钢铁有机危废热解焚烧净化工艺全过程二噁英防控技术

李 勇，李俊杰，魏进超，李 谦
（中冶长天国际工程有限责任公司，湖南 长沙 410205）

摘要：为减少有机危废热解焚烧净化工艺中二噁英的毒害属性，实现钢铁有机危废与钢铁流程的高效协同处置功能，本文通过梳理二噁英的生成机理和有机固废热解过程中二噁英的释放规律，分析钢铁有机危废回转窑热解过程中二噁英的迁移规律，检测固相热解渣中二噁英含量，开展颗粒活性炭对二噁英的吸附－再生机理及循环吸附－再生性能的调研工作。结果表明：热解－焚烧处理工艺可提前对可燃性气体中的酸性气体（HCl、SO_2、H_2S等）进行净化，并且整个工艺流程持续保持还原性气氛，可以有效抑制前驱物合成及氯化反应的进行；在热解完成后的固相热解渣中检测出的二噁英含量极低，远低于国家危险废物鉴别标准，因此证明控温控氧热解环境能够抑制二噁英的生成；焚烧烟气检测结果证明，活性炭对二噁英的循环吸附/热分解能力较强。基于活性炭移动床工艺开发的钢铁有机危废控温控氧热解焚烧全流程二噁英防控新技术，可以协同脱除多种污染物。

关键词：钢铁行业；有机危废；热解－焚烧；二噁英；活性炭
中图分类号：X511；TF09 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764（2024）06－0044－09
doi：10. 13403/j. sjqt. 2024. 06. 090

Dioxin prevention and control technology for whole process of iron and steel organic hazardous waste pyrolysis incineration and purification process

LI Yong, LI Junjie, WEI Jinchao, LI Qian
(Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410205, Hunan, China)

Abstract: In order to reduce the toxic properties of dioxin in the pyrolysis and purification process of organic hazardous waste and realize the efficient co-disposal function of organic hazardous waste and iron and steel process, the formation mechanism of dioxin and the release law of dioxin during the pyrolysis of organic solid waste are sorted out, the migration law of dioxin in the pyrolysis process of iron and steel organic hazardous waste rotary kiln is analyzed, the dioxin content in solid phase pyrolysis slag is detected, and the adsorption-regeneration mechanism and cyclic adsorption-regeneration properties of granular activated carbon on dioxin are investigated. The results show that the pyrolysis-incineration treatment process can purify the acid gases (HCl, SO_2, H_2S, etc.) in the flammable gases in advance, and the whole process can maintain a reducing atmosphere, which can effectively inhibit the synthesis of precursors and the chlorination reaction. The dioxin content detected in the solid-phase pyrolysis slag after pyrolysis is very low, which is far lower than the national hazardous waste identification standard, so it is proved that the temperature-controlled oxygen pyrolysis environment can inhibit the formation of dioxin; the results of incineration gas test show that activated carbon has a strong cyclic adsorption/thermal decomposition ability of dioxin. The new technology of dioxin prevention and control in the whole process of temperature control, oxygen control, pyrolysis and incineration of iron and steel organic hazardous wastes developed based

收稿日期：2024－09－03；**修回日期**：2024－10－11
基金项目：国家重点研发计划资助项目（2022YFF0609603）
作者简介：李 勇（1982—），男，高级工程师，从事大气污染控制理论与技术方面的研究工作。
通信作者：李俊杰（1986—），男，高级工程师，从事冶金流程三废治理方面的研究工作。

on the activated carbon moving bed process can synergistically remove a variety of pollutants.

Key words：iron and steel industry；organic hazardous waste；pyrolysis-incineration；dioxin；activated carbon

钢铁冶炼过程会产生磨辊污泥、焦化污泥、废矿物油、含油抹布等有机危废，年产量约为 200 万吨。钢铁有机危废具有典型的高碳、富铁特征，其在运输、储存、处置等方面的要求大幅高于普通固废，是制约钢铁企业实现“固废不出厂”的关键所在。目前钢铁有机危废大部分采取常规的“焚烧 + 安全填埋”处置方式，该方法处置成熟，但直接焚烧难以达到能源清洁高效利用的目的，而以“热解 - 焚烧”为核心的控温控氧处理技术在能源高值化利用和污染物排放方面具有显著优势，越来越受到国内外研究人员的关注[1-2]。

热解 - 焚烧处理技术将有机固废置于无氧或缺氧条件下，使其加热分解为可燃性气体（CO、H_2、CH_4）、燃料油及固态焦炭[3-4]，该技术具有如下优势：产生的可燃性气体在高效利用前，可提前对酸性气体如 HCl、SO_2、H_2S 等进行净化，从而降低后续 CO、H_2、CH_4 利用过程的污染物排放，实现清洁转化；热解 - 焚烧基本保持还原性气氛，可以抑制前驱物合成及氯化反应的进行，有效减少二噁英污染物的生成。钢铁厂有机危废中富含铁或碳，采取热解 - 焚烧处置工艺可解决碳、铁组分的资源化利用难题，但热解过程中产生的二噁英，会影响热解渣的应用，其被焚烧烟气带走也会造成环境危害，因此本文以热解焚烧过程中二噁英释放及控制为研究重点，分析热解渣的毒害属性，开展活性炭移动床对焚烧烟气中二噁英控制的可行性研究，进而为实际工业化运行提供参考。

1　二噁英生成机理及释放规律

1.1　生成机理

二噁英类是对氯化多核芳香化合物的统称，这里指多氯二苯并对二噁英（PCDDs）和多氯代二苯并呋喃（PCDFs），英文简称为 PCDD/Fs。其来源是大自然中树林、灌丛等燃烧过程和在垃圾焚烧、冶金、造纸、含氯化学品制造等各种人类生产生活，其中二噁英形成的最主要来源是焚烧过程。

目前产生二噁英的途径主要有直接释放、高温气相生成、从头合成和前驱体合成这四种[5-8]。由于废弃物在焚烧前就含有一定量的二噁英类物质，其在低温焚烧过程中未完全分解，从而在挥发组分中随烟气排除，导致直接释放；高温气相生成是指在 500 ~ 800 ℃温度区间时，氯苯、多氯联苯、脂肪族化合物、氯酸等相关物质由于局部缺氧不能完全燃烧，发生了取代、氯化及耦合环化等反应而产生二噁英[9]；从头合成是指在 250 ~ 450 ℃温度下，C、H、O 和 Cl 等元素与可以产生催化作用的金属和其氧化物，完成一系列基元反应（氧化、环化、氯化等）生成二噁英；此外，不同化学结构的有机物也可能在等待烟气冷却的过程中继续与体系中的氯发生反应，从而产生并释放二噁英[4-7]。目前二噁英的主要生成机理为从头合成，而其中的氧化反应和缩合反应被认为是最主要的二噁英生成反应[10-11]。在一定的温度范围（200 ~ 500 ℃）和催化剂（Cu^{2+}、Fe^{3+} 等）的作用下，由于废弃物不完全燃烧生成了多氯酚、多氯苯、多氯联苯等二噁英的前驱物，该前驱物利用金属（包括盐类和氧化物）的催化作用，在飞灰表面的活性位点上发生一系列复杂有机反应生成二噁英[12]，这一过程即为二噁英的前驱物合成机理。

1.2　释放规律

近年来，相关学者针对有机固废热解过程中二噁英的释放规律开展了广泛研究，主要集中在含氧量、热解温度、含氯量等方面。

在含氧量影响方面，MA 等[13]探索了生活垃圾与高热值工业固废共同热解时的产物特征，发现利用高热值的工业固废对生活垃圾进行热解可以显著降低二噁英的排放量；此外，混合热解烟气中二噁英质量浓度为 0.29 ng-TEQ/Nm^3，二噁英主要通过从头合成反应生成，而纯的有机固废热解后二噁英质量浓度为 0.69 ng-TEQ/Nm^3。MOHR 等[14]采用回转窑反应器考察了垃圾热解过程中二噁英的生成规律，发现热解工况下 PCDDs 的体积分数减少约 50%，且气相 PCDFs 仅占总量的 4%。VOGG 等[15]对比了在 0%、1%、4%、

10% 四个不同含氧量环境下飞灰中二噁英的生成情况，结果表明：二噁英类（PCDDs）及呋喃类（PCDFs）污染物的生成量均随着含氧量的提高而增加。邵科[16]通过管式炉研究了 N_2、O_2、水及 CuO 催化剂对从头合成二噁英的影响，结果表明，气相 O_2 是从头合成反应的氧源。MA 等[17]采用管式炉研究了元素硫和氧化钙在城市生活垃圾共燃试验中对 PCDD/Fs 形成的抑制作用，结果表明，当 O_2 体积分数在 0 ~ 25% 范围内时，PCDD/Fs 的形成随着 O_2 浓度的增加而增长，当含氧量过高后，二噁英生成量减少。董隽[18]研究了在 650 ℃ 温度下流化床中垃圾热处理室 PCDD/Fs 的生成及其与过量空气系数的关系，结果表明：通入还原性气氛可以明显降低二噁英的生成及释放浓度；在气相及飞灰中，随着过量空气系数的增加，二噁英生成总量均会呈现出先降低后增高的情况，最低值出现在过量空气系数为 0.6 的焚烧工况，这说明可以通过塑造缺氧环境用来减少垃圾热处理时二噁英的释放量。周昭志[19]选择多类物质混合以模拟垃圾（纸张、面包、木屑、PE 和 PVC）在 750 ℃ 的温度下对可连续进料的水平移动床炉进行控温控氧热解焚烧试验。结果表明，与焚烧条件下的二噁英总生成量和总毒性相比，在热解、气化条件下的总生成量分别降低 79% 和 82.1%，总毒性分别降低 76.7% 和 77.1%，说明通入还原性气体能够显著控制炉中二噁英的生成。在过量空气系数为 1.2 的工况下，燃烧产物中二噁英总质量远高于 0 和 0.4 过量空气系数的工况条件，说明在 750 ℃ 温度下燃烧产生的二噁英含量高于热解、焚烧工况。

在温度影响方面，汤元君[20]研究了温度对混合物料（面包、纸张、木屑、PE 和 PVC）热解过程二噁英生成的影响规律，结果表明：热解无氧状况抑制了二噁英的从头合成，同时热解条件下生成的 H_2 抑制了 C—Cl 的形成，降低了含氯前驱物的合成；温度在 550 ~ 750 ℃ 区间时，二噁英含量与温度成正比，而当温度从 750 ℃ 升高到 850 ℃ 时，二噁英含量降低。

在 Cl 影响方面，HAN 等[21]以杨树和 PVC 的混合物（炭化处理/原始样品）研究热解过程中二噁英的形成与机理，研究发现热解过程挥发性二噁英在炭化料和非炭化料中所占比例分别为 87.16% 和 90.40%。碳化去除了样品中 86.74% 的 HCl，抑制了芳香烃发生氯化反应，减少了二噁英的还原量，显著降低了二噁英排放量。张睿智[22]以含 PVC 和松木混合物为垃圾废料进行热解试验，研究了 H_2 在垃圾焚烧均相转化过程对二噁英生成的影响，结果表明，热解 H_2 促进了 C—Cl 向 HCl 的反应，进而抑制了二噁英的生成，使得二噁英产物的质量浓度从 1.66 ng-TEQ/Nm^3 大幅降低至 0.089 3 ng-TEQ/Nm^3。

2 回转窑热解 – 焚烧过程中二噁英分解

回转窑处置钢铁典型有机危废热解焚烧工艺流程如图 1 所示。该工艺以回转窑作为有机危废的热解单元，以二燃室作为热解气的焚烧单元。在处置过程中，物料与空气同向进入窑体，其在回转窑内完成控温控氧热解。热解气经过二燃焚烧后进入烟气净化系统，窑渣经过干式冷却后送往冶金流程。

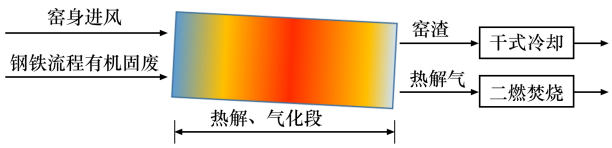
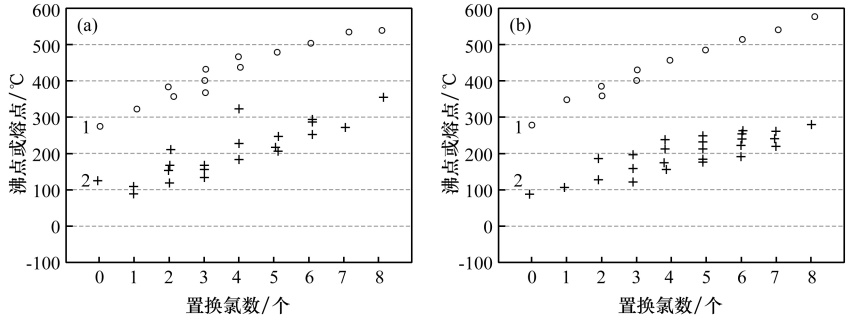


图 1 热解 – 焚烧窑工艺流程

Fig. 1 Flow diagram of pyrolysis-incineration kiln process

回转窑处置有机危险废物具有重整、调质、脱挥发分功能。二燃室使热解气充分燃烧，充分分解二噁英等毒害物质，并可节约二燃室辅助燃料。叶恒棣等[23]利用热解与烧结来协同处置富碳有机固废，研究了焚烧工艺中有机固废的热解工艺制度，开展了工业试验，确定了过量空气系数为 0.45、热解温度为 553 ℃ 的最佳热解工艺制度，并使热解渣同时满足冶金流程需求。

二噁英化学性质稳定，其熔点、沸点与置换氯数关系如图 2 所示[24]。由图 2 中可知，二噁英熔点与沸点均与置换氯数呈正相关，其中，二噁英类（PCDDs）熔点整体略高于呋喃类（PCDFs），沸点整体略低于呋喃类（二噁英最高熔点约为



（a）二噁英类；（b）呋喃类

1—沸点；2—熔点。

图 2　二噁英熔点、沸点与置换氯数关系

Fig. 2　The relation between dioxin melting point，boiling point and displacement chlorine number

350 ℃，最高沸点约为 550 ℃）。回转窑热解温度为 553 ℃，因此可认为回转窑的温度覆盖了二噁英沸点的范围，窑内热解渣中产生的二噁英会全部挥发至气相中，而热解气化工艺含氧量低、温度低，二噁英气相产生量也大幅降低[14,17,20]；随后，二噁英气相与热解气进入二燃焚烧工序，在 1 100 ℃高温区停留 2 s 后完成分解[25-26]。

为验证回转窑热解气化过程中二噁英是否分解，对原料与热解渣分别进行二噁英质量浓度检测，得到其测试值分别为 0.55、0.000 33 μg TEQ/kg，比《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6—2007）中规定的 15 μg TEQ/kg 小得多，说明采取热解工艺处置钢铁厂有机危废后热解渣中无二噁英二次污染的风险。

3　活性炭烟气净化系统处置二噁英

焚烧尾气中二噁英控制主要有三种模式：急冷 + 活性炭注入 + 布袋收尘；急冷 + 布袋收尘 + 固定床吸附；急冷 + 活性炭注入 + 布袋除尘 + 固定床。以上模式均可实现烟气中二噁英排放值低于 0.1 ng-TEQ/Nm^3，但仍然存在工艺流程长、各类设备运行维护难、二噁英脱除效率有限等问题，并且尾气中二噁英只是被转移到外排灰中，并没有达到彻底消除。

碳基多污染物协同处理工艺具有硫、硝、二噁英及其它污染物的综合脱除能力，在钢铁烧结、焦化行业得到了广泛应用。如图 3 所示，活性炭工艺流程主要由吸附系统、再生系统、输送系统及其辅助系统组成。其中，碳基材料是以煤为原料制备的含有丰富表面官能团的物质，为具有吸附与催化能力的圆柱状材料。当烟气通过吸附塔时，吸附塔中的碳基材料可以吸附烟气中二噁英、粉尘、SO_2 等多种污染物，随着 NH_3 被均匀喷洒到烟气中，该工艺的脱硝功能可进一步完善。吸附污染物至饱和的活性炭经过输送系统被运送至解析塔，在其中进行加热再生，可实现碳基材料的循环利用。

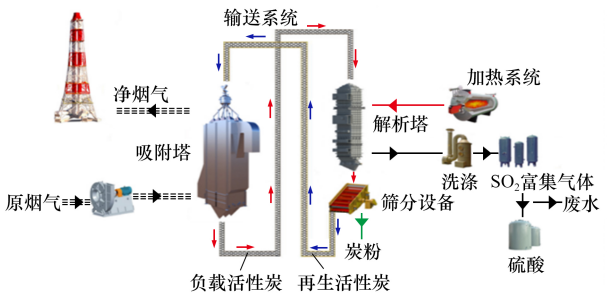


图 3　活性炭移动床净化工艺

Fig. 3　Purification process of activated carbon mobile bed

3.1　活性炭吸附二噁英

二噁英物质分别以气态、固体的形式留存于焚烧烟气中，气态二噁英可以通过物理吸附滞留在活性炭床层，从而达到脱除效果；固态二噁英是一类拥有强吸附性能的极细小颗粒，通过扩散碰撞被捕集[27]。活性炭移动床吸附系统拥有去除垃圾焚烧炉烟气中多氯二苯并二噁英、多氯二苯并呋喃和重金属的优点，即便在 1 000 h^{-1} 的较高空速下，活性炭移动床也能将 150 ℃的固废焚烧烟气中二噁英质量浓度降低到 0.1 ng-TEQ/Nm^3 以下。KARADEMIR 等[29]介绍了活性炭固定床在危

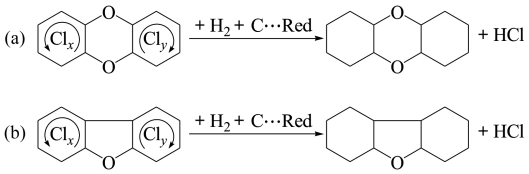
废焚烧烟气治理中的应用，将固定床放置在脱酸除尘之后，在运行温度为55～60 ℃、停留时间为4～5 s条件下可保证出口二噁英质量浓度远低于0.1 ng-TEQ/Nm^3。EVERAERT等[30]研究了碳基材料固定床/移动床对二噁英的脱除规律，认为温度、吸附容量、比表面积等参数影响活性炭对二噁英的吸附能力，并基于此建立了吸附模型。立本英机等[24]详细介绍了移动床活性炭吸附对垃圾焚烧尾气中二噁英的吸附能力，结果表明，在入口二噁英质量浓度最高为30 ng-TEQ/Nm^3时，活性炭移动床对二噁英吸附能力接近100%。LI[31]等发现利用烟气再循环技术(FGR)可以使烟气通过返回高温床去除60.7%的PCDD/Fs，然后通过物理吸附可进一步去除剩余95.2%的PCDD/Fs；活性炭去除PCDFs的效果更好，可以有效去除四氯至八氯同系物，而流化床反应器去除PCDDS的效果更好，对六氯至八氯二苯并对二噁英/呋喃的去除效率更高，两者相辅相成。李亚男[32]提出了“活性炭喷射联合双布袋”工艺，将传统的单布袋改为两级布袋：一级布袋主要去除飞灰，二级布袋在比较洁净的烟气中实现活性炭吸附，同时在二级布袋采用活性炭循环利用来提高活性炭利用率，减少活性炭喷射量。

碳基吸附剂对气相污染物的吸附主要以物理吸附为主，其孔结构不仅影响吸附容量，而且当吸附质分子进入孔内部时，也会影响吸附速率。DING等[33]用CO_2活化活性炭，提出孔径范围为2～6 nm的微孔对DBF(二苯并呋喃)吸附更为优秀这一结论，表明中孔结构对DBF吸附性能的提高起着重要作用。温度的变化对吸附效果也有一定的影响，WANG等[34]已经证明温度的升高将减少吸附剂的表面覆盖率，导致可用的活性吸附位点减少；在吸附过程中，由于氧气的竞争吸附，使得表面发生了轻微的氧化，为竞争吸附引入了氧，与此同时亲水性羧基和酸酐基团的含量也会随温度上升而增加，π-π相互作用减弱，导致吸附性二噁英的分解率减弱。

3.2 活性炭热解析二噁英

3.2.1 二噁英的分解机理

活性炭解析塔由加热段、冷却段、SRG段(吸附饱和的活性炭经高温解析出含有高浓度SO_2、大量水分等的多种污染物气体)三部分组成。将解析塔内加热段温度最高控制在430 ℃左右、冷却段出口温度控制在120 ℃以内，在加热段、冷却段、SRG段列管内均通入氮气[35]。在解析塔内活性炭隔绝氧气加热的过程中，二噁英能彻底分解。由于活性炭的催化作用，二噁英中苯环脱氯反应和氧桥破坏起关键作用。二噁英降解反应流程如图4所示[36]。



(a) 苯环脱氯反应；(b) 氧桥破坏

图4 活性炭移动床净化工艺

Fig. 4 Purification process of activated carbon mobile bed

图4(a)中C···Red为活性炭表面碱性活性基团，如：联氨基(—C—$NHNH_2$)、重氮基(—C—N ≡ N—)、偶氮基(—C—N ═ N—)、氨基(—C ═N—N ═)、亚氨基(—C ═NH)等活性炭表面碱性官能团，这些官能团的存在与活性炭吸附的NH_3关系较大；图4(b)中C···O被认为是活性炭表面的酸性氧化物，如羧基、酚羟基、醌型羰基等官能团。由图4可知，环绕在苯环周围的氯个数先从8个减少到4个，到最后被全部脱除，这一步骤被称为二噁英的脱氯反应。随后二噁英连接苯环的氧也被破坏，苯环便分散开来，最终与SO_2和酸性官能团发生反应，裂解为CO_2、H_2O及HCl。

3.2.2 二噁英的分解率

FURUBAYASHI等[37]在实验室条件下模拟了活性炭吸附1,2,3,4-T_4CDD与1,3,6,8-T_4CDD过程，考察了热分解率与加热温度、时间的关系，结果如图5所示。由图5可知，在相同处理条件下，1,2,3,4-T_4CDD和1,3,6,8-T_4CDD分解率的变化趋势差异较小。350 ℃条件下，加热6 h时的分解率为54%；370 ℃条件下，加热2 h时的分解率为72%，加热6 h时的分解率为91%；400 ℃下，加热0.5 h时的分解率达到99%。针对同一种二噁英物质，在相同加热温度条件下，随着加

热时间的延长，其分解率呈增高趋势。

图 6 为在 400 ℃下，不同氮气空速和反应时间下二噁英的分解率。由图 6 可知，氮气流量对二噁英分解的影响不大，分解率均在 98% 以上。在解析塔温度为 430 ℃、加热段高温停留时间为 2 h 的运行工况下，检测某自主设计的活性炭烟气净化工程解析塔进口和出口活性炭中二噁英吸附量分别为 0.061、0.003 ng-TEQ/g，计算得到二噁英分解率平均约为 95%。

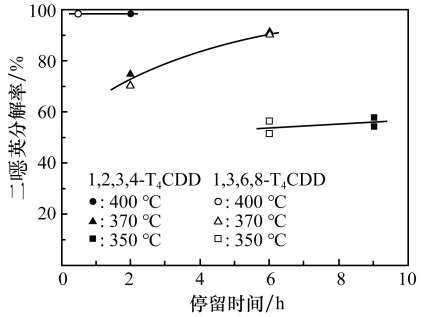


图 5　二噁英分解率与加热温度、时间的关系

Fig. 5　Relationship between dioxin decomposition rate and heating temperature and time

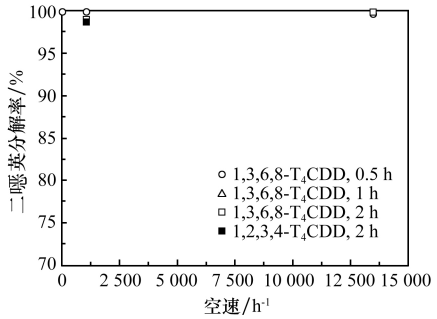


图 6　氮气流量对二噁英分解率的影响

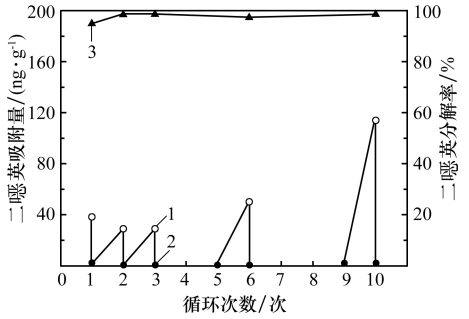
Fig. 6　Effect of nitrogen flow on dioxin decomposition rate

3.3　活性炭循环吸附 – 再生性能

为研究活性炭对二噁英的循环吸附 – 再生性能，采用实际焚烧烟气组分，反复进行吸附、热再生试验[37]。试验结果如图 7 所示。由图 7 可见，在多次重复再生的过程中，活性炭对二噁英的吸附去除性能均保持极高的效率，并且没有二噁英的积累。

4　全干法焚烧烟气净化工艺路线

危废焚烧后烟气成分复杂，含有 HCl、HF、SO_2、NO_x、粉尘、二噁英以及 Hg、As、Pb 等多种



1—二噁英吸附量；2—热处理后二噁英残留值；3—分解率。

图 7　二噁英毒性当量(TEQ)在吸附 – 热再生的规律

Fig. 7　Rules of TEQ in adsorption-heat regeneration

重金属，且污染物浓度波动范围广。现有焚烧烟气处理工艺如图 8 所示，烟气依次经过急冷塔、脱酸塔、除尘器、湿式除酸塔、烟气加热器、SCR 加热器等工序后排出。该工艺可以满足较低的环保标准，但存在如下问题：① 工艺流程长、运行维护困难、无法达到所需的二噁英脱除效率，并且二噁英仅被吸附并转移到外排灰中，没有彻底消除。② 工艺能源消耗大，投资和后续运行费用高，焚烧热量暂未被有效利用，水消耗量大，外排烟气湿度较高。湿式脱酸后还会有废水产生，造成额外费用和能源消耗。③ 垃圾焚烧排放的烟气中还含有大量的 HCl。为了重复利用循环液需要平衡液体中的氯离子浓度，在经过湿法脱酸工序时，需要排放大量的废水，从而加大了废水处理的工作量。

前文针对活性炭脱除二噁英进行了详细论述，结果表明：活性炭移动床工艺对二噁英的吸附、催化效果较好，对 SO_2、NO_x、粉尘及重金属的协同脱除效果均较好，但对 HCl、HF 的脱除效果较差[38-40]。为保证活性炭工艺对 HCl、HF 污染物的协同脱除性能，可采取图 9 所示的脱酸与活性炭协同净化新工艺，主要包括急冷塔、干式脱酸塔、除尘器、活性炭吸附塔、再生塔。该工艺中，焚烧烟气经过余热锅炉后先将温度降到 500 ℃，再通过急冷塔快速降温到 200 ℃，然后进入干式脱酸塔(可采取 CFB 循环流化床或者 SDS 工艺)完成 HCl、SO_2 的脱除，再进入布袋完成除尘处理。该工艺可使得进入活性炭烟气净化系统的尾气中 HCl、粉尘质量浓度均小于50 mg/Nm^3，并将烟气净

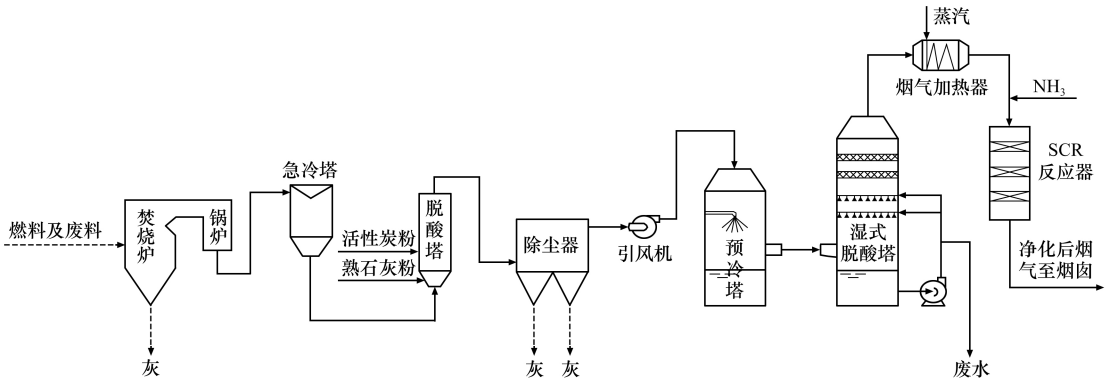


图 8 焚烧烟气净化常规技术路线

Fig. 8 Conventional technical route of incineration flue gas purification

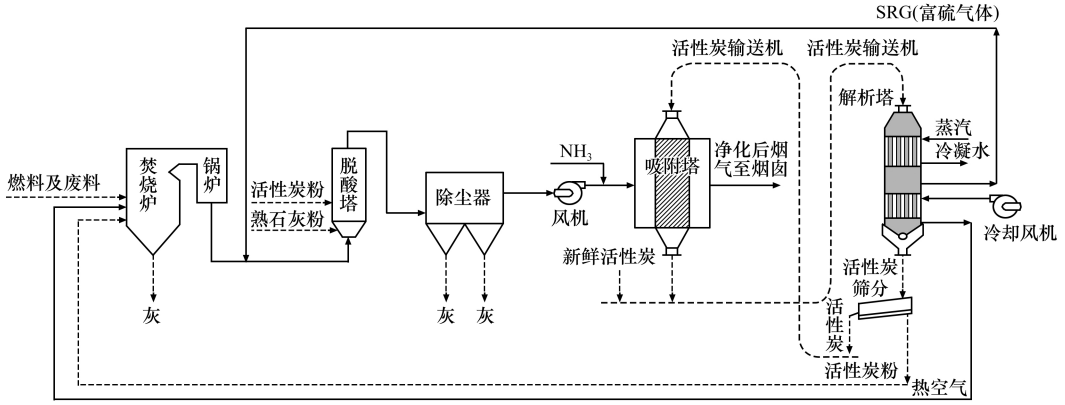


图 9 全干法焚烧烟气净化工艺路线

Fig. 9 Process route of all-dry incineration flue gas purification

化系统入口烟气温度维持在 120 ~ 150 ℃。为确保脱硝功能可以在活性炭前通入氨气。解析塔热再生的热源引自余热锅炉之后的高温蒸汽，低浓度的 SRG 气体返回至脱酸塔，因此新工艺不需要制酸系统。解析之后的活性炭经过筛分处理，细颗粒活性炭返回到焚烧炉燃烧。总之，该工艺系统不产生废水，可同步实现脱硫、除尘、脱二噁英及重金属功能。

5 结 论

（1）有机危废原料中二噁英质量浓度为 0.55 μg-TEQ/kg，控温控氧热解后热解渣中二噁英在活性炭通入氨气前仅为 0.000 33 μg-TEQ/kg，远低于国家危险废物鉴别标准（15 μg-TEQ/kg），说明采取热解工艺处置钢铁厂有机危废的热解渣无二噁英二次污染的风险。

（2）活性炭净化工艺对热解后焚烧烟气中的二噁英为拦截吸附。在氮气气氛、430 ℃高温环境进行催化分解，二噁英分解为 CO_2、HCl、O_2 等。实际工程测试表明，解析塔中二噁英分解率达到 95%。

（3）焚烧烟气中含有 SO_2、NO_x、粉尘、二噁英、重金属等危害物质，且成分复杂。活性炭移动床工艺对 SO_2、NO_x、粉尘的吸附性高，活性炭在二噁英的多次循环吸附中不存在累积，但其对 HCl 吸附能力较弱。基于此开发的焚烧烟气组合式全干法治理工艺，即将脱酸与活性炭干法技术相结合，可以达到焚烧烟气最新排放标准，实现副产物炭粉的循环利用，无废水产生。

参考文献：

[1] 路娟娟，金琼. 城市固体废物处理及资源化利用的方法研究[J]. 资源节约与环保，2021(5)：121 - 122.
LU Juanjuan，JIN Qiong. Research on methods of treatment and resource utilization of municipal solid waste [J]. Resources Economization & Environmental Protection，2021(5)：121 - 122.

[2] 陈万福,王志强,曾晖,等. 钢铁行业有机固废危废采用热裂解工艺处理可行性分析[J]. 山东冶金,2022,44(3):56－57;60.
CHEN Wanfu, WANG Zhiqiang, ZENG Hui, et al. Feasibility analysis of thermal cracking industrial treatment of hazardous organic solid waste in iron and steel industry[J]. Shandong Metallurgy, 2022, 44(3): 56－57;60.

[3] 张小平. 固体废物污染控制工程[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2010.
ZHANG Xiaoping. Solid waste pollution control project [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.

[4] CONSONNI S, VIGANÒ F. Waste gasification vs. conventional waste-to-energy: A comparative evaluation of two commercial technologies[J]. Waste Management, 2012, 32(4): 653－666.

[5] 崔静,李文杰,王翔,等. 垃圾焚烧过程中二噁英的生成机理与控制研究进展[J]. 节能,2020,39(5):136－140.
CUI Jing, LI Wenjie, WANG Xiang, et al. Research progress on the formation mechanism and control of dioxins in waste incineration[J]. Energy Conservation, 2020, 39(5): 136－140.

[6] 张美芳. 浅谈焚烧过程中二噁英形成机理及控制技术[J]. 江西化工,2008,24(3):161－163.
ZHANG Meifang. Discussion on formation mechanism and control technology of dioxins in incineration process [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2008, 24(3): 161－163.

[7] 谢明,李翔宇. 危废焚烧中的二噁英生成机制及控制技术研究[J]. 资源节约与环保,2020,35(7)168－170.
XIE Ming, LI Xiangyu. Study on dioxin formation mechanism and control technology in hazardous waste incineration[J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2020, 35(7): 168－170.

[8] 刘峰,郁鸿凌,张德莉,等. 垃圾焚烧过程中二噁英的生成机理及控制研究[J]. 太阳能,2010(8):39－42.
LIU Feng, YU Hongling, ZHANG Deli, et al. Formation mechanism and control measures of dioxins in MSW incineration[J]. Solar Energy, 2010(8): 39－42.

[9] STANMORE B R. The formation of dioxins in combustion systems[J]. Combustion and Flame, 2004, 136(3): 398－427.

[10] 徐爱杰. 生活垃圾焚烧二噁英生成机理及控制技术[J]. 化学工程与装备,2019(9):278－279.
XU Aijie. Formation mechanism and control technology of dioxins in municipal solid waste incineration[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2019(9): 278－279.

[11] 李雁,郭昌胜,侯嵩,等. 固体废物焚烧过程中二噁英的排放和生成机理研究进展[J]. 环境化学,2019,38(4):746－759.
LI Yan, GUO Changsheng, HOU Song, et al. The formation mechanisms and emission of dioxin during the solid waste incineration process[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(4): 746－759.

[12] TRITZ A, ZIEGLER-DEVIN I, PERRIN C, et al. Experimental study of the oxidation and pyrolysis of dibenzofuran at very low concentration[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2(1): 143－153.

[13] MA H C, BEI J Y, ZHAN M X, et al. Experimental study on co-pyrolysis characteristics of household refuse and two industrial solid wastes[J]. Energies, 2021, 14(21): 6945.

[14] MOHR K, NONN C, JAGER J. Behaviour of PCDD/F under pyrolysis conditions[J]. Chemosphere, 1997, 34(5/6/7): 1053－1064.

[15] VOGG H, METZGER M, STIEGLITZ L. Recent findings on the formation and decomposition of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration[J]. Waste Management & Research, 1987, 5(3): 285－294.

[16] 邵科. 二噁英从头合成机理以及硫基抑制机理研究[D]. 杭州:浙江大学,2010.
SHAO Ke. Study on machanisms of PCDD/Fs formation by de novo synthesis and inhibition by S-inhibitor[J]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.

[17] MA H T, DU N, LIN X Y, et al. Inhibition of element sulfur and calcium oxide on the formation of PCDD/Fs during co-combustion experiment of municipal solid waste [J]. Science of the Total Environment, 2018, 633: 1263－1271.

[18] 董隽. 城市生活垃圾热解气化特性及全过程多目标评价方法研究[D]. 杭州:浙江大学,2016.
DONG Jun. Study on municipal solid waste pyrolysis and gasification characteristics and life cycle multi-objective assessment methodology[D]. Hangzhou: Zhejiang

University,2016.

[19] 周昭志. 垃圾热解气化过程中氯的转化与控制特性及生命周期可持续性评价方法研究[D]. 杭州:浙江大学,2020.
ZHOU Zhaozhi. Study on chlorine migration and control during waste pyrolysis and gasification and life cycle sustainability assessment methodology[J]. Hangzhou: Zhejiang University,2020.

[20] 汤元君. 垃圾热解气化脱氯及其对二噁英控制研究与(火用)生命周期评价[D]. 杭州:浙江大学,2019.
TANG Yuanjun. Dechlorination and its effect on dioxins mitigation during MSW pyro-gasification and exergetic life cycle assessment[J]. Hangzhou:Zhejiang University, 2019.

[21] HAN Z X,LI J,GU T B,et al. Effects of torrefaction on the formation and distribution of dioxins during wood and PVC pyrolysis: An experimental and mechanistic study [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2021, 157:105240.

[22] 张睿智. 生活垃圾气化过程中 H_2 对 C-Cl 键抑制作用的实验研究[D]. 上海:上海交通大学,2015.
ZHANG Ruizhi. Experimental study on the inhibition of C-Cl bond by H_2 during the gasification of MSW[J]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University,2015.

[23] 叶恒棣,蔡飞翔,丁成义,等. 热解与烧结协同处置富碳有机固废的新工艺[J]. 烧结球团,2022,47(6): 49-56.
YE Hengdi, CAI Feixiang, DING Chengyi, et al. A new process of co-processing carbon-rich organic solid waste with pyrolysis and sintering[J]. Sintering and Pelletizing, 2022,47(6):49-56.

[24] 立本英机,安部郁夫. 活性炭的应用技术:其维持管理及存在问题[M]. 高尚愚,译. 南京:东南大学出版社,2002.
HIDEKI T, ABE I. Application technology of activated carbon: Its maintenance management and existing problems[M]. GAO Shangyu, Trans. Nanjing: Southeast University Press,2002.

[25] 张记市,谢刚,王华. 垃圾焚烧烟气净化处理技术[J]. 环境技术,2002,20(6):26-30.
ZHANG Jishi, XIE Gang, WANG Hua. Purificatory technology of flue gases in municipal solid waste incineration[J]. Environmental Technology, 2002, 20(6):26-30.

[26] 施敏芳,邵开忠. 垃圾焚烧烟气净化和二噁英污染物的控制技术[J]. 环境科学与技术,2006,29(9):78-79;120.
SHI Minfang, SHAO Kaizhong. Dioxins pollution control for municipal refuse incinerators[J]. Environmental Science & Technology,2006,29(9):78-79,120.

[27] 孟春强,柴晓琴,张乾,等. 活性焦移动层垃圾焚烧发电烟气净化技术[J]. 煤炭加工与综合利用,2018 (12):58-60;75.
MENG Chunqiang, CHAI Xiaoqin, ZHANG Qian, et al. Purification technology for waste incineration electric power generation smoke of active coke moving layer[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2018 (12):58-60;75.

[28] ANON. Removal of dioxins and heavy metals by a moving bed adsorber utilizing activated coke[J]. NKK Technical Review,1996(74):53-55.

[29] KARADEMIR A, BAKOGLU M, TASPINAR F, et al. Removal of PCDD/Fs from flue gas by a fixed-bed activated carbon filter in a hazardous waste incinerator [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(4):1201-1207.

[30] EVERAERT K, BAEYENS J. Removal of PCDD/F from flue gases in fixed or moving bed adsorbers[J]. Waste Management,2004,24(1):37-42.

[31] LI C Q, LIU G R, QIN S, et al. Emission reduction of PCDD/Fs by flue gas recirculation and activated carbon in the iron ore sintering[J]. Environmental Pollution, 2023,327:121520.

[32] 李亚男. 活性炭喷射联合双布袋脱除危废焚烧烟气二噁英研究[D]. 杭州:浙江大学,2024.
LI Yanan. Research on action carbon injection combined with dual bag filter to remove dioxins of hazardous waste incineration flue gas[D]. Hangzhou: Zhejiang University,2024.

[33] DING X X, CHANG K K, TIAN J, et al. Effects of pore structures and multiple components in flue gas on the adsorption behaviors of dioxins by activated carbon[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2023,661:130868.

[34] WANG P Y, LAI J W, LIN X Q, et al. A study on the influence and mechanism of temperature and dosage on PCDD/Fs adsorption via coal-based activated carbon [J]. Recycling,2023,8(6):98. (下转第77页)

1995,9(6):971 – 975.

[46] KONG Y,CHA C Y. Reduction of NO_x adsorbed on char with microwave energy[J]. Carbon, 1996, 34 (8): 1035 – 1040.

[47] 马双忱,姚娟娟,金鑫,等. 微波辐照活性炭床脱硫脱硝动力学研究[J]. 中国科学:技术科学,2011,41(9):1234 – 1239.
MA Shuangchen,YAO Juanjuan,JIN Xin,et al. Study on kinetics of desulfurization and denitrification of activated carbon bed irradiated by microwave[J]. Scientia Sinica (Technologica),2011,41(9):1234 – 1239.

[48] 刘建爽,石焱,宋长鹤,等. 微波辐照对活性炭吸附性能和烟气脱硫的影响[J]. 华北理工大学学报(自然科学版),2022,44(3):63 – 70.
LIU Jianshuang,SHI Yan,SONG Changhe,et al. Effects of microwave irradiation on adsorption properties and flue gas desulfurization of activated carbon[J]. Journal of North China University of Science and Technology (Natural Science Edition),2022,44(3):63 – 70.

[49] XU W T,ZHOU J C,LI H,et al. Microwave-assisted catalytic reduction of NO into N_2 by activated carbon supported Mn_2O_3 at low temperature under O_2 excess[J]. Fuel Processing Technology,2014,127:1 – 6.

(上接第 52 页)

[35] 李俊杰,魏进超,刘昌齐. 活性炭法多污染物控制技术的工业应用[J]. 烧结球团,2017,42(3):79 – 85.
LI Junjie, WEI Jinchao, LIU Changqi. Combined desulfurization,denitrification and reduction of air toxice using activated coke[J]. Sintering and Pelletizing,2017,42(3):79 – 85.

[36] 张乾,薛建明,吴春华,等. 碳基多孔材料脱除烟气中二噁英的研究进展[J]. 烧结球团,2021,46(5):65 – 72.
ZHANG Qian, XUE Jianming, WU Chunhua, et al. Research progress on desorption of dioxins in flue gas of carbon-based porous materials[J]. Sintering and Pelletizing,2021,46(5):65 – 72.

[37] FURUBAYASHI M, HAMANO S, NAGAI K. Regeneration of activated carbon used for removal of dioxins removal from flue gas[J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu,2002,28(6):718 – 725.

[38] 周茂军,张代华. 宝钢烧结烟气超低排放技术集成与实践[J]. 钢铁,2020,55(2):144 – 151.
ZHOU Maojun, ZHANG Daihua. Technology integration and practice of ultra-low emission of sintering flue gas in Baosteel[J]. Iron & Steel,2020,55(2):144 – 151.

[39] 杨柳,王飞,毛瑞. 球团工艺活性焦脱硫脱硝系统运行问题分析[J]. 冶金动力,2020,39(8):83 – 86;89.
YANG Liu,WANG Fei,MAO Rui. Analysis on operation problems of activated coke desulfurization and denitrification system in pellet process[J]. Metallurgical Power,2020,39(8):83 – 86,89.

[40] 王泽安. 活性炭纤维协同脱除HCl/NO/SO_2的实验与机理研究[D]. 武汉:华中科技大学,2017.
WANG Zean. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of pyilosophy in engineering[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology,2017.