

利用水泥回转窑协同处置废弃农药及包装物的监测分析

李 韬¹, 艾则提玉买尔·艾买提², 吴晨波³

(1. 湖北省环境监测中心站, 湖北 武汉 430072; 2. 新疆喀什地区环境监测站, 新疆 喀什, 844000; 3. 湖北省固体废物管理中心, 湖北 武汉 430072)

摘 要: 在不同工况条件下, 对某水泥厂协同处置废弃农药及包装物的污染物排放进行监测。结果表明: 该处置过程的污染物排放符合相关排放标准要求。

关键词: 水泥回转窑; 协同处置; 废弃农药; 包装物; 监测

中图分类号: X839.2

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2012)-05-0023-04

Analysis of Monitoring on Co-processing Obsolete Pesticide and Package with Rotary Cement Kiln

LI Tao¹, Aizetiyoumaier. Aimaiti², WU Chen-bo³

(1. Hubei Environmental Monitoring Central Station, Wuhan, Hubei 430072, China; 2. Environmental Monitoring Centre of kashi, Kashi, Xinjiang 844000, China; 3. Hubei Solid Waste Management Center, Wuhan, Hubei 430072, China)

ABSTRACT: Co-processing obsolete pesticide and package in the cement plant under different operation condition. The results of monitoring for pollutant have shown that it meet the standard requirements.

KEY WORDS: rotary cement kiln; co-processing; obsolete pesticide; package; monitoring

0 前言

利用水泥回转窑焚烧温度高, 烟气停留时间长, 焚烧状态稳定, 有利于固体废弃物分解、减容, 并能够将重金属固化为水泥熟料中的工艺特点, 同时利用固体废弃物代替部分水泥生产原、燃料, 减少能源、资源消耗, 合理处置固体废弃物, 特别是危险废物, 是废物处理和资源化利用的有效途径之一^[1]。

20世纪70年代初, 欧美及日本等发达国家和地区将各种类型的废物作为替代燃料和原料, 在水泥窑中协同处理。中国从20世纪90年代开始利用水泥回转窑处理固体废物的研究和实践, 目前已逐渐被认可和推广, 其在环境性和经济性两方面都已表现出了明显的效益^[2,3]。同时国内也正在制定专门的水泥回转窑协同处理固体废弃物的排放标准, 通过相关环保法规的健全, 使该项技术逐步被广大社会民众认同, 实现良好的环境社会效益。

以某水泥厂已建成并通过建设项目环保竣工验收的4 800 t/d新型干法熟料水泥生产线的回

转窑为实例, 将其对废弃农药及其包装物进行协同处置前后的环境监测分析数据作为基础, 通过分析表明水泥窑协同处置危险废物的有效性、环境可行性和社会必要性。

1 水泥回转窑协同处置简介

1.1 危险废物类型

某厂协同处置的危险废物来源于省农业系统收缴的废弃农药及包装物, 属国家危险废物名录列明的HW04农药废物。调查统计, 此类废弃农药中乳油类占50%左右、粉剂30%、水剂20%, 包括磷化物、氨基甲酸酯类、丙烯酸酯类、苯氧乙酸类、菊酯类、生物农药类、未知农药等, 主要成分为有机物, 与水泥生产的燃料热值相近, 废弃包装物主要是玻璃和塑料等。

收稿日期: 2011-07-10; 修订日期: 2011-10-07

作者简介: 李韬(1972—), 男, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

1.2 协同处置方式

根据水泥回转窑煅烧工艺的技术特点,为使其具有协同处理固体和液体废弃物的功能,对水泥回转窑进行技术改造,主要是在窑头和窑尾分别增加相适应的喂料系统、自动控制系统、计量系统等,回转窑窑体无变化。

废弃农药及包装物按照危险废物转移五联单管理要求运输入厂,经检验后进行分类,固体农药分类打包送预处理车间暂存;乳状农药拆除包装后倒入一定容积专业 IBC 罐进行搅拌均匀,再转入窑头储罐通过窑头喂料系统,经窑头燃烧器进入回转窑,作为替代燃料参与水泥烧制。固体废物及非易燃液体按一定体积和重量再包装后放入专用托盘转运到窑尾,通过窑尾喂料系统,经窑尾烟室进入水泥回转窑,部分烧损,残渣成为熟料矿物组分而被固定在熟料矿相中;废气经水泥窑烟气处理系统处理后通过 80 m 高烟囱排放。

1.3 协同处置的污染物排放

协同处置的水泥窑除排放水泥生产的常规污染物(颗粒物、SO₂、NO_x、氟化物等)外,还可能排放微量二噁英类化合物、氯化氢、氟化氢以及汞、镉、铅等重金属污染物。

入窑物料在几秒钟之内迅速升温到 800℃ 以上,进入窑内在 1 500℃ 左右烧成,可迅速分解二噁英类物质。烧成的高温熟料在冷却机入口处的温度仍高达 1 250℃ 左右,经强风冷却,温度迅速降低至 300℃ 以下,同时不与含氯烟气接触,二噁英重新合成机率降低。

协同处置产生的重金属主要通过两种方式排放,一是通过烟气系统排入大气,二是固化到水泥熟料中。大量研究文献表明,水泥熟料对砷、铅、镉、铬等重金属的吸收率在 74%~99% 之间,正常情况下以气态形式排放量较低,排放率小于 0.2%;对水泥混凝土的浸出毒性研究表明,重金属 99% 以上被固化在混凝土内部,重金属离子的浸出浓度远低于中国饮用水标准的浓度限值要求。

2 水泥回转窑协同处置的监测

2.1 监测内容

根据水泥回转窑工艺特点及固体废弃物在窑内的流转流程,废气排放监测点位设置在窑尾,同时采集协同处置期间的水泥熟料、回灰样品进行重金属成分分析,对水泥产品制成小块混凝土进行浸出毒性分析。

水泥窑废气常规监测因子的采样分析按《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007)及《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范(试行)》(HJ/T 373-2007)的相关要求进行;二噁英类的监测采样分析按《危险废物(含医疗废物)焚烧处置设施二噁英排放监测技术规范》(HJ/T 365-2007)及《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)的相关要求进行;固体样品采集按《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20-1998)的相关要求进行;同时对协同处置期间的运行工况进行监督,保证监测数据的有效性。

2.2 监测结果

2.2.1 监测工况

监测分 4 个工况进行,工况 1:水泥回转窑正常生产,不投加任何废弃物;工况 2:协同处置第一天及第二天 8:00-12:00 通过窑头喂料系统喷入搅拌均匀的乳状农药;工况 3:协同处置第一天 13:00-17:00 通过窑尾喂料系统送入一定体积包装好的废弃物及非易燃液体;工况 4:协同处置第二天 13:00-17:00 窑头及窑尾同时喂料。协同处置废弃农药及包装物按每小时投入量 2 t(干重,下同)的设计最大投入量运行。监测期间每天焚烧废弃物 8 h,连续监测 2 d,同时水泥回转窑水泥正常生产工况必须达到设计能力的 80% 以上。

2.2.2 监测结果

监测结果按不同工况条件下水泥厂常规污染物排放指标及危险废物焚烧污染控制指标分别统计,结果见表 1-3。

表 1 回转窑窑尾常规污染物排放监测结果

污染物	工况 1		工况 2		工况 3		工况 4		标准值/ (mg·m ⁻¹)
	排放浓度/ (mg·m ⁻¹)	排放速率/ (kg·h ⁻¹)	排放浓度/ (mg·m ⁻¹)	排放速率/ (kg·h ⁻¹)	排放浓度/ (mg·m ⁻¹)	排放速率/ (kg·h ⁻¹)	排放浓度/ (mg·m ⁻¹)	排放速率/ (kg·h ⁻¹)	
颗粒物	12~15	5.25~6.17	8~11	5.19~6.23	9~13	5.24~6.48	12	5.66	50
SO ₂	11~20	5.80~9.24	33~45	19.4~31.6	31~33	10.1~13.5	33	19.4	200
NO _x	206~378	91~136	390~496	265~289	348~425	137~142	348	142	800
氟化物	0.10~0.54	0.04~0.19	0.38~0.52	0.16~0.20	0.55~0.63	0.18~0.22	0.59	0.20	5.0

表2 回转窑窑尾焚烧污染物排放监测结果

污染物	工况2		工况3		工况4		标准值/ (mg·m ⁻¹)
	排放浓度/ (mg·m ⁻¹)	排放速率/ (kg·h ⁻¹)	排放浓度/ (mg·m ⁻¹)	排放速率/ (kg·h ⁻¹)	排放浓度/ (mg·m ⁻¹)	排放速率/ (kg·h ⁻¹)	
CO	59~77	46~57	31~69	10~44	56	25	80
HCl	0.47~0.69	0.35~0.54	0.61~0.74	0.26~0.39	0.62	0.28	70
HF	0.26~0.16	0.12~0.21	0.25~0.43	0.15~0.16	0.35	0.15	7.0
Hg	4.3×10 ⁻⁴ ~ 3.6×10 ⁻⁴	3.3×10 ⁻⁴ ~ 2.7×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴ ~ 3.5×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻⁴ ~ 1.3×10 ⁻⁴	3.5×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻⁴	0.1
Cd	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.1
Pb	2.3×10 ⁻⁴	1.7×10 ⁻⁴	2.1×10 ⁻⁴ ~ 2.3×10 ⁻⁴	8.0×10 ⁻⁵ ~ 1.3×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻⁴	5.9×10 ⁻⁵	1.0
As+Ni	1.0×10 ⁻⁴ ~ 1.2×10 ⁻⁴	7.7×10 ⁻⁵ ~ 9.0×10 ⁻⁵	9.4×10 ⁻⁵ ~ 1.4×10 ⁻⁴	4.9×10 ⁻⁵ ~ 6.1×10 ⁻⁵	8.8×10 ⁻⁵	4.0×10 ⁻⁵	1.0
Cr+Sn+Sb+ Cu+Mn	3.2×10 ⁻³ ~ 3.4×10 ⁻³	2.5×10 ⁻³	3.1×10 ⁻³ ~ 4.0×10 ⁻³	1.4×10 ⁻³ ~ 2.0×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	9.1×10 ⁻⁴	4.0
二噁英 (ngTEQ/m ³)	0.029~0.037	/	0.013~0.024	/	0.019	/	0.1

表3 重金属元素监测结果

元素	熟料中 含量/ (mg·kg ⁻¹)	回灰中 含量/ (mg·kg ⁻¹)	水泥混凝土 浸出量/ (mg·L ⁻¹)	浸出毒性 标准值/ (mg·L ⁻¹)
As	12.8	8.71	1.9×10 ⁻⁴	5
Cd	0.46	0.77	1.8×10 ⁻⁵	1
Cr	42.5	21.7	4.3×10 ⁻⁴	15
Cu	109	17.7	3.8×10 ⁻³	100
Pb	44.7	27.4	2.2×10 ⁻⁴	5
Ni	27.8	12.5	2.1×10 ⁻⁴	5
Zn	49.4	27.8	3.7×10 ⁻⁴	100

对协同处置后的熟料及回灰进行相关重金属元素的含量分析,将水泥产品制成混凝土小块,进行浸出毒性试验,考查协同处置后的产品在进入商品流通领域使用后的环境影响。

3 分析讨论

对协同处置废弃农药及包装物的排放监测结果表明:

(1) 在满足污染源监督性监测的工况条件下(水泥生产产能大于等于80%,危废焚烧量达到设计能力的75%以上),监测的各项主要污染物排放指标均能满足《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915—2004)和《危险废物焚烧污染控制标

准》(GB 18484—2001)所规定的标准排放限值。从水泥回转窑处理废弃物的技术角度看是可行的,具有可操作性,是固体废弃物的资源化、无害化、减量化,以及水泥工业生态化的一条有效途径;从污染源监管的角度看,其危废焚烧过程中污染物的排放是可控的,符合相关法律法规的要求,也满足固体废弃物处理处置的社会需求。

(2) 对协同处置后水泥制成品(水泥混凝土)的监测结果表明:所监测的浸出毒性指标均远低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)所规定的标准限值,同时也低于《地面水环境质量标准》(GB 3838—2002)中的二类水体的水质标准。从水泥回转窑实际处理的角度看,废弃物中的重金属元素被固定在熟料之中,避免了一般焚烧处理需要面临的灰渣二次处理和污染转移问题,同时其水泥产品的应用也是相对安全的。

(3) 通过常规生产和协同处置监测结果的对比,由于废弃农药及包装物中含有一定量N、S、F等成分,协同处置排放的SO₂、NO_x、氟化物均比水泥常规生产排放的浓度高,特别是总量减排指标SO₂、NO_x。在当前污染物总量减排的环境政策要求下,如何控制水泥回转窑的运行及固体废弃物的加入类别、加入量等参数条件,在保证达标排放的前提下,最大限度地控制主要污染物排放总量,可能是利用水泥回转窑协同处置固体废弃物需要解

决的一个问题。

(4) 对协同处置的3种工况(不同加入类别)的监测结果表明:各危废焚烧污染控制(包括二噁英类)指标排放浓度相差不太明显,基本在同一范围内。废弃农药及包装物的加入方式,处置单位可根据实际需要进行生产,但必须控制在设计焚烧种类及设计投加能力的工况条件下。

对于利用回转窑生产水泥熟料的企业而言,在不改变回转窑的主体设计的情况下,通过建立规范的废弃物接收、分类、储存、焚烧等管理措施,建设专业废弃物预处理设施,增加相应的喂料系统、自

控系统和计量系统等,可实现对固体废弃物的协同处置。通过监测结果可反映出固体废弃物处置的技术有效性、环境可行性以及服务社会的必要性。

[参考文献]

[1] 张国平,周恭明. 利用回转窑焚烧废物简述[J]. 环境技术, 2003(5):18-23.
 [2] 朱天乐,唐萍,等. 水泥回转窑处理固体废弃物的环境效应分析[J]. 环境科学与技术, 2007,30(4):100-102.
 [3] 朱桂珍. 利用水泥回转窑焚烧处置危险废物的评价研究[J]. 环境科学学报, 2000,20(6):810-812.

(上接第22页)

取空白加标分别测定 0.11, 0.5 和 1.0 mg/L 3个浓度来计算方法的精密度,具体结果见表4。由结果可知,实验室相对标准偏差在 1.2% ~ 4.1%,便携分光光度法相对标准偏差在 1.8% ~ 5.5% 之间,两种方法测试的精密度没有显著性差异。

表4 空白加标测试数据

样品	试样						
	浓度1 (0.11 mg/L)		浓度2 (0.50 mg/L)		浓度3 (1.0 mg/L)		
	实验室 光度法	便携 光度法	实验室 光度法	便携 光度法	实验室 光度法	便携 光度法	
1	0.10	0.10	0.49	0.47	0.94	0.99	
2	0.10	0.10	0.49	0.49	0.96	1.01	
测定结果/ (mg · L ⁻¹)	3	0.10	0.09	0.50	0.49	0.96	1.00
4	0.10	0.10	0.50	0.48	0.97	0.99	
5	0.10	0.09	0.50	0.47	0.97	1.03	
6	0.09	0.09	0.51	0.49	0.96	1.03	
平均值 \bar{x}_i / (mg · L ⁻¹)	0.10	0.10	0.50	0.48	0.96	1.01	
标准偏差 S_i / (mg · L ⁻¹)	0.0041	0.0055	0.0075	0.0098	0.011	0.018	
相对标准偏差 RSD_i	4.1%	5.5%	1.5%	2.0%	1.2%	1.8%	

3 结论

(1) 实验室 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法的检出限为 0.02 mg/L (国标中为 0.004 mg/L)。取空白加标分别测定 0.11, 0.5 和 1.0 mg/L 3个浓度,测定结果相对标准偏差在 1.2% ~ 4.1% 之间,并随着测试浓度的增加而降低。

(2) 研究发现,显色剂在 4℃ 冷藏条件下的保存时间应小于 7 d;对于标准曲线测定时碘酸钾的反应时间,无论是低浓度还是高浓度都应由 1 min 更改为 30 min。

(3) 研究表明,便携式光度测定方法同实验室测定方法具有等效的准确度和精密度,不需要加入固定剂,且可实现现场立即测定,干扰小,更能够反映环境中活性氯污染物的实际情况,可以作为一定浓度下优先推荐使用的活性氯测试方法。

[参考文献]

[1] 李伟英,张明,张永吉,等. 自来水系统中游离氯检测器的评价[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2008,36(7):946-950.
 [2] 李梦耀,潘珺,熊玉宝. 水中余氯测定方法进展[J]. 中国环境监测, 2007,23(2):40-42.
 [3] 曹连城. 一种高灵敏测定水中活性氯的新方法[J]. 武汉工业学院学报, 2001(4):22-24.
 [4] 韩岩. 关于 DPD 光度法测游离氯操作步骤的几点分析[J]. 干旱环境监测, 2011,25(1):48-51.