

富氧侧吹工艺处理危废的过程分析

杨卫严 李亮星

(江西理工大学 能源与机械工程学院, 江西 南昌 330013)

[摘要] 富氧侧吹工艺技术在危废资源化利用方面得到了广泛应用,尤其在有色金属危废资源化方面。本文介绍了富氧侧吹工艺的流程、设备,并分析富氧侧吹工艺处理危险废物过程的机理,包括燃烧过程、金属氧化物的还原过程、造渣过程,介绍危废主要组分如水分、有机物、硫、氟、氯、重金属元素的走向,以期更清楚地掌握该工艺优化的核心以及明确后续提高工艺水平的方向,为后续资源化利用工艺的提升提供技术支撑。

[关键词] 富氧侧吹;资源化;危险废物;过程分析

[中图分类号] X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2024)04-0050-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.04.009

0 前言

据《中国统计年鉴》统计,2022年,我国一般工业固体废物的产生量为397 006万t,其中综合利用量为226 659万t,处置量88 876万t,储量89 412万t,与2017年的数据相比,工业固体废物的产生量呈50倍以上增长^[1]。工业固体废物产生量的剧增就必然要求有更先进的工艺处置技术来应对。

近些年,富氧侧吹工艺技术得到工业和信息化部的推广,分别入选多个重点节能技术及装备推荐目录。目前,我国采用富氧侧吹工艺技术处理固废的企业主要有北京高能时代环境、浙江申联环保、安徽西恩环保、江西华赣瑞林、广东飞南、江西飞南环保、江门市崖门新财富环保、东莞海心沙、烟台市金奥环保等。富氧侧吹工艺在危险废物资源化利用过程中起到了积极的推进作用,随着技术的发展和研究的深入,富氧侧吹工艺将在危废资源化利用领域发挥更大的作用^[2]。

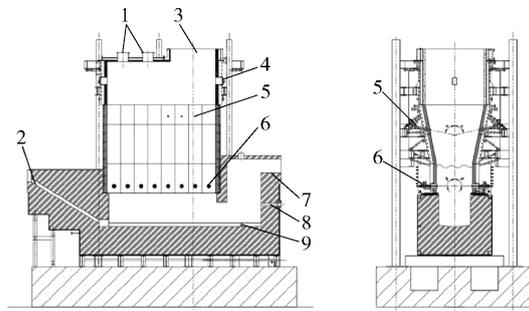
技术创新是推动产业升级的根本动力。本文深入探讨富氧侧吹工艺技术在危废资源化利用过程中

的机理,分析其工艺本质和技术核心,以期为我国绿色环保产业技术提升提供参考。

1 富氧侧吹工艺流程简述

利用富氧侧吹进行危废资源化处理,通常对危废种类有一定的要求,一般不选择具有感染性、含汞、易爆的危险废物。为了高效地回收利用危险废物,在入炉前需要综合考虑物料的有价金属含量及其热值进而完成有效配伍^[3]。

富氧侧吹炉是该工艺的关键设备,具有原料适应性强、综合能耗低、节能效果好等优点^[4-8]。富氧侧吹炉通常设置2~3个进料口、1个合金排放口、1个出烟口、1个安全排放口和1个溢流排渣口,并设置有一次风口和二次风口等,根据处理物料种类的不同和处理规模的变化,会有差异化的设计。富氧侧吹炉结构示意图如图1所示。



1 - 加料口;2 - 合金排放口;3 - 出烟口;4 - 三次风口;5 - 二次风口;6 - 一次风口;7 - 溢流排渣口;8 - 排渣口;9 - 安全口

图1 富氧侧吹炉示意图

一次风从炉体两侧鼓入,风压范围控制为

[收稿日期] 2024-01-16

[作者简介] 杨卫严(1984—),男,正高级工程师,主要从事有色冶金行业的设计与研究工作。

[引用格式] 杨卫严,李亮星.富氧侧吹工艺处理危废的过程分析[J].绿色矿冶,2024,40(4):50-54.

YANG Weiyan, LI Liangxing. Process analysis of oxygen enriched side blown process for hazardous waste treatment[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(4): 50-54.

0.20~0.30 MPa,一次风的富氧浓度通常为50%~70%,最高可达到90%。在一次风的强力搅动下,炉膛内形成剧烈搅动的高温熔池,固体危废物料、高温熔体、反应风迅速进行热传递,发生剧烈反应,完成金属和渣的有效分离,从而提取出所需的金属。

如图1所示,二次风口通常设置在熔体液面之上,主要目的是吹入空气进行弱氧化反应。三次风口设置在炉体的上升段,用于燃尽烟气中残存的有机物和可能存在的还原性气体。二次风和三次风的压力通常设置在20 kPa左右,燃烧温度控制在1250℃以上。正常生产中,富氧侧吹炉炉顶维持微负压操作,保证炉体周边的操作环境。在整个处置过程中,通过控制投入物料与氧气量之比以及还原剂与氧气量之比来控制炉内反应气氛,熔池温度控制在1250~1350℃。针对危废物料有价金属含量低的问题,在富氧侧吹炉渣区设置沉渣池,用于沉降分离熔炼渣,进一步回收有价金属,提高金属回收率。

在富氧侧吹炉烟气出口,配套余热锅炉进行蒸汽余热回收,余热锅炉出口烟气温度设定为550±50℃。基于危险废物的特性,为脱除烟气中二噁英、氮氧化物等污染因子,通常在余热锅炉本体上设置SNCR脱硝装置,后续流程设置急冷塔、布袋收尘器、脱硫脱硝等装置,最终实现二噁英、氮氧化物、二氧化硫、颗粒物、重金属等污染物的高效协同减排^[9]。

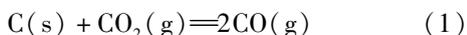
2 富氧侧吹工艺危废资源化利用过程

富氧侧吹工艺危废资源化利用的过程,归根结底是一个复杂火法冶金过程,理论基础是高温物理化学,包括热力学和动力学。主要过程包括燃烧过程、金属氧化物(MeO)的还原过程、造渣过程,主要原理是物料中的化合物和元素在高温条件下发生化学反应,熔化形成不相溶的金属层与渣层,实现有效的相分离,从而尽可能去除原料中没有价值的成分和杂质元素,最大限度回收其中有价成分,进而降低能耗和物料消耗、减少污染物对环境的影响、最大限度降低运营成本。

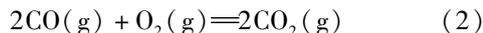
2.1 燃烧过程

富氧侧吹工艺危废资源化常用的固体燃料有煤和炭精等,发生在富氧侧吹过程中的燃烧反应见式(1)~(4)。

碳的气化反应:



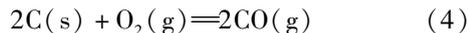
一氧化碳的燃烧反应:



碳的完全燃烧反应:



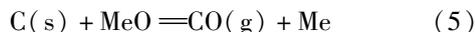
碳的不完全燃烧反应:



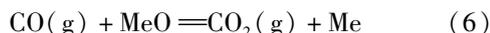
2.2 还原过程

富氧侧吹工艺处理危废过程中,通常采用煤或炭精等固定碳用来控制熔渣的氧势,进而回收熔渣中的有价金属。当富氧侧吹炉内反应温度高于1000℃时,CO₂几乎全部转变为CO,而当温度低于1000℃时,CO₂和CO共存。炉渣中发生的金属碳还原反应见式(5)~(11)。

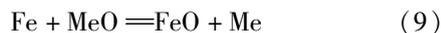
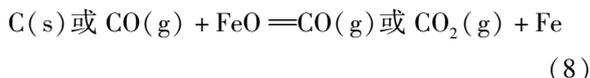
直接还原:



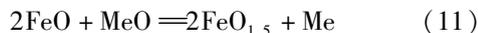
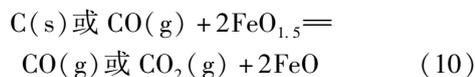
间接还原:



经由Fe:



经由二价铁氧化物:



式中,Me代表金属。

渣金属反应的动力学一般由质量传递决定。在富氧侧吹炉中,熔体可以发生质量传递,通过一次风剧烈搅拌富氧空气,气、液、固三种主要反应在炉内迅速完成,反应相对充分^[10]。

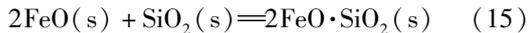
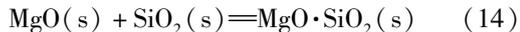
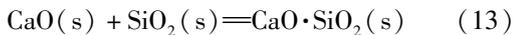
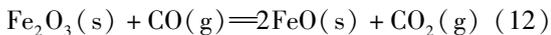
2.3 造渣过程

富氧侧吹工艺熔炼过程中,熔渣起到熔炼和富集有价金属的作用。危废物料中高熔点的金属氧化物经还原反应后产生金属熔体,低沸点物质被气化、裂解,有机废物在1250~1350℃的高温环境中分解成基本原子结构,SiO₂、Al₂O₃和CaO不能被还原,进而形成炉渣,实现渣与有价金属的分离^[11-12]。

冶金渣是复杂的多元系,其主要成分是CaO、Al₂O₃、SiO₂、FeO等,所以常用主要组元构成二元或三元相图来分析炉渣。熔化温度是火法冶金工艺参数确定的基本依据。除此之外,还必须考虑渣的黏度及其稳定性等因素。通过参考相图对应的等熔化温度曲线、等黏度曲线的数据进而确定熔化温度。

富氧侧吹冶炼要求炉渣具有良好的物理化学性质,包括熔点、黏度、酸碱度、氧化性等。其中,熔点直接影响渣的熔化过程和效果;黏度代表了熔渣内部相对运动时各层之间的摩擦力,是炉渣的主要物理性质之一。黏度对于渣和金属的传质和传热速度有重要影响。熔渣的酸碱度是判断熔渣酸碱性强弱的指标之一,采用碱性最强的CaO和酸性最强的SiO₂含量之比来表示。熔渣的氧化性是指熔渣向金属熔池传递氧的能力,取决于其组成和温度,通常采用熔渣中最不稳定的氧化物(氧化铁)的含量来表示。

富氧侧吹炉熔池中的主要造渣反应见式(12)~(15)。



基于熔渣的熔点、黏度、酸碱度等因素的影响,同时考虑渣的流动性以及熔渣的二次利用等问题,富氧侧吹炉工艺处置过程中所选用的渣型为CaO·FeO·SiO₂(CFS)钙铁橄榄石渣。CaO-SiO₂-FeO三元系是铁钙硅酸盐的熔合体,其基本组成是CaO、SiO₂、FeO, CaO-SiO₂-FeO三元系相图如图2所示。由图2可知, CaO·SiO₂-2FeO·SiO₂连接线上靠近铁橄榄石的一个斜长带状区域是该三元系熔化温度比较低的区域,此区域正是富氧侧吹熔渣形成的区域。这种渣型的黏度、比重有利于渣与有价金属的分离。高温熔融渣经水碎后得到玻璃态熔渣,可用于建材或修路使用,不会产生二次污染^[13]。

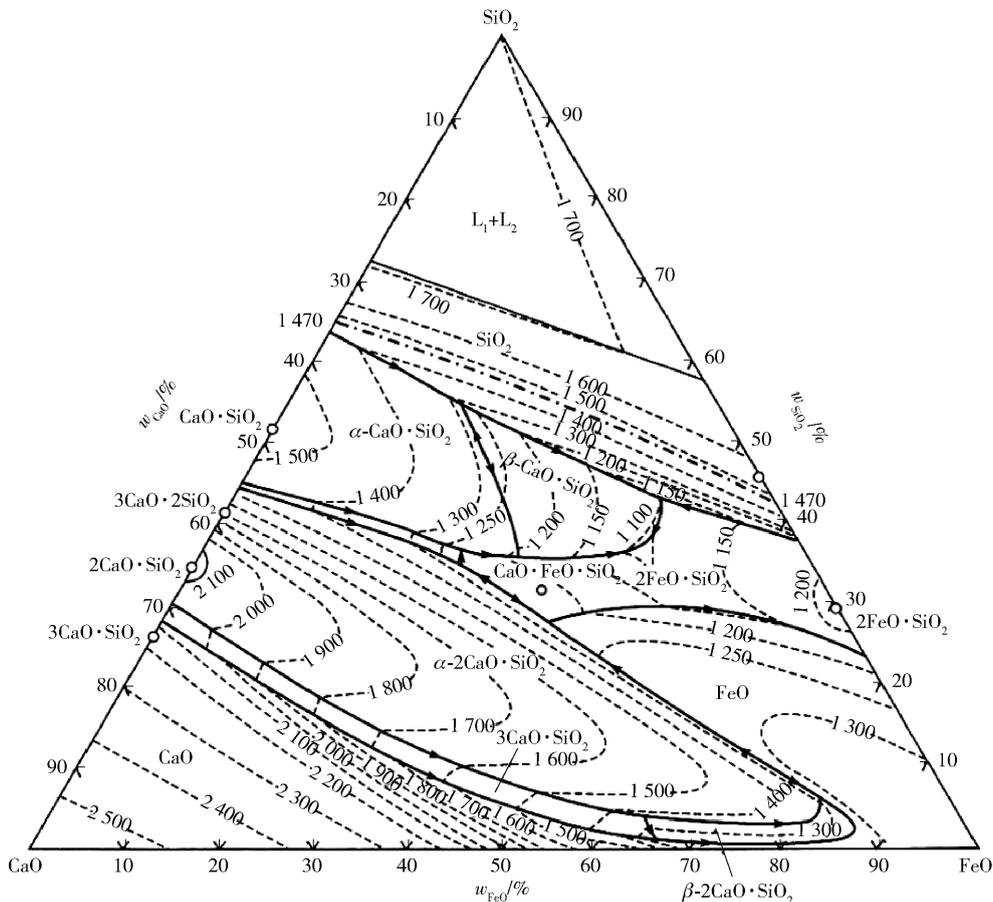


图2 CaO-SiO₂-FeO三元系相图

3 危废主要组分走向分析

有色金属危废物料的主要成分见表1,入炉物料含水量控制在30%以内。下文对危废组分中水分、挥发分、硫元素、氯元素、氟元素及重金属在富氧侧吹

资源化工艺过程中的反应机理及走向进行分析。

3.1 水分及有机物

危废物料进入富氧侧吹炉后,其中的水分会以水蒸气的形式蒸发掉,同时水蒸气将热量带走,对炉内热平衡产生影响,这部分热损失需要在理论计算

表1 危废物料主要成分(干基)

成分	Cu	Pb	Zn	Ni	Sn	Cr	FeO
含量	1~2	0.5~1.5	1~3	0.5~2.5	0.01~0.10	0.5~1.5	30~40
成分	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	F	Cl	S
含量	8~12	8~12	0.5~1.5	1~3	0.5~1.5	0.5~1.5	0.5~3.5

过程中加以重视。危险废物中的易挥发物质主要是C、H、O、N、S的有机化合物,其着火点较低,在高温状态下很容易燃烧,挥发释放大量热量,使炉内温度急剧升高,为固定碳的燃烧提供良好的条件,也为产出无害化玻璃体炉渣提供热量^[14]。水分及有机物燃烧后进入烟气,因而在余热锅炉处增设SNCR脱硝装置,烟气经布袋除尘后,经过脱硫塔+电除雾器+GGH+SCR脱硝等工序,最终实现二噁英与常规污染物(氮氧化物、二氧化硫、颗粒物、重金属等)的高效协同减排^[9]。

3.2 硫元素

危险废物中的硫通常以有机硫化物、硫酸盐或无机硫化物的形式存在。SO_x是含硫危险废物,在燃烧过程中由硫的氧化产生,主要由SO₂和SO₃组成,其中SO₃含量通常不到2%~3%。燃烧过程中,有机硫化物和硫化物向SO₂的转化反应很快,硫酸盐在通常的燃烧温度下可长时间稳定存在于残渣中;在熔融造渣过程中(反应温度约为1300℃),硫化物在硅酸盐渣中的溶解度较大;在温度1150℃时,CaS在CaO-SiO₂-FeO系中的溶解度为20%~30%。

危险废物成分复杂且变化较大,通常约30%为硫酸盐、70%为有机硫化物或无机硫化物。结合生产实践,造渣过程中有约55%硫元素转化为SO₂进入烟气,剩余的S以硫化亚铁的形式与钙铁橄榄石渣形成固溶体,或与比硫亲和力大的金属(铜、镍)形成金属硫。

3.3 氟、氯元素

氯具有很强的化学活泼性,绝大部分金属都可被氯化成金属氯化物。燃烧过程中,氯元素的气相化合物种类随温度的变化而变化。当富氧侧吹炉二燃室温度在1100~1180℃时,烟气中约90%为HCl。在富氧侧吹炉熔融造渣过程中,当反应温度为1300℃左右时,约10%的氯与造渣剂中的Ca、Fe、Mg、Al、Na、K等金属生成固态氯化物,与钙铁橄榄石等固熔体留在熔渣中;约20%的氯(取决于物料中金属的量)与Pb、Zn等易挥发金属形成氯化物,冷凝后被布袋收集;约60%以氯化氢形式进入烟气。氟与氯同为卤族元素,其反应机理及走向与氯元素基本一致^[15]。

3.4 重金属元素

在危险废物焚烧过程中,所含重金属最终分布在焚烧炉底灰、飞灰、烟气及炉壁灰中;难挥发的重金属只有在高温条件下才会少量挥发,焚烧温度对重金属的迁移有明显影响,尤其是对于较易挥发的重金属。在相同温度条件下,金属蒸发的顺序是:As>Cd>Zn>Sb>Bi>Pb>Al>Sn>Cu>Fe^[16]。

与焚烧过程不同的是,富氧侧吹熔融熔炼炉炉温在1300℃左右,采用富氧强鼓风搅动熔池,可以通过喷枪精确地控制炉内氧势及硫势,实现金属的还原挥发。熔池中的铅、锌等化合物被还原成铅、锌蒸气,经二次风再次氧化成ZnO、PbO,挥发到炉体上部的二燃室、烟道等处,再经烟气治理系统进行捕捉;Sn被硫化成SnS,挥发后再被氧化收集;当炉温超过1200℃时,控制好炉内还原气氛,Hg、Cd、As、Pb、Zn、Sb的挥发率≥95%,进入烟尘中被捕集,从而实现有价金属的富集和资源化回收;而不易挥发的Cr、Cu、Mn、Ni则通过合金化的形式来资源化回收。

目前国内多家冶炼企业采用熔池熔炼富氧侧吹炉和烟化炉处置复杂多金属废渣,通过还原挥发及合金化的形式回收有价金属^[17]。通过对实际生产数据分析,部分重金属在富氧侧吹炉处置设施中的控制比例见表2。

表2 部分重金属在富氧侧吹炉处置设施中的比例

重金属	挥发性	%	
		富氧侧吹 熔池渣 (1250~1350℃)	富氧侧吹烟气 处理系统 (500~550℃)
Hg	极易挥发	1	99
Cd、As、Pb、Zn、Sb	易挥发	5	95
Sn	半挥发	50	50
Cr、Cu、Mn、Ni	不挥发	90	10

4 结束语

富氧侧吹工艺处置危废资源化过程中,在经过精准配伍后,能够利用危废物料中的热值作为熔炼燃料,并有效地捕集危废中的有价金属,实现对危废的资源化。采用富氧侧吹工艺高温熔融技术对炉渣

进行处理,高温熔融后产生的残渣为玻璃体残留物,稳定性较高,浸出毒性低。本文对富氧侧吹工艺在危废资源化利用过程中的机理分析,有助于更清楚地掌握该工艺优化的核心以及明确后续提高工艺水平的方向,实现危险废物资源化。

[参考文献]

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2022 [M]. 北京:中国统计出版社, 2022.
- [2] 杨璧玮,刘维,焦芬,等. 富氧侧吹熔池熔炼工艺处理固体废物的研究进展[J/OL]. 化工环保, 2023, 43(6):715-720.
- [3] 张婷婷,周萧超,刘章韬,等. 碳中和背景下我国固废资源化利用产业发展研究[J]. 中国工程科学, 2024, 26(1):80-88.
- [4] 唐斌,刘旸,杨卫严,等. 侧吹熔炼处理含铜危废技术开发与应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(1):24-26.
- [5] 杨卫严,唐斌,段隆毅,等. 富氧侧吹工艺处理相关危险废物的新进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(9):49-53.
- [6] 周明,邹小平. 采用侧吹炉一炉两段法处理炼铜烟灰浸出渣的新工艺[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(3):182-184.
- [7] 魏欣欣,杨卫严. METCAL 软件在侧吹炉处理含铜多金属物料中的应用[J]. 有色冶金设计与研究, 2018, 39(4):43-46.
- [8] 许欣. 侧吹浸没燃烧技术在工业危废处置行业的应用[J]. 有色冶金节能, 2021, 37(4):41-44.
- [9] 雷日华,王恒辉,陈萃,等. 回转窑焚烧与侧吹炉熔炼协同处理危险废物的工艺研究[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(2):18-22.
- [10] 廖爱民. 富氧侧吹工艺处置有色金属危废的研究与设计[J]. 有色矿冶, 2022, 38(2):50-54.
- [11] 陈学刚. 侧吹浸没燃烧熔池熔炼技术的现状与持续发展[J]. 中国有色冶金, 2017, (1):5-10, 29.
- [12] 罗银华,王志超. 富邦富氧侧吹熔池炼铜炉生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(7):19-22.
- [13] 崔沐,徐小锋,邬传谷,等. 浸没燃烧熔池熔炼技术处理危险废物生产实践[J]. 中国环保产业, 2020(4):57-59.
- [14] 王晓峰. 危险废物理化特性分析及其对废物焚烧的影响[D]. 上海:同济大学, 2006.
- [15] 刘韶浦,唐晓宁,张彬,等. 卤族元素在煤炭气化和燃烧过程中的迁移规律分析[J]. 计算机与应用化学, 2016, 33(11):1165-1171.
- [16] 薛浩栋,蒋旭光,池涌,等. 危险废弃物焚烧中重金属迁移特性研究现状[J]. 能源工程, 2005(5):37-42.
- [17] 任国兴,张晓林,潘炳,等. 富氧侧吹熔炼处理电子废料回收有价金属中试研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(9):39-44.

Process Analysis of Oxygen Enriched Side Blown Process for Hazardous Waste Treatment

YANG Weiyan, LI Liangxing

(School of Energy and Mechanical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: Oxygen enriched side blown technology has been widely promoted in the recycling of hazardous waste, especially in the recycling of non-ferrous metal hazardous waste. This paper introduced the process and equipment of the oxygen enriched side blown process, and analyzed the mechanism of the oxygen enriched side blown process for the treatment of hazardous waste, including the combustion process, the reduction process of metal oxides, and the slagging process. The trend of main components of hazardous waste such as water, organic matter, sulfur, fluorine, chlorine, and heavy metal elements were introduced in order to more clearly grasp the core of the process optimization and clarify the direction of subsequent improvement of the process level, and provide technical support for the subsequent improvement of the resource utilization process.

Key words: oxygen enriched side blown smelting; recycling; hazardous waste; process analysis