

抑制垃圾焚烧中二噁英合成的中试研究

龙宝玉¹, 王少波^{1*}, 张黎明², 潘文灏²

(1. 上海环保工程成套有限公司, 上海 200070; 2. 中国科学院上海高等研究院, 上海 201210)

摘要: 基于循环流化床垃圾焚烧炉的实际工况, 验证碳酸氢钠对约 400℃ 的烟道气中二噁英合成的抑制能力。实验结果表明, 循环流化床形式的垃圾焚烧炉烟道气中的二噁英浓度变化较大; 在烟道气流量约为 25 万 m³/h、温度约为 400℃ 工况下, 烟道内形成二噁英的抑制率随着碳酸氢钠喷射量的增加而增加, 当碳酸氢钠的喷射速率达到 1.1 t/h 时, 二噁英的抑制率达到约 90%; 当碳酸氢钠连续喷射时间不低于 2 h 且喷射量不低于 0.7 t/h, 烟道内二噁英的抑制率高于 60%。

关键词: 碳酸氢钠; 垃圾焚烧; 抑制作用; 二噁英; 烟道气

中图分类号: X705; TK229

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)03-0191-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.03.043

Pilot-scale study on inhibition of dioxin synthesis during waste incineration process

LONG Bao-yu¹, WANG Shao-bo^{1*}, ZHANG Li-ming², PAN Wen-hao²

(1. Shanghai Environment Protection Complete Engineering Co., Ltd., Shanghai 200070, China;

2. Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Science, Shanghai 201210, China)

Abstract: To inhibit the formation of dioxins in flue gas from the circulating fluidized bed (CFB) used in the waste incineration process, a pilot-scale equipment with NaHCO₃ spraying into the 400℃ flue gas is developed. The experimental results show that the concentration of dioxins in flue gas from CFB varies greatly. The inhibitory effect of NaHCO₃ on the formation of dioxin increases with the increasing flow rate of NaHCO₃ when the flow rate of flue gas is 250 000 m³·h⁻¹ with a temperature of 400℃. The inhibitory effect can approach about 90% if the flow rate of NaHCO₃ reaches at 1 100 kg·h⁻¹. Given the requirements of the project, the inhibitory effect on the formation of dioxin exceeds 60% when the duration of NaHCO₃ spraying into the flue gas is not less than 2 hours, with a flow rate not less than 700 kg·h⁻¹.

Key words: NaHCO₃; waste incineration; inhibition effect; dioxin; flue gas

垃圾焚烧处理是目前城市生活垃圾处理的主要方法之一, 预计 2020 年底, 中国垃圾焚烧处理设施处理能力占生活垃圾无害化处理量的 50% 以上^[1]。焚烧技术具有可稳定化处理、垃圾减量效果明显、余热可利用以及占地面积小等方面的优点^[2-3], 但不足之处为焚烧烟气中存在有毒有害的物质, 特别是垃圾焚烧的烟道气内合成毒性大的二噁英物质^[4-7]。二噁英是大约 120 种同类物组成的统称, 即是由 1~2 个氧原子联接 2 个被氯取代的苯环组成的三环芳香族有机化合物, 包括多氯二苯并二噁英(PCDDs) 和多氯二苯呋喃(PCDFs)^[8-9]。

目前, 普遍认为固体废弃物的焚烧过程是环境二噁英的主要来源, 形成机理取决于焚烧炉的炉型、工作状态以及燃烧条件, 特别是对含氯材料的垃圾进行高温炉内充分燃烧, 并高温停留时间超过 2 s 的情况下。二噁英的形成主要原因是经过省煤器降温的烟气, 在金属(Cu、Fe 或其他过渡金属)催化作

用下, 酸性气体 HCl 可产生 Cl₂, 从而与类似芳香族化合物的有机自由基反应, 生成氯代分子的二噁英物质^[10-12]。

基于上述情况的描述, 国内外学者采用钠基化合物对烟道气二噁英抑制机理进行了基础研究^[13-14]。本文中基于某大型垃圾流化床焚烧炉(500 t/d), 建立二噁英抑制的中试装置, 探索碳酸氢钠对处于省煤器后段及湿法脱硫前段的烟道气中二噁英的抑制效果, 为垃圾焚烧后的烟道气内二噁英浓度的降低提供应用参考。

1 实验材料和方法

1.1 中试实验系统

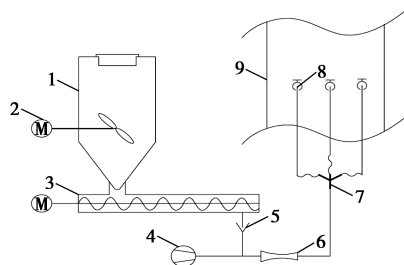
该垃圾焚烧炉采用循环流化床的锅炉型式, 经省煤器和空气预热器对烟气热量回收后, 烟道气进入烟气净化处理工艺段, 净化后的烟气满足达标后排放。本中试实验装置的流程示意图见图 1 所示,

收稿日期: 2018-09-11; 修回日期: 2019-01-02

基金项目: 上海市产业转型升级专项基金项目(17X1-21)

作者简介: 龙宝玉(1983-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为水和大气污染控制及资源化, 13585624128@163.com; 王少波(1976-), 男, 博士, 教授级高工, 研究方向为环保及新能源工程, 通讯联系人, wangshaobo@tsinghua.org.cn。

该中试装置由原料缓冲系统、气体输送系统以及原料喷射系统组成。



1—原料缓冲罐;2—搅拌器;3—螺杆输送机;4—罗茨鼓风机;
5—接收管;6—文丘里管;7—三岔管;8—喷射枪;9—烟道

图 1 中试实验系统流程

原料缓冲系统包括带有格栅的原料缓冲罐、搅拌器和螺杆输送机,主要用于将钠基粉料均匀地输送到气力输送系统;气体输送系统主要包括提供气力输送的罗茨鼓风机和接受钠基粉料的接收管,通过文丘里管的作用,确保所有钠基粉料进入气力输送管道内并输送至原料喷射系统;原料喷射系统主要包括将钠基粉料均匀分布到 3 根喷射管内的三岔管以及将钠基粉料喷射到烟道内的喷射枪,使得钠基粉料与烟道气充分混合后进行反应,达到抑制二噁英的目的。

1.2 中试实验工况

中试实验装置运行的锅炉运行参数、烟气的主要参数以及污染物主要浓度参见表 1。在尽可能不对锅炉和烟道改造的前体下,利用省煤器侧面板上留有的 3 个圆孔安装喷射装置,所以不影响原有设备的功能。在每次实验前 2 h,测试空预后烟道气内的二噁英浓度,以此作为计算抑制二噁英形成的本体浓度。

表 1 中试运行参数

运行参数	参数数值
锅炉型号	TG-75/3.82-LI-400
锅炉额定蒸发量/($t \cdot h^{-1}$)	75
最大垃圾粉少量/($t \cdot d^{-1}$)	500
设计垃圾焚烧量/($t \cdot d^{-1}$)	400
烟气流/($m^3 \cdot h^{-1}$)	250000
高温省煤器处烟气温度/ $^{\circ}C$	550
高温省煤器处烟气流速/($m \cdot s^{-1}$)	7.2
排烟温度/ $^{\circ}C$	150
HCl/($mg \cdot m^{-3}$)	1170
SO ₂ /($mg \cdot m^{-3}$)	400

1.3 样品采集及分析

结合现场的实际情况,使用 C-5000 的烟气采

样设备进行采样,采样点设置在空预后且脱硫单元前的水平管道的人孔处。烟道排气粒状物与气状物的二噁英及呋喃以等速的方式被抽取,经采样管、滤纸及充填于吸附管的硅胶吸附剂进行收集。二噁英样品分析采用同位素稀释的 DFS 高分辨气相色谱-高分辨质谱联用法(HRGC-HRMS)对 2,3,7,8-位氯取代的二噁英类似以及四氯~八氯取代的多氯代二苯并-对-二噁英(PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(PCDFs)进行定性和定量分析^[15]。

2 结果和讨论

2.1 烟气中二噁英的浓度变化

表 2 为在未喷入 NaHCO₃ 微粉情况下,连续 2 h 收集省煤器后端烟道气内二噁英,并间隔 24 h 后测试的结果。根据结果表明,本实验采用循环流化床的垃圾焚烧炉,在炉况稳定条件下,由于焚烧的原料存在波动而导致烟气中二噁英的变化较大。

表 2 焚烧炉空预前烟气中的二噁英浓度测试值

测试时间	测试值/($ng \cdot m^{-3}$)
第一天 9:00-11:00	0.36
第二天 9:00-11:00	0.31
第三天 9:00-11:00	0.69

本实验将首先测试未喷射时烟道气内二噁英的浓度后,立即启动实验装置进行实验并连续测试 3 个样品(不低于 6 h)进行测试分析。

2.2 NaHCO₃ 固体喷射量对气态中二噁英的抑制效果

基于对中试实验工况的研究,将碳酸氢钠微粒分别以 0.7、0.9、1.1 t/h 的喷射速率喷入约 400 $^{\circ}C$ 的烟道气内,并在约 150 $^{\circ}C$ 的烟道处分别测试未喷入碳酸氢钠微粒和喷入碳酸氢钠微粒 2 种工况下的烟道气内二噁英含量,并按照式(1)计算二噁英的抑制率,测试结果详见图 2。

$$IE = (Y_{in} - Y_{out}) \times 100\% / Y_{in} \quad (1)$$

式中, Y_{in} 为烟道气内未喷入碳酸氢钠时的二噁英含量, ng/m^3 ; Y_{out} 为烟道气内喷入碳酸氢钠时二噁英含量, ng/m^3 ; IE 为二噁英的抑制率,%。

根据图 2 可知,当烟道内碳酸氢钠的喷射量越多,烟道内碳酸氢钠与氯的化合物反应越充分,烟道降温过程重新形成的二噁英含量则越少,故对烟道内二噁英的抑制效果越明显;特别当喷量达到 1.1 t/h 情况下,二噁英的抑制率达到约 90%。依据大量文献得知,布袋除尘装置对二噁英具有一定的

去除率^[16],故对整个烟道气进行系统设计考虑时,可与后端的布袋除尘综合考虑,适当降低碳酸氢钠的喷量以提高该技术的经济性。

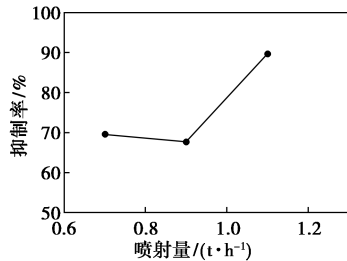
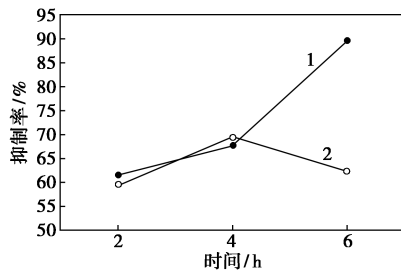


图2 碳酸氢钠喷射量与烟气中二噁英浓度抑制的关系

2.3 喷射时间对气态中二噁英的抑制效果

当烟道气内二噁英达到稳定抑制效果时,碳酸氢钠喷射的持续时间可直接表明该系统在工程应用中的启动时间;但基于二噁英收集及测试方法的要求,该实验采用每喷射2 h后进行气相中二噁英的收集和测试,分析运行6 h的抑制效果参见图3。



1—1.1 t/h; 2—0.7 t/h

图3 碳酸氢钠喷射时间与烟气中二噁英浓度抑制的关系

由图3可知,当碳酸氢钠的喷射时间不低于2 h,烟道气内二噁英的抑制率可达到约65%,当碳酸氢钠的喷射量达到1.1 t/h且喷射时间达6 h,烟道气内的二噁英抑制率将高达约90%。

3 结论

基于某大型垃圾流化床焚烧炉(500 t/d)的实际工况,研究碳酸氢钠对处于约400℃的烟道气中二噁英的抑制能力。实验结果表明,由于垃圾焚烧炉的燃烧原料种类复杂,导致焚烧后烟道气内的二噁英浓度变化较大。采用本文中提到的工艺方案,将碳酸氢钠喷入400℃的烟道气内,碳酸氢钠对烟道内二噁英的抑制率随着喷入量的增加而提高,当喷入量达到1.1 t/h情况下,二噁英的抑制率可高达约90%。考虑到工程运行的实际情况,如果要求烟道气内二噁英的抑制率高于60%,则碳酸氢钠的

喷入量不低于700 kg/h且喷粉时间不低于2 h。碳酸氢钠不单对烟道气内二噁英产生抑制效果,同样可去除烟道内的二氧化硫气体,所以焚烧炉的烟道气净化工艺的选择和相关参数的确定,仍需要进一步进行优化。

参考文献

- [1] 李衡.垃圾焚烧发电产业的发展新模式[J].中国电力企业管理,2018,(10):82-83.
- [2] 毛永宁,汪小慈,赵黛青,等.不同城市生活垃圾焚烧技术的综合评价[J].环境污染与防治,2015,37(2):32-37.
- [3] Luke Makarichi, Warangkana Justidamrongphan, Kua-anan Techato. The evolution of waste-to-energy incineration: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 91: 812-821.
- [4] 沈伯强,姚强.垃圾焚烧中二噁英的形成和控制[J].电站系统工程,2002,18(5):8-10.
- [5] 孙杰,李华娟,周苗苗,等.垃圾焚烧厂周围环境空气中二噁英浓度及其健康风险评估[J].环境污染与防治,2017,39(3):280-285.
- [6] 彭争尤,杨小玲.解决我国二噁英污染问题的进展与策略[J].现代化工,2005,25(7):1-3.
- [7] Zubero M B, Aurrekoetxea J J, Ibarluzea J M, et al. Evolution of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in the general adult population living close to a MSW incinerator[J]. Science of the Total Environment, 2011, 410(411):241-247.
- [8] Nadal M, Agramunt M C, Schuhmacher M, et al. PCDD/PCDF congener profiles in soil and herbage samples collected in the vicinity of a municipal waste incinerator before and after pronounced reductions of PCDD/PCDF emissions from the facility[J]. Chemosphere, 2002, 49(2):153-159.
- [9] 周莉莉,冯家满,赵由才.二噁英的毒性及环境来源[J].工业安全与环保,2006,32(11):49-51.
- [10] Quina Margarida J, Bordado Joao C, Quinta-Ferreira Rosa M, et al. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview[J]. Waste Management, 2007, 28(11):2097-2121.
- [11] 曹青,吕永康,鲍卫仁.抑制焚烧衍生垃圾燃料过程中产生二噁英的途径[J].现代化工,2006,26(11):67-69.
- [12] Yoana Fernandez Pulido, Ernesto Suarez, Ramon Lopez, et al. The role of CuCl on the mechanism of dibenzo-p-dioxin formation from poly-chlorophenol precursors: A computational study [J]. Chemosphere, 2016, 145:77-82.
- [13] Pajda A, Walawska B, Szymanek A. The effect of structure modification of sodium compounds on the SO₂ and HCl removal efficiency from fumes in the conditions of circulating fluidised bed[J]. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 2017, 31(3):261-273.
- [14] Yougen Kong, Jean-Pascal Balland. Effective removal of HCl and SO₂ with dry injection of sodium bicarbonate or trona [C]. Pennsylvania: Proceeding of the 19th Annual North American Waste-to-Energy Conference, 2011.
- [15] 中华人民共和国环境保护部. HJ 77.2—2008. 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[S].
- [16] 吴海龙,林晓青,严密,等.基于硫基循环抑制技术的危险废物焚烧炉二噁英排放的控制[J].化工学报,2014,65(11):4593-4598. ■