



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202209115 中图分类号 X7 文献标识码 A

吕溥, 李文祥, 郝迎志, 等. 循环流化床锅炉掺烧危废渣蜡对灰渣污染特征的影响[J]. 环境工程学报, 2023, 17(1): 242-249. [LV Pu, LI Wenxiang, HAO Yingzhi, et al. Influence of wax residue co-combustion in circulating fluidized bed boiler on the characteristics of fly ash and slag[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(1): 242-249.]

循环流化床锅炉掺烧危废渣蜡对灰渣污染特征的影响

吕溥^{1,2}, 李文祥^{2,3}, 郝迎志³, 王智华³, 杨方雄^{2,4}, 赵明茹⁵, 赵娜娜^{1,3}✉

1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 清华苏州环境创新研究院, 苏州 215000; 3. 苏州清咨威特环保科技有限公司, 苏州 215000; 4. 苏州科技大学, 苏州 215000; 5. 衡水市固体废物核辐射管理中心, 衡水 053000

摘要 煤制油技术产生的易蓄热自燃的渣蜡属于危险废物, 处置不当会带来较大的环境影响和环境风险。通过与燃料煤混合燃烧的利用方式处理渣蜡可降低处理成本, 同时减少能源浪费。按燃料煤与渣蜡 30:1 的比例混合, 通过循环流化床 (CFB) 锅炉掺烧, 对其热能进行利用, 并研究其对 CFB 锅炉运行和灰渣特征的影响。结果表明, 混合后的掺烧燃料组分变化差异较大, 部分重金属含量有所增高; 掺烧实验开始阶段锅炉的运行负荷和炉膛的出口温度出现明显上升, 而工况稳定后, 波动不大; 相比燃料煤, 掺烧产生的粉煤灰和炉渣的热灼减率无明显差异, 二恶英类持久性有机污染物贡献均以 OCDD 为主导, 但重金属铬、锰和铜含量稍有增加, 主要受渣蜡中重金属迁移和难挥发影响。本研究结果可为通过循环流化床 (CFB) 锅炉掺烧发电的方式对渣蜡进行合理的资源化利用提供参考。

关键词 固废利用; 渣蜡; CFB; 煤制油; 危险废物; 二恶英; 持久性有机污染物

石油为世界上重要的化石能源, 在我国开采量相对较低^[1]。为弥补我国石油资源短缺的问题, 以煤炭为原料经化学加工生成油品和石油化工产品的煤制油技术受到广泛的关注^[2-3]。煤制油技术包括直接液化技术和间接液化的费托合成技术^[4]。其中, 应用较多的费托合成工艺伴随产生的固废渣蜡主要成分是烷烃和少量烯烃组成的含氧化合物^[5-6], 在我国固废管理中属于危险废物, 长期堆放易对周围环境带来较大影响, 且热值较高易蓄热自燃, 会带来较大的环境风险, 急需无害化处置^[7-8]。若直接对渣蜡以填埋处理, 会造成严重的环境污染问题和极大的资源浪费^[9-10]。鉴于渣蜡的高热值, 对渣蜡的热量回收和资源化利用, 不仅会产生经济效益, 而且能缓解资源短缺, 满足固体废物“资源化、减量化、无害化”的管理要求, 符合国家推进的“无废城市”建设理念^[11], 具有广阔的应用和发展前景。而渣蜡在燃煤锅炉中掺烧是一种经济可行的回收其热量的处理方式, 且掺混能够利用燃料的互补特性, 改善掺混后燃料的综合性能^[12]。

目前, 锅炉掺烧的固体废物主要包括生物质、市政污泥和医疗废弃物等, 研究方向包括掺烧比例和燃烧特性等对污染物排放和锅炉效率的影响。RAGO 等^[13]发现掺烧生物质得到更好的燃烧特性, 主要原因是共燃过程中出现协同作用改善混合燃料的燃料特性, 增强煤的燃烧。潘升全

收稿日期: 2022-09-20; 录用日期: 2022-12-01

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2018YFC1902805, 2018YFC1801104)

第一作者: 吕溥 (1982—), 男, 博士, 研究员, Lyupu@tsinghua.edu.cn; ✉通信作者: 赵娜娜 (1981—), 女, 硕士, 高级工程师, zhaonana@tsinghua.edu.cn

等^[14]对 300 MW 燃煤机组掺烧生物质实验研究,发现生物质掺烧后的锅炉灰可以利用到建筑行业中。王荔等^[15]对生活垃圾焚烧炉中掺烧医疗废弃物进行试验研究,此方式达到应急处置要求,且不会对焚烧炉的温度、炉渣中重金属浸出和烟气排放产生明显影响。LI 等^[16]发现污泥与煤掺烧后产生的 CO、SO₂ 和氮氧化物排放量并没有大幅度增加。HAI 等^[17]通过循环流化床焚烧炉研究发现,与污泥单独燃烧相比,污泥与煤共燃烧能显著降低二恶英排放。因此,利用锅炉掺烧固体废物减量化程度高,可以实现能量回收,而且不影响焚烧效率和污染物稳定排放,成为固体废物处理的重要方法^[18-19]。循环流化床(CFB)锅炉具有燃料适应性广、氮氧化物排放低、易于实现灰渣利用等特点^[20]。因此,为达到固体废物的合理利用与处置,以及降低燃料成本,配有 CFB 锅炉的发电机组大都将掺烧作为主流燃烧方式^[21-22]。而入炉燃料的品质会直接影响 CFB 锅炉炉膛内床料的品质,及时分析掺烧燃料对 CFB 锅炉运行的燃烧效率及污染物排放尤为重要^[23-25]。

然而,如今尚无相关数据对 CFB 锅炉掺烧渣蜡的锅炉效率和产生的粉煤灰与炉渣中特征污染物的质量分数进行研究分析。因此,本研究以国家能源集团某公司的 4×10⁶ ta⁻¹ 煤制油项目及 CFB 锅炉为例,对其焚烧燃料煤和掺烧燃料的 2 种运行工况进行对比分析,研究不同工况下锅炉运行效率和粉煤灰与炉渣中污染物质量分数的影响,评估 CFB 锅炉掺烧渣蜡的可行性和安全性,以期对渣蜡的资源化利用和 CFB 锅炉掺烧渣蜡运行提供参考和依据。

1 材料与方 法

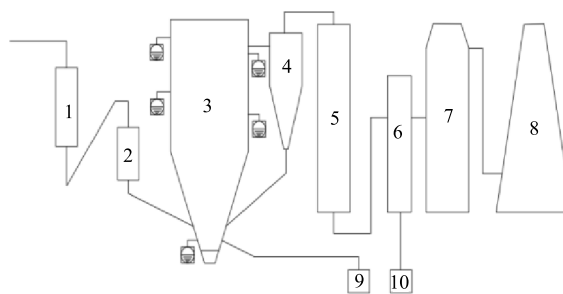
1.1 掺烧工艺概况

CFB 锅炉燃煤是一种洁净煤燃烧技术^[26]。国内目前采用 CFB 锅炉掺烧固体废物已经成为一种趋势^[27]。CFB 锅炉所需燃料自燃料库经皮带输送至炉前煤仓,后经称重式皮带给煤机计量后送入炉前落煤管,通过增压的播煤风送入锅炉炉膛,CFB 锅炉运行由分散控制系统(DCS)控制。CFB 锅炉的掺烧工艺流程见图 1。

渣蜡是煤制油过程中费托合成工艺反应器过滤系统产生的固体废物。本研究将通过预过滤器、过滤器和稳定过滤器分别排出的一级渣蜡、二级渣蜡和稳定渣蜡按 3:1:1 进行破碎混合,得到混合渣蜡。再将混合渣蜡与已破碎的燃料煤按 1:1 比例通过装载机进行掺配均匀,后将掺配均匀的燃料撒入紧急下料口内,与同时撒入下料口燃料煤共同通过皮带送 CFB 锅炉炉前煤仓,燃料煤与渣蜡按 30:1 比例均匀制备掺烧燃料,经称重式皮带给煤机送入炉膛焚烧。

1.2 样品采集及分析

本研究分别对空白工况(燃料仅为燃料煤)和掺烧工况(燃料为燃料煤和渣蜡混合得掺烧燃料)的粉煤灰和炉渣进行采样分析,采样标准参考《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20-1998)^[28]和《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298-2019)^[29],炉渣的采样位置为炉膛下部的排渣口,粉煤灰的采样位置为电袋除尘装置后的粉煤灰库。同时对入炉燃料煤、3 种渣蜡、掺烧燃料分别进行样品采集,其中掺烧燃料取样为混合均匀后的样品,现场取样照片如图 2 所



1-燃料煤筒仓;2-锅炉煤仓;3-炉膛;4-返料器;5-尾部竖井;
6-电袋除尘器;7-脱硫吸收塔;8-烟囱;9-炉渣库;10-粉煤灰库。

图 1 CFB 锅炉工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of CFB boiler



图 2 现场取样照片

Fig. 2 On-site sampling photos

示。以上每个样品采集 2 000 g 左右, 炉渣和粉煤灰样品各取 3 次样品, 燃料煤、各种渣蜡和掺烧燃料各取 2 次样品。对各样品进行灰分、热值、热灼减率、二恶英和重金属含量等指标进行检测, 得到原料组分特性和灰渣特征污染物定量分析数据, 以此判断掺烧渣蜡对 CFB 锅炉运行和灰渣特征污染物的影响。本研究所测算数据均为以上指标检测值的平均值。

2 结果与讨论

2.1 燃料组分分析

本次 CFB 锅炉掺烧试验燃料为燃料煤和掺烧燃料 2 种, 其中掺烧燃料中含有燃料煤、一级渣蜡、二级渣蜡和稳定渣蜡。燃料组分的工业分析、元素分析、热值及氟元素和氯元素含量分析表 1。

由表 1 可知, 燃料煤和渣蜡的水分、灰分和热值等差异较明显, 而 3 种渣蜡之间的元素含量、水分和灰分等差异不大。其中, 渣蜡的水分、碳元素和硫元素含量明显低于燃料煤, 但热值高于燃料煤。渣蜡中的挥发分含量高 (>30%), 使掺烧燃料的挥发分含量达到中等水平, 在进入锅炉后更利于着火, 提高着火性能^[30]。虽然掺烧燃料中渣蜡占比较小, 但在煤与渣蜡配料的充分混合过程中, 燃料煤的部分水分挥发, 导致燃料体系中的水分降低, 掺烧燃料的发热量也会升高, 使得煤与渣蜡混合后的燃料热值较高。

表 1 燃料组分的基本特性
Table 1 Basic characteristics of fuel components

样品名称	工业分析/%				元素分析/%							热值/ (kJ·kg ⁻¹)
	水分	灰分	挥发分	固定碳	C	H	O	N	S	F	Cl	
燃料煤	17.107±	24.627±	20.067±	38.237±	49.917±	2.517±	8.567±	0.577±	0.737±	0.167±	0.017±	1.68×10 ⁴ ±
	0	1.22	0.41	0.81	0.91	0.05	0.27	0.02	0.01	0.01	0	10
一级渣蜡	0.27±	40.86±	48.29±	10.58±	40.23±	7.49±	7.80±	0.05±	0.05±	0.14±	<0.05±	2.03×10 ⁴ ±
	0.11	3.58	2.24	1.77	2.03	0.39	0.39	0.02	0.01	0.02	0	1 049
二级渣蜡	0.43±	42.33±	38.59±	18.65±	39.53±	7.63±	7.51±	0.06±	0.28±	0.23±	<0.05±	1.92×10 ⁴ ±
	0.04	1.18	0.24	0.91	6.13	1.28	0.69	0.04	0.05	0.03	0	2 879
稳定渣蜡	0.73±	40.59±	37.56±	21.12±	35.27±	7.31±	6.29±	0.12±	0.49±	0.33±	<0.05±	1.49×10 ⁴ ±
	0.53	2.73	3.08	2.84	12.22	2.82	0.72	0.11	0.13	0.02	0	5 660
掺烧燃料	14.36±	28.15±	29.20±	28.42±	42.43±	3.67±	15.30±	0.50±	0.56±	0.16±	0.01±	1.90×10 ⁴ ±
	0.45	0.29	2.47	2.71	0.63	0.11	0.21	0.01	0.02	0.01	0	334

燃料煤、渣蜡、掺烧燃料中的重金属含量见表 2, 燃料煤中各重金属元素含量与渣蜡相比差异明显。燃料煤中铅、铬、锡、镍、锰、铜、锌、银、硒的含量低于渣蜡中含量, 而钴、钒、钡在燃料煤中含量高于渣蜡; 燃料煤和渣蜡中汞、砷、铍、锑含量无明显差异。掺烧燃料中锰和铜含量是燃料煤的 3~6 倍, 主要原因是一级渣蜡和二级渣蜡中的锰和铜含量远高于燃料煤中的含量, 其他重金属含量相差无异。

2.2 掺烧对 CFB 锅炉运行影响

实验期间 CFB 锅炉运行时的 DCS 数据如图 3 所示, 整个试验过程中 CFB 锅炉运行负荷为 80.9%~96.8%。根据称重式给煤机称重数据统计入炉燃料数量, 在 2 种工况下, 入炉燃料的投加量基本保持一致。根据 DCS 数据发现空白工况期间锅炉负荷为 86.2%~89.6%, 掺烧工况期间锅炉负荷为 85.4%~94.3%, 在掺烧前期 (0~5 h) 锅炉负荷有个明显升高的过程, 之后测试期间锅炉工况较为稳定, 未发生较大波动, 稳定后的掺烧工况锅炉负荷要高于空白工况。分析可知, 在掺烧工况下掺烧燃料的热值较高, 且掺烧燃料在掺配过程中多次将物料翻抛混合, 制备的燃料颗粒度降低, 入炉燃烧较燃料煤更加充分。

表 2 燃料中重金属含量

Table 2 Heavy metal contents in the fuel

mg·kg⁻¹

样品名称	锑	钴	钒	镍	锰	铜	锌	钼	银
燃料煤	0.45±0.02	41.25±25.23	32.50±2.04	9.507±0.40	157.00±50.21	12.50±1.22	23.00±1.63	582.50±20.21	<0.10±0
一级渣蜡	0.89±0.11	4.47±0.45	3.20±0.37	54.97±4.01	1.34×10 ⁴ ±715	2.95×10 ³ ±237.63	39.03±3.61	16.23±1.07	1.90±0.19
二级渣蜡	0.44±0.10	2.30±0.72	11.83±2.17	18.50±7.39	1.02×10 ⁴ ±1872	1.26×10 ³ ±214.11	37.83±4.91	161.00±29.72	1.10±0.39
稳定渣蜡	0.09±0.04	3.40±0.31	18.97±4.52	18.57±10.11	735.30±468	64.20±53.82	45.8±1.85	307.33±86.05	0.93±0.53
掺烧燃料	0.46±0.04	10.73±0.54	49.60±1.22	16.20±0.88	470.66±16	61.00±2.25	41.63±0.51	910.33±34.65	0.70±0.12
样品名称	汞	铊	镉	铅	砷	铬	铍	锡	硒
燃料煤	0.03±0.01	<0.40±0	/	9.00±1.63	2.00±0	29.50±2.04	0.84±0.01	3.46±0.03	—
一级渣蜡	0.02±0.01	<0.60±0	<0.30±0	14.07±0.60	10.31±0.57	91.63±3.08	0.07±0	10.13±0.35	9.42±0.92
二级渣蜡	0.09±0.01	<0.60±0	<0.30±0	14.47±1.03	5.67±0.91	50.00±21.85	0.86±0.18	6.33±0.84	6.97±0.74
稳定渣蜡	0.03±0.01	<0.60±0	<0.30±0	12.83±1.15	1.68±0.38	55.17±22.88	1.64±0.49	5.33±2.09	<0.01±0
掺烧燃料	0.03±0.01	0.20±0	0.01±0	11.96±1.13	2.24±0.25	31.00±1.41	1.22±0.02	2.36±0.33	0.56±0.04

CFB 锅炉的温度检测主要包括前墙床温度、后墙床温度、密相区温度、稀相区温度、炉膛出口温度，各区域温度均设置多个测点。分析表 3 中 CFB 锅炉炉膛中各区域监测点的平均温度数据结果，得到掺烧工况各区域温度平均值较空白工况的温度平均值都高，掺烧工况较空白工况炉膛出口温度在运行初期有明显的升温过程。炉膛出口温度变化曲线详见图 4，可以发现，随掺烧实验开展，掺烧工况下锅炉炉膛出口温度整体处于上升趋势，最后稳定在 875 °C 以上，但空白工况温度未出现明显上升，最高温度在 860 °C 左右。这说明，掺烧燃料在 CFB 锅炉运行中产生的热量高于燃料煤，从而印证掺烧工况锅炉负荷高于空白工况。

2.3 CFB 锅炉掺烧对灰渣中特征污染物的影响

为了确定掺烧对 CFB 锅炉运行产生粉煤灰和炉渣特征污染物的影响，选择空白和掺烧 2 种运行工况下，对采集的粉煤灰和炉渣样品中二恶英、重金属、有机质、热灼减率等指标进行检测，进而分析 CFB 锅炉掺烧渣蜡后灰渣中的特征污染物质量分数变化情况。

1) 掺烧对一般指标的影响。掺烧前后粉煤灰和炉渣样品中氟元素、硫元素、有机质、水分及热灼减率检测结果见表 4 所示。对比 CFB 锅炉空白和掺烧 2 种运行工况，粉煤灰和炉渣中除硫外其他指标变化较小。

2) 掺烧对二恶英类质量分数和毒性当量的影响。在空白工况下粉煤灰与炉渣中二恶英单体只有 OCDD 被检测出。掺烧渣蜡后粉煤灰中新增了 1,2,3,4,6,7,8-HCDF 和 OCDF 单体可检出，检出的

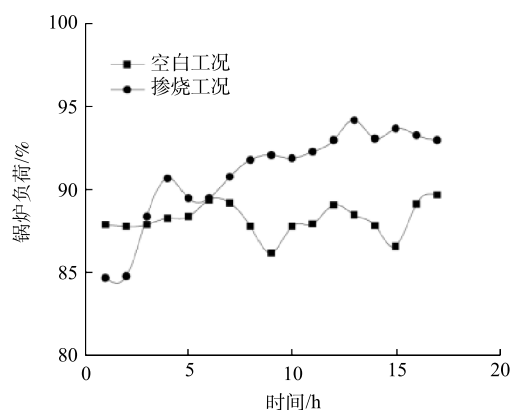


图 3 2 种工况下锅炉负荷变化情况

Fig. 3 Load changes of boiler under two working conditions

表 3 采样期间锅炉各区域平均温度

Table 3 The average temperature of each area of the boiler during the sampling °C

工况	前墙床温	后墙床温	密相区温度
空白工况	897.29±1.9	891.33±2.0	874.74±1.5
掺烧工况	905.92±1.5	901.65±1.8	884.11±1.2
工况	稀相区温度	炉膛出口温度	
空白工况	844.33±1.8	867.02±2.1	
掺烧工况	851.59±2.0	873.86±1.9	

1,2,3,4,6,7,8-HCDF 单体质量分数为 $6.6 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, OCDF 单体质量分数为 $12 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。掺烧渣蜡后炉渣中新增了 1,2,3,4,6,7,8-HCDF 单体可检出, 检出的 1,2,3,4,6,7,8-HCDF 单体质量分数为 $0.69 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。对 2 种工况下二恶英毒性当量进行计算 (单体质量分数未检出时, 以检测限的 0.5 倍计), 在空白工况下, 粉煤灰和炉渣的二恶英毒性当量分别为 6.0 和 $0.61 \text{ ng TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 在掺烧工况下, 粉煤灰和炉渣的二恶英毒性当量分别为 6.1 和 $0.61 \text{ ng TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均远低于《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB/T 5085.6-

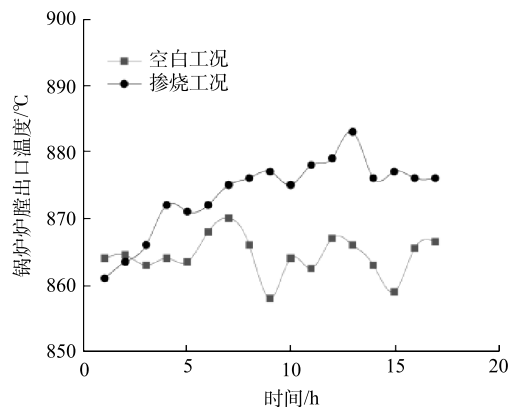


图 4 炉膛出口温度变化情况

Fig. 4 The changes of the furnace outlet temperature

表 4 粉煤灰和炉渣的各项指标

Table 4 Indicators of fly ash and slag

样品名称	工况	氟/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	硫/%	有机质/%	水分/%	热灼减率/%
粉煤灰	空白工况	0.40 ± 0	0.94 ± 0.03	1.78 ± 0.51	21.2 ± 0.90	1.31 ± 0.41
	掺烧工况	0.32 ± 0.02	1.09 ± 0.04	2.19 ± 0.15	27.5 ± 1.80	1.82 ± 0.02
炉渣	空白工况	0.17 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.35 ± 0.11	0.30 ± 0.08	0.26 ± 0
	掺烧工况	0.15 ± 0.01	1.43 ± 0.11	0.48 ± 0.09	0.15 ± 0.04	0.29 ± 0.34

2007)^[31]中规定的二恶英类质量分数限值: $15 \mu\text{g TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008)^[32]中规定的二恶英类质量分数限值: $3 \mu\text{g TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。以上结果说明, 按照 30:1 的比例掺烧渣蜡对于粉煤灰中可检出的二恶英同系物的质量分数和二恶英类的毒性当量稍有增加, 但远低于固体废物危废鉴别标准限值, 增加的环境风险可控制, 炉渣中二恶英类的毒性当量没有变化。粉煤灰与炉渣中二恶英类质量分数均主要由 OCDD 主导。

CFB 锅炉运行中二恶英的组成特征主要受炉温度、氧含量和含氯情况的影响^[33-35]。而混合渣蜡后氯元素含量较燃料煤并未发生明显变化。而且 CFB 锅炉的运行负荷较高, 各相区域的温度平均值也在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 烟气停留时间大于 2 s , 满足二恶英高温分解的工艺要求。本实验产生的粉煤灰中二恶英类毒性当量远低于城市生活垃圾焚烧产生粉煤灰中二恶英类毒性当量 ($0.78\sim 2.86 \text{ ng TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$)^[36] 和干季条件下市政污泥与垃圾协同焚烧产生飞灰的二恶英类毒性当量 ($12.2\sim 17.6 \text{ ng TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$)^[37]。

3) 掺烧对重金属含量的影响。不同重金属化学性质及在煤中存在形式不同, 导致它们在燃烧中的行为也有所不同^[38]。如铜在焚烧过程易形成不易挥发的氧化物, 而焚烧过程温度低于铜单质和氧化物的沸点, 所以灰渣中铜在焚烧时很难挥发; 而汞的沸点为 $356 \text{ }^\circ\text{C}$, 属于低沸点金属, 具有较高蒸气压, 难以与矿物结合形成稳定的化合物, 极易在高温下变为气态, 挥发性较高^[39]。

在 2 种工况下, CFB 锅炉产生的粉煤灰和炉渣中重金属迁移情况, 如图 5 所示, 炉渣中

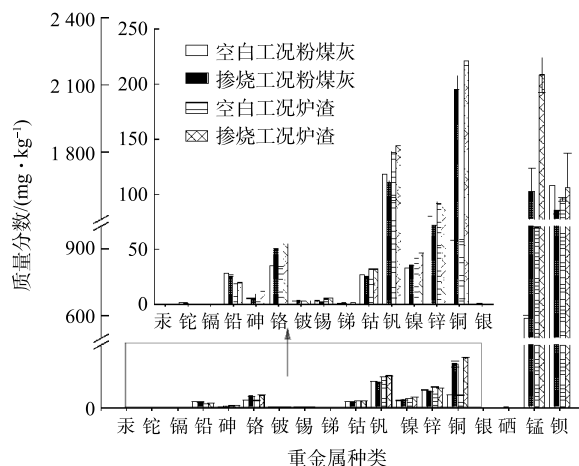


图 5 粉煤灰和炉渣中重金属质量分数

Fig. 5 Concentration of heavy metals in fly ash and slag

的钒和锰重金属质量分数高于粉煤灰,其他重金属质量分数差异不大。其可能原因是,钒和锰元素不易挥发,导致其主要富集在炉渣中,部分迁移到粉煤灰中。通过空白和掺烧2种工况的对比,发现掺烧工况下粉煤灰中的铬、锰和铜重金属质量分数稍高于空白工况,分别为空白工况的1.43倍、2.75倍和3.01倍,而炉渣中的铬、锰和铜重金属质量分数也高于空白工况,分别为空白工况的1.71倍、2.16倍和3.89倍,其他类别的重金属含量未发现明显差异。结合渣蜡中重金属含量和掺烧燃料特性分析,其可能原因是受渣蜡原料中的重金属含量影响,导致掺烧后铬、锰和铜重金属质量分数明显高于空白工况。总体上,掺烧渣蜡对CFB锅炉产生的粉煤灰和炉渣的重金属含量会有部分影响,但整体影响可控,且掺烧工况下的重金属质量分数与空白工况差异较小,部分重金属甚至出现下降趋势。这与闫大海等^[40]研究水泥窑共处置固体废物过程中重金属分配结果一致,大部分重金属在不同相的分配,分配率在掺烧前后基本不受影响。

3 结论

1) 燃料煤经过与渣蜡混合后,掺烧燃料的挥发分、固定碳、水分含量和热值等基本组分特性均发生明显变化,热值得到明显增加,而且锰和铜等部分重金属含量受渣量影响也较为显著,含量是燃料煤的3~6倍。

2) 掺烧渣蜡后,CFB锅炉运行负荷最大值从89.6%提高到94.3%,CFB锅炉各区域温度也随之升高,掺烧中各区域平均温度均高于空白工况,掺烧工况稳定后温度波动不明显。

3) CFB锅炉掺烧渣蜡前后产生的粉煤灰和炉渣中有机质和热灼减率无明显差异,掺烧渣蜡后产生的粉煤灰和炉渣中二恶英类质量分数相较CFB锅炉掺烧其他类别较低,但不易挥发的铬、锰和铜重金属质量分数要高于空白工况。

参 考 文 献

- [1] LU J L, TANG H J, SUN Y P. Measures and suggestions on restraining China's excessive growth of natural gas external dependence[J]. *Natural Gas Industry*, 2019, 39(8): 1-9.
- [2] LOU D M, PENG Y, HU Z Y, et al. Characteristics of modal particulate emission on diesel car by coal-to-liquid blends[J]. *Proceedings of 2013 International Conference on Materials for Renewable Energy and Environment*. Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2013: 298-301.
- [3] Mayya V. Kulikova. The new Fischer-Tropsch process over ultrafine catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2020, 348: 89-94.
- [4] 李贞, 王俊章, 竹涛, 等. 煤制油工艺及煤制油残渣综合利用综述[J]. *环境工程*, 2021, 39(5): 135-141+149.
- [5] ZHANG Y, YAO Y, CHANG J, et al. Fischer-Tropsch synthesis with ethene co-feeding: Experimental evidence of the co-insertion mechanism at low temperature[J]. *AIChE Journal*, 2020, 66(11): e17029.
- [6] ZHANG R, KANG L, LIU H, et al. Crystallite dependence of carbon chain growth mechanism over the Hcp and Fcc Co catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 269: 118847.
- [7] 马军. 神华宁煤煤制油蜡过滤装置工艺及操作优化[J]. *云南化工*, 2019, 46(12): 171-172.
- [8] 王世伟, 焦甜甜, 张亚青, 等. 费托合成渣蜡资源化利用研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(04): 26-33.
- [9] 李金惠, 张上, 孙乾予. 我国工业固体废物处理利用产业状况分析与展望[J]. *环境保护*, 2021, 49(2): 14-18.
- [10] LIU G R, ZHENG M H, LV P, et al. Levels and profiles of unintentionally produced persistent organic pollutants in surface soils from shanxi province, China, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 86(5): 535 - 538.
- [11] 李金惠, 卓玥雯. “无废城市”理念助推可持续发展[J]. *环境保护*, 2019, 47(9): 9-13.
- [12] 张雅婕, 薛永兵, 刘振民. 煤直接液化残渣性能及应用研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(5): 60-67.
- [13] RAGO Y P, COLLARD F X, GORGENS J F, et al. Co-combustion of torrefied biomass-plastic waste blends with coal through TGA: Influence of synergistic behaviour[J]. *Energy*, 2022, 239: 121859.
- [14] 潘升全, 谭厚章, 刘潇, 等. 大型电厂煤粉炉掺烧成型生物质试验[J]. *中国电力*, 2010, 43(12): 51-55.
- [15] 王荔, 钟日钢, 陈德珍, 等. 生活垃圾焚烧炉应急处置医疗废物对炉渣和烟气排放影响研究[J]. *环境卫生工程*, 2021, 29(6): 1-7.
- [16] LI H, LI Y, JIN Y. Gaseous emissions from the co-combustion of wet

- sludge and coal[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2015, 37(19): 2064-2072.
- [17] ZHANG G, HAI J, CHENG J, et al. Evaluation of PCDD/Fs and metals emission from a circulating fluidized bed incinerator co-combusting sewage sludge with coal[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(1): 231-235.
- [18] FULLANA A, CONESA J A, FONT R, et al. Formation and destruction of chlorinated pollutants during sewage sludge incineration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(10): 2953-2958.
- [19] ROY M M, DUTTA A, CORSCADDEN K, et al. Review of biosolids management options and co-incineration of a biosolid-derived fuel[J]. *Waste Management*, 2011, 1(11): 2228-2235.
- [20] 张敏, 白强, 刘显平. 循环流化床锅炉掺烧煤矸石试验研究[J]. *热力发电*, 2007(4): 55-57.
- [21] 黄中, 江建忠, 徐正泉, 等. 循环流化床锅炉大比例煤泥掺烧试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2013, 33(S1): 112-116.
- [22] 毛健雄, 郭慧娜, 吴玉新. 中国煤电低碳转型之路国外生物质发电政策/技术综述及启示[J/OL]. (2022-03-24) [2022-04-02]. <https://doi.org/10.13226/j.issn.1006-6772.CC22021701>.
- [23] 马仑, 汪涂维, 方庆艳, 等. 混煤燃烧过程中的交互作用: 掺混方式对混煤燃烧特性的影响[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(9): 2340-2346.
- [24] 徐西征, 闫大海, 刘美佳. 煤粉锅炉协同资源化处理煤制天然气行业固体废物的环境风险控制研究[J]. *煤化工*, 2021, 49(4): 1-6.
- [25] 董子平, 闫大海, 何洁, 等. 煤直接液化残渣掺烧的燃烧特性及其苯系物的排放特征[J]. *环境科学研究*, 2015, 28(8): 1253-1259.
- [26] 孙献斌. 700℃超超临界循环流化床锅炉方案设计研究[J]. *中国电机工程学报*, 2014, 34(23): 3977-3982.
- [27] 张世鑫, 蔡芳龙, 陈玉洪, 等. 大型CFB锅炉掺烧生物质及城市固废可行性分析[J]. *中国资源综合利用*, 2017, 35(07): 64-68.
- [28] 辽宁省环境保护科学研究所. 工业固体废物采样制样技术规范: HJ/T 20-1998[S]. 行业标准-环保, 1998.
- [29] 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所. 危险废物鉴别技术规范: HJ 298-2019[S]. 行业标准-环保, 2007.
- [30] 肖翠微. 中等挥发分烟煤燃烧特性研究[J]. *煤炭科学技术*, 2015, 43(5): 135-138.
- [31] 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所, 环境标准研究所. 危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别: GB/T 5085.6-2007[S]. 国家质检总局, 2007.
- [32] 中国环境科学研究院, 同济大学, 清华大学, 等. 生活垃圾填埋场污染控制标准: GB 16889-2008[S]. 国家质检总局, 2008.
- [33] ZHAO Y Y, LIU G R, ZHENG M H, et al. Field study and theoretical evidence for the profiles and underlying mechanisms of PCDD/F formation in cement kilns co-incinerating municipal solid waste and sewage sludge[J]. *Waste Management*, 2017, 61: 337-344.
- [34] MININNI G, SBRILLI A, GUERRIERO E, et al. Dioxins and furans formation in pilot incineration tests of sewage sludge spiked with organic chlorine[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(9): 1337-1350.
- [35] 张梦玖, 李晓东, 陈彤. 氯化铜催化二噁英生成实验及指纹特性分析[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(8): 2735-2746.
- [36] CHANG Y M, FAN W P, DAI W C, et al. Characteristics of PCDD/F content in fly ash discharged from municipal solid waste incinerators[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(2): 521-529.
- [37] 吕家扬, 林颖, 蔡凤珊, 等. 市政污泥与生活垃圾协同焚烧的二噁英排放特征及毒性当量平衡[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 52(5): 31-40.
- [38] 葛金林, 肖海平, 闫大海. 生物质与生活垃圾共气化过程重金属的迁移转化规律[J]. *发电技术*, 2020, 41(05): 552-560.
- [39] 张海英, 赵由才, 祁景玉. 生活垃圾焚烧飞灰重金属的受热特性[J]. *环境污染与防治*, 2007(1): 9-13.
- [40] 闫大海, 李璐, 黄启飞, 等. 水泥窑共处置危险废物过程中重金属的分配[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(9): 977-984.

(责任编辑: 金曙光)

Influence of wax residue co-combustion in circulating fluidized bed boiler on the characteristics of fly ash and slag

LV Pu^{1,2}, LI Wenxiang^{2,3}, HAO Yingzhi³, WANG Zhihua³, YANG Fangxiong^{2,4}, ZHAO Mingru⁵, ZHAO Nana^{1,3,*}

1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Tsinghua Suzhou Environmental Innovation Research Institute, Suzhou 215000, China; 3. Suzhou Qingziwaste Environmental Protection and Technology Co., Ltd., Suzhou 215000, China; 4. Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China; 5. Hengshui Solid Waste Nuclear Radiation Management Center, Hengshui 053000, China

*Corresponding author, E-mail:zhaonana@tsinghua.edu.cn

Abstract The wax residual produced by coal-to-oil technology, which could induce heat accumulation and spontaneous combustion easily, is a kind of hazardous waste. Its improper disposal will bring about great environmental impacts and risks. The utilization of wax residue by co-combustion with fuel coal can reduce the disposal cost as well as energy waste. This study investigated the influences of wax residue co-combustion on the operation of the circulating fluidized bed (CFB) and the characteristics of fly ash and slag by co-combusting the fuel coal and the residual wax at the ratio of 30:1 in CFB to recover the thermal energy. The results showed that the mixed fuels varied widely in components, with some increased in heavy metals contents. The load of the boiler and the temperature at the furnace outlet experienced an obvious increase at the beginning of the co-combustion, while no significant fluctuations under stable working conditions. Compared with the fuel coal, there was no significant differences in the loss of ignition of the fly ash and slag in the co-combustion scenario. The contribution of dioxin-like POPs were dominated by OCDD in both scenarios. However, due to the migration and difficult volatilization of heavy metals in wax residue, the contents of chromium, manganese and copper were slightly increased in the co-combustion scenario. The results of this study can provide a theoretical reference for the feasible resource utilization of wax residue by means of CFB boiler co-combustion for power generation.

Keywords utilization of solid waste; wax residue; CFB; coal-to-liquid; hazardous waste; dioxin; persistent organic pollutants