

危险废物焚烧烟气污染物的形成特点及处置净化工艺论述

陈亮广（广州雅居乐固体废物处理有限公司，广东 广州 510000）

摘要：危险废物处置项目，是城市重要的基础设施和民生工程。焚烧是目前国内外实现危险废物清洁增值利用、安全高效转化的优选技术。本文论述了危险废物焚烧烟气中各污染物的形成特点及处置净化工艺，以期对危险废物焚烧烟气进一步达到超低排放提供依据和参考，支撑危险废物清洁稳定焚烧处置。

关键词：烟气净化；NO_x；重金属；二噁英；粉尘；酸性气体

0 引言

危险废物是指列入《国家危险废物名录》或者根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定的具有危险特性的废物。危险废物产生量逐年增加，处置不当造成的环境问题引起广泛关注。焚烧是目前国内外实现危险废物清洁增值利用、安全高效转化的优选技术。烟气稳定达标排放是危险废物焚烧设施安全稳定运行的关键影响因素，烟气净化技术也是危险废物焚烧技术开发的重点。

危险废物经焚烧炉处理后产生的烟气，其热能经余热锅炉回收利用，再经净化装置处理后通过烟囱排放。研究表明，若烟气温度过低（200~500℃）易导致二噁英等再生成，因此要求烟气在余热锅炉出口的温度要控制在500℃以上，并且经过急冷塔处理后迅速降低到200℃以下。另外，烟气中含一定量的粉尘、有毒气体（CO、NO_x、SO₂、H₂S、HCl、HF等）、二噁英和重金属（Hg、Cd、Pb）等。针对不同烟气成分，应选用不同的烟气净化工艺。

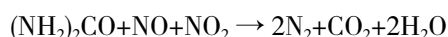
1 烟气污染物脱除主体工艺

1.1 NO_x 的脱除

危险废物焚烧烟气处理脱NO_x工艺，工程上采用较多的是选择性非催化还原工艺（selective non-catalytic reduction, SNCR）和选择性催化还原工艺（Selective Catalytic Reduction, SCR）两种。

1.1.1 SNCR

SNCR是在高温（800~1000℃）条件下，经配置后的尿素溶液通过雾化泵提升进入余热锅炉烟气进口位置的尿素喷枪喷嘴，喷嘴靠压力雾化喷入余热锅炉第一回程炉膛内，与烟气中NO_x组分在O₂的存在下发生还原反应，与此同时尿素水溶液水分全部被烟气汽化并带走。尿素脱除NO_x的总化学反应式如下所示：

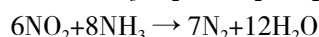
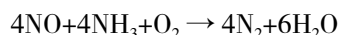


SNCR利用还原剂将NO_x还原成N₂，不需要催化剂，但其还原反应所需的温度比SCR高得多，因此SNCR需设置在焚烧炉膛内完成。当尿素与NO_x的比例在1:1时，NO_x的还原效率在30~50%。

1.1.2 SCR

SCR是用氨或者尿素之类的还原剂，在一定的温度下通过催化剂的作用，还原烟气中的NO_x（NO、NO₂），

将NO_x转化为N₂。其总反应式如下：



在没有催化剂的情况下，上述化学反应只是在很窄的温度范围内（980℃左右）进行。在具有催化剂的情况下，SCR还原反应一般在200~300℃进行，SCR脱硝系统一般设置在湿法脱酸塔的下流段。为达到此温度以及考虑烟气热量再利用，燃烧器前增加烟气换热器（GGH），将SCR出口较高温度烟气，利用GGH对通过了烟气再热器（SGH）的烟气进行预热。烟气通过SGH、GGH后利用燃烧器被加热至反应所需温度，在SCR反应器反应后再由GGH降至130℃外排，可以很好起到消白的作用。试验证明SCR法可以将NO_x排放浓度控制在50mg/Nm³以下，脱硝效率约为80%~90%，部分发生了氨逃逸。

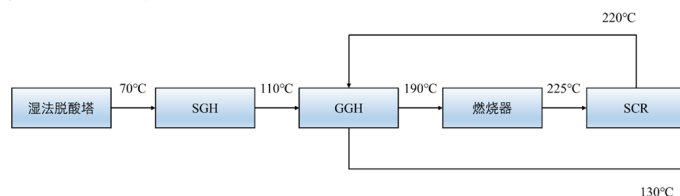


图1 SCR脱硝系统设计示意图

目前工业上常用的催化剂主要为V₂O₅-WO₃、MoO₃/TiO₂，以TiO₂为载体、V₂O₅为活性组分，在此上添加活性助剂，如WO₃或MoO₃，可以提高催化剂的高低温活性并有效抑制副反应的发生。

国内某些重点区域要求NO_x的排放指标需达到100mg/Nm³。如果仅通过SCR脱硝将NO_x从300mg/Nm³降到100mg/Nm³将需要大量的催化剂。因此，一般工程设计使用SNCR脱硝将NO_x降到200mg/Nm³，使用SCR将NO_x降到100mg/Nm³，综合脱硝效率可达到75%以上，同时降低催化剂的使用量降，从而降低工程的运行费用。

1.2 二噁英、重金属等污染物

二噁英的产生主要有三方面的原因：①危险废弃物自身种类复杂，含有二噁英；②炉内形成，不完全燃烧形成的CH_x化合物与烟气中的氯化物反应生成二噁英或者其前驱物质；③炉外低温合成，炉内生成的前驱物质排出后会吸附在飞灰颗粒的活性面上、在250~450℃的温度区间（尤其是300℃）被金属氯化物等催化反应生

成二噁英。

二噁英等污染物的控制一般采取预防、治理相结合的方法,首先控制焚烧炉二燃室的“3T”,即停留时间(燃烧室内停留时间 ≥ 2 秒)、温度(焚烧温度 $> 850^{\circ}\text{C}$)和空气搅拌。其次,在烟气降温过程中二噁英极易再度重新聚合($250\sim 450^{\circ}\text{C}$),需采用强制急冷喷淋降温方法,缩短烟气在此温度段的停留时间。因此工程设置从余热锅炉出口约 550°C 的烟气进入急冷塔,在急冷塔中,高温烟气与雾化喷淋水雾直接接触,在不大于1秒钟内通过热交换蒸发汽化,迅速放热由约 550°C 降至 195°C ,有效避免二噁英在 $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ 之间再次合成。在急冷的同时,喷入碱液脱除部分酸性气体。

重金属在焚烧过程中以气态形式存在,因此随着烟气温度的降低重金属凝结成粒状物被捕集去除。熔点温度较低的重金属元素虽无法充分凝结,但在飞灰表面催化作用下会形成熔点温度较高且较易凝结的氧化物或氯化物,特别是Hg和Cd大部分吸附在飞灰颗粒上被捕集下来。因此,活性炭在捕集悬浮颗粒物的同时也对烟气中的重金属和二噁英类物质进行吸附去除,从而使烟气达标排放。工业上一般使用200目左右的活性炭粉。活性炭经称量后通过罗茨风机输送至布袋除尘器进口烟气管道中,依靠烟气气流使其散播于烟气中,烟气管设计则能延长活性炭与悬浮颗粒物的接触时间,随后活性炭颗粒附在袋式除尘器滤袋壁上,继续吸附烟气中的重金属及二噁英,最后随布袋除尘器清灰落入灰斗中一同排出。

1.3 粉尘

国内常用的除尘方法包括静电除尘、布袋除尘等。静电除尘器具有运行费用低,运行管理方便,维修保养费用低等特点;但实际运行时其对 $< 1\mu\text{m}$ 的微小颗粒物脱除效率低,而重金属及二噁英等污染物一般多凝聚于 $1\mu\text{m}$ 的微颗粒上。布袋除尘器的造价比电除尘略低,其对 $< 1\mu\text{m}$ 的微小颗粒物脱除效率在98%以上,故对重金属和二噁英的脱除效率高;另外,布袋除尘器对烟气中的HCl、 SO_2 具有一定的脱除作用。布袋使用耐高温达 240°C 的高温型材料PTFE+PTFE覆膜。

布袋除尘器的工艺路线如下:含尘气体由进风总管经导流板使进风量均匀后通过进风阀进入各室灰斗,粗尘粒沉降于灰斗底部,细尘粒随气流转折向上进入过滤室,被阻留在滤袋表面,净化后的气体经花板孔上的滤袋口进入清洁室,由出风口经排气阀至出风总管排出。随着除尘器的运行,过滤烟气中所含的粉尘、微粒因惯性冲击、直接截流、扩散及静电引力等在滤袋外侧表面形成滤饼。当某个室进出口压差大于仪表设定值时(1800Pa),由PLC或DCS系统按设定压差控制程序进行控制,自动关闭排气阀,进行离线脉冲喷吹清灰,使有效过滤面积增大。清落的粉尘集于灰斗,由回转卸灰阀卸入下面的输灰系统,送入飞灰贮罐。当该室滤袋清灰完后,开启排气阀,恢复该室的过滤状态。

1.4 酸性气体

制药、皮革、炼化、焦化等化工企业产生的危险废物是以含硫、含氯的精馏残渣(HW11)及含硫含卤废液(HW06, HW42)为主。该类危险废物在焚烧处置过程中会形成大量的酸性气体,若不加处置将对焚烧及烟气净化系统造成腐蚀损坏并不达标排放。酸性气体主要是指HCl、HF和 SO_x ,来源于危险废物中特定成分燃烧的结果,HCl是由有机氯化物燃烧产生的,HF是由氟化物燃烧产生的。焚烧过程中产生的硫氧化物主要是二氧化硫,三氧化硫通常不到 SO_x 的2~3%。废物中的硫主要以有机硫形式存在,也可能以硫酸盐或硫化物的形式存在。在燃烧过程中,有机硫和无机硫化物迅速转化为 SO_2 ,但硫酸盐在通常燃烧温度下可长时间稳定,因此,硫酸盐主要存在于灰渣中。此外,辅助燃料柴油中的硫也燃烧产生 SO_2 。

酸性气体脱除一般在三个环节:急冷脱酸、干法脱酸、湿法脱酸。

1.4.1 急冷脱酸

在急冷塔中,喷入碱液,与烟气中的酸性气体反应,发生中和反应。

1.4.2 干法脱酸

在急冷塔后烟道内前投加消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为吸收剂。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 通过输送风机送入烟道中,且 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 仓出料口设置变频控制圆盘给料机,调节 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进入反应塔的量。从急冷塔出来的烟气与喷入的吸收剂充分混合反应。烟气夹带 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉在向上流动的过程中, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和烟气中的 SO_2 、 SO_3 、HCl和HF等发生化学反应,生成 CaSO_3 、 CaSO_4 、 CaCl_2 、 CaF_2 等。同时烟气中的 CO_2 还会与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生化学反应生成 CaCO_3 。

1.4.3 湿法脱酸

湿法脱酸作为干法脱酸的补充,是在湿式洗涤塔中多级喷淋碱性溶液(一般为30% NaOH)洗涤烟气,使烟气中的 SO_2 和HCl中和。喷入一定过量的碱液确保循环液的pH值在一定范围内,达到最佳脱酸效果。洗涤塔内装有塑料填料,以增加水与烟气的接触,提高效率,减小设备体积。喷淋水自上而下流经填料,在填料表面形成水膜,上升的烟气流经时与水膜充分接触,达到中和目的。为节约资源,喷淋洗涤水循环使用。

干、湿法措施联合使用,可弥补单一方法的不足,提高对酸性气体的处理效率和稳定性,是目前较为科学可行的方法。

2 烟气净化综合工艺

2.1 烟气加热器

在湿法洗涤中,烟气在洗涤塔塔内被冷却、增湿和降温至 70°C 左右,含水率约为16~30%。将 70°C 左右的净化气体排入大气后,外界大气无法吸收本厂排出的水蒸气,会降至露点产生“白烟”。由于烟气温度低,使烟气的抬升作用降低,特别是在净化处理大量的烟气和某些不利的气象条件下,“白烟”未能远距离扩散与充

分稀释之前就已降落到污染源附近地面,容易出现白烟污染。为此,需要对洗涤净化后的烟气进行再加热,通常至少要被加热到 130℃ 以上,因此需要配置烟气加热器。烟气加热器换热介质采用余热锅炉产生的蒸汽。饱和蒸汽为清洁能源,不会造成换热器腐蚀,而烟气侧的烟气也经过除尘和脱酸处理,不影响设备寿命。烟气加热后,蒸汽凝结成水回用,节约系统耗水量。

2.2 活性焦

活性焦是以褐煤半焦、焦煤、煤焦油为原料,经粉化、配比、成形、焦化、活化等工序生产而成的一种具有吸附、催化双重性能的物质。活性焦一般呈圆柱或扁豆状,直径 5~9mm、长 3~10mm,表面具有发达的孔隙结构和丰富的表面官能团,其吸附污染物的机理包括物理吸附和化学吸附。物理吸附原理是活性焦利用多微孔且比表面积大、与分子半径大小相当的特征,将污染物分子截留在活性焦内。化学吸附原理主要是选择性催化还原作用,由于活性焦表面的晶格有缺陷的 C 原子、含氧官能团和极性表面氧化物,利用它们所带的化学特征,有针对性的固定污染物。活性焦的吸附性、比表面积介于活性炭和焦炭之间,其生产条件、原料、配方及生产设备与活性炭差别很大,但其机械强度比活性炭大,主要表现为磨蚀强度为活性炭 > 90%、活性焦 > 95%。

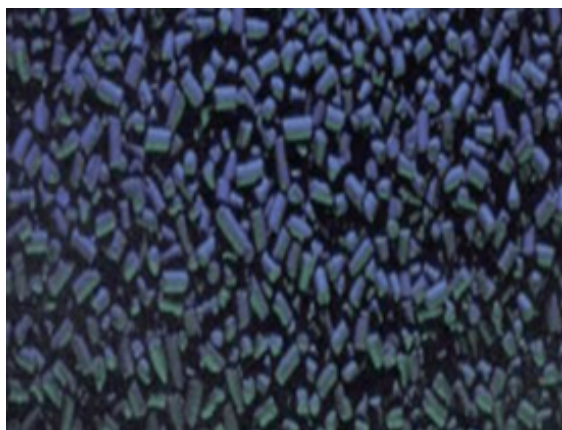


图 2 活性焦示意图

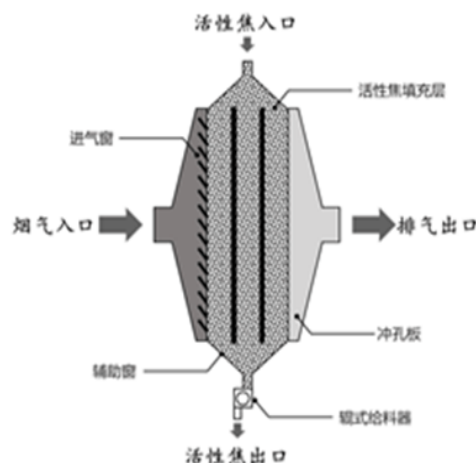


图 3 活性焦装置示意图

当烟气通过活性焦干法烟气集成净化系统吸附塔时,烟气中的粉尘首先被孔隙发达、机械强度高的活

性焦层过滤拦截;然后,气溶胶团、二噁英和呋喃、VOC、SO_x、NO_x及重金属等极性物质被活性焦微孔吸附;进而,被吸附的气溶胶团被拆解为水分、盐类成分和 VOC 等,并被具有相应有效吸附孔径的孔隙吸附固化,同时,在活性焦微孔表面的 SO_x 和 NO_x,与水分、氧、氨,在吸附态下,被活性焦催化氧化或者还原,形成吸附态的硫酸和水,以及游离态的氮气。活性焦干法烟气集成净化技术能实现脱硫率 > 92%,脱硝率 > 82%、脱重金属率 > 95%,二噁英排放可以低于 0.1TEQ ng/m³,远远低于国标 0.5TEQ ng/m³ 的要求,达到欧盟标准。

3 总结

危险废物焚烧的烟气污染物控制中,多种污染物协同深度净化技术开发、二噁英的全过程排放控制、建立烟气净化技术体系是突破危险废物焚烧技术发展瓶颈的重要环节。综上所述,高效先进的烟气净化工艺一般是先后采用“SNCR 脱硝 + 急冷塔 + 消石灰干法脱酸 + 活性炭重金属、二噁英吸附 + 布袋除尘器 + 湿式洗涤塔 + 湿法吸收塔 + 活性焦(对烟气中的酸性气体、二噁英、重金属、氮氧化物等进行再次过滤和吸附) + SGH+GGH+ 烟气加热器 + SCR 脱硝”的多级处理模式,最后经过 GGH 达到 120~135℃,消除白烟现象后通过烟囱排放,确保烟气排放污染物在远低于国家环保排放限值(《危险废物焚烧污染控制标准》GB18484-2020)之下,二噁英达到小于 0.1TEQ ng/Nm³ 的排放标准,同时也保证用于脱硝、脱酸、除尘等净化药品的最小消耗量。

参考文献:

- [1] 李建光,李进中,李勇,蔡欣,钦柏豪.危险废物焚烧烟气组合式深度烟气净化工艺设计[J].中国环保产业,2020(11):50-56.
- [2] 朱学理,王磊,崔孝洋.危险废物焚烧 NO_x 超低排放技术分析[J].工业炉,2020,42(04):52-54.
- [3] 赵毅,孙中豪,曾韵洁.低温 SCR 脱硝催化剂的研究进展[J].化工环保,2019,39(01):1-5.
- [4] 李永光,安璐.焦炉烟气低温 SCR 脱硝催化剂的研究与开发[J].燃料与化工,2020,51(04):43-47.
- [5] Thacker, N., Sheikh, J., Tamane, S. M., Bhanarkar, A., Majumdar, D., Singh, K., Chavhan, C.; Trivedi, J., Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) to air from waste incinerators and high thermal processes in India[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185(1):425-429.
- [6] 王超.危险废物焚烧厂二噁英排放扩散沉降模拟方法的研究[D].杭州:浙江大学,2018.
- [7] 张国平.现代化危险废物焚烧处置厂技术改进措施的探讨[J].再生资源与循环经济,2015,8(06):22-24.
- [8] 梁东梅,危险废物焚烧处置及烟气净化工艺技术特点分析[J].节能与环保,2020(04):38-41.