

垃圾焚烧炉二恶英排放特性与减排技术展望

林晓青, 李晓东, 陆胜勇, 陈 彤

(浙江大学 热能工程研究所 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 针对国内典型城市生活垃圾循环流化床垃圾焚烧炉二恶英的排放特性进行研究, 发现二恶英主要来源于尾部烟气冷却过程中二恶英的低温再生成。适当地提高燃烧温度, 有助于减少二恶英的生成。布袋除尘加活性炭喷射能有效抑制二恶英的排放, 但应及时清灰和更换旧布袋, 减少“记忆效应”的影响。本文最后总结了垃圾焚烧炉二恶英排放控制现状, 并提出了一套新型多途径耦合全面控制垃圾焚烧炉二恶英低排放的集成技术系统。

关键词: 城市生活垃圾; 循环流化床; 焚烧炉; 二恶英

中图分类号: TK 229; X705 文献标识码: A
DOI: 10.16146/j.cnki.rndlgc.2015.03.003

引 言

截止 2011 年 6 月, 采用循环流化床焚烧技术日处理生活垃圾量约为 4 万 t, 占到了全国生活垃圾焚烧处理量的 50%。垃圾焚烧过程中排放的二恶英 (PCDD/Fs) 类持久性有机污染物潜在地影响到了周围居民的健康。国家最新生活垃圾焚烧二恶英排放标准规定二恶英的排放浓度必须低于 $0.1 \text{ ng I-TEQ} \cdot \text{Nm}^{-3}$ 。经调查国内 19 座垃圾焚烧炉二恶英的排放情况, 发现有 16 座垃圾焚烧炉符合国家的排放标准 $1 \text{ ng I-TEQ} \cdot \text{Nm}^{-3}$, 只有 6 座满足国家最新排放标准^[1]。可见, 我国垃圾焚烧炉仍需要改进, 并要采用一些有效的二恶英控制技术减少二恶英的生成和排放。

本文针对国内 3 个城市生活垃圾循环流化床焚烧炉二恶英的排放情况进行了比较和分析, 研究了垃圾焚烧过程中二恶英的排放特性, 借鉴国内外垃圾焚烧运行和管理经验, 展望新型抑制剂添加、臭氧耦合催化降解及污染物在线监测等新的二恶英排放控制和监测技术, 提出了一套新型多途径耦合全面控制垃圾焚烧炉二恶英排放的集成技术系统。

1 材料和方法

1.1 循环流化床垃圾焚烧炉

图 1 为循环流化床垃圾焚烧系统流程图。生活垃圾经过磁力分选、破碎后输送到料仓。流化床燃烧室包括流化段和悬浮段, 燃烧后的烟气通过旋风分离器、低温过热器、高温过热器、省煤器和空气预热器, 随后通过烟气污染控制设备净化, 包括脱酸塔、活性炭喷射系统和布袋除尘器等, 最后经过烟囱排放到大气中。

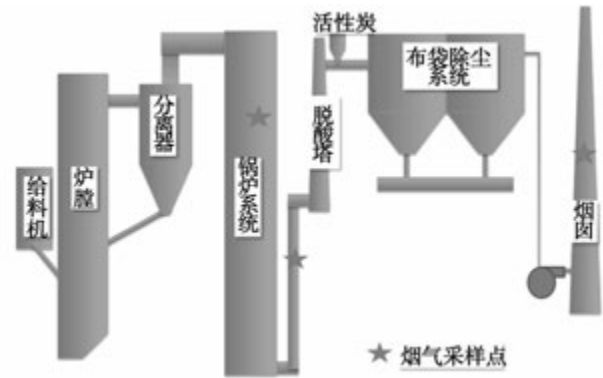


图 1 循环流化床垃圾焚烧系统流程图

Fig. 1 Chart showing the flow path of a CFB (circulating fluidized bed) waste incineration system

1.2 试验工况

本研究选取的循环流化床垃圾焚烧炉 (炉 II、炉 I2、炉 I3) 分别位于西南、东南沿海和中部平原。这些焚烧炉焚烧的生活垃圾的水分含量在 51.1% - 52.5% 之间, 热值在 4 560 - 5 372 kJ/kg 之间。燃烧室流化段温度为 700 - 850 °C, 悬浮段温度为 800 - 1 000 °C。试验工况如表 1 所示, 其中燃烧温

收稿日期: 2014-11-26; 修订日期: 2014-12-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2012AA062803); 国家重点基础研究发展计划项目 (2011CB201503)

作者简介: 林晓青 (1988-), 男, 福建漳州人, 浙江大学博士研究生。

度指流化段温度。为了实现稳定焚烧和有效污染物控制,采用掺烧一定量辅助煤,掺烧比例符合国家规定。

表 1 试验工况
Tab. 1 Test conditions

焚烧炉	工况	燃烧温度 ℃	活性炭 /mg · Nm ⁻³	处理量 /t · d ⁻¹	掺煤率 %
炉 I1	1	700 - 800	/	450	14.5
	2	800 - 850	/		
	3	800 - 850	100		
	4	700 - 800	100		
炉 I2	1	700 - 800	/	650	13.0
	2	800 - 850	/		
	3	800 - 850	100		
	4	700 - 800	100		
炉 I3	1	700 - 800	/	400	15.0
	2	800 - 850	/		
	3	800 - 850	100		
	4	700 - 800	100		

1.3 烟气二恶英的采样和分析

依照 USA EPA 23A 方法,利用固定源烟气采样仪对烟气二恶英样品进行等速采集,采样时间为 2 h。烟气二恶英样品的预处理方法依照 USA EPA 23A 方法进行,主要包括索氏提取、酸洗、过酸碱硅胶柱和氧化铝柱及氮吹定容等,具体过程可参见文献^[2-4]。利用高分辨气相色谱/高分辨质谱进行二恶英检测。二恶英回收率均在 65% - 130% 之间。烟气二恶英和常规烟气污染物浓度最后都转化成标准工况(11% 氧气和 1.01 × 10⁵ kPa 大气压)下浓度。

2 循环流化床垃圾焚烧炉二恶英排放特性

2.1 二恶英排放情况

检测结果发现,垃圾焚烧炉尾部烟气中 PCDD/Fs 的排放浓度在 0.07 - 0.99 ng I - TEQ · Nm⁻³ 之间,均符合国家排放标准 1.0 ng I - TEQ · Nm⁻³,平均排放浓度为 0.39 ng I - TEQ · Nm⁻³,炉 I1、炉 I2 和炉 I3 尾部烟气中二恶英排放浓度分别为 0.98、0.1 和 0.08 ng I - TEQ · Nm⁻³。炉 I1 烟气中二恶英浓度显著高于其它 2 台焚烧炉,分析原因:由于炉 I1 布袋年久破损,可能出现了漏灰的现象,导致少量灰

进入了尾部烟气;其次,受到“记忆效应”的影响,烟道和布袋富集了含 PCDD/Fs 的飞灰,在一定条件下,PCDD/Fs 会释放到烟气中,增加烟气中二恶英的浓度^[5-6];另外,飞灰中的二恶英前驱物及碳等也会异相催化生成二恶英。因此,垃圾焚烧炉运行时间长了,应进行适当的清灰,减少二恶英的生成。炉 I2 和炉 I3 是新建的炉子,布袋比较新,受到“记忆效应”的影响小,故烟气中二恶英的浓度相对低。

各炉排放二恶英同系物分布如图 2 所示,从图中发现,二恶英分布以 PCDFs 为主,特别是 23478 - PeCDF,约占了 50%,而且同系物分布以低氯代为主,高氯代所占比例较少,这可能由于高氯代 PCDD/Fs 同系物蒸汽压比较低,容易冷凝在飞灰表面,被布袋除尘设备脱除^[7]。另外,低氯代的 PCDFs 生成可能是在高温过热器后低温异相生成二恶英占优势,而且存在于烟气中的氯酚等前驱物更容易通过飞灰的催化作用生成低氯代的 PCDFs^[3,7]。

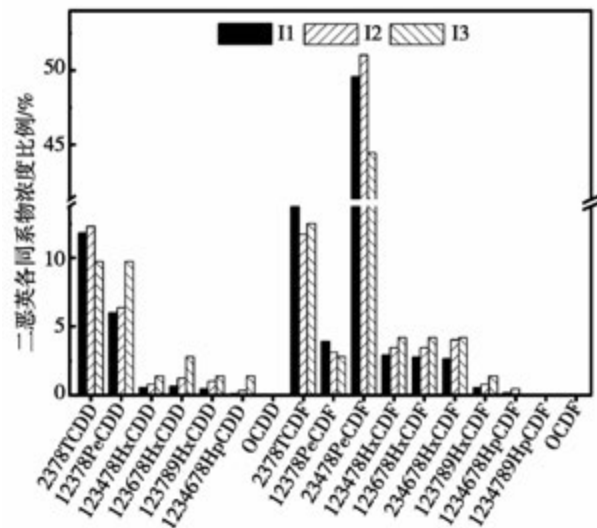


图 2 PCDD/Fs 同系物分布

Fig. 2 Distribution of the PCDD/Fs homologue

2.2 焚烧炉燃烧温度对二恶英排放的影响

为了研究焚烧炉燃烧温度对二恶英排放的影响,将炉 I3 炉膛燃烧温度从 700 - 800 °C 升高至 800 - 850 °C。温度升高后,高温过热器出口、半干法脱酸系统出口及布袋出口烟气中二恶英的浓度如图 3 所示。从图中可以发现,燃烧温度升高能明显降低燃烧室二恶英的生成,从而降低尾部烟气二恶英的排放。燃烧温度升高时,生活垃圾能更充分燃烧,减少二恶英前驱物的产生,从而减少二恶英的气相生

成。垃圾充分燃烧后,未燃烬颗粒也大量减少,从而减少了低温段二恶英异相催化生成。通过这两方面的共同作用,降低了二恶英的排放。另外,通常通过增加一定量的煤来提高燃烧温度,这样焚烧炉中的硫也相对增加了,一定程度上能抑制二恶英的生成,但这不是影响二恶英生成的主要因素。

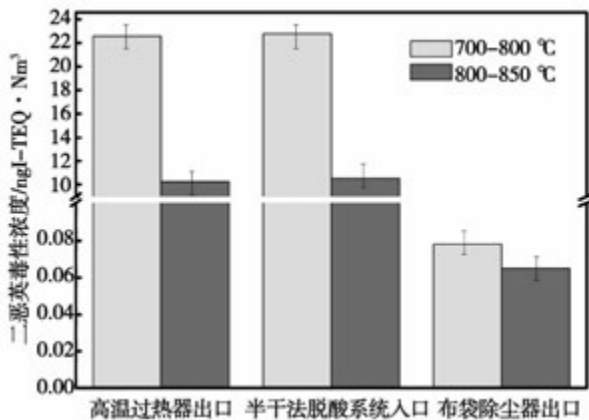


图3 不同燃烧温度对PCDD/Fs排放的影响

Fig. 3 The influence of different burning temperatures on PCDD/Fs exhaust emission

2.3 活性炭喷射对二恶英排放的影响

活性炭对二恶英排放的影响如图4所示。研究已证实了活性炭喷射对PCDD/Fs等有机污染物的高效去除作用^[8]。从图4中可以发现,除炉I3外,有活性炭喷射下二恶英的排放显著低于无活性炭喷射。由于炉I3的布袋是新安装的,对二恶英的去除效果较好,即使不添加活性炭,也能保证低的二恶英排放。炉I1喷射活性炭后,虽然明显降低了二恶英的排放,但由于受到“记忆效应”的影响,二恶英的浓度值仍比炉I2和炉I3高。因此,相对新布袋焚烧炉,旧布袋焚烧炉需要添加一定量的活性炭来控制二恶英的排放,但由于受到“记忆效应”的影响,要定期的对烟道及布袋进行清灰,才能更好的实现二恶英的低排放。

3 循环流化床垃圾焚烧炉二恶英减排技术展望

目前,用于控制循环流化床垃圾焚烧炉二恶英排放的技术主要有燃烧前垃圾分类、燃烧过程垃圾充分燃烧和燃烧后烟气净化等。氯和金属催化剂是二恶英生成的必要条件,燃烧前对垃圾进行预处理,

控制进入炉内的氯和金属,能有效减少二恶英的生成。焚烧炉燃烧过程要满足“3T + E”原则,保证垃圾在炉内充分燃烧,并减少氯苯及氯酚等二恶英前驱物的生成。以上试验表明,焚烧炉燃后区域是二恶英生成的活跃区域,缩短飞灰在此温度段内的停留时间,能有效地减少PCDD/Fs的产生。因此对烟道进行清灰以及烟气迅速冷却能避免二恶英的生成。布袋除尘加活性炭喷射技术是最常见的尾部烟气净化设备,受活性炭种类和给料系统运行的影响,适当采用改性活性炭,并提高活性炭给料系统运行连续性和稳定性,能有效提高二恶英脱除效率。抑制剂被认为是控制二恶英生成和排放的重要技术之一,具有低成本、高效益的优势,在国外被推荐作为一级控制措施^[9]。浙江大学开发的新型硫胺基复合抑制剂,能实现二恶英的高效抑制,抑制率达90%以上^[2,10-12],而且该抑制剂具有成本低、种类多、易于实施等优点,应用前景广阔。焚烧炉尾部烟气二恶英排放控制方法中,催化降解技术是最具潜力的控制技术。浙江大学开发了V₂O₅ - WO₃/nano - TiO₂催化剂,并耦合了臭氧对二恶英进行催化降解,降解率可达98%以上^[13-14]。

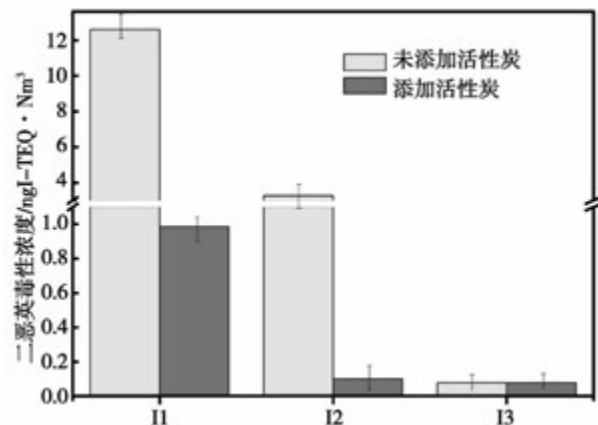


图4 活性炭对PCDD/Fs排放的影响

Fig. 4 The influence of active carbon on PCDD/Fs exhaust emission

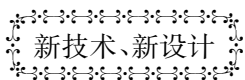
通过对传统和新型控制技术的整合,本文提出了一套新型多途径耦合全面控制垃圾焚烧二恶英低排放的集成技术系统的设想。该技术系统主要分燃烧前控制、燃烧过程控制和燃烧后控制3部分。燃烧前控制主要是对生活垃圾进行预处理,减少入炉垃圾的氯和金属的含量,从源头控制二恶英的生成,

并用热空气对垃圾进行预处理,提高垃圾的热值,使垃圾入炉后能充分稳定燃烧;燃烧过程控制主要包括遵循“3T + E”原则和炉内添加抑制剂等,保证系统稳定连续运行,燃料稳定充分燃烧,减少二恶英前驱物和烟道积灰,减少二恶英生成的反应场所和反应来源,同时添加抑制剂,维持炉内烟气抑制气氛,抑制二恶英的再生;燃烧后控制主要包括碱性钙除酸、布袋加活性炭系统、臭氧耦合催化降解和飞灰低温热处理系统等,将二恶英全面吸附和降解。另外,也可以通过采用污染物实时在线监测技术,实时监测烟气污染物的排放情况,并根据污染物排放的优劣,及时调整焚烧炉运行工况,保证垃圾的充分燃烧及系统的稳定运行。随着工业的应用,该系统将得到进一步的完善和优化,实现垃圾焚烧二恶英的低排放。

参考文献:

- [1] Ni Y, Zhang H, Fan S, et al. Emissions of pcdd/fs from municipal solid waste incinerators in china [J]. Chemosphere, 2009, 75(9): 1153 - 1158.
- [2] Lin X, Yan M, Dai A, et al. Simultaneous suppression of pcdd/f and nox during municipal solid waste incineration [J]. Chemosphere, 2015, 126: 60 - 66.
- [3] Yan J, Chen T, Li X, et al. Evaluation of pcdd/fs emission from fluidized bed incinerators co-firing msw with coal in china [J]. Journal of hazardous materials, 2006, 135(1): 47 - 51.
- [4] 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恶英排放控制的试验研究 [J]. 化工学报, 2014, 65(11): 4593 - 4598.
WU Hai-long, LIN Xiao-qing, YAN Mi, et al. Experimental study of the dioxin emissions control over a hazardous waste incinerator based on the sulfur-base cycle inhibition technology [J]. Journal of Chemical Industry, 2014, 65(11): 4593 - 4598.
- [5] Li H-W, Wang L-C, Chen C-C, et al. Influence of memory effect caused by aged bag filters on the stack pcdd/f emissions [J]. Journal of hazardous materials, 2011, 185(2): 1148 - 1155.
- [6] Weber R, Sakurai T, Ueno S, et al. Correlation of pcdd/pdf and co values in a msw incinerator-indication of memory effects in the high temperature/cooling section [J]. Chemosphere, 2002, 49(2): 127 - 134.
- [7] Chang MB, Lin J-J, Chang S-H. Characterization of dioxin emissions from two municipal solid waste incinerators in taiwan [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(2): 279 - 286.
- [8] Tejima H, Nakagawa I, Shinoda T-a, et al. Pedds/pdf reduction by good combustion technology and fabric filter with/without activated carbon injection [J]. Chemosphere, 1996, 32(1): 169 - 175.
- [9] Goldfarb TD. Evidence for post-furnace formation of pcdds and pcdfs—implications for control [J]. Chemosphere, 1989, 18(1): 1051 - 1055.
- [10] Chen T, Zhan M-X, Lin X-Q, et al. Inhibition of the de novo synthesis of pcdd/fs on model fly ash by sludge drying gases [J]. Chemosphere, 2014, 114: 226 - 232.
- [11] Fu J-Y, Li X-D, Chen T, et al. Pcdd/fs' suppression by sulfur-amine/ammonium compounds [J]. Chemosphere, 2015, 123: 9 - 16.
- [12] Yan M, Li X, Yang J, et al. Sludge as dioxins suppressant in hospital waste incineration [J]. Waste management, 2012, 32(7): 1453 - 1458.
- [13] Ji S-S, Li X-D, Ren Y, et al. Ozone-enhanced oxidation of pcdd/fs over v 2 o 5-tio 2-based catalyst [J]. Chemosphere, 2013, 92(3): 265 - 272.
- [14] Ji S-s, Ren Y, Buekens A, et al. Treating pcdd/fs by combined catalysis and activated carbon adsorption [J]. Chemosphere, 2014, (102): 31 - 36.

(丛敏编辑)



新技术、新设计

《ВАЙГАЧ》海洋水文测量船的统一电力系统运行的经验

DOI:10.16146/j.cnki.rndlgc.2015.03.004

据《Судостроение》2013年11-12月刊报道,19910型《Вайгач》号小型水文测量船于2008年1月在罗曼诺索春港入役海军船队,执行海道水文测量任务。

该测量船被设计成可用于完成多种航海任务,其中包括海军舰队航行中水文测量和在俄罗斯近海水域内一般航海的安全保障。

给出了该船应具有的电动力系统图。

根据该水文测量船投入运行以来5年间的经验。该船统一电力系统的优缺点,可以发现该系统完美适用于此级船并且完全符合、技术任务书的要求。

(吉桂明 摘译)

垃圾焚烧炉二恶英排放特性与减排技术展望 = **Dioxin Emissions Characteristics of a Waste Incinerator and Prospects of the Emissions Reduction Technologies** [刊, 汉] LIN Xiao-qing, LI Xiao-dong, LUI Sheng-yong, CHEN Tong(National Key Laboratory on Clean Utilization of Energy Source, Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2015,30(3) . -329 -332

Studied were the dioxin emissions characteristics of a domestically-made typical MSW (municipal solid waste) CFB (circulating fluidized bed) incinerator and discovered was the fact that the dioxin mainly comes from the reformation of dioxin at low temperatures in the cooling process of flue gases at the tail portion of the incinerator. To properly raise the combustion temperature can be favorable to reducing the amount of dioxin such formed. Dust removal by using bags plus a jet of activated carbon can effectively contain the emissions of dioxin, however, it is necessary to timely clear away the ash and replace the bags with new ones in order to lessen the influence of the “memory effect”. Finally, the authors summarized the current status in control of dioxin emissions from waste incinerators and put forward a multi-approach-coupled integration technology system by comprehensively controlling the waste incineration process for low dioxin emissions. **Key Words:** municipal solid waste (MSW) , circulating fluidized bed (CFB) , incinerator, dioxin

非共沸混合工质 ORC-分流闪蒸系统热力性能分析 = **Analysis of the Thermal Performance of a Non-priming hybrid working medium ORC (Organic Rankine Cycle) Flow Division and Flash System** [刊, 汉] YANG Xin-le, HUANG Fei-fei, DAI Wen-zhi (College of Mechanical Engineering, Liaoning Engineering Technology University, Fuxin, China, Post Code: 123000) , ZHANG Bo (Huayou Industry Company, Liaohe Petroleum Prospecting Bureau, Panjin, China, Post Code: 124010) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2015,30(3) . -333 -339

To reduce the irreversible losses arisen from the temperature difference during the heat exchange in a low temperature organic Rankine cycle system, proposed was a novel type organic Rankine cycle flow division flash system for geothermal heat sources and established was its thermodynamic model. On this basis, with a binary non-priming mixture R245fa/R152a serving as the working medium, the influence of the working medium mass proportion on the thermodynamic performance of a system with/without flow division and flash at various temperatures of the heat source was analyzed and compared. The research results show that at various temperatures of the heat source, the thermodynamic performance assumes such regularities as follows: hybrid working medium ORC flow division and flash system > hybrid working medium ORC system > pure working medium ORC system. When $T_g = 373 \text{ K}$, the net