



推荐阅读:

[广西城市污水处理厂污泥产生及处置现状分析](#)

[平顶山市煤矿区土壤重金属污染程度评价](#)

[基于灰色关联分析法的宜昌市空气质量影响因素分析](#)

[废旧锂离子电池流向及管理现状调研](#)

[生物法处理气态污染物的研究现状与应用前景](#)

[环境敏感区农村生活污水处理工艺设计案例分析](#)

[氨法脱硫+低温 SCR 脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用](#)

[反渗透双膜工艺处理印染废水研究进展](#)

[重金属污染土壤修复技术研究进展](#)

[基于 SARIMA 模型的二氧化氮时间序列预测研究](#)

[碳基功能材料在土壤修复中的应用](#)

[虾蟹壳对水中刚果红吸附性能的研究](#)

[农村生活垃圾生物质热解和燃烧气相数值模拟](#)

[基于灰色 GM\(1, 1\)模型的成都市大气污染物浓度预测](#)

[江苏省非道路移动源大气污染排放清单研究](#)

[欧盟 15 国污水污泥产生量与处理处置方法对比](#)

[基于 Hydrus-1D 的粉煤灰堆场 Cr\(VI\) 在包气带中迁移规律的研究](#)

[工业废水活性炭深度处理的研究](#)



移动扫码阅读

张攀.危险废物处置熔炼炉烟气治理工程实例分析[J].能源环境保护,2020,34(4):63-67.

ZHANG Pan. Case study on flue gas treatment of smelting furnace for hazardous waste disposal[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(4): 63-67.

危险废物处置熔炼炉烟气治理工程实例分析

张攀

(煤科集团杭州环保研究院有限公司,浙江杭州 311201)

摘要:根据某危废处置公司熔炼炉熔炼炉烟气污染物成分特征,采用“布袋除尘+臭氧脱硝+洗涤塔+石灰石/石膏湿法脱硫塔”工艺进行改造。应用结果表明:该工艺脱硫效率 $\geq 98.9\%$,进烟囱烟气中的二氧化硫浓度由改造前的 $5\ 466\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 降至 $60\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下;脱硝效率 $\geq 72.72\%$,进烟囱烟气中的氮氧化物浓度由改造前的 $550\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 降至 $150\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下;颗粒物入口浓度 $15\ \text{g}/\text{m}^3$,布袋除尘器出口颗粒物 $20\ \text{mg}/\text{m}^3$,每年可减少颗粒物排放量达 $17\ 376.8\ \text{t}$;烟气中的二噁英浓度 $<1\ \text{ngTEQ}/\text{m}^3$,经活性炭吸附处理后,可降至 $0.5\ \text{ngTEQ}/\text{m}^3$ 以下。

关键词:脱硫;脱硝;除尘;熔炼炉;危废处置

中图分类号:X511

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)04-0063-05

Case study on flue gas treatment of smelting furnace for hazardous waste disposal

ZHANG Pan

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

Abstract: According to the composition of flue gas pollutants in a smelting furnace of a hazardous waste disposal company, a process of "bag dust removal + ozone denitration + washing tower + limestone/gypsum wet desulfurization tower" was adopted for the reconstruction. The application results showed that the desulfurization efficiency of this process was higher than 98.9%, and the sulfur dioxide concentration in the flue gas entering the chimney was reduced from $5\ 466\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ to less than $60\ \text{mg}/\text{Nm}^3$. The denitrification efficiency was higher than 72.72%, and the NO_x concentration in the flue gas entering the chimney decreases from $550\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ to less than $150\ \text{mg}/\text{Nm}^3$. The concentration of particulate matter was $15\ \text{g}/\text{m}^3$ at the inlet of bag filter, and was $20\ \text{mg}/\text{m}^3$ at the outlet. The annual particulate matter emission could be reduced by $17\ 376.8\ \text{t}$. In addition, the concentration of dioxin in the flue gas was less than $1\ \text{ngTEQ}/\text{m}^3$, and could be reduced to less than $0.5\ \text{ngTEQ}/\text{m}^3$ after activated carbon adsorption treatment.

Key Words: Desulfurization; Denitration; Dust removal; Smelting furnace; Hazardous waste disposal

0 引言

危险废弃物是具有腐蚀性、毒性、易燃性、反应性或者感染性等一种或者几种危险特性的,可能对环境或者人体健康造成有害影响的固体废

物。危险废弃物治理包括处理和安全处置两个方面,其目的都是使其减量化、无害化和资源化。目前工程上处理危险废弃物的方法有:焚烧、热解、安全填埋、固化处理以及物理、化学与生化处理^[1]。我国危险废弃物处置主要采用高温熔融技术,通

过火法冶炼工艺的高温将危险废物中的危险物质转化,同时能较好地回收有价金属,实现危险废物的无害化、减量化及资源化处置。

某危废处置公司建有1台4 m²熔炼炉、2台直径3.6 m的初级熔炼炉和配套环保设施,本项目年处置能力为危险废物8万吨。在高温熔炼危险废弃物的同时,产生的废气中污染物有粉尘、二氧化硫、氮氧化物、油污、重金属、二噁英等。这些物质通过不同的途径进入人的体内,同时对环境也会产生很大的危害。

本文以某危废处置公司熔炼炉排出的废气作为研究对象,对其污染物组分进行了分析,为危废处置行业熔炼炉废气净化治理提供技术支撑。

1 治理思路与工艺选择

由于各厂的原料不同,选择适合生产实际的治理工艺方案和净化设备十分重要。本项目危废处置熔炼炉的主要燃料有危废原料、石灰、石英石、炭精块、废活性炭和污水活性污泥等,产生的废气中污染物有粉尘、二氧化硫、氮氧化物、油污、重金属和二噁英等。

1.1 除尘工艺

去除烟气粉尘常见的工艺有重力除尘、惯性除尘、水膜除尘器、袋式除尘器、旋风除尘器和静电除尘器^[2]。初级熔炼炉、熔炼炉、初级熔炼炉出料和熔炼炉出料产生的含尘废气浓度较高,考虑到布袋除尘器的除尘效率高,漏风率小,运行稳定可靠,因此采用布袋除尘器进行处理。考虑到正常生产时的不利条件,本项目初级熔炼与熔炼废气中粉尘浓度分别按9 500 mg/m³和14 000 mg/m³进行设计,烟囱出口的粉尘排放标准小于20 mg/m³。

1.2 脱硫工艺

目前烟气脱硫技术很多种,按脱硫剂形态可分为干法、半干法和湿法三大类;按照气体净化原理分为吸收法、吸附法和催化转化法等^[3-4]。阳谷祥光铜业有限公司选择双氧水脱硫工艺对冰铜粒化和阳极精炼工序所产生的烟气进行处理^[5],排放尾气SO₂浓度在30 mg/m³以下。云龙漕涧大雪山镍铜矿采用液相催化氧化法和二级脱硫除尘器处理含SO₂浓度6 000 mg/m³以上的镍铜冶炼废气,脱硫效率都在77%~79%左右^[6]。本项目初级熔炼炉烟气含SO₂为4 200 mg/m³,熔炼炉烟气含SO₂为8 000 mg/m³,要求出口SO₂浓度达到60 mg/m³以下。由于二氧化硫的浓度波动范围

大,不适合直接用于制酸系统,而选用脱硫效率高的石灰石-石膏湿法脱硫工艺。脱硫产品石膏可用作水泥制品添加剂,销售后可以使成本大大降低。

1.3 脱硝工艺

脱硝反应对温度有严格的要求,SNCR的反应温度为900~1 100 ℃,SCR为250~400 ℃。熔炼炉及烧结炉的炉内温度不高,使得无法使用SNCR等炉内脱硝工艺。且熔炼炉SO₂浓度非常高,且炉后烟温较低,易造成中低温催化剂失活,因此无法使用SCR脱硝工艺。

臭氧氧化法要求反应温度低于250 ℃,最佳反应温度区间为≤150 ℃,系统简单,反应迅速,易于控制,是技术经济安全综合优势较好的选择^[7]。本项目烟气含NO_x浓度在500 mg/m³,考虑新上两台35 kg/h的臭氧脱硝系统,排放浓度小于150 mg/m³。

1.4 二噁英净化工艺

处理二噁英的主要工艺有光降解法、活性炭吸附、催化过滤技术等。本项目处置的危险废物为无机危废,废物原料中含有氟、氯等离子来源于无机化合物,因此,形成二噁英的必备条件(苯环)几乎不存在,但危险废物入厂前的处理工作可能不到位,会导致微小的编织袋或小塑料或少量的含油物料存在,从而经过高温过程后会有微量的二噁英产生。一般烟气中的二噁英含量在1 ngTEQ/m³以下。因为二噁英的浓度很低,因此采用UV紫外光装置+活性炭吸附处理,具有运行费用低、操作方便、系统简单的特点。

1.5 净化系统主要设备及工艺流程

布袋除尘器、臭氧发生器、洗涤塔、脱硫塔的设计和选用决定了整套净化系统的正常运行和处理效果。本项目处理的烟气流量为150 000 m³/h,使用的主要设备见表1。工艺流程详见图1。

表1 主要设备参数

序号	名称	参数
1	洗涤塔	吸收段高:约19 m,内径Φ5.5 m
2	吸收塔	吸收段高:约22 m,内径Φ3.8 m
3	循环泵	五台,功率75 kW,流量500 m ³ /h
4	洗涤塔喷淋泵	两台,功率45 kW,流量340 m ³ /h
5	氧化风机	风量Q=60 m ³ /min,110 kW,变频控制
6	臭氧发生器	两台,35 kg/h
7	布袋除尘器	6室,过滤面积1 372 m ²

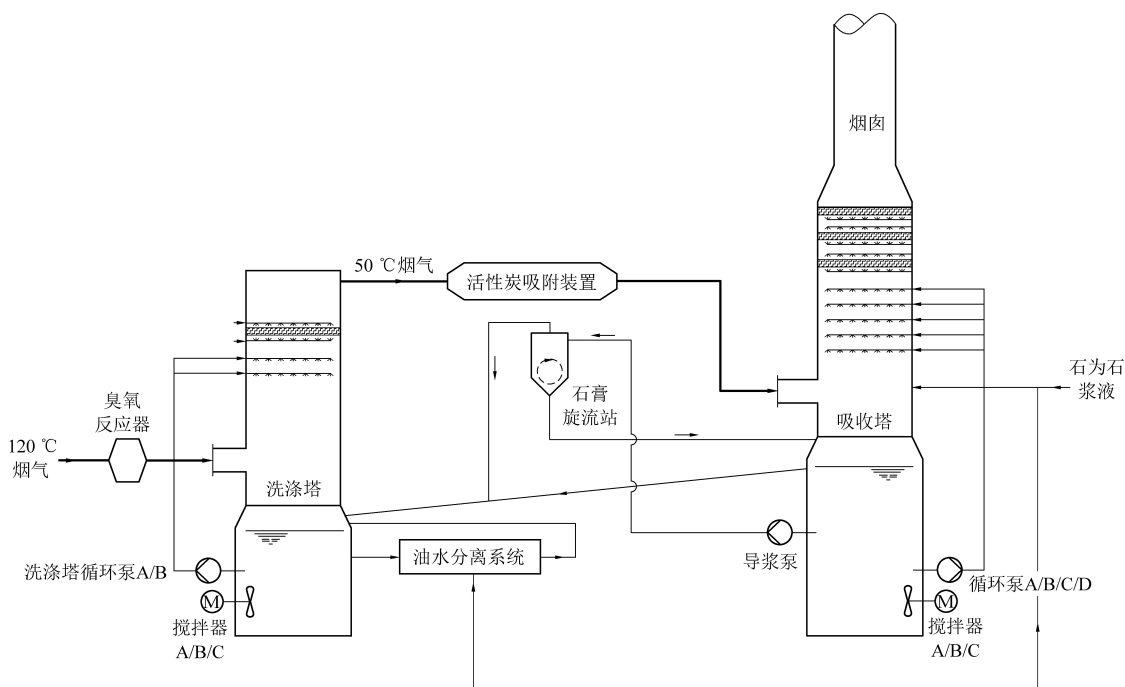


图1 工艺流程图

2 工艺特点与处理技术

与传统脱硫脱硝除尘工艺对比,本工艺有一些新的特点。

2.1 布袋除尘器在线检修技术的改进

熔炼炉的烟气中含有氟、氯等有毒成分,吸入人体后会对人造成永久性伤害。因此在检修布袋除尘器时必须杜绝烟气泄漏。为了达到在线检修的目的,布袋除尘器使用小分室的袋室结构,不仅在每个袋式出口设置了提升阀,并且在每个袋室的入口也设置了切换阀门。在线检修时,同时将检修室的进出口阀门关闭,彻底隔绝了烟气的流通。根据实际情况,考虑到使用、检修、控制的方便,采用双层旋转式进出口盖板阀。此装置采用同一个气缸,使用同一根阀杆,同时带动出口的盖板阀和进口的旋转式盖板阀。气缸采用洁净的压缩空气,压力为0.6~0.8 MPa。气缸上设置有开关电磁阀和位置开关,可以通过系统进行控制和在控制室显示其状态。布袋共设计六个室三个灰斗,设计时考虑在检修和清灰同时进行,开启的四个仓室的烟气流速依然满足排放浓度的要求。

2.2 洗涤塔去除烟气中油污、氯离子及氟离子

因为熔炼炉原料中含有的油分、氯离子、氟离子含量较高,燃烧后随烟气进入到脱硫塔内。在搅拌器的强烈扰动作用下,极易形成细碎的泡沫,在浆液表面大量聚集,对石灰石等颗粒形成包裹,阻碍石灰石的溶解和亚硫酸钙的氧化,进而影响

脱硫效率和石膏的生成。也由于油污及未完全氧化的亚硫酸产物等的存在,容易造成真空皮带机滤布空隙的堵塞,严重影响脱水效果^[8]。同时过高浓度的氯离子、氟离子会对塔的设备造成腐蚀,需要定期排放废水以降低氯离子、氟离子的浓度。

因此在脱硫塔前设置了一座洗涤塔,塔内设置“一层孔板+二层高效喷淋层”,由二台循环洗涤泵分别独立供液。含尘含油烟气由塔体中下方进入塔内,与循环洗涤液进行充分的碰撞、浸渍,经多层重叠的喷淋和积液孔板的洗涤,达到把烟气中的粉尘、含油烟气进行预洗涤处理的目的,减少粉尘和含油烟气进入后端二级塔时对脱硫塔的脱硫干扰。

2.3 保证双塔运行水位平衡的措施

洗涤塔洗涤塔入口烟气温度为120℃,耗水量主要为烟气蒸发带走的水分和压滤浆液带走的水分。塔内补水主要是洗涤塔除雾器冲洗水、滤液返塔水以及机封水、冲洗水等。而脱硫塔塔入口为饱和湿烟气,烟气温度约50℃,耗水量很少,主要是随石膏带走的水分,补水主要是脱硫塔除雾器冲洗水。两个塔的耗水量存在较大差异,存在着水位不平衡的问题。为解决这一问题,主要考虑以下方面的设计。

2.3.1 除雾器的设计

两个塔的需要设置除雾器,而整个系统的耗水量是一定的,除雾器冲洗的补水量较大,只能依靠降低冲洗频率来减少补水量,从而增大了除

雾器堵塞,甚至除雾器坍塌的风险。双塔串联系统中,洗涤塔对除雾效果要求不高,只安装一级除雾器可有效减少冲洗水量。同时在洗涤塔的出口烟道低点设置挡水板,收集冷凝水返回洗涤塔。

2.3.2 溢流管及倒浆泵的设计

针对洗涤塔液位下降较快、脱硫塔液位上升过快的问题,设置两个塔之间倒浆泵、溢流管以及利用滤液池冲洗除雾器的方式,控制液位平衡。

在脱硫塔设置倒浆泵,当后塔内石膏浆液密度低于 $1\ 050\ \text{kg}/\text{m}^3$ 时,将启动到倒浆泵,把密度低的石膏浆液打至旋流站。密度较小的溢流水通过自流进入洗涤塔。底流返回脱硫塔。设置倒浆泵的优势在于使得设备及系统更加简单,而且改造工程量小,两个塔之间液位调节性好。

同时在洗涤塔和脱硫塔之间安装联通管道,脱硫塔段的入口比洗涤塔的入口高 $1\sim 2$ 米,脱硫塔的液位溢流将直接进入洗涤塔。脱硫塔设计溢流管时,当脱硫塔液位高于设置点时,通过溢流管可以使脱硫塔内的浆液流入洗涤塔,从而达到平

衡脱硫塔液位的目的。设置溢流管的优势在于使得设备简单,改造量小,且依靠重力进行排浆,不消耗电力,缺点为由于仅仅依靠着重力压差倒浆,处理速度和处理量小。

2.5 洗涤塔浆液油水分离系统

洗涤塔的油污因密度小漂浮在塔釜浆液表面,设置的溢流管将这部分油污和浆液输送至调节池。在调节池内加入石灰石浆液,调节 pH 至 $4\sim 5$ 。调节池的出水通过提升泵进入油水分离沉淀池。油水分离沉淀池用于进一步去除污水中的浮油及固体颗粒,分为四级连体式,浮油的去除效率可达 90%。油珠上浮于水面,通过进入到集油管内,排至收油罐中,进一步处理。第三级油水分离池的上层清水溢流至清水箱,通过清水泵打回洗涤塔;而池底沉积底部泥斗,通过螺杆泵返回洗涤塔或排至压滤机进行脱水。油水分离系统处理量 $10\ \text{m}^3/\text{h}$,循环运行。正常情况下本系统循环连续运行,清水不断返回洗涤塔以平衡液位。当溶液中的氯离子浓度超过标准时,将清水泵的水外排。

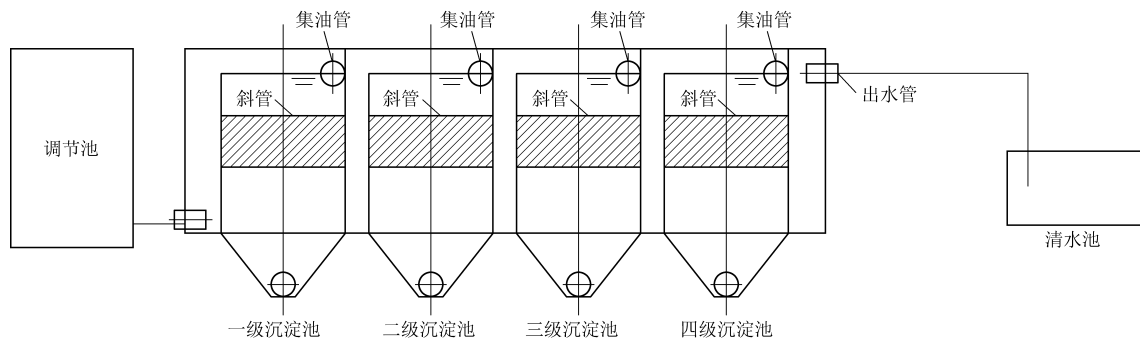


图1 油水分离系统

2.4 捕捉 SO_3 气溶胶

烟气中的臭氧在氧化 NO 的同时,也会对氧化 SO_2 。已有研究表明; SO_2 与 O_3 的反应活化能是 NO 与 O_3 的 3.5 倍,后者在 $150\ \text{℃}$ 下的反应速率常数为前者的 10^5 倍^[9]。烟气中同时存在 NO 与 SO_2 时,臭氧更易于与 NO 结合并发生氧化反应,但同时一部分的 SO_2 也会被氧化成为 SO_3 ,最终与烟气中的粉尘、水形成气溶胶。气溶胶是一种极细的固体微粒,如同烟尘般漂浮在空气中。气溶胶无法通过屋脊除雾器去除,会影响最终的粉尘监测结果。

因此设计中需要考虑对 SO_3 的捕集,可以考虑以下措施。

(1)利用洗涤塔和脱硫塔的两级托盘。托盘可以形成的液膜,对粉尘及气溶胶有一定的去除作用。液气比在很大程度上影响着 SO_3 和气溶胶

的形成,选择较大的液气比可以将 SO_3 含量控制得很低,这样能在一定程度上抑制气溶胶的生成。采用托盘能使液气比增大,所形成的液膜层会与上升的脱硫烟气逆向接触,烟气中的 SO_3 和气溶胶被液膜的浆液吸收。

(2)设置预洗涤塔,喷淋使三氧化硫等强酸性氧化物溶于水,从而避免气溶胶的产生。

(3)另外,脱硫塔出口设置高效除雾器。经过脱硫的烟气含有大量雾滴,当这部分烟气进入高效除雾器,烟气流场得以均布,使离开水洗层的净烟气进一步进行净化,从而去除烟气中的小液滴、粉尘颗粒、气溶胶等颗粒物。

(4)湿式电除尘器对微细粉尘有良好的脱除效果,也可解决臭氧脱硝带来的气溶胶问题,但投资较大。本项目粉尘的排放标准为 $20\ \text{mg}/\text{m}^3$,以上措施即可满足达标排放。

综上,“洗涤塔+双级托盘+高效除雾器”的设计能极大程度上缓解 SO_3 气溶胶的产生和逃逸。

2.6 合理选择臭氧脱硝摩尔比

烟气中 NO_x 的主要组成是 NO (占 95%), NO 难溶于水,而高价态的 NO_2 、 N_2O_5 等可溶于水生成 HNO 和 HNO_3 , 溶解能力大大提高,可达到脱硝的目的。臭氧作为一种清洁的强氧化剂,可以快速有效地将 NO 氧化到高价态。 O_3 的生存周期相对较长,将少量氧气或空气电离后产生 O_3 , 然后送入烟气中,可显著降低能耗。浙江大学王智化等对采用臭氧氧化技术同时脱硫脱硝进行了试验研究,结果表明在典型烟气温度下,臭氧对 NO 的氧化效率可达 84% 以上,结合尾部湿法洗涤,脱硝效率也在 O_3/NO 摩尔比为 0.9 时达到 86.27%^[10]。

摩尔比 (O_3/NO) 是指 O_3 与 NO 之间摩尔数的比值,它反映了臭氧量相对于一氧化氮量的高低。 NO 的氧化率随 O_3/NO 的升高直线上升。根据反应式, O_3 与 NO 完全反应的摩尔比理论值为 1,但在实际中,由于其他物质的干扰,可发生其他反应,使得 O_3 不能 100% 与 NO 进行反应。本项目考虑 SO_2 的影响,摩尔比取 1.3。

3 处理效果及效益分析

3.1 处理效果

经过系统调试运行,系统运行效果见表 2。

表 2 系统运行效果 mg/m^3

序号	污染物名称	进气口浓度	排放口浓度	排放标准
1	NO_x	300~500	116~150	150
2	SO_2	4 000~8 000	39~55	60
3	粉尘	/	11~18	20

3.2 效益分析

本项目烟气量为 $145\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$, 脱硫效率不小于 98.9%, 进烟囱的烟气中二氧化硫浓度由改造前的 $5\ 466\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 减少到 $60\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下, 每年可减少二氧化硫排放量达 $6\ 270\ \text{t}$ (以年运行小时 $8\ 000\ \text{h}$ 计)。脱硝效率不小于 72.72%, 进烟囱的烟气中氮氧化物浓度由改造前的 $550\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 减少到 $150\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下, 每年可减少二氧化硫排放量达 $464\ \text{t}$ (以年运行小时 $8\ 000\ \text{h}$ 计)。颗粒物

入口浓度 $15\ \text{g}/\text{m}^3$, 布袋除尘器出口颗粒物 $20\ \text{mg}/\text{m}^3$, 每年可减少颗粒物排放量达 $17\ 376.8\ \text{t}$ (以年运行小时 $8\ 000\ \text{h}$ 计)。除尘脱硫脱硝效果十分显著。烟气中二噁英含量不高, 浓度小于 $1\ \text{ngTEQ}/\text{m}^3$, 经活性炭吸附处理后, 可以控制在 $0.5\ \text{ngTEQ}/\text{m}^3$ 以下。

石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺所产生的废渣最终为石膏(石膏产量 $2.3\ \text{t}/\text{h}$, 以机组年运行小时数 $8\ 000\ \text{h}$ 计, 折合 $18\ 400\ \text{t}/\text{a}$)。所产的副产品石膏将主要用以生产石膏板, 同时还可以作为水泥、涂料等的原料。

4 结论

根据危废处置熔炼炉的烟气特点、尾气排放指标的控制情况, 采用“布袋除尘+臭氧脱硝+洗涤塔+石灰石-石膏湿法脱硫”的工艺来净化烟气, 具有良好的环境效益。对改善大气环境质量, 实现危险废物的无害化、减量化及资源化处置具有十分重要的意义。

参考文献

- [1] 袁美. 浅谈城市危险废物处理现状 [J]. 城市建设理论研究, 2013 (24): 1-3.
- [2] 杨希. 工业除尘器应如何选择 [J]. 资源节约与环保, 2015 (1): 119+123.
- [3] 赵琳, 宁敏. 我国烟气脱硫脱硝技术现状与进展 [J]. 现代制造技术与装备, 2015 (5): 116-117.
- [4] 秦赢, 董四禄. 冶炼厂环境集烟脱硫技术综述 [J]. 硫酸工业, 2017 (2): 9-14.
- [5] 曹汝俊, 董木森, 布乃祥, 等. 铜冶炼烟气超低排放设计与生产实践 [J]. 硫酸工业, 2017 (11): 5-11.
- [6] 苏跃龙. 液相催化脱硫技术在镍铜冶炼废气治理中的应用探讨 [J]. 云南环境科学, 2005 (S1): 151-152.
- [7] 苟远波, 吴迪, 向轶, 等. 臭氧氧化吸收法脱硝的技术特点和应用 [J]. 化工管理, 2019 (19): 48.
- [8] 李文鼎, 高惠华, 黄跃滔, 等. 湿法脱硫石膏脱水困难原因分析及控制: 《环境工程》2019 年全国学术年会论文集 (下册) [C]. 北京: 《环境工程》编辑部, 2019.
- [9] 姜树栋. 利用臭氧及活性分子协同脱除多种污染物的实验及机理研究 [J]. 杭州: 浙江大学, 2010: 66-69.
- [10] 王智化, 周俊虎, 魏林生, 等. 用臭氧氧化技术同时脱除锅炉烟气中 NO_x 及 SO_2 的实验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2007, 27 (11): 1-5.