

危险废物焚烧工程烟气治理工艺研究

杜军*, 郑喜洋, 程冉冉

(江苏科技大学能源与动力工程学院, 江苏镇江 212003)

摘要:根据回转窑焚烧危险废物后烟气成分的特点, 提出采用余热锅炉、旋转喷雾干燥塔、活性炭喷射器、袋式除尘、湿式洗涤塔、SNCR-SCR 联合脱硝, 上述六种设备组合成烟气治理系统。脱硫脱硝、除尘同时还能有效抑制二噁英生成, 使排放烟气中污染物浓度满足《危险废物焚烧污染控制标准》的限值。

关键词:危险废物; 回转窑; 脱硫脱硝; 除尘; 烟气治理工艺

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)02-0122-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.02.031

Treatment technology of flue gas from hazardous waste incineration

DU Jun*, ZHENG Xi-yang, CHEN Ran-ran

(College of energy and power engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: According to the characteristics of the flue gas from hazardous waste rotary kiln, the waste heat boilers, rotary spray drying tower, activated carbon injectors, bag filter, wet scrubbers and SNCR-SCR denitration are combined as a flue gas treatment system. It can not only conduct desulfurization, denitrification and dust-removal, but also effectively inhibit the formation of dioxins. The concentration of pollutants in the treated flue gas can meet the limits of "hazardous waste incineration pollution control standards".

Key words: hazardous waste; rotary kiln; desulfurization and denitration; dust removal; flue gas treatment process

世界卫生组织(WHO)将危险废物定义为:除生活垃圾和放射性废物之外的,由于数量、物理化学性质或传染性,当未进行适当的处理、存放、运输或处置时,会对人类健康或环境造成重大危害的废物^[1]。

危险废物的危害存在潜伏性和持久性,一旦爆发,很难恢复,要做的是对其进行减量化、无害化处理。通常采用的预处理方法有物理处理、化学处理、生物处理、热处理和固化处理等。最终处置方法有焚烧法、填埋法、深井灌注法和海洋处置法等。目前在西方发达国家焚烧法和填埋法已成为废物最终处置的重要方法,其中焚烧法因其可以最大限度地破坏危险废物的物理化学性质、降低危害,成为危险废物处理的优先考虑方法^[1-2]。

近二十几年来,我国危险废物处理技术从无到有,发展迅速,排放标准日趋严格。根据最近环境保护部和国家质量监督检验检疫总局联合发布的公告,自2016年7月1日起,危险废物焚烧设施排放烟气中污染物浓度执行新标准。

结合现有烟气治理技术,现对某30 t/d焚烧处置设施烟气净化改造工程提出能够达到新标准的烟气治理工艺方案。焚烧炉采用回转窑设备,根据提

供的余热锅炉出口烟气参数报告,对烟气治理工艺系统组成和排放能否达标进行合理分析。

1 焚烧系统工艺

焚烧处置设施处理的物料是危险废物,包括固态、半固态以及液态。所以为了确保焚毁去除率能够达到国家标准,本系统焚烧炉采用的是具有较为广泛灵活性和适用性的回转窑锅炉,处理量为30 t/d。

江苏省环境科学研究所的岳强等^[3]对回转窑焚烧炉系统做了深入研究。将焚烧系统分成废物进料系统、焚烧系统、助燃系统、余热利用系统、烟气处理系统、灰渣处理系统^[2]等。废物进料系统的进料方式采用固体、液体分别设计。固体由传送机构送入回转窑,液体则使用废液喷枪直接将其喷入回转窑及二燃室内。在回转窑内,废物经1 h左右的焚烧,剩余灰渣由除渣机排出,烟气进入二燃室继续燃烧之后进入余热锅炉进行热量回收,其中产生的部分蒸汽用于SCR反应塔前烟道加热。烟气经过半干法除酸、活性炭吸附、袋式除尘、湿式洗酸、SNCR-SCR联合脱硝等处理后由烟囱排出。焚烧

工艺流程见图1。

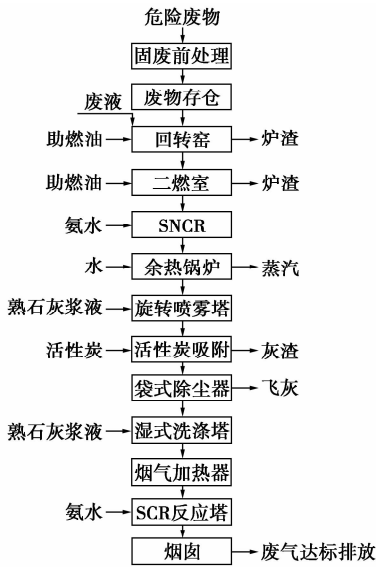


图1 焚烧工艺流程

2 烟气污染物产生

2.1 腐蚀性气体

HCl:一部分来源于有机氯化物高温热分解,如塑料、皮革等;一部分来源于无机氯化物(如NaCl、KCl)在高温下与SO₂、H₂O和O₂发生化学反应生成。

HF:主要来源于含氟有机物的热分解。

SO₂:来源于含硫物料和助燃油的燃烧。

NO_x:主要来源于含氮有机物在高温空气中燃烧生成NO,NO发生气相反应生成NO₂、N₂O₅等。

2.2 烟尘

烟尘的组成:固废焚烧过程分解、氧化,余下的不燃物以灰渣的形式沉积,其中部分微小颗粒物随高温烟气流动;不充分燃烧产生的碳颗粒;烟气中少量重金属和有机物附着在无机盐上。

2.3 重金属

该设施在焚烧前需要对废物筛选,避免含重金属废物进入系统,所以烟气中重金属含量很少。

2.4 二噁英类物质

二噁英是多氯代二苯并二噁英(PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(PCDFs)2大类物质的统称。一部分来源于金属冶炼、防腐剂、有机氯化学品、喷漆等;另一部分来源于固废燃烧,固废在400~600℃燃烧时,可能先形成部分碳氢化合物(C_xH_y),当氧气不足或燃烧时间太短等原因造成C_xH_y燃烧不充分时,能够与烟气中氯化物反应生成二噁英。

3 烟气治理工艺

3.1 二噁英控制

为了达到PCDD/PCDF的排放浓度0.1 ng/m³的限值,首先要确保进入焚烧系统的危险废物能够充分燃烧,将烟气中的少量碳氢化合物(C_xH_y)和二噁英尽量氧化分解。为避开二噁英的生成温度区间,烟气从二燃室进入余热锅炉时进行一次冷却,之后进入热交换器第二次降温,此时将温度从1000℃左右降低到550℃;再与由喷嘴喷出的雾化浆液接触急冷,在小于1s内将烟气从550℃迅速降到180℃。换热结束后水分大量蒸发混入烟气中,有效阻止其再生成。在袋式除尘器前布置一个鼓风机和一个文丘里喷射器,将活性炭小颗粒喷入烟道中,用于加强对二噁英和重金属的吸附去除,最后使用袋式除尘器将这些活性炭小颗粒捕集。

3.2 旋转喷雾干燥塔

半干法烟气脱硫工艺以旋转喷雾干燥法(SDA)为代表,脱硫剂利用生石灰消化成熟石灰,或直接外购消石灰制成石灰乳液,通过雾化器进入喷雾干燥塔。烟气中的酸性成分被雾化的碱性小液滴快速中和,除去其中的SO₂、HCl、HF和SO₃等污染物。雾化器的使用可以控制脱硫剂流量和液滴尺寸,保证液滴在触碰到塔壁之前被蒸发。部分干燥产物(如飞灰和硫酸钙)落入干燥塔底部,进入灰渣输送系统运走,干燥处理后的烟气进入袋式除尘器。SDA工艺系统具有流程简单、技术成熟、投入成本少、系统稳定易于维护、耗水量少、占地面积小、副产物呈干态易回收、无废水排放、腐蚀较轻、可去除重金属等优点,脱硫率可达到90%以上^[4]。

3.3 袋式除尘器

采用脉冲袋式除尘器,它由框架、箱体、滤袋、清灰装置和压缩空气装置、差压装置和电控装置组成,正常工作温度150~190℃,采用压缩空气喷吹的方式清灰;滤袋金属骨架采用防腐材料,滤料采用PTFE覆膜,该滤料有防腐蚀、耐高温、除尘效率高、运行费用低等特点。烟气脱硫净化处理系统中采用的熟石灰浆液水分蒸发后产生的少量Ca(OH)₂颗粒、烟道中随烟气带来的活性炭,再加上焚烧产生的烟尘在进入袋式除尘器后,在引风机吸引力的作用下,气流转向灰斗流动。同时气体流速变慢,再加上惯性以及重力作用,烟气中较大的粉尘颗粒流向灰斗,从而起到初步除尘的效果。进入灰斗的烟气紧接着经导流板均匀分布到滤袋表面,烟尘被拦截在

滤袋的外表面被拦截、沉积,形成粉尘层;沉积的吸收剂仍旧能够继续吸收烟气中的污染物。净化后的气体穿过滤袋,经净气室排出。袋式除尘器需要使用一定的保温手段,避免内部的粉尘可能出现受潮、板结现象;系统投资成本少、易于维护、除尘效率高,还具备吸收重金属和二噁英的能力。

3.4 湿式洗涤塔

湿式脱酸洗涤塔布置袋式除尘器之后,作用是吸收烟气中残留的 HCl、HF 和 SO₂ 等酸性污染物。烟气在进入湿式脱酸洗涤塔前必须在急冷区中冷却降温。烟气在急冷区入口温度在 160℃ 左右,急冷区由水箱中的水和循环使用的清洗液供水,使烟气离开急冷区时,温度降至 80℃。

湿式脱酸洗涤塔是气液反应工程的常用设备,利用循环泵将熟石灰浆液输送到塔内不同高度位置布置的喷淋层。喷嘴是用耐磨材料制成的,浆液通过喷嘴向下喷出,形成雾化的碱性液滴并坠落。与此同时,烟气通过塔底烟道逆流而上,在这过程中,气液充分混合完成对酸性污染物进行洗涤。工艺上要求喷嘴喷出的液滴在满足雾化细度的同时也要尽量减少系统压损,雾化的液滴能够覆盖到洗涤塔的整个横截面,以求实现洗涤的全面性和均匀性。一般在塔底设置浆液池,使用氧化风机向池中鼓入过量空气氧化亚硫酸盐。在烟道出口之前的位置布置除雾器,避免湿式腐蚀。

3.5 烟气加热器

烟气经湿式洗涤塔后温度降至 80℃,由于 SCR 系统催化剂的工作温度为 200 ~ 400℃,当温度低于 180℃ 时催化剂易和含硫化合物发生化学反应导致催化剂中毒,活性降低。因此设置了烟气加热器,将

洗涤塔出来烟气从 75℃ 左右采用二级加热的方式将温度升至 240℃。同时解决了烟气中水蒸汽对设备的低温腐蚀问题。

3.6 SNCR-SCR 联合脱硝

SNCR-SCR 联合烟气脱硝技术不是将 SNCR 与 SCR 工艺直接组合,虽然也是经过串联而成的连接方式,但是其工作原理与简单的串联有不同之处^[5]。SNCR 和 SCR 工艺都是采用尿素或氨水作还原剂,与烟气的氮氧化物发生选择性还原反应,生成氮气和水,除去氮氧化物的过程。不同的是 SNCR 工艺不使用催化剂,还原剂与氮氧化物在 1 000℃ 左右的高温下反应,难以避免氨逃逸的问题;SCR 工艺因为有催化剂的参与,将反应窗温度降到 200 ~ 400℃,同时显著提高了脱硝效率。SNCR-SCR 联合烟气脱硝技术将 SNCR 和 SCR 的优点结合在一起,增加 SNCR 阶段还原剂的喷射量,提高 SNCR 工艺的脱硝效率,反应中逃逸的氨可以在 SCR 反应器中继续作还原剂使用,解决了 SNCR 的氨逃逸问题。省去了 SCR 的 AIG 喷氨系统,同时也降低了催化剂的使用量,相应地也减少了因硫中毒、粉尘堵塞等原因造成催化剂更换的成本。

3.7 烟气在线监控

在烟囱出口安装监测系统,实时监测向外排放的废气成分含量,如 NO_x、SO₂、粉尘、HCl、HF 等的浓度。当某项物质浓度指标超过排放标准时,控制元件发出警报,同时自动启动保护程序,保证整套净化系统的正常运行。

3.8 结果预期

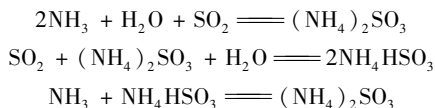
采用上述工艺流程方案,该 30 t/d 焚烧处置设施的烟气净化工程预期达到的结果如表 1 所示。

表 1 烟气产生及排放状况

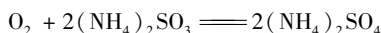
污染物	产生状况			治理措施	去除率	排放状况		排放标准/ (mg·m ⁻³)
	废气量/ (m ³ ·h ⁻¹)	质量浓度/ (mg·m ⁻³)	产生量/ (kg·h ⁻¹)			质量浓度/ (mg·m ⁻³)	产生量/ (kg·h ⁻¹)	
烟尘		630	10.84		98.41	10	0.17	30
SO ₂		1280	22.02		85.93	180	3.10	200
NO _x		373	6.42		46.38	200	3.44	400
HCl		13	0.22		90	1.3	0.02	50
HF		23.5	0.4	半干法脱硫 + 袋式除尘 +	95	1.18	0.02	2.0
Hg	17200	0.133	2.29 × 10 ⁻³	湿式洗酸 + SNCR - SCR	70	0.04	6.88 × 10 ⁻⁴	0.05
Cd		0.025	4.3 × 10 ⁻⁴	联合脱硝	80	0.005	8.60 × 10 ⁻⁴	0.05
Pb		0.12	2.58 × 10 ⁻⁴		80	0.03	5.16 × 10 ⁻⁴	0.5
As + Ni		0.017	2.87 × 10 ⁻⁴		70	0.005	8.60 × 10 ⁻⁴	0.05
二噁英		4.5 ng/m ³	77400 ng/h		98	0.1 ng/m ³	172 ng/h	0.1

1 氨法脱硫原理

氨法脱硫以水溶液中的 NH_3 与 SO_2 反应为基础,氨是一种碱性吸收剂,氨水将废气中的 SO_2 脱除,生成亚硫酸铵与亚硫酸氢铵的混合液^[7],用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3-\text{NH}_4\text{HSO}_3$ 吸收液循环洗涤含 SO_2 的烟气,吸收液中定期补充氨气进行中和,使吸收液中的 NH_4HSO_3 转变为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$,以防止 SO_2 从溶液内逸出而降低吸收能力。



亚硫酸铵在一定条件下会分解为 SO_2 逸出,为稳定烟气中的 SO_2 ,需将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 氧化成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。



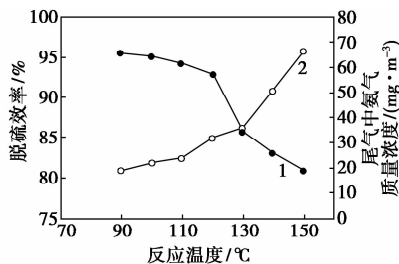
2 氨逃逸问题

氨逃逸是指氨法脱硫中气态氨随烟气排出脱硫装置的现象^[8]。采用单因素变量分析方法,讨论了反应温度 T 、吸收液浓度 C 、液气比 L/G 等工艺条件对脱硫中氨逃逸量的影响。实验以循环的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3-\text{NH}_4\text{HSO}_3$ 混合液作为吸收剂,模拟烟气从脱硫塔底端进入,循环吸收液从顶端喷淋进入,为了维持吸收能力,间断性地向系统注入氨水将 NH_4HSO_3 转化为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$,模拟的烟气由空气压缩机提供的氧气与 SO_2 混合而成,塔出口氨气浓度

由红外氨气分析仪检测, SO_2 浓度的测定采用非分散红外吸收法(HJ 629—2011)。

2.1 不同进口烟气温度的氨逃逸

在烟气流量 $60 \text{ m}^3/\text{h}$, SO_2 浓度 $2500 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的条件下,实验采用的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 吸收液质量分数 2%,液气比 L/G 为 5,探究不同反应温度下的氨逃逸量与脱硫效率,结果如图 1 所示。在脱硫过程中,烟气温度通过影响吸收液的温度而影响到亚硫酸铵的溶解度及氨逃逸量。由图 1 可知,进口烟气温度在 110°C 处,脱硫效率将产生明显的下降,此时,由于温度较高, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的氧化率增大,吸收液中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的含量减少,对 SO_2 的吸收能力变小,降低了脱硫效率。在 110°C 后氨气的逃逸量开始大量增加,这是由于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的氧化率增大,容易形成硫酸盐气溶胶,会引起大量的氨逃逸问题^[9],因此,烟气温度越低,氨逃逸量越小。但进口烟气温



1—脱硫效率;2—尾气中 NH_3 质量浓度

图 1 进口烟气温度对氨逃逸的影响

上述 6 种设备组合成烟气治理系统。脱硫脱硝、除尘同时还能有效抑制二噁英生成,使排放烟气中污染物浓度满足《危险废物焚烧污染控制标准》的限值。

参考文献

- [1] Li X D, Ren Y, Ji S S, et al. Emission characteristics of hazardous components in municipal solid waste incinerator residual ash [J]. Journal of Zhejiang University Science A, 2015, 16(4): 316-325.
- [2] Njagi N A, Oloo M A, Kithinji J, et al. Health-care waste incineration and related dangers to public health: Case study of the two teaching and referral hospitals in Kenya [J]. Journal of Community Health, 2012, 37(6): 1168-1171.
- [3] 岳强, 范亚民, 耿磊, 等. 危险废物焚烧工程烟气治理工艺设计 [J]. 环境卫生工程, 2012, 20(4): 28-30.
- [4] 谷吉林. 旋转喷雾干燥法(SDA)脱硫工艺系统的应用研究 [J]. 中国环保产业, 2007, (6): 38-42.
- [5] 蔡小峰, 李晓芸. SNCR-SCR 烟气脱硝技术及其应用 [J]. 电力科技与环保, 2008, 24(3): 26-29. ■

(上接第 124 页)

4 结论

(1) 通过焚烧前预处理和合理的掺混搭配,有助于控制烟气中污染物的产生。

(2) 利用烟气急冷技术,避开二噁英的生成温度区间。少量二噁英经活性炭吸附、除尘器捕集后,能够有效控制二噁英的排放。

(3) 活性炭吸附、袋式除尘的使用,起到了除尘、脱硫、吸收二噁英、去除重金属的作用,是系统的重要组成部分。

(4) 半干法脱硫、湿式洗酸采用酸碱中和反应成功吸收烟气中的 HCl 、 HF 和 SO_2 等酸性污染物。

(5) 烟气经 SNCR-SCR 联合脱硝的系统后, NO_x 浓度达到排放要求。

采用余热锅炉、旋转喷雾干燥塔、活性炭喷射器、袋式除尘、湿式洗涤塔、SNCR-SCR 联合脱硝,