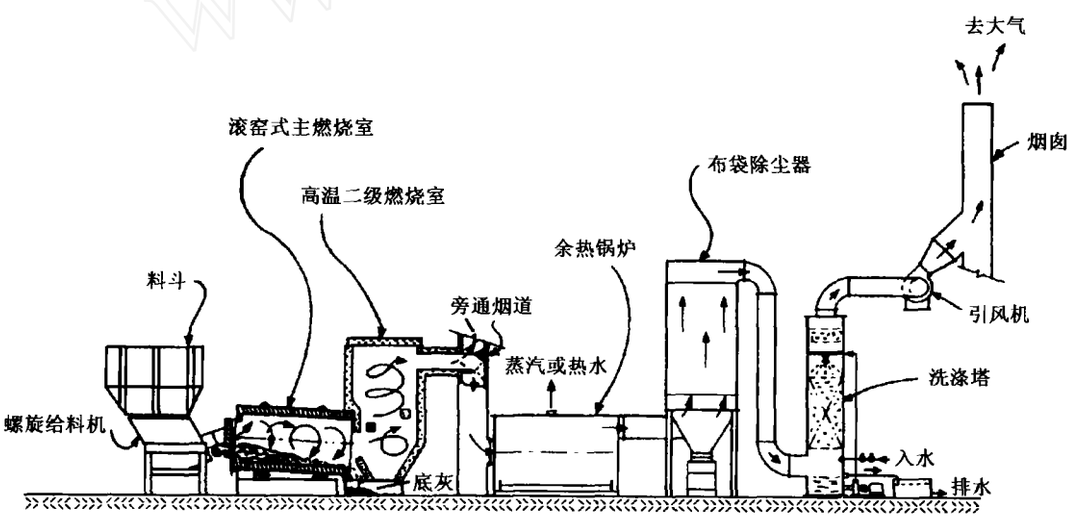


图 1 滚窑炉焚烧系统图 [5]

医疗废物主要采用两级燃烧的方法 [7], 即在一次燃烧室控制空气的供应量, 贫氧燃烧裂解, 二次燃烧室充分氧化, Consumat(也称 CAO 型, 见图 2) 为典型的商业化例子. 危险性大的废物一般采用滚窑焚烧.

焚烧炉的炉型主要有以下几种:

1) 气体 / 液体焚烧炉: 专烧有害气体或液体的焚烧炉, 种类繁多, 结构与控制系统简单, 一般为空间燃烧, 有气体废物喷射器或液体废物喷射雾化器、气体或液体燃料喷射器、混合室、点火稳燃设备、燃烧室、烟气降温或热回收设备、烟气处理设备等.

2) 固体废物炉排炉: 此种炉型种类更多, 结构差异很大, 分中小型固定炉排炉与大中型活动炉排

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

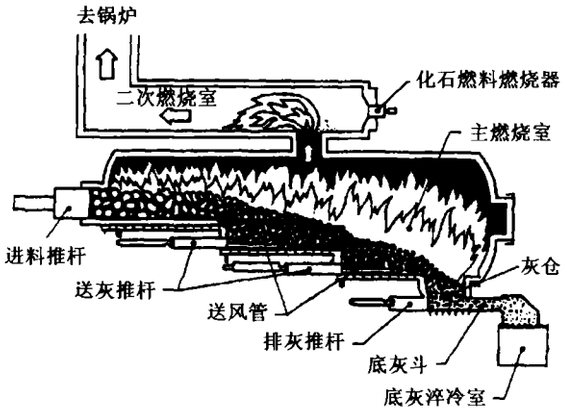


图 2 两级燃烧医疗垃圾焚烧炉结构示意 [5]

炉两类，小型固定炉排炉有：小型炉蓖炉 (Herth 炉蓖，参见图 3)，中小型两级燃烧焚烧炉等；大中型炉排炉采用活动炉排，炉排种类很多，有链条炉排 (moving grade)，往复炉排 (stoker) 等. 德国 Babcock 公司的滚子炉排 (rolling grade) 也有应用. 往复炉排炉一般利用炉排的运动翻动废物，改善燃料与空气的混合，比链条炉排炉燃烧更为彻底，在生活垃圾和一般有害废物焚烧中经常应用. 往复炉排炉的种类有很多，如：马丁 - 三菱 Martin-Mitsubish 型、Von Roll 型、 ABB 型等. 滚子炉排炉采用 6~7 排低速滚动的炉排，废物在上面翻转，加强与空气的混合，强化燃烧. 系统一般包括：进料设备、炉排、炉膛、气体或液体燃料喷射器、热交换器或烟气降温器、烟气处理设备、控制系统等.

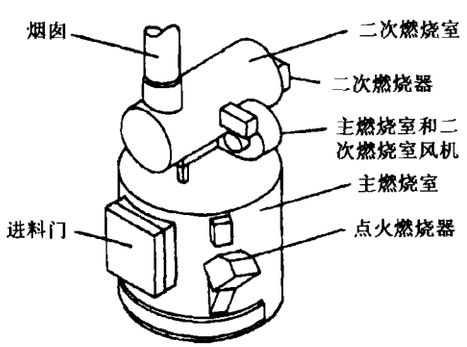


图 3 小型炉排式医疗垃圾焚烧炉 [5]

3) 滚窑炉：滚窑炉的结构一般比较简单，炉膛滚动旋转 (参见图 1)，固体废物在内不停翻滚，与氧气充分混合，燃烧温度高而且均匀，补充燃料可以达 1300°C 左右，焚毁效率可达到 99.9999% 以上，适用于各种危险废物焚烧，特别适合固体废物与气体、液体废物的混烧.

4) 流化床焚烧炉：炉内充填较多惰性物质 —— 床料，如石英砂，能储存大量的热量，在底风的吹动下不停翻滚，如同沸水，所以也称为沸腾炉. 固体废物在床内不停翻滚，与氧气充分混合，燃烧温度高而且均匀，燃烧温度一般在 800°C~1300°C 左右可控，可达到 99.999% 以上的焚毁效率，适用于各种废物的焚烧，特别适合固体废物与气体、液体废物的混烧.

3.1.2 焚烧的关键技术要求

采用焚烧法处理危险废物的主要目的是尽可能使焚烧产物 (气体和固体) 无害化，最大限度地减容. 影响焚烧效率的主要因素为焚烧炉的主燃室温度、气体停留时间、气相的湍流程度和足够的过量空气，即所谓的 "3T-E" 原则.

温度 (temperature) 燃烧温度愈高，有机物破坏程度愈高，微量有机副产物的生成量也愈少；但氮氧化物排放愈多，能量消耗愈大. 一般医疗的生化类废物的焚烧温度在 900°C~1000°C 即可，避免生成热力氮氧化物.

时间 (time) 高温下的反应持续时间愈长，有机物的破坏率愈高，持续时间随燃烧温度及焚烧废物的类型变化，与焚烧炉内传热等状态密切相关. 时间与温度有密切的联系：焚烧温度高时，时间可以适当缩短.

湍流 (turbulence) 湍流强度大时，炉中温度及氧含量分布均匀，有利于废物销毁，燃烧温度可较低. 但通过提高空气流速来实现湍流，动能消耗较大，焚烧炉出口处携带的颗粒物浓度也增大，对尾气处理设备带来较大的压力.

过量空气 (excessive air) 富氧环境是保证废物彻底破坏的重要因素，过量空气系数一般为理论空气量的 1.4~2.0 倍. 过量空气系数过高使燃烧温度降低，如废物热值较低，需要补充燃料提高温度. 如过量空气系数小，则燃烧温度高，排气热损失少，但此值过低会造成 CO 等排放过高.

试验表明，一般性危险废物焚烧温度在 900°C~1100°C 之间 (医疗废物在 850°C~950°C 之间)，气体停留时间在 1.0s 以上时，基本上可以达到破坏废物中有害成分，焚毁去除率可高于 99.9% 以上. 而对于某些难处理的危险废物，如多氯联苯类 (PCBs) 和其他卤素废物，由于卤素的阻火效应，为彻底破坏二噁英，燃烧温度必须维持在 1300°C 以上，并且气体停留时间至少应维持在 2.0s 以上，还需要大量燃料燃烧，如：滚窑需要 10t 左右的燃料

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

焚烧 1 t 多氯联苯.

鉴于不同类型危险废物的特点及焚烧破坏程度的要求，国外的有关标准对焚烧炉的基本性能予以分别规定，即一般性危险废物的焚烧温度及气体最短停留时间为 1000°C 和 2.0 s；医院临床传染性废物为 900°C 和 1.0 s；PCBs 等为 1300°C 和 2.0 s. 要求焚毁去除率大于 99.999%. 我国危险废物焚烧国家标准 GB18484-2001[11] 也对焚烧温度和持续时间有相应规定.

3.1.3 废物预处理问题

对于城市固体废物 (MSW，主要指生活及工业废物) 和医疗废物 [12]，为了提高焚烧炉的效率，改进燃烧稳定性，常对燃料进行预处理，将其制造成垃圾衍生燃料 RDF(refuse derived fuel). 美国标准试验学会 ASTM 将垃圾衍生燃料族 (RDFs) 分为 7 类：

RDF-1(MSW) 为仅除去特大块垃圾 (家具、电器) 的原生垃圾；

RDF-2(c-RDF) 为原生垃圾经简单破碎，其中 95% 重量成分能通过 150mm 筛孔方筛网；

RDF-3(f-RDF) 为经过破碎，除去金属、玻璃及其它无机物的垃圾，其中 95% 重量成分能通过 50 mm 筛孔方筛网；

RDF-4(p-RDF) 为经过粉碎的可燃成分，其中 95% 重量成分能通过 0.89 mm 筛孔方筛网 (10 目)；

RDF-5(d-RDF) 为经过压缩成为丸、条、块、饼状或其它形状的成型燃料，尺寸、成分均匀，水份少，密度高，热值高，常在锅炉中与煤混烧. RDF-5 为通常所指的垃圾衍生燃料 RDF，一般用抛煤机抛入炉膛与煤共焚发电，在美国应用广泛.

RDF-6, RDF-7 为由 MSW 中可燃份制作的液体与气体燃料，常采用热解或气化法制备.

由于危险废物要求处理彻底，尽量避免焚烧前处理过程的污染，而且使用大量优质燃料提高燃烧温度，因此一般不采用制造 RDF 的方法处理危险废物，但有时需要对其进行破碎等，相当于 RDF-2 或 RDF-3.

3.1.4 后处理问题及二次污染防治技术

废物种类复杂，焚烧反应千变万化，产生的二次污染物质也是复杂多变的. 下面是几种主要尾气二次污染及其产生的原因及防止方法：

(1) 一氧化碳 (CO)：是碳燃烧不完全的产物. 采用二次燃烧方式，适当提高燃烧温度和较高的空气过剩量，可使 CO 降到最低水平. 最新研究表明，CO 不能标志二噁英的排放水平.

(2) 氮氧化物 (NO_x)：NO_x 有 3 种来源：①热力氮；②燃料氮；③猝发氮. 热力氮是危险废物焚烧中的主要部分. 当温度高于 1300°C 时，热力氮的产率迅速增加，故燃烧温度一般控制在 1300°C 以下. 对于缺氧环境，基本不会生成 NO_x. 普通烟气处理系统对 NO_x 的去除无效，因此常通过控制燃烧参数来控制 NO_x 排放. 脱除 NO_x 的技术主要有：选择性催化剂还原技术，喷氨还原技术和烟气再循环技术等.

(3) 氯化氢和氟化氢 (HCl 和 HF)：酸性气体主要成分，产生量取决于进入焚烧炉的废物中卤族元素的含量. HCl 的排放量还与有机氯化合物有关：有机氯几乎全部转化成 HCl. HF 排放量比 HCl 低得多. 通常采用中和处理方法脱除酸性气体，有干法、半干法和湿法 3 种.

(4) 氧化硫 (SO_x)：主要由 SO_2 组成. 在废物中，硫通常以有机物形式存在，也有硫酸盐或硫化物. 在燃烧过程中，有机硫和硫化物向 SO_2 的转化反应很快. 在通常燃烧温度下，硫酸盐可以长时间稳定，因此主要存在于残渣中. 最新研究表明，硫的存在可以减少二噁英的合成.

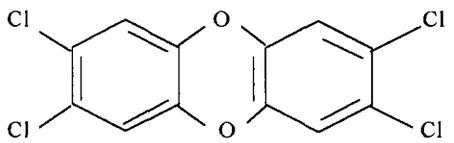
(5) 粉尘：粉尘中含有重金属及其氧化物. 由蒸发的气态金属在飞灰中冷凝，形成较高浓度. 烟气颗粒物净化系统对于降低重金属排放非常重要. 粉尘净化装置的设备主要有以下几类：旋风除尘器、湿式除尘器、布袋除尘器. 为防止二噁英再合成，禁止焚烧炉使用静电除尘器. 为控制污水排放，很少使用湿式除尘器，布袋式除尘器是最广泛使用的粉尘清除装置.

对于残渣和飞灰，多采用先集中贮存而后在指定的区域内填埋或经过物理化学稳定处理后填埋的方法，有玻璃化技术、陶瓷化技术、水泥固化技术、化学中和降解技术等.

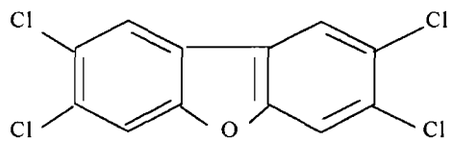
3.1.5 二噁英 (Dioxin) 问题

二噁英是某类结构有机化合物的名称 [13~15]，由两个氧原子键合两个苯环构成，没有毒性. 如两个苯环之间仅有一个氧原子键合，另一个为碳的双键键合，则称为呋喃 (图 4). 如果苯环中的某些氢原子被氯原子替代，二噁英与呋喃就有了毒性，称为多氯代二苯并二噁英 (PCDDs) 和多氯代二苯并呋喃 (PCDFs)，二者合称二噁英类，俗称二噁英.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



2,3,7,8 TCDD



2,3,7,8 TCDF

图 4 二噁英与呋喃的分子结构

(分别为 2,3,7,8TCDD 和 2,3,7,8TCDF)

二噁英微溶于水, 溶于油脂, 常温下为固体, 吸附于颗粒物. 由于二噁英在气体中的浓度为 ppb(10^{-9}) 量级, 难以用常规方法测量, 曾用一氧化碳作为二噁英的指示剂, 但最新研究发现二者没有相关关系. 大量研究结果表明, 二噁英排放不仅从垃圾焚烧中产生, 而且大量从冶金、化工、油漆等行业产生.

根据苯环上氯原子数量和位置的不同, 二噁英与呋喃分别有 75 种和 135 种异构体及同系物, 毒性大小随氯原子多少和位置而变化. 不同的异构体及同系物的毒性不同, 因此国际上制定了 17 种有毒二噁英类的国际毒性当量 ITEQ. 2378-TCDD(四氯代二苯 - 对 - 二噁英) 毒性最大, 因子为 1; 12378-PCDD(五氯代二苯 - 对 - 二噁英) 和 23478-PCDF(五氯代二苯 - 对 - 呋喃) 毒性次之, 因子为 0.5; 其他大部分二噁英的毒性因子在 0.1 到 0.001 之间. 根据 ITEQ 将尾气中不同浓度的各种二噁英与呋喃的毒性加权合成, 成为毒性当量排放值.

在小豚鼠身上试验, 二噁英致死量为 0.6μg/kg, 毒性为氰化钾 (致死量 8 mg/kg) 的一万多倍, 其原因为小豚鼠对氰化钾极不敏感. 但对于灵长目, 二者毒性差距不大, 80~100 mg/kg 浓度未达致死剂量, 但机体有中毒反应, 没有人体试验方面资料. 二噁英有明显的致癌、致畸、致基因突变的作用, 不可忽视其危害, 但在自然界二噁英浓度达不到致死剂量.

研究结果表明, 二噁英在 900°C 下 2 s 或 1000°C 下 1 s 会彻底分解. 但当尾气温度为 300°C~400°C 时, 前驱体在铜、铁等重金属的催化下会再合成二噁英, 350°C 是合成速率的峰值. 研究结果还表明, 尾气中二噁英的含量与原料中的有机氯含量并不呈现线性关系, 无机氯也会在降温过程中从头合成 (de novo) 二噁英. 因此, 降低二噁英的排放措施不仅要遵守 3T-E 准则, 而且要求烟气在降温过程中迅速通过二噁英再合成的温度范围. 这可以采用喷水急冷的方法, 但要损失一些能量不能利用.

降低二噁英排放的办法还有: 1) 在高于 400°C 的温度下, 将飞灰与烟气分离, 除去催化剂; 2) 采用三乙醇胺、乙醇胺、单异丙醇胺和三乙醇胺与 NaOH·KOH 混合物做为二噁英再合成反应抑制剂; 3) 用 V_2O_5 和 WO_3 作为氧化分解二噁英的催化剂; 4) 湿法洗涤烟气, 用布袋除尘器除尘可以将吸附在飞灰上的二噁英滤除, 飞灰另行处理; 5) 在干法系统中喷射活性炭吸附; 6) 尾气中含有硫会毒化重金属的催化作用, 减少二噁英再合成, 可以使废物与煤混烧.

多氯联苯的销毁会带来严重的污染. 由于含氯苯环的裂解温度要求高, 多氯联苯在焚烧时裂解不彻底会保留含氯苯环, 成为尾气降温过程再次合成二噁英的前体, 十分危险. 因此, 日、美等国将平面结构多氯联苯列为二噁英类.

3.2 热解处理技术

近年, 人们为了克服焚烧带来的二次污染, 发展了一系列热解的方法, 减少尾气量和二次污染排放. 尾气处理设备的原理与焚烧法相似, 在此不赘述.

等离子体热解玻璃化 (PP/V) 也是热处理技术中的重要一类 [16], 能够瞬时将大量能量加入废物中, 高温裂解彻底, 尾气排放清洁, 还能将熔渣制成玻璃体, 固化重金属等有害物质, 成为备受人们关注的新型环保技术, 国际上已经将其作为化学武器销毁的首选技术之一, 最近也已经进入医疗垃圾处理领域.

3.2.1 热解 (pyrolysis) 法

热解法起源于气化技术, 也是高温处理, 但工作在无氧或极少含氧的气氛下, 产生可燃的合成气. 热解法与贫氧燃烧法的主要区别是, 后者在含氧量为 70%~80% 化学当量比 (理论空气量) 下反应, 不完全燃烧生成 CO, 无法生成合成气.

高温下有机物的化学键断裂, 成为无机物. 裂解需要较高温度, 需要大量能量. 加热分内热源 (燃料热源) 和外热源两类, 前者为部分燃料氧化放热, 可以是贫氧燃烧气化, 也可以是类似两段气化法, 间歇地进行燃烧与裂解气化. 外热源可以是换热法, 如用燃料或裂解气燃烧, 通过换热器加热废物, 裂解气化. 采用电热法、熔融加热也是外热源热解法,

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

如焦炭熔融、金属熔融、熔盐熔融等. 外热源热解尾气量小, 为可燃气, 可回收利用, 尾气处理设备投资低, 运行成本低, 排放清洁, 受到重视. 等离子体热解是其中一种, 具有很多优点. 表 1 是某公司提供的热解气成分的原始数据.

表 1

气体成分	容积百分比	质量百分比
H_2	22.9	2.10
N_2	40.35	51.27
CH_4	10.25	7.44
CO	11.94	15.17
CO_2	4.73	9.44
O_2	6.98	10.14
C_2H_6	1.02	1.39
C_2H_4	1.33	1.69
其它	0.5	1.36

3.2.2 PP/V 还原气氛热解废物

PP/V 是 Plasma Pyrolysis / Vitrification(等离子体法热解 / 玻璃化) 的缩写, 具有温度高、加热速度快, 裂解彻底的优点. 目前商业化等离子体炉实际的热解温度在 1000°C~1700°C 范围.

处理废物的等离子体 (低温等离子体) 一般采用电弧产生的等离子体, 可以采用交流或直流电源. 世界上 2 MW 以下的等离子体发生器最多的是采用直流电源, 优点为: 技术成熟, 电弧和气流的控制比较稳定可靠, 产生的等离子体气流质量较高, 载气可以是氢气、氩气、氮气、氧气、空气等各种气体, 适用于各种场合. 在早期, 直流电源成本较高, 效率较低. 近 20 年来, 由于电子技术的飞速发展, 可控硅元件和 IGBT(绝缘栅双极性晶体管) 器件的广泛应用, 目前直流电源效率可以达到 95%~98%, 成本与交流电源相近.

等离子体弧依靠电弧辐射或导热, 高温区分布范围小, 功率高, 区域小, 适合高温冶金等需要能量密度极高的场合. 等离子体炬可以将能量扩散到较大空间, 适合低密度的废物处理和低能量密度的应用, 在废物处理中大量应用.

采用等离子体还原气氛裂解废物的优点有: 可根据需要调节, 等离子的核心温度在 6000°C 以上, 炉内平均温度可达 1700°C 以上, 对提高销毁效率非常有利; 而尾气量仅为焚烧法的 5%~10% 左右, 是高热值可燃性气体, 且很清洁, 容易回收利用; 尾气气体流速低, 颗粒物含量极小, 可以采用湿法骤冷和洗涤, 能量损失小, 设备和运行成本低; 空气等离子体处理废物的电耗一般为 0.5~0.9 kW·h/kg.

由于二噁英及呋喃都是由氧原子键合含氯苯环, 如果在没有氧的环境下裂解, 切断了二噁英及呋喃的再合成途径, 因此, 热解和等离子体热解 (基本在还原气氛下处理), 排放二噁英及呋喃的浓度极低, 如美国星科 (Startech) 的空气等离子体技术数据, 二噁英及呋喃的排放仅为焚烧法的 1/1250, 即使运行工况变动也不会使二噁英排放超标.

国际上, 等离子体技术处理废物主要集中在化学武器销毁, 低放射性废物处理, 焚烧飞灰处理等, 近年有在医疗废物处理方面的应用. 一般采用等离子体裂解加焚烧的技术路线, 如德国 Mannesmann 公司与瑞士 MGC 公司合作研制处理化学战剂的氮、氩非转移弧技术 RIF-2 (200 kW), Munster II(1500 kW). 等离子体技术使金属熔融, 也可使砷化物包裹进玻璃体残渣, 同时也适合销毁低放废料. 但采用空气等离子体加焚烧技术路线, 除达到很高的裂解温度外, 尾气量仍较大, NOx 排放等问题较严重. 还有采用加水蒸汽还原气氛的技术, 如美国星科公司 (Startech, Inc.) 的空气等离子体炉, 转换产生合成气; IET—— 美国集成环境技术公司等离子体增强熔融 PEM 技术, 也生成合成气.

国内等离子体方法应用很少, 深圳真高科采用直流等离子体焚烧 (不是裂解), 中国科学院力学研究所研究交流等离子体弧炉裂解危险废物, 实验室实验销毁对象包括医疗废物、化学毒剂、多氯联苯和电子线路板等 [17], 分别得到玻璃体和回收的合金块 (图 5).

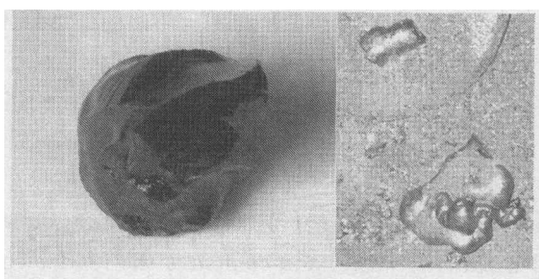


图 5　富集砷的玻璃体和回收的金属块

4 结束语

医疗废物的处理是社会发展必然要解决的环境和社会问题. 由于我国现代化事业的快速发展以及人们对环保要求的提高, 环保部门已经组织制订了《危险废物焚烧污染控制标准》等相关标准, 编制《医疗废物处理处置技术指南》等.

高温热处理技术是危险废物处理的主要手段,

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

包括传统的焚烧法和先进的等离子体热解 / 玻璃化技术. 遵循 3T-E 原则, 提高焚烧效率, 同时防止焚烧及热解过程的二次污染, 以达到清洁排放, 保护环境的目的, 这些过程是包括尾气处理在内的系统工程.

参 考 文 献

1 国家环保局等. 国家危险废物名录, 1998

2 中华人民共和国国务院令第 190 号. 中华人民共和国监控化学品管理条例. 1995

3 United States Environmental Protection Agency. Guideline on Setting Permit Conditions and Reporting Trial Burn Results. Volume II of the Hazardous Waste Incineration Guidance Series. EPA Handbook. US-EPA/625/6-89/019, 1989

4 United States Environmental Protection Agency. Quality Assurance/Quality Control (QA/QC) Procedures for Hazardous Waste Incineration. US-EPA Handbook. EPA / 625 / 6-89 / 023, 1990

5 United States Environmental Protection Agency. Operation and Maintenance of Hospital Medical Waste Incinerators. US-EPA Handbook. EPA / 625 / 6-89 / 024, 1990

6 United States Environmental Protection Agency. Selected Hospital Waste Streams. US-EPA Guides to Pollution Prevention. EPA / 625 / 7-90 / 009, 1990

7 Environmental Canada. The National Incinerator Testing and Evaluation Program: Two-stage Combustion (Prince Edward Island). Report EPS 3 / UP / 1, 1985

8 Environmental Canada. The National Incinerator Testing and Evaluation Program: Air Pollution Control Technology. Report EPS 3 / UP / 2, 1986

9 Environmental Canada. The National Incinerator Testing and Evaluation Program: Environmental Characterization of Mass Burning Incinerator Technology at Quebec City. Report EPS 3 / UP / 5, 1988

10 Canadian Council of Ministers of the Environment. Operating and Emission Guidelines for Municipal Solid Waste Incinerators. Report CCME-TS/WM-TRE003, 1989

11 中华人民共和国国家标准. 危险废物焚烧污染控制标准. GB18484-2001, 2001

12 美国 ASTM 标准. Standard Guide for Waste Acceptance at Hazardous Waste Incinerators. D5177-91, 1996

13 Buekens A, Huang H. Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 62: 1~33

14 Addink R, Govers HAJ, Olie K. Isomer distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/ dibenzofurans formed during de novo synthesis on incinerator fly ash. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(13): 1888~1893

15 蒋可. 燃烧排放物中的有毒二噁英及类二噁英多氯联苯. 化学进展, 1995, 7(1): 30~46

16 UNEP Report of the Technology and Economic Assessment Panel. Report of the Risk Force on Destruction Technologies. Volume 3B, 2002

17 Sheng Hongzhi, Xu Yongxiang, Cao Yongxian. Plasma based pyro-incinerator for hazardous waste disposal. In: The 21st International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technology, New Orleans, USA, May 13-17, 2002. IT3-3002, 2002

THERMAL TREATMENT TECHNOLOGIES FOR MEDICAL AND HAZARDOUS WASTES AND ENVIRONMENTAL MECHANICS

SHENG Hongzhi

(DES, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; E-mail: sheng@imech.ac.cn)

Abstract This paper analyzes the classification and characteristics of medical waste, chemical warfare agents and hazardous waste, and compares the fundamental requirements, classifications, and specialties of different incinerators with equipment for pyrolysis and plasma treatment technologies. This paper also discusses the requirements of pre-treatment technologies and off-gas treatment for thermal treatment technologies to avoid the secondary pollution, and introduces the properties of Dioxin (PCDD/Fs) and relative technologies. This paper also introduces the situation of medical waste and hazardous waste management, disposal and pollution control technologies in developed countries.

Key words medical waste, chemical warfare agent, hazardous waste, thermal treatment, incineration, pyrolysis, plasma

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net