

印染污泥焚烧烟气污染控制案例分析

唐子君^{1,2},方平^{1,3},岑超平^{1*},梁阳明¹ (1.环境保护部华南环境科学研究所,广东 广州 510655; 2.中国环境科学研究院,北京 100012; 3.中国科学院广州地球化学研究所,广东 广州 510640)

摘要:以广东省某两家印染厂的印染污泥焚烧项目为主要研究对象,从污泥处理技术路线、焚烧设备及烟气处理流程等各方面入手,对各厂印染污泥与煤混烧烟气中颗粒物、NO_x、SO₂、酸性气体(HF、HCl)和重金属等污染物的进行采样分析,并对各厂现有烟气污染物控制设施的运行效果进行调研,结果表明,布袋除尘的效果较为理想,除尘效率可达99%以上;使用印染废水作为吸收液的湿法脱硫技术对SO₂及酸性气体的去除效果不理想;SNCR对NO_x具有一定的去除效果,是一种较为经济、高效的脱硝技术;焚烧后,大部分重金属最终以飞灰的形式被除尘器去除,但仍有部分重金属如Hg在出口烟气中的浓度仍然很高,需要采取必要的措施控制烟气中的重金属。此外,基于印染污泥焚烧实例分析,提出适于印染污泥与煤混烧烟气处理工艺流程。

关键词:印染污泥; 污泥焚烧; 烟气治理; 重金属

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2013)09-1591-05

Analysis of air pollutants emission control cases on textile dyeing sludge incineration. TANG Zi-jun^{1,2}, FANG Ping^{1,3}, CEN Chao-ping^{1*}, LIANG Yang-ming¹ (1.South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China; 2.Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3.Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China). *China Environmental Science*, 2013,33(9): 1591~1595

Abstract: Two sludge incineration projects of textile dyeing factories in Guangdong Province were studied. Starting from the survey of sludge treatment technique routes, incineration facilities and flue gas treatment processes, air pollutants of sludge and coal co-combustion such as dust, NO_x, SO₂, acid gases (HF and HCl), heavy metals and the removal efficiency of different pollutant control facilities of each project were clarified by means of on-site sampling analysis and investigation. The result shows that the effect of bag filter is satisfying, the removal efficiency could reach more than 99%; FGD technology which using textile dyeing wastewater as absorbent is not suitable for SO₂ and acid gases removal; SNCR technology is economical and efficient for NO_x removal; most heavy metals existing in dust could be removed by filters, while the concentration of some heavy metals (such as Hg) in outlet gas is still high, in which extra measures need to be taken to control heavy metals in flue gas. In addition, a process of dyeing sludge and coal co-incineration flue gas treatment is put forward according to the analysis of textile dyeing sludge incineration examples.

Key words: textile dyeing sludge; sludge incineration; flue gas treatment; heavy metal

印染废水含有大量的染料、浆料、表面活性剂等组分,具有色度大、有机物浓度高、碱性强和水质水量变化大的特点^[1-2]。目前对印染废水的处理基本采用活性污泥法,其污泥产量约占处理水量0.3%~0.5%(含水率97%计),作为印染废水处理的二次产物,大量印染污泥的处置是印染行业面临的重要问题。目前国内印染污泥的处理主要有土地利用、污泥堆肥和焚烧等方法,其中焚烧技术的最显著优势在于可以迅速和较大程度上

减少污泥的体积,同时可以回收热能,又可将焚烧灰渣综合利用,是目前污泥减量化、无害化最彻底的方法之一,受到国内外的广泛关注。

由于印染污泥有机物含量较低,且污泥焚烧会产生粉尘、氮氧化物、二氧化硫、酸性气体以

收稿日期: 2013-01-20

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项经费项目(201109001-10);中央级公益性科研院所基本科研业务专项项目(2011-10)

* 责任作者,研究员, cenchaping@scies.org

及重金属等对环境和人体有害的物质,若不严格处理还会导致二次污染,危害人类健康,因此为了推动污泥焚烧技术的应用,有必要开展污泥焚烧大气污染控制技术研究。目前,国内外针对污泥焚烧过程中烟气中的氮氧化物的控制主要采用分级燃烧和选择性非催化还原(SNCR)技术^[3];对于二氧化硫及酸性气体的控制除了向焚烧炉内添加脱硫剂(如石灰石)外^[4],常采用湿式洗涤法对焚烧后的烟气进行净化;对于重金属而言,焚烧过程中添加石灰石、高岭土以及含钙吸附剂等物质对其去除有一定的效果,但目前主要采用的是焚烧后烟气中颗粒物与重金属协同控制技术^[5-6]。

本文通过对广东省某两家印染厂的印染污泥焚烧项目进行调研,从各厂污泥处理技术路

线、焚烧设备以及烟气污染物控制技术等方面入手,通过对各厂印染污泥处理过程中各污染物的浓度以及烟气污染物控制设施效果的分析,为我国印染污泥焚烧工作的开展提供基础数据支持,并为印染污泥与煤混烧后烟气中污染物的控制提出一个较为可行的烟气处理工艺流程。

1 印染污泥与煤协同焚烧—循环流化床(案例一)

案例一中采用4台75t/h循环流化床锅炉用于掺烧该公司日常产生的印染污泥,处理规模为50t/d(脱水污泥),脱水污泥的掺烧比为1.5%~5%,若采用干化污泥,掺烧比为3%~5%。采用“脱水污泥/干化污泥与煤混烧+剩余灰渣做建材处理”的污泥技术处理路线。通过对污泥与煤进行采样,其基础分析结果如表1所示。

表1 污泥与煤元素分析、工业分析与低位热值

Table 1 Proximate analysis, ultimate analysis and inferior calorific value of sludge and coal samples

试样	元素分析(%)				
	$\omega(C)$	$\omega(H)$	$\omega(N)$	$\omega(S)$	$\omega(O)$
污泥	18.628	1.206	3.386	8.680	16.997
煤	54.332	1.183	3.734	n.d.	12.030
试样	工业分析(%)				
	$\omega(M_i)$	$\omega(M_{ad})$	$\omega(A_{ad})$	$\omega(V_{ad})$	$\omega(FC_{ad})$
污泥	76.164	5.872	48.488	44.958	0.681
煤	22.505	1.977	27.23	25.571	45.222
					空气干燥基低位热值 $Q_{net,ad}(kJ/kg)$
污泥	11864.9				
煤	22661.7				

注:空气干燥基低位热值为计算值,计算公式为: $Q_{net,ad}=34813.7-24.7V_{ad}-382.2A_{ad}-563.0M_{ad}(kJ/kg)$, V_{ad} 、 A_{ad} 、 M_{ad} 单位为(%);n.d.为未检出

表2 进口与出口烟气中污染物的浓度

Table 2 Inlet and outlet concentration pollutants in flue gas

项目	颗粒物 (g/m^3)	SO_2 (mg/m^3)	NO_x (mg/m^3)	CO (mg/m^3)	HCl (以Cl计, g/m^3)	HF (以F计, g/m^3)
进口浓度	18.296	1682.899	376.416	13.373	0.561	2.364
出口浓度	0.100	1158.978	134.656	19.814	0.414	2.017
去除率(%)	99.4	31.1	64.2	-	26.2	14.7

注:“-”表示无结果

烟气治理工艺流程为:SNCR 脱硝+布袋除尘+喷淋塔湿法脱硫,各污染物其进出口浓度见表2。由表2可知,在经过烟气净化设施以后,颗粒物的浓度大大减低,其去除率为99.4%;二氧化硫与酸性气体的去除效果不是很理想,原因可能为该厂所采用的脱硫吸收液为自产的印染废水,废水的碱度和水量都较低,使得运行时的液气比较

低,气体停留时间短;采取 SNCR 脱硝装置能较好的去除烟气中的 NO_x ^[7-8], NO_x 的出口浓度低于 200mg/m³,符合欧盟 EU2000/76/EC 标准(现有标准为 400mg/m³^[9])。此外,烟气中 CO 出口浓度高于进口浓度是因为污泥脱水干化烟气直接进入脱硫塔,使得出口 CO 浓度略有升高。

通过采集污泥、煤炭、飞灰、炉渣以及对进

出口烟气样品进行分析可知,不同的金属在混烧过程中其迁移规律存在差异。与煤相比,污泥中所含的重金属的种类较多,浓度较高,污泥中的重金属主要有 Cu、Ni、Cd、Cr、Pb 和 Zn 等^[10-11]。由表 3 可以看出,污泥与煤在经过焚烧后,Ni、Zn 等重金属残留在炉渣中,而 Cr、Mn、Cu、Pb 等则富集在飞灰上,虽然部分 Hg 在飞灰和炉渣中有残留,但绝大部分的 Hg 随烟气排出,原因可能为,在高温作用下,一部分的重金属由于溶沸点较高、挥发性差,最终以灰渣的形式存在^[12-13];大部分的重金属以气态或气溶胶的形式随烟气排出。

锅炉,冷却后逐渐吸附于颗粒物上^[14-15];而 Hg 作为最易挥发的重金属,在高温烟气中完全以气体单质汞的形式存在,随着烟气温度的降低,气相单质汞与烟气中的组分发生一系列均相反应和多相反应,主要以 HgCl_2 的形式存在,吸附在颗粒物上^[16]。此外,通过比较锅炉出口烟气和净化烟气中重金属的含量可以看出,净化烟气某些重金属的浓度高于锅炉出口烟气,其原因为污泥干化后烟气直接与除尘后烟气混合进入湿法脱硫系统,从而导致最终出口烟气中重金属的种类和含量有所增加。

表 3 污泥与煤混烧过程中重金属的迁移

Table 3 Heavy metal migration in the process of sludge and coal mix-incineration

项目	Cr	Mn	Ni	As	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
污泥(g/kg)	0.107	0.343	0.300	n.d.	0.090	2.453	n.d.	978.4($\mu\text{g}/\text{kg}$)	n.d.
煤(g/kg)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.452	n.d.	n.d.	54.0($\mu\text{g}/\text{kg}$)	4.048
飞灰(g/kg)	0.376	2.132	0.969	n.d.	0.706	15.392	n.d.	0.705($\mu\text{g}/\text{kg}$)	15.392
炉渣(g/kg)	n.d.	n.d.	0.042	n.d.	n.d.	0.079	n.d.	3.8($\mu\text{g}/\text{kg}$)	n.d.
锅炉出口烟气(mg/m^3)	n.d.	n.d.	0.013	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18.622($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.028
净化烟气(mg/m^3)	0.003	n.d.	0.169	n.d.	n.d.	34.830	n.d.	22.271($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n.d.

注: n.d. 为未检出

2 印染污泥与煤协同焚烧—链条炉与循环流化床(案例二)

案例二中的污泥来源为印染厂产生的印染污泥在经过湿法脱硫后进入该厂的污水处理厂同进入该污水处理厂的生活污水所产生的混合污泥。混合污泥采用与煤掺烧的方式进行焚烧处理,污泥与煤的体积掺烧比为 1:2。污泥焚烧的主

要设备为:35t/h 链条炉 2 台;130t/h 流化床锅炉 1 台;75t/h 流化床锅炉 1 台。针对不同焚烧炉型所采用的烟气治理措施也存在差异,链条炉采用“水幕除尘+湿法脱硫”烟气治理工艺,其中除尘脱硫用水的均为该印染厂的印染废水;流化床锅炉采用“静电除尘+脱硫脱硝柜”烟气处理工艺,净化后的烟气一起进入 80m 烟囱排空。表 4 为该印染厂焚烧所用的污泥与煤的基础分析结果。

表 4 污泥与煤元素分析、工业分析与低位热值

Table 4 Proximate analysis, ultimate analysis and inferior calorific value of sludge and coal samples

试样	元素分析(%)				
	$\omega(\text{C})$	$\omega(\text{H})$	$\omega(\text{N})$	$\omega(\text{S})$	$\omega(\text{O})$
污泥	17.728	1.925	2.857	8.632	15.783
煤	54.625	n.d.	3.787	n.d.	8.528
试样	工业分析(%)				
	$\omega(M_f)$	$\omega(M_{ad})$	$\omega(A_{ad})$	$\omega(V_{ad})$	$\omega(\text{FC}_{ad})$
污泥	58.233	3.267	57.113	39.422	0.198
煤	11.370	1.454	27.765	21.3585	49.422
	空气干燥基低位热值 $Q_{net,ad}(\text{kJ}/\text{kg})$				
污泥	10172.1				
煤	22855.5				

注: 空气干燥基低位热值为计算值,计算公式为: $Q_{net,ad}=34813.7-24.7V_{ad}-382.2A_{ad}-563.0M_{ad}$ (kJ/kg), V_{ad} 、 A_{ad} 、 M_{ad} 单位为(%);n.d. 表示未检出

表 5 为污泥与煤在链条炉和流化床混烧后产

生的烟气在烟气净化装置的进出口浓度。通过对链

条炉和流化床进出口烟气进行分析可以看出采用电除尘其去除效率及除尘量要高于水幕除尘,两者除尘效率分别为98.6%和99.8%.通过粗略比较也可以发现,采用流化床所产生的二氧化硫与氮氧化物

化物的量均小于链条炉,而酸性气体的产量特别是HCl的量则高于链条炉,且两者的氮氧化物、二氧化硫与酸性气体的去除率均不高,原因可能为两者湿法脱硫用水均采用印染废水,且液气比偏低.

表5 进口与出口烟气中污染物的初始浓度

Table 5 Inlet and outlet concentration pollutants in flue gas

焚烧设备	项目	颗粒物(g/m ³)	SO ₂ (mg/m ³)	NO _x (mg/m ³)	CO(mg/m ³)	HCl(以Cl计,g/m ³)	HF(以F计,g/m ³)
链条炉	进口浓度	9.924	2616.88	190.866	94.474	0.605	2.68
	出口浓度	0.135	229.797	135.168	120.382	0.911	4.574
	去除率(%)	98.6	91.2	29.2	-	-	-
流化床	进口浓度	34.899	1176.076	38.603	227.713	24.738	5.812
	出口浓度	0.082	338.235	37.924	310.110	26.174	4.455
	去除率	99.8	71.24	1.8	-	-	23.3%

注:-表示无结果

表6为流化床污泥与煤混烧过程中重金属的迁移与分布.通过对污泥、炭、飞灰、炉渣以及烟气中重金属的分析可知,Zn的分布较为广泛,绝大部分残留在灰渣中;Fe、Mn、Ni等金属部分

残留在灰渣中,而易挥发的Hg主要富集于飞灰中,并有部分汞最终以气态的形式随烟气排出,净化烟气中Hg的含量仍然很高,需采取措施降低绝大部分残留在灰渣中;Fe、Mn、Ni等金属部分最终烟气中重金属的含量.

表6 流化床污泥与煤混烧过程中重金属的迁移

Table 6 Heavy metal migration in the process of sludge and coal mix-incineration in fluidized bed

项目	Cr	Mn	Ni	As	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
污泥(g/kg)	0.034	1.418	0.992	0.026	0.066	2.433	n.d.	292.5(μg/kg)	n.d.
煤(g/kg)	n.d.	n.d.	0.040	0.022	0.005	4.925	n.d.	257.8(μg/kg)	0.019
飞灰(g/kg)	0.053	2.004	2.258	n.d.	0.205	2.226		0.574	0.780
炉渣(g/kg)	n.d.	0.862	0.093	0.017	0.005	14.298	n.d.	5.4(μg/kg)	n.d.
锅炉出口烟气(mg/m ³)	0.527	0.607	2.811	n.d.	4.224	0.896	n.d.	3.184(μg/m ³)	7.619
净化烟气(mg/m ³)	0.247	0.048	n.d.	n.d.	3.905	0.426	n.d.	6.512(μg/m ³)	1.087

注:n.d.表示未检出

3 印染污泥焚烧烟气处理技术路线

通过对以上两家印染污泥焚烧案例的分析结合文献资料调研可知,目前广东省内有较多印染企业开展污泥焚烧处置应用,但是对污泥焚烧烟气的处理却并未得到重视,大都利用原有的锅炉烟气控制设施控制污泥混烧烟气,较常用的工

艺是静电/布袋除尘+脱硫,该工艺可有效控制粉尘和酸性气体,但是对重金属和NO_x的控制不甚理想^[17].因此,结合现有印染企业的大气污染控制设施,考虑经济技术成本及我国基本国情,对国内印染污泥焚烧后烟气治理技术工艺流程进行设计,其设计的工艺流程见图1.工艺流程说明如下:

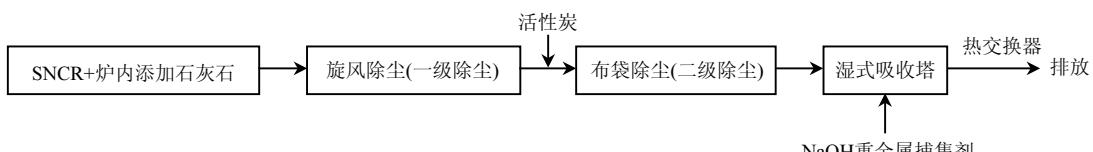


图1 印染污泥焚烧烟气处理工艺流程

Fig.1 Flow diagram of dyeing sludge incineration flue gas treatment process

该工艺通过采用 SNCR 脱硝技术控制印染污泥与煤在混烧过程中所产生的 NO_x, 同时通过炉内添加石灰石达到初步脱硫的目的. 采用旋风除尘器达到预除尘的目的, 在一级除尘与二级除尘之间喷入活性炭, 用于捕集烟气中的重金属, 并通过布袋除尘将所吸附的重金属以颗粒物的形式收集. 然后烟气通过湿式吸收塔, 使用投加 NaOH 的印染废水作为吸收液对烟气中的 SO₂ 以及 HCl、HF 等酸性气体进行去除, 同时通过在吸收液中添加重金属捕集剂以及其他氧化型/络合型添加剂对烟气中的重金属进行进一步的去除, 最终烟气在经过热交换器后排放.

4 结论

4.1 上述印染污泥与煤混烧项目尚未配备齐全的烟气治理措施, 仅配有除尘以及简单的脱硫(脱硝)设施, 缺乏必要的重金属等污染物控制设施, 且其脱硫脱硝效果不甚理想.

4.2 在现有烟气控制设备中, 布袋除尘的效果较为理想, 除尘效率可达 99%以上; 使用印染废水作为吸收液的湿法脱硫技术, 由于吸收液碱度偏低、水量偏小的原因, SO₂ 及酸性气体 HCl、HF 的去除效果不理想; SNCR 对 NO_x 具有一定的去除效果, 是一种较为经济、高效的脱硝技术.

4.3 同时通过调查发现, 大部分重金属在焚烧过程中以气态或气溶胶的形式随烟气排放出锅炉, 冷却后逐渐富集在颗粒物上, 最终以飞灰的形式被除尘器去除, 但仍有部分重金属如 Hg 在出口烟气中的浓度仍然很高, 需要采取必要的措施控制烟气中的重金属.

4.4 基于印染污泥焚烧实例分析, 同时结合国内现有较为成熟的烟气污染物控制技术与国内外成熟案例, 本文提出适于印染污泥与煤混烧烟气处理工艺流程.

参考文献:

- [1] 王文瑞, 张鹏. 浅析印染污泥的处理和处置技术 [J]. 广东化工, 2010,(03):153-155.
- [2] 戴日成, 张统, 郭茜, 等. 印染废水水质特征及处理技术综述 [J]. 给水排水, 2000,(10):33-37.
- [3] Shiva M, JanBaeyens, Jonathan P K Seville. NO_x formation and selective non-catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass [J]. Biomass and Bioenergy, 2010,34(6):1393-1409.
- [4] 孙文寿, 吴忠标, 谭天恩. 烟气脱硫过程中添加剂对石灰石的促溶作用 [J]. 中国环境科学, 2002,22(4):18-21.
- [5] 李润东, 刘连芳, 李爱民. 添加剂对污泥流化床焚烧过程重金属迁移特性影响 [J]. 热力发电, 2004,(10):11-14.
- [6] Kuo Jia-Hong, Tseng Hui-Hsin, Srinivasa Rao P. The prospect and development of incinerator for municipal solid waste treatment and characteristics of their pollutants in Taiwan [J]. Applied Thermal Engineering, 2008,28(17/18):2305-2314.
- [7] 叶代启. 烟气中氮氧化物污染的治理 [J]. 环境保护科学, 1999, 04:1-4.
- [8] 路涛, 贾双燕, 李晓芸. 关于烟气脱硝的 SNCR 工艺及其技术经济分析 [J]. 现代电力, 2004,(01):17-22.
- [9] GB18485-2001 生活垃圾焚烧污染控制标准 [S].
- [10] Corella Jose, Toledo Jose M. Incineration of doped sludges in fluidized bed. Fate and partitioning of six targeted heavy metals, pilot plant used and results [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000,80:81-105.
- [11] Mininni G, Braguglia C M, Marani D. Partitioning of Cr, Cu, Pb and Zn in sewage sludge incineration by rotary kiln and fluidized bed furnaces [J]. Water Science and Technology, 2000,41:61-68.
- [12] Clarke L B, Sloss L L. Trace elements emissions from coal combustion and gasification [J]. London: IEA Coal Research Report, 1992:356-367.
- [13] Hasan B E, Hermann M. Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators.[J]. Environmental Science and Thechnology, 2000,34:2501-2506.
- [14] 李建新, 严建华, 池涌, 等. 垃圾焚烧过程中重金属迁移特性及控制 [J]. 电站系统工程, 2004,(01):9-12.
- [15] Yousif S, Lockwood F C, Abbas T. Modeling of toxic metal emission from solid fuel combustors [J]. Symposium (International) on Combustion, 1998,27(2):1647-1654.
- [16] 罗光前. 燃煤汞形态识别及其脱除的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [17] 方平, 岑超平, 唐子君, 等. 污泥焚烧大气污染物排放及其控制研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2012,(10):70-80.

致谢: 本实验得到广东省水与大气重点实验室的大力支持, 在此表示感谢.

作者简介: 唐子君(1988-), 女, 湖南衡阳人, 硕士研究生, 研究方向为大气污染控制和固废处理.