

焚烧法处理高含氮含盐有机废液的研究

刘金松

普灿沧海环保设备(北京)有限公司

DOI:10.12238/eep.v3i9.1052

[摘要] 为了能够有效处理TNT精制过程中产生的高含氮含盐有机废液水,开发了一套水冷夹套炉焚烧工艺系统,采用水冷夹套炉技术、还原氧化分级燃烧复杂控制逻辑、固态粉末状干盐收集方法、烟气换热消白烟技术,能够有效抑制燃料型NO_x的生成,通过烟囱排放的烟气含尘量降到排放限值以下,并消除了烟囱排放的白烟现象,满足GB 18484《危险废物焚烧污染控制标准(征求意见稿)》排放限值的要求,成功应用于TNT废液的处理。

[关键词] TNT废液; 焚烧; 水冷夹套炉; 分级燃烧; 静电除尘; NO_x

中图分类号: TL941+.32 **文献标识码:** A

在TNT精制过程中产生的红水呈深红色、不透明、偏碱性、溶解有机物浓度高,其中的有机物成分复杂,主要有二硝基苯磺酸钠及其还原产物、硝基苯类,无机盐类主要有硝酸钠、亚硫酸钠等,属于高含氮含盐碱性有机废液,具有高污染、高毒性的特征。通常采用的浓缩焚烧法虽然能解决硝基苯类污染问题,却带来了环境的二次污染问题,如氮氧化物排放超标、硫化物排放超标、烟囱冒黄烟,并且排查困难,已经不适用于当前环保排放标准的要求,而化学絮凝沉降法无法彻底处理废液中的有机污染物。

类似含氮含盐碱性有机废液焚烧的难点主要有两个:一是含有大量硝基燃料氮,焚烧将产生大量NO_x;二是含有大量的碱金属钠,焚烧过程中产生熔融态盐分腐蚀问题,非常不利于耐火材料的长周期稳定使用,同时还存在锅炉换热管束的堵塞的问题。常规的绝热炉膛+余热锅炉的技术路线并不可靠,当前含盐废液焚烧常用的有一体化膜式壁锅炉系统和浸没式急冷工艺系统。其中一体化膜式壁锅炉系统的设备体积庞大、需配套锅炉加药、炉水排污、省煤器吹灰等装置,整体投资高、占地面积大,操作维护复杂;浸没式急冷工艺系统采用正压操作,不符合国家标准,急冷后烟气排放存在烟囱冒白烟的问题。

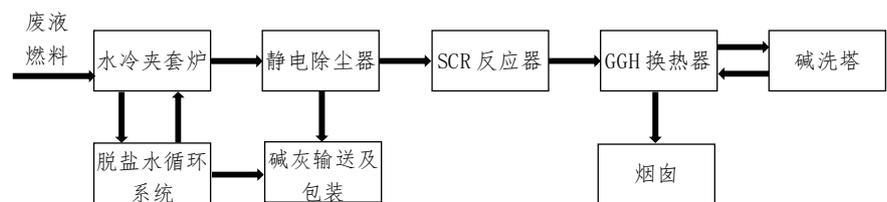


图1 水冷夹套炉焚烧系统

1 水冷夹套炉焚烧工艺系统的研制

为了克服含氮含盐碱性有机废液焚烧的难点,设计了一套水冷夹套炉工艺系统,采用水冷夹套炉提高耐火材料的抗熔盐腐蚀能力,采用还原氧化分级燃烧复杂控制逻辑抑制NO_x的生成,通过固态粉末状干盐收集方法达到烟气除尘的目的,设置烟气换热器消除烟囱排放冒白烟的现象。

水冷夹套炉工艺系统的设备包括进料系统、水冷夹套炉、静电除尘器、干盐输送包装机、烟气换热器、脱硫塔、引风机、烟囱等。该工艺系统的流程见图1。

助燃燃烧器通入燃料气和还原风产生高温火焰,使炉膛温度达到1100℃,废液经泵送进入水冷夹套炉还原段,有机成分在高温下分解,形成高温烟气和熔融态盐分,氧化风通入水冷夹套炉氧化段,控制氧化段干基氧含量在3%~6%。烟气在炉膛内上升过程中经过冷却风+半干法水冷作用降温,熔融盐形成粉末

状干盐,在静电除尘器中被捕集,经密闭的刮板输送机输送至包装机得到高纯度的固体钠盐。除尘后的烟气进入碱洗塔脱除SO₂,低温烟气与高温烟气在换热器中换热后,经过引风机排放至烟囱,整个工艺装置负压运行,防止有害气体外泄。水冷夹套炉工艺系统的工艺参数见表1。

表1 水冷夹套炉工艺系统的工艺参数

项目	单位	参数
还原段温度	℃	1100
氧化段温度	℃	850
冷却段温度	℃	350
氧化段烟气氧含量	vol%	3.5
炉膛压力	Pag	-50

1.1 水冷夹套炉技术

水冷夹套炉的炉壁外侧设置水冷夹套结构,以脱盐水为换热介质,通过膨胀罐、水泵、冷却器建立强制闭式循环,使脱盐水温度≤80℃,保持炉壁的低温,使得熔盐在耐火材料表面凝固成固渣层,随着固渣层的增厚,导热系数

逐渐降低,盐将重新熔融,但这些熔融盐不再直接接触耐火材料,而是在固渣表面不断更新,从而达到“以盐抗盐,以渣抗渣”的方式保护炉衬的目的,能够显著提高耐火材料的使用寿命,减少停炉检修频率。

1.2 还原氧化分级燃烧复杂控制逻辑

TNT废液中含有大量硝基化合物,常规热力焚烧会生成大量燃料型 NO_x ,而研究表明缺氧环境能够使燃料氮更多地转化成 N_2 ,显著抑制燃料型 NO_x 的生成,水冷夹套炉焚烧炉拟采用还原氧化分级燃烧的方法,在炉膛还原段营造缺氧燃烧的还原性气氛,在炉膛氧化段鼓入足量空气,使缺氧条件下产生的 CO 、 H_2 和少量炭黑等未燃尽成分充分氧化分解。具体实施措施如下:

助燃燃烧器上设有助燃燃料喷射装置和助燃空气入口,喷入的助燃燃料和送入的助燃空气产生高温火焰,通过炉膛温度-燃料量串级调节回路控制炉膛温度控制在 $1100^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$;助燃风机出口管道分两股,一股助燃空气作为还原风通入助燃燃烧器,通过燃料量-还原风量交叉限幅比例调节回路控制过量空气系数 α ,形成缺氧的还原段;另一股助燃空气作为氧化风通入水冷夹套炉氧化段,通过氧含量-氧化风量串级调节回路控制烟气中干基氧含量,形成充分氧化的氧化段,实现还原氧化分级焚烧,抑制 NO_x 的生成。相对常规燃烧方式, NO_x 生成量减少75%以上。

1.3 固态粉末状干盐收集方法

高温烟气在炉膛尾部经过风冷和半干法水冷降温,熔融态盐分逐渐形成粉末状干盐,避免了一体化膜式壁锅炉系统省煤器堵塞的问题。烟气携带的粉尘在静电除尘器高压电场作用下被捕集,

并经过密闭的刮板机输送至包装机,得到高纯度的粉末状固体钠盐,烟气含尘量降到 $30\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下。干盐包装机和干盐的形态。

1.4 烟气换热消白烟技术

一般通过洗涤塔的烟气均为饱和状态,如果直接从烟囱排入大气,必然存在水蒸气冷凝形成冒白烟的现象。本工艺系统在碱洗塔进出口烟气管间设置了烟气换热器,出塔顶的低温烟气与入塔高温烟气在烟气换热器中换热,换热后的烟气温度远高于露点温度,消除了烟囱排放的白烟现象。该方法不需要设置蒸汽加热器或管道燃烧器,避免消耗加热介质或燃料气。

2 工程应用

某TNT制造单位产生的碱性废水按70%~80%的浓缩比(无晶体析出)浓缩后得到TNT废液,其组分及物性如表2所示。

表2 TNT废液组分及物性表

项目	单位	含量
组分	硫酸钠	17.1%
	亚硝酸钠	4.5%
	二硝酸甲苯磺酸钠	18.45%
	三硝基甲苯、二硝基甲苯	0.09%
	水	59.86%
pH值	-	8~10
COD	mg/L	400000
粘度	cp	<40
处理能力	t/h	1.2
操作弹性	-	60~120%

表3 烟囱排放污染物浓度

序号	项目	排放限值	实测值	单位
1	NO_x	400	158.6	mg/Nm^3
2	SO_2	200	5.6	mg/Nm^3
3	颗粒物	30	14.4	mg/Nm^3

该装置自投料以来,整体运行稳定、可靠,实现了对TNT废液的有效处理。尾

气排放污染物 NO_x 、 SO_2 及颗粒物浓度满足GB 18484《危险废物焚烧污染控制标准(征求意见稿)》排放限值的要求,通过烟囱上的CEMS实测的污染物浓度情况如表3所示。

该装置的复杂燃烧控制逻辑实现了系统高水平的自动控制运行稳定,采用高标准的安全设计和职业卫生防护设计,提高了劳动安全卫生水平。

3 结论

(1)通过在某TNT制造单位废液焚烧成套装置的应用,证明水冷夹套炉工艺系统可以有效处理含盐含氮有机废液,实现烟气达标排放,同时适用于其他精细化工行业产生的类似含氮含盐有机废液的焚烧处理;(2)采用复杂燃烧控制逻辑,实现了系统高水平的自动控制;(3)焚烧后高温烟气采用固态粉末状干盐收集方法,实现了烟气的干法脱盐及密闭收运,通过烟气换热器实现了消白烟的目的。

参考文献

- [1]周贵忠,谭惠民,罗运军,等.TNT红水处理新方法[J].工业水处理,2002,22(6):14-16.
- [2]李红莉.硝化废液中酸与危险物质的分离:[学位论文][M].保存地:南京理工大学,2014.
- [3]李贵娥,麻红昭,张伟,等.双闭环交叉限幅比值控制在锅炉加热控制系统上的应用[J].化工自动化及仪表,2008,35(5):66-68.
- [4]赵劲潮,马增益,陈宇明,等.高含盐有机废水流化床焚烧过程碱金属盐的迁移规律研究[J].能源工程,2016,(4):51-55.
- [5]王洪伟,李丽艳.浅议含盐有机废液及含盐废渣的焚烧处置工艺[J].节能环保,2014,(8):6.