《二恶英污染防治技术政策》编制说明

(征求意见稿)

《二恶英污染防治技术政策》编制组 2012年12月

项目名称: 二恶英污染防治技术政策

项目统一编号: 49.1.1

编制单位及成员:

中国环境科学研究院 黄启飞 聂志强 李扬 朱晓华 环境保护部环境保护对外合作中心 丁琼 姜晨 华北电力大学 唐阵武 中持(北京)环保发展有限公司 吴昌敏 项目管理负责单位及负责人:清华大学 王凯军 技术处项目负责人: 刘睿倩

目 录

1 项目背景	4
1.1 任务由来	4
1.2 工作过程	4
2制订目的和意义	5
3 基本原则	5
4 编制方法	5
5 技术政策制定的必要性分析	6
5.1 国家及环保主管部门的相关要求	6
5.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求	6
6 国内外二恶英相关污染防治管理体系	7
6.1 国外二恶英相关污染防治管理体系	7
6.2 国内二恶英相关污染防治管理体系	16
7 重点行业的技术导向	18
7.1 钢铁行业	19
7.2 再生有色金属生产	24
7.3 废弃物焚烧	33
7.4 制浆造纸	36
7.5 遗体火化	37
7.6 化工生产	38
8条目说明	39
8.1 对《总则》主要条文的说明	39
8.2 对《源头削减》主要条文的说明	40
8.3 对《过程控制》主要条文的说明	42
8.4 对《末端治理》主要条文的说明	45
8.5 对《鼓励研发的新技术》主要条文的说明	46
8.6 对《运行管理》主要条文的说明	47

1项目背景

1.1 仟务由来

2011年1月5日,环境保护部给中国环境科学研究院下达了编制《二恶英污染防治技术政策》(以下简称技术政策)的任务。2011年3月,中国环境科学研究院在北京召开了《技术政策》编制组启动会,并先后联合环境保护部环境保护对外合作中心、华北电力大学、中持(北京)环保发展有限公司共同组成编制组,开展技术政策编写工作。

1.2 工作过程

2011年3月成立了《二恶英污染防治技术政策》编制组。根据工作计划进度安排,政策编制组收集查阅了国内外相关的政策、法规、标准、文献、专利及环境主管部门的调查数据,邀请了主要二恶英排放行业专业协会、大学及科研机构的专家和代表对政策编制的框架、结构、适用范围、技术路线和备选的控制技术进行了详细的论证,并深入二恶英主要排放行业的多家典型企业进行现场调研,同时在此基础上通过专家评议、专家打分和层次分析等方法筛选出了二恶英消减技术方法和控制措施。

为编制《二恶英污染防治技术政策》征求意见稿,已开展如下工作:

- (1) 2011 年 4 月-2011 年 7 月开展国内外资料调研:完成国内外二恶英污染防治管理体系相关政策、法规、标准及技术资料的收集、整理和分析工作。
 - (2) 2011 年 8 月完成了"发达国家二恶英污染防治管理体系研究"的调查报告。
- (3)2011年9月-2011年12月开展主要二恶英排放行业资料调研:针对我国二恶英排放特点及其污染管理现状,完成重点行业二恶英的产生特性和污染特性研究,主要通过行业专家研讨、现场调研、环境主管部门数据收集的工作方式,大量收集资料。
- (4) 2012 年 1 月-2012 年 5 月筛选了二恶英消减技术方法和控制措施:在大量调研信息的基础上,通过专家评议、专家打分和层次分析等方法,对各主要行业二恶英污染控制技术进行了比较和筛选,完成了"主要行业二恶英产生规律及控制技术研究"的研究报告。
- (5) 2012 年 4 月 24 日完成开题报告:在上述工作基础上,综合考虑生产工艺、污染控制技术和主要行业二恶英的排放特点等因素,环境保护部科技司在北京主持召开了《二恶英污染防治技术政策》开题报告论证会,来自清华大学、北京大学、中科院生态环境研究中心、国家环境分析测试中心和再生有色金属工业协会等单位的专家和代表参加了会议,并对技术政策的编制工作提出了意见和建议。
- (6) 2012 年 6-11 月编制完成了《二恶英污染防治技术政策》(初稿)及编制说明:按照开题论证会要求深入调查研究,综合考虑生产工艺及污染控制技术、行业发展状况及国家相关产业政策和行业发展规划,斟酌各行业专家及研究部门的反馈意见,形成了《二恶英污染防治技术政策》(征求意见稿)及其编制说明。

(7) 2012 年 12 月 17 日完成中期报告:在上述工作基础上,环境保护部科技司在北京主持召开了《二恶英污染防治技术政策》中期报告检查专家论证会,来自钢铁工业协会、再生有色金属工业协会、造纸工业协会、中国石化北京化工研究院、北京大学和北京师范大学等单位的专家和代表参加了会议,并对技术政策文本的征求意见稿及其编制说明提出了建设性的意见和建议,进一步完善了技术政策文本及其编制说明征求意见稿。

2 制订目的和意义

为保障生态环境安全和人体健康,促进二恶英污染防治技术进步,需明确提出主要行业 (铁矿石烧结、电弧炉炼钢、再生有色金属生产、废物焚烧、制浆造纸、遗体火化和化工生 产)的二恶英减排技术要求。因此,制定颁布《二恶英污染防治技术政策》对于开展二恶英 的减排和污染控制工作将具有积极的意义。

3基本原则

- (1) 在广泛调查研究国内外相关管理、技术、规范和标准的基础上进行
- (2) 科学性与实用性相结合

通过对主要二恶英排放行业(铁矿石烧结、电弧炉炼钢、再生有色金属生产、废物焚烧、制浆造纸、遗体火化和化工生产)排放情况与生产工艺的调研,掌握主要二恶英排放行业的污染物产生状况、污染防治技术工艺和设备水平以及环境管理水平等方面的信息,并结合具体行业情况,筛选二恶英消减技术方法和控制措施,使技术政策具有较强的科学性、指导性和实用性。

(3) 全过程控制原则

对主要二恶英排放行业实施全过程控制,包括加强源头削减、优化过程控制和完善末端治理。源头削减是指使用管理手段和技术手段,减少生产原料中存在的二恶英前驱物的含量,减小产生二恶英的潜在风险;过程控制是指在生产过程中控制工艺运行参数,避开二恶英的生成条件,减少二恶英的生成;末端治理是指在烟气污控措施上,采用针对性的处理技术,控制二恶英向环境中排放。

(4)与我国现有的管理要求和技术水平相衔接,并做到明确、具体,具有可操作性

4编制方法

在编制方法方面,编制组在对国内外相关领域的管理和污染、治理现状以及污染防治技术及方法进行充分的调研和分析的基础上,提出内容框架及关键问题。同时,在对国内外二恶英污染治理技术进行对比分析和研究的基础上,结合我国国情及具体工程实践,使制定的技术政策更具有科学性和可操作性,满足该领域污染控制和环境管理要求。

在具体工作方法方面,将遵循以人为本、防治结合、全过程控制的原则,并根据国内外发展情况提出二恶英主要排放行业的污染控制技术和工艺,通过技术政策的实施,促进二恶英防治技术的进步。

5 技术政策制定的必要性分析

5.1 国家及环保主管部门的相关要求

5.1.1 严格环境准入,建立长效机制,积极推进二恶英防治工作

随着我国经济社会快速发展,二恶英排放量呈逐渐增长趋势,我国二恶英污染防治面临严峻形势。为此,国家和地方加大了对二恶英污染防治的力度。《国民经济和社会发展十二五年规划纲要》指出:要加大持久性有机污染物防治力度。《全国主要行业持久性有机污染物污染防治十二五规划》中指出要严格环境准入,鼓励实施清洁生产审核,控制和消减主要行业二恶英排放。《关于加强二恶英污染防治指导意见》中提出了要严格环境准入,将二恶英作为主要特征污染物逐步纳入有关行业的环境影响评价中,确保按要求达标排放;严格环境监管;切实推进重点行业二恶英污染防治;健全排放源动态监控和数据上报机制等一系列要求。综合采取各种措施,建立长效机制,积极稳妥地推进二恶英污染防治工作。严格的环境排放标准和环境监管标准将有利于提高环境准入门槛,有效预防新源和消减旧源二恶英的排放。

5.1.2 加快淘汰落后产能,提高行业技术水平

《产业结构调整指导目录(2011)》对涉及二恶英排放的主要行业发展提出了要求:在铁矿石烧结和炼钢行业,加快淘汰90 m²以下小型烧结机和土、热烧结矿以及20吨以下的电炉和转炉炼钢设备;在有色金属行业,淘汰10平方米以下的密闭鼓风炉炼铜和小型电炉、反射炉工艺及设备;在制浆造纸行业,明确要求鼓励无元素氯(ECF)和全无氯(TCF)化学制浆漂白工艺开发及应用,限制元素氯漂白制浆工艺;在化工行业,明确要求淘汰高毒农药产品六六六、限制起始规模小于30万吨/年的乙烯氧氯化法聚氯乙烯生产等。另外,在《全国城镇生活垃圾处理设施建设规划》、《危险废物和医疗废物集中处置设施建设规划》中也提出了要加快淘汰污染严重、工艺落后的废弃物焚烧设施,推进高标准集中处置设施建设,减少二恶英排放。而该技术政策的制定,将促进行业淘汰落后产能及落后产品,促进行业技术进步。

5.1.3 坚持综合防治,协同减排,建立和完善风险防范机制

优化工程设计,充分发挥二恶英污染防治与常规污染物削减控制的协同性,坚持综合防治、全过程控制原则有序推进二恶英的协同减排。该技术政策的制订加强了主要二恶英排放行业的环境管理,有效识别环境风险源及二恶英排放工艺节点,有助于主要行业二恶英的协同减排和环境污染责任保险制度的逐步完善,促进环境风险防范机制系统的建立。

5.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求

5.2.1 工艺技术及设备方面要求

《钢铁产业发展政策》(中华人民共和国国家发展和改革委员令第35号)、《有色金属工业中长期科技发展规划(2006~2020)》等政策规划中从产业结构调整出发,淘汰落后产能,加快结构调整和升级,鼓励采用先进的烧结、炼钢和再生金属冶炼工艺和大型设备,最大限度地提高废气、废水、废物的综合利用水平。通过结构调整促进行业技术进步,实现二恶英的减排目标。

5.2.2 清洁生产方面的要求

目前在钢铁、造纸行业国家已颁布清洁生产的相关标准,尽管再生金属行业还没有国家的清洁生产标准,但存在行业内部的清洁生产工艺要求。这些标准或要求从原料的选取、预处理以及生产工艺等方面提出要求,通过全过程控制,减少二恶英的污染。

6 国内外二恶英相关污染防治管理体系

6.1 国外二恶英相关污染防治管理体系

6.1.1 日本二恶英污染防治管理体系

为降低二恶英排放,日本制定了废弃物焚烧、电弧炉炼钢、再生有色金属生产等行业的二恶英排放限值,包括大气排放、废水排放和废渣排放等。此外,日本还规定了空气、水质、土壤、地下水等环境介质中二恶英含量标准,如住宅区土壤二恶英化合物的限制标准为1000 pg-TEQ/g,近年来还将控制范围扩大到周边海域的底泥,禁止将含有二恶英的废物进行填海处置。

在此基础上,为有效治理二恶英污染,日本政府在 1999 年相继制定了《二恶英对策推进基本指南》和《二恶英对策特别实施法》,通过法律强制实施二恶英减排,并确定减排目标为:"1)在未来的 4年中(自 1999 年起),全国的二恶英排放水平应相对 1997 年排放水平减少 90%,即 2003 年比 1997 年降低 90%; 2) 2010 年比 2003 年降低 15%,其中废弃物焚烧炉降低 25%"。实际到 2003 年,日本二恶英排放量较 1997 年减少了 95.1%,随着环境介质中二恶英浓度下降,日本国民通过饮食每日摄入的二恶英量也相应逐年下降。《二恶英对策推进基本指南》和《二恶英对策特别实施法》的制定,为日本治理 POPs 污染和二恶英的减排工作的开展提供了立法上的依据,各项减排措施的实施收到了明显的效果。

序号	时间	内容	备注
1	1990年	颁布《二恶英污染控制指导方针》	
2	1996 年	①设置二恶英污染防治检讨会 ②设置废弃物处理设施二恶英削减对策检讨会	①评估二恶英排放状况 ②提出控制方案
3	1996年	③将二恶英列为 234 种空气污染物中优先管理的 22 种之一	

表 1 日本一恶英污染防治管理体系

4	1997年	修订《二恶英污染控制指导方针》	修订原方针
5	1997年	提出二恶英污染防治五年规划	制定二恶英大气环境质量标准 为 $0.8~{\rm pg~TEQ/m^3}$
6	1998年	规定地方政府需将二恶英列入有害空气污染物监测项 目	
7	1999 年	制定《二恶英对策推进基本指南》	目标为: 2003 年排放量比 1997 年降低 90%, 重点为废弃物焚 烧
8	2000年	尘磁 (将二恶英纳入排放标准、环境 基准、监测规范
9	2004 年	宣布 2003 年二恶英大气排放量比 1997 年降低 95%	
10	2005年	制定目标 2010 年二恶英排放量比 2003 年降低 15%	其中废弃物焚烧行业降低 25%

建立健全的法规体系是实现污染控制最重要,也是首要的一步。日本正是通过专门性的法律,将二恶英管理从其他环境管理的体系中剥离出来。不仅通过法律确立了二恶英治理、污控、减排的管理程序,而且使其管理在立法上形成独立的管理章节,在二恶英管理上既做到了有法可依,又做到了管理目标与手段的清晰明确,从而突出、明确了二恶英管理的针对性,强调了二恶英管理的重要性,保证了二恶英管理的效率和力度。在二恶英管理上,日本对包括废物焚烧、电弧炉炼钢、铁矿石烧结等重点行业进行了针对性的减排管理。

6.1.2 美国二恶英污染防治管理体系

美国二恶英管理不同于日本。美国二恶英管理以协同管理为主要管理手段,其二恶英管理体系存在于整个环境管理中,并未在立法上构建独立的管理章节。之所以如此,是由于 美国具有完善的环境法律管理构架体系,其覆盖面广,具有前瞻性与易维护性。

美国二恶英污染防治的基本思路为:"建立清单-制定标准-加强检测-强化监管"。美国对国内二恶英排放情况已经进行了四次调查,将生活垃圾焚烧炉、医疗废物焚烧炉、危险废物焚烧炉、再生有色金属熔炼炉等列为二恶英的主要污染源,美国将继续贯彻强制与自愿相结合方针,对于重点源采取法律强制减排,对于非重点源则鼓励企业自发开展减排工作。

在大气排放方面,最重要的措施是基于"最优减排控制技术(maximum achievable control technology)",并在清洁空气法的指导下,EPA出台了生活垃圾、医疗废物、危险废物等废弃物焚烧的二恶英排放标准。

在废水排放方面,按照清洁水法,基于"协同风险控制与技术控制(combination of risk-based and technology-based tools)", EPA 在 1984 年就将二恶英列入了水环境质量标准中,随后,各州相继将二恶英纳入水环境质量标准和废水排放标准中。

在土壤污染方面,二恶英污染土壤的修复是 EPA 超级基金和资源保护与再生法(The Resource Conservation and Recovery Act,RCRA)的重要内容,为防止新的二恶英污染土壤事件,基于 RCRA,EPA 发布了危险废物鉴别和处理条例,严格限制含二恶英废物的处置方式。

受污染产品方面,因为涉及到二恶英,EPA 取消了除草剂 2,4,5-T 和含五氯苯酚的木材

防腐剂的使用或登记,限制了氯醌中的二恶英水平,并与其他部门一起,通过新化学品登记程序限制含二恶英的新化学品。美国二恶英污染防治的相关法律见表 2。

表 2 美国二恶英污染防治的相关法律

表 2 美国二恶英方染防治的相关法律						
法律名称	发布时间	主要内容				
Clean Air Act (CAA) 清洁空气法	1970 年	将二恶英列为空气污染物之一,首次提出二恶英的主要污染源: 1、生活垃圾焚烧炉 2、医疗废物焚烧炉 3、危险废物焚烧炉 4、再生有色金属冶炼炉				
The Safe Drinking Water Act (SDWA) 安全饮用水法	1974 年	规定饮用水水质标准为 30 pg/L 目标值为 0 pg/L (2,3,7,8-TCDD)				
Toxic Substances Control Act (TSCA) 毒性物质管制法	1976 年	 建立二恶英化合物的测试规则 禁用或限制含二恶英的化学品 				
The Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) 资源保护与再生法	1976 年	 1、将含有二恶英的几种废物列为危险废物,禁止其进入填埋场 2、制定废物中二恶英的处理标准 3、制定污染土壤用地(住宅/工业用地)管理规范 				
Clean Water Act (CWA) 清洁水法	1977 年	将二恶英列为主要污染物之一				
Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA) 环境综合治理、赔偿和责任法 (超级基金法)	1980 年	 规定如有二恶英泄露必须向国家应急中心报告 制定污染土壤用地(住宅/工业用地)管理规范 				
The Superfund Amendments and Reauthorization Act (SARA) 超级基金修正及授权法	1986 年	若二恶英含量超过 0.1g/yr, 则需按危险物质进行管理				
Toxic Chemical Release reporting: Community Right-To-Know 有毒化学品释放报告:公共信息	1986 年	详细规定了多种有毒化学品的申报管理细则,其中包括二恶英物质				

公开		
Federal Insecticide, Fungicide and		
Rodenticide Act	1996 年	1、禁止销售 2,4,5 三氯酚丙酸
(FIFRA)	1996 午	 禁止销售 2,4,5 三氯酚丙酸 限制五氯酚(钠)应用(仅可用于木业)
杀虫剂、杀菌剂、灭鼠剂法令		

6.1.3 欧盟二恶英污染防治管理体系

表 3 欧盟关于二恶英污染防治相关法令

法规名称	主要要求
关于废物焚烧的第 2000/76/EC 号指令	对废弃物焚烧的处理量、二燃室温度、烟气停留、含氯有 机物量、污控设施、监测等方面进行了规定。
关于污染防治和控制的综合指令 IPPC 96/61/EC	要求在新建设施上实行 BAT 以减少重金属和 POPs 的排放。
关于持久性有机污染物条例和第 79/117/EEC 号修正指令	按不同行业来源列出了 POPs 废物类别; 规定了 POPs 废物含量限值, 超出标准值将按照危险废物管理; 规定了危险废物收集、处置等具体要求 。
关于对由持久性有机污染物构成、含有此类污染物或受其污染的废物实行无害环境管理的 一般性技术准则	在立法、清查、取样、分析监测、处理、收集、包装、标签、运输、储存、无害环境处置等方面做出了规定。

为保障人们身体健康,削减空气污染物排放和越界转移,欧盟 1979 年签署了《关于长距离越界空气污染物公约》(Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution,简称 LRTAP 公约),最初的主要目的是削减二氧化硫的排放,此后氮氧化物、VOC 等空气污染物被陆续加入。1998 年,POPs 被列为管控对象,主要考虑的就是二恶英,并要求成员国应每年公布二恶英等 POPs 的排放数据。根据 LRTAP 公约,各成员国应于每年 2 月 15 日前上报二恶英等空气污染物的排放数据,欧盟于每年 4 月 30 日前向全球公布。

欧盟为成员国提供针对性的指令与技术准则,鼓励各国根据自身要求,分别对二恶英排放的主要行业提出不同的减排要求,鼓励企业的自发减排。在二恶英管理上,欧盟首先对包括废物焚烧和炼钢冶炼等重点行业进行了针对性的减排管理。

6.1.4 国外二恶英污染消减和控制经验分析

近三十年来,伴随着对于二恶英基础研究的不断深入,欧美和日本等发达国家纷纷在二恶英减排方面采取了一系列卓有成效的措施,取得了显著的减排效果,同时在立法、技术等各方面积累了较为丰富的经验。综观已有的实践,可以看出二恶英减排和控制的经验有下列特点:

6.1.4.1 二恶英减排和控制的基本思路相似

尽管具体的做法不尽相同,但是各国二恶英减排和控制的基本思路是相似的,基本都包括了下列四个方面的行动要素:

- (1)建立清单:建立二恶英污染源清单是开展二恶英减排和控制的前提条件,必须先 弄清楚有哪些类型的排放源存在?各类排放源的数量有多少?具体位置在哪里?对应的业 主是谁?应建立动态的变化跟踪系统即动态清单系统。
- (2)制订标准:在环境管理规范、基本已解决常规污染物的发达国家和地区,针对各类排放源颁布其二恶英排放标准以实现其环境监管是通常采用的方式。一些国家为了便于标准的实施,甚至颁布了专门的法律法规,例如日本的《二恶英类污染防治特别措施法》等。
- (3)加强监测:发达国家基本都建立了基于高分辨气相色谱/高分辨质谱(HRGC/HRMS)的二恶英监测方法,并要求各排放源按照规定的频次进行监测,以确保其排放水平符合标准的要求。在加强排放源监测的同时,发达国家通常也对重要介质(如日本每年都发布大气、土壤、水体中的二恶英含量状况,我国台湾省等也对大气中的二恶英水平进行定期监测等)中的二恶英水平进行监测,以反映出二恶英的潜在迁移趋势,从而识别可能的热点排放源,避免污染事故的发生。
- (4)强化监管:有了排放标准和相关法规,很重要的是必须有法必依。在发达国家和地区,基本的环境管理制度较为健全,人们的环境保护意识较高,违法成本相对高昂,这些都使得这些国家的二恶英减排和控制取得了较好的成效。

6.1.4.2 抓住重点源、区别新旧源开展二恶英减排和控制是各国共识

从世界范围来看,废物焚烧设施已被包括中国在内的大多数国家和地区列入管制;而炼钢生产、铁矿石烧结机、制浆造纸、再生铝冶炼等也被欧盟、日本、美国等发达国家和地区等列入管制,并明确了排放标准值。

农4 1 本先11 一心关排放你在							
		新建设	现有设施				
排放设施		施施	2002年12月	2002年12月			
			前的设施	后的设施			
	大气污染排放标准	ng I-TEQ	(Nm ³)				
废物焚烧炉(炉床面积大于0.5	4 t/h 以上	0.1	80	1			
m ² , 或焚烧炉处理能力大于 50	2~4 t/h	1	80	5			
kg/h)	2 t/h 以下	5	80	10			
炼钢业电弧炉		0.5	20	5			
炼钢业烧结机		0.1	2	1			
锌回收设施		1	40	10			
铝合金制造设施	1	20	5				
水污染排放标准(pg TEQ/L)							
使用氯气或含氯药剂的纸浆漂白	日工艺(硫酸盐制浆)	10	10	10			

表 4 日本现行二恶英排放标准

	新建设	现有设施		
排放设施	施	2002 年 12 月 前的设施	2002 年 12 月 后的设施	
或亚硫酸盐制浆。				
废 PCB 或制品的拆解设施。				
含 PCB 原料或产品的清洗设施。				
与制造铝或铝合金有关的烤炉、熔炼炉或干法窑所	10	20	10	
用的废气净化设施或湿法除尘设施。				
用于聚氯乙烯单体生产的二氯乙烯的净化设施。				
与废物焚烧炉(焚烧处理能力大于 50 kg/h) 有关的	10	50	10	
净化设施或湿法除尘设施,以及排放污水或废液的				
设施				

表 5 中国台湾省现行二恶英排放标准

排放源	适用条件		排放标准 (ng I-TEQ/Nm³)	实施日期	监测频次
废物焚烧炉	10 t/h 或 300	新建设施	0.1	1997年8月8日	每年两次
	t/d 以上	现有设施		2001年8月8日	
中小型废物焚	4 t/h 以上	新建设施	0.1	2001年1月1日	每年一次
烧炉		现有设施		2003年1月1日	
	4 t/h 以下	新建设施	0.5	2001年1月1日	
		现有设施		2004年1月1日	
炼钢业电弧炉	无规模大小	新建设施	0.5	2002年1月1日	每年一次
	限制	现有设施	5	2004年1月1日	
			0.5	2007年1月1日	
炼钢业烧结机	无规模大小	新建设施	0.5	2004年6月16日	每年两次
	限制	现有设施	2.0	2006年1月1日	
			1.0	2008年1月1日	
高炉业集尘灰	无规模大小	新建设施	0.4	2005年10月12日	每年两次
高温冶炼设施		现有设施	9	2005年10月12日	
			1	2006年9月1日	

表 6 美国主要行业二恶英控制标准

	行业		年份	标准	备注
		日处理量 35t 以上(含35t)		ng TEQ/Nm ⁻³	1、日处理量低于 225t 的,每年或每三年采样分析一次; 2、225t 以上(含)的每年采样分析一次 3、如测试浓度低于 7 ng/Nm ⁻³ 或 0.1-0.3 ng TEQ/Nm ⁻³ ,可降低分析
生活垃圾焚烧炉		日 处 理 量 225t 以 上 (含), 且具有 ESP 污染控制系 统	1993	0.7-1.4 ng TEQ/ Nm ⁻³	每年采样分析一次
	现有	日 处 理 量 225t 以 上 (含), 且具有非 ESP 污染控制 系统		0.3-0.8 ng TEQ/ Nm ⁻³	每 十木件分机 一
		日处理量 35t(含)~225t (不含)		1.7-2.9 ng TEQ/ Nm ⁻³	每年或每三年采样分析一次
	处理量<91kg/h		2.3 ng TEQ/ Nm ⁻³		
	新建	227kg/h>处理量≥91kg/h	1997	0.6 ng TEQ/ Nm ⁻³	
医疗废物焚烧炉		处理量<91kg/h		0.6 ng TEQ/ Nm ⁻³	
	ᆔ	处理量<91kg/h		2.3 ng TEQ/ Nm ⁻³	
	现有	227kg/h>处理量≥91kg/h		2.3 ng TEQ/ Nm ⁻³	
		处理量≥227kg/h		0.6 ng TEQ/ Nm ⁻³	
危险废物焚烧炉	新建		2002	0.2 ng TEQ/ Nm ⁻³	进入除尘器前烟气温度应低于
7014/X W X MUN	现有			0.4 ng TEQ/ Nm ⁻³	204℃
水泥窑共处置危险	新建		2002	0.2 ng TEQ/ Nm ⁻³	进入除尘器前烟气温度应低于
废物	现有			0.4 ng TEQ/ Nm ⁻³	204℃

		热片干燥机		2.5 μg TEQ/t	按进料计算
再生铝生产		碎片干燥机	2002		1、按进料计算
		加热脱漆炉	2002		2、二燃室温度 750℃以上,停留时 间 1s 以上
		热析炉		0.8 ng TEQ/ Nm ⁻³	含氧率 11%
锅炉处理危险废物			1991		如处理含二恶英废弃物,去除率应 在 99.9999%以上
工业窑炉	新建		2002	0.2 ng TEQ/ Nm ⁻³	进入除尘器前烟气温度应低于
	现 有		0.4 ng TEQ/ Nm ⁻³	204℃	

从表中可以清楚地看到,新源与现有源由于其基于的技术水平的差异,新源的排放标准 要明显严于现有源,而且,由于各国各地区同类型排放源的技术装备和工艺状况存在一定差 异,故针对同一类型排放源的排放限值和管理亦不尽相同。

6.1.4.3 规定操作条件结合排放标准是有效的二恶英排放控制方法

二恶英的生成机理决定了其生成和排放量与操作条件之前存在着相关性,例如在高温过程中,二恶英主要通过下列两种途径生成,如图1所示:

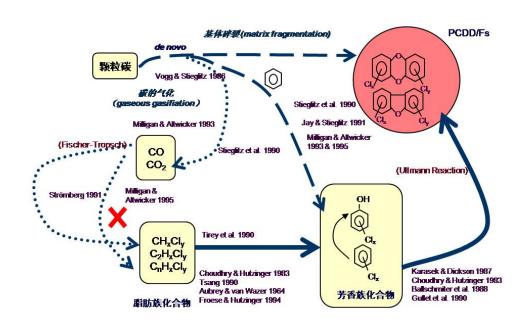


图 1 高温过程中二恶英的生成机理

- (1) 通过从头合成(De Novo)反应:从飞灰上所含的巨碳分子(残留碳)及有机氯或 无机氯的混合基质中在低温时(250~400℃)反应生成。
- (2) 前驱物异相催化反应: 经由不完全燃烧存在于气相中的有机前驱物(如氯酚、氯苯等), 借助与飞灰表面的结合及催化反应而产生。

根据图 1 所示的生成机理,可通过规定操作条件来避免二恶英大量生成排放。

日本曾于 1990 年颁布了《城市生活垃圾处理 PCDD/Fs 排放控制导则》,其中对操作条件规定如表 7 所示。1995~1996 年,日本对所有 1870 座生活垃圾焚烧炉的实际监测数据表明,有 114 座设施的排放高达 80 ng TEQ/Nm³以上,其中甚至包括一些较大的连续式焚烧炉。

炉型	连续式	半连续式	序批式固定炉
最大 CO 含量	50 (100) *	100 (200)	无限值
最低温度	>800	>800	>800(无限值)
停留时间(s)	>2 (无限值)	>1 (无限值)	>1 (无限值)
O ₂ (%)	>6	>6	>6 (无限值)
含尘量 (mg/Nm³)	<20	<50	<50 (无限值)
烟囱排气温度(℃)	<200 (250, 280)	<200 (250~280)	<200 (250~280)
PCDD/Fs	0.5 (推荐值,非排放标	无限值	无限值
(ng TEQ/Nm ³)	准限值)		

表 7 日本《城市生活垃圾处理 PCDD/Fs 排放控制导则》中的有关规定

我国台湾省对废物焚烧、钢铁生产等行业的二恶英排放源的操作条件在其二恶英排放标准(如表5所示)中予以了明确限定,如表8所示。

排放源	操作条件要求	
焚烧炉	二燃室温度: 850℃以上	
(包括中小型焚烧炉)	气体停留时间:新建设施2秒以上,现有设施1秒以上	
	烟道中一氧化碳浓度: 小时动平均值为 50 ppm 以上	
	焚烧炉出口含氧量: 6%以上	
	除尘设备温度:新建设施 200℃以下,现有设施 280℃以下。	
炼钢业电弧炉	除尘设备入口温度: 200℃以下	
炼钢业烧结机	除尘设备入口温度: 200℃以下	
炼钢业集尘灰高温冶炼设施	除尘设备入口温度: 200℃以下	

表 8 中国台湾省二恶英相关源排放标准中关于操作条件的规定

实践表明,将软性的控制操作条件与刚性的排放标准相结合这一管理思路可以有效地控制二恶英排放,因此这一思路目前被许多国家和地区所采用。

6.1.4.4 BAT/BEP 是开展二恶英减排和控制的核心

^{*}注:括号中为中小型焚烧炉的对应限值

根据斯德哥尔摩公约第 5 条的规定,"最佳可行技术 (BAT)"是指所开展的活动及其运作方式已达到最有效和最先进的阶段,从而表明该特定技术原则上具有切实适宜性,可为旨在防止和在难以切实可行地防止时,从总体上减少公约附件 C 第一部分中所列化学品的排放及其对整个环境的影响的限制排放奠定基础。在此方面:"技术"包括所采用的技术以及所涉装置的设计、建造、维护、运行和淘汰的方式;"可行"技术是指应用者能够获得的、在一定规模上开发出来的、并基于其成本和效益的考虑、在可靠的经济和技术条件下可在相关工业部门中采用的技术;"最佳"是指对整个环境实行高水平全面保护的最有效性。而"最佳环境实践 (BEP)"是指环境控制措施和战略的最适当组合方式的应用。公约明确规定,各缔约方应"按照行动计划的实施时间表,促进并要求针对来源类别中缔约方认定有必要在其行动计划内对之采取此种行动的新来源采用最佳可行技术,同时在初期尤应注重附件 C 第二部分所确定的来源类别。对于该附件第二部分所列类别中的新来源的最佳可行技术的使用,应尽快、并在不迟于本公约对该缔约方生效之日起四年内分阶段实施。就所确定的类别而言,各缔约方应促进采用最佳环境实践。在采用最佳可行技术和最佳环境实践时,各缔约方应考虑到附件 C 关于防止和减少排放措施的一般性指南和拟由缔约方大会决定予以通过的关于最佳可行技术和最佳环境实践的指南"。

目前,联合国环境规划署已组织 BAT/BEP 国际专家组自 2002 年以来开展了不懈努力,编制完成了《BAT/BEP 技术导则》,并最终获得第三次缔约方大会(COP-3)的通过。

事实上,BAT 的理念不仅为斯德哥尔摩公约所采用,也被世界范围内进行污染控制时广泛采用。例如欧盟的污染综合防治(Integrated Pollution Prevention and Control,IPPC)指令中,明确规定 BAT 是指能预防或削减整体环境影响的最佳先进工艺、设备与操作方法,以为新建设施规划或工艺改善时参考, 欧盟 IPPC 局所颁布的 BAT 导则是欧盟会员国拟定国家排放限值时之主要依据。

值得注意的是,上述导则尽管信息量非常丰富,参考价值很大,但是这些 BAT/BEP 更多的是基于欧盟等发达国家的现实情况(包括产业的技术特点与管理实际等),我国在加以借鉴的同时必须注意国情的差异而有所取舍。

6.2 国内二恶英相关污染防治管理体系

我国对二恶英的基础研究和发达国家相比还存在较大的差距,对该类污染物的管理起步晚,相应的管理措施、法规也处于制订发展阶段。不同行业之间二恶英的管理水平也有明显的差异。目前,我国已出台的直接针对二恶英的管理政策主要集中在废弃物焚烧行业,围绕该行业制定的污染物排放标准、技术规范、监管规范中均设计对二恶英排放的控制。除了废物焚烧行业外,其他重点行业已经开始建立二恶英管理政策及控制标准。如制浆造纸行业2008年制定了企业水体中二恶英的排放限值为30pg-TEQ/L,并要求企业每年监测一次;废弃电子产品如采用焚烧处理,要求达到二恶英排放0.5 ng-TEQ/m³限值;钢铁行业二恶英控制排放标准规定现有烧结企业烟气中二恶英提出1.0 ng-TEQ/m³限值,新建企业要求达到0.5 ng-TEQ/m³限值;对新建电弧炉企业烟气中二恶英提出0.5 ng-TEQ/m³限值。此外,对再生

有色金属工业污染物排放标准(铜、铝和铅)和遗体火化大气污染排放标准已处于征求意见阶段;国家环保部已组织编制完成《钢铁行业污染防治最佳可行技术导则——烧结及球团工艺》(报批稿)和《钢铁行业污染防治最佳可行技术导则——炼钢工业》(征求意见稿)。在最佳可行技术导则中提出了针对二恶英的防治技术和最佳可行技术,这将帮助企业选择合理的污染防治技术,为实现污染物排放限值目标提供技术支撑。我国目前二恶英污染防治的相关法律、法规及排放标准见表 9。

表9 我国已颁布的削减和控制二恶英的政策体系

分类	名称	具体规定	二恶英限值
	危险废物焚烧污染控制标准 GB18484-2001 代替 GWKB 2-1999	对焚烧炉技术性能指标做了规定; 二恶英的排放 限值做了要求	0.5 ng-TEQ/m ³
	生活垃圾焚烧污染控制标准 GB18485-2001 代替 GWKB 3-1999	对焚烧炉技术性能指标做了规定; 二恶英的排放限 值做了要求	1.0 ng-TEQ/m ³
	城镇污水处理厂污染物排放 标准 GB18919-2002	对污泥农用时二恶英控制提出限值	100 ng-TEQ/kg (干污泥)
	生活垃圾填埋场污染控制标准 GB 16889-2008	限定了经处理后进入生活垃圾填埋场的生活垃圾 焚烧飞灰和医疗废物焚烧残渣中二恶英的含量	3 ng-TEQ/g
控制标准	制浆造纸工业水污染物排放 标准 GB 3544-2008 代替 GB 3544-2001	2008年8月1日起新建制浆造纸和2011年7月1日起现有制浆造纸企业水体中二恶英的排放限值及环境较脆弱需要特别保护地区的制浆造纸企业水体中二恶英的排放限值	30 pg-TEQ/L
	炼钢工业大气污染物排放标 准 GB 28664 - 2012	对电炉炼钢的二恶英排放提出限值	电炉: 现有: 1.0 ng TEQ/ m³, 新建: 0.5 ng TEQ/ m³
	钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准 GB 28662-2012	对烧结机的二恶英排放提出限值	烧结机: 现有: 1.0 ng TEQ/ m³, 新 建: 0.5 ng TEQ/ m³
	水泥工业大气污染物排放标 准 GB4915-2004	对水泥窑焚烧危险废物时二恶英的排放提出限值	0.1 ng TEQ/ m ³
技术规范	危险废物集中焚烧处置工程 建设技术规范 HJ/T 176-2005	规定了焚烧炉设计要求:提出了焚烧烟气中二恶英的控制措施,要求二恶英采样检测频次不低于1次/yr;吸附二恶英的残留物要按危险废物进行处置	遵循 GB 18484-2001
	医疗废物集中焚烧处置工程 建设技术规 HJ/T 177-2005	需同时满足 HJ/T 176-2005 规定;提出了医疗废物 焚烧炉设计要求;焚烧烟气中二恶英采样检测频次 不少于 1 次/a;吸附二恶英的残余物要按危险废物 进行处置	遵循 GB 18484-2001

	危险废物(含医疗废物)焚	对焚烧处置设施中二恶英排放监测的布点、采样、	
	烧处置设施二恶英排放监测	分析方法、质量控制、数据处理等内容作了技术要	
	技术规范 HJ/T 365-2007	求	
	在以应始住山林此从黑江社	规定了焚烧处置设施运行的监督管理程序及要求,	
	危险废物集中焚烧处置设施	包括对烟气排放中二恶英的监测管理, 对周边环境	遵循 GB
	运行监督管理技术规范(试	空气及土壤中二恶英的监测, 对吸附二恶英的活性	18484-2001
	行) HJ 515-2009	炭使用数量级布袋除尘器更换情况的检查等	
	医院院机会工程队儿里以及	规定了焚烧处置设施运行的监督管理程序及要求,	
	医疗废物集中焚烧处置设施	包括对烟气排放中二恶英的监测管理, 对周边环境	遵循 GB
	运行监督管理技术规范(试	空气及土壤中二恶英的监测, 对吸附二恶英的活性	18484-2001
	行) HJ 516-2009	炭使用数量级布袋除尘器更换情况的检查等	
	庞 去 由 职 由 又 立 日 从 神 二 地	采用焚烧方法处理废弃电器电子产品应设置烟气	游任 CD
	废弃电器电子产品处理污染	处理系统, 处理后废气排放符合 GB 18484-2001 的	遵循 GB
	控制技术规范 HJ 527-2010	有关规定	18484-2001
	危险废物(含医疗废物)焚	规定了焚烧处置设施性能测试所涉及的测试内容、	
	烧处置设施性能测试技术规	程序及技术要求,包括对烟气中二恶英的测定要求	
	范 HJ 561-2010	及对可以控制二恶英排放的设施的测定要求	
	多氯代二苯并二恶英和多氯	应用同位素稀释、高分辨毛细管气相色谱/高分辨	
	代二苯并呋喃的测定	质谱联用技术测定液体、固态、气态和生物组织中	
	HJ/T77-2001	的 PCDD/Fs	
监	水质二恶荚的测定 HJ	替代 HJ/T77-2001 中液体样品测定部分	
辿测	77.1-2008	省八 HJ/177-2001 干放 体件 的	
标	环境空气和废气二恶英的测	替代 HJ/T77-2001 中气态样品测定部分	
体准	定 HJ 77.2-2008	有八111/11/1-2001 中【恋件即例及即为	
	固体废物二恶英的测定 HJ	替代 HJ/T77-2001 中固体废物样品测定部分	
	77.3-2008	有八 113/17/7-2001 千回 平	
	土壤和沉积物二恶英的测定	替代 HJ/T77-2001 中土壤及沉积物样品测定部分	
	НЈ 77.4-2008	省八 IIJ/I / /-2001 中工聚及加价物件即则及即分	

7 重点行业的技术导向

《国家实施计划》中已识别的应优先开展二恶英减排的重点行业包括:废物焚烧行业、造纸行业、钢铁行业、再生有色金属行业、遗体火化行业、化工行业。具体包括以下排放源: (1)废物焚烧行业:包括生活垃圾焚烧、危险废物焚烧(含共处置危险废物的水泥窑焚烧)、医疗废物焚烧、水处理污泥焚烧;(2)造纸行业:包括有氯纸浆漂白设施;(3)钢铁行业:包括铁矿石烧结、炼钢生产;(4)再生有色金属行业:包括再生铜、再生铝、再生锌、再生铅生产;(5)遗体火化行业:包括遗体火化;(6)化工行业:包括五氯酚钠生产、氯酚类衍生物生产、四氯苯醌生产、氯苯生产、氯碱、聚氯乙烯生产。

国家环境保护部组织开展的"全国持久性有机污染物调查",对 17 类二恶英排放源进行调查,这 17 类二恶英排放源分别是废弃物焚烧、制浆造纸、水泥生产、铁矿石烧结、炼钢生产、焦炭生产、铸铁生产、镀锌钢生产、再生有色金属生产、镁生产、黄铜和青铜生产、2,4-滴类产品生产、三氯苯酚生产、四氯苯醌生产、氯苯生产、聚氯乙烯生产和遗体火化。

在调查所覆盖的 17 类主要排放源中,再生有色金属生产、炼钢生产、废弃物焚烧、铁矿石烧结四类排放源排放总量占全国二恶英排放总量的 81.1%,且是国际广受关注的二恶英类 POPs 排放源。

7.1 钢铁行业

根据《国家实施计划》和全国 POPs 调查的结果,我国钢铁行业二恶英排放主要来自于铁矿石烧结和炼钢生产。钢铁行业二恶英减排技术应用目前还处于推行清洁生产和实施循环经济等相关技术应用阶段,钢铁企业也刚开始针对二恶英污染减排的 BAT/BEP 实践,故二恶英排放削减和控制技术的研究、推广和应用基础也十分薄弱。

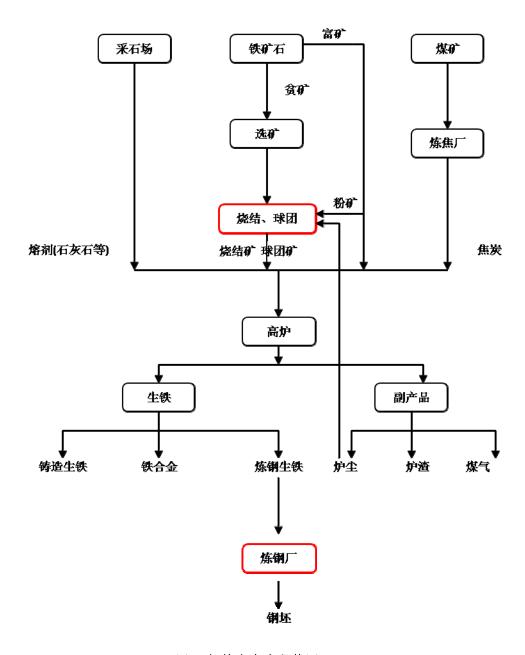


图 2 钢铁生产流程简图

— 19 *—*

7.1.1 铁矿石烧结

7.1.1.1 铁矿石烧结介绍

铁矿石烧结的主要工序,是指通过配料、混合、烧结将铁矿粉制成精料满足高炉入炉要求的工艺。铁矿石烧结过程中料层的横断层如图所示,料层从上到下分为烧结矿层、燃烧层、预热层、干燥层、过湿层。

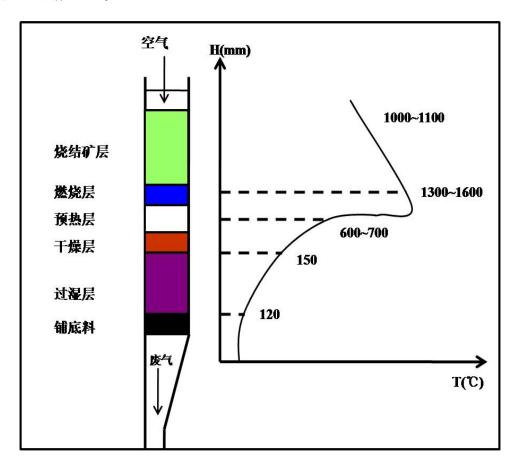


图 3 铁矿石烧结层示意图

烧结料层经点火燃烧产生高温,部分烧结料软化熔融成液相,随着连续空气的抽入致使烧结层不断冷却,从而凝结成气孔率高、矿物组成与天然矿不同的烧结矿。 随烧结的进行,烧结矿层不断增厚,抽入的冷空气预热,以确保燃烧层的高温。燃烧层中的燃料经由烧结矿预热的热空气的燃烧,最高温度可以达到 1350-1600℃,燃烧层厚度 20-50 mm。由于燃烧层的高温,有液相生成。燃烧层下面是预热层,已经干燥的烧结料被来自燃烧层内部的高温废气迅速加热到着火点,随即开始氧化还原反应。之下的干燥层,经上层热废气的加热使得水蒸气向下运动,随着温度降低,饱和水蒸气凝结,形成过湿层。

7.1.1.2 铁矿石烧结二恶英形成过程

有研究发现,随着风箱位置的变化,PCDD/Fs、氯化氢、氮氧化物的浓度呈现了一个近似的与温度曲线相关的曲线,即距离点火位置较远的风箱,其废气中 PCDD/Fs 等污染物的

浓度越高。

对于这一现象的一个合理解释就是: PCDD/Fs 在燃烧区下方的预热干燥层生成,并随气流继续向下运动,由于下方是温度较低且潮湿的过湿层,大量 PCDD/Fs 会由气相进入固相,被吸附固定。这也就解释了为什么靠近点火位置的风箱检测出来的 PCDD/Fs 浓度很低。随着燃烧区火焰位置的不断向下移动,固相中的 PCDD/Fs 部分被分解,部分又重新挥发进入气相。重新进入气相的 PCDD/Fs 与新生成的 PCDD/Fs 又从更下方的过湿层进入固相,如此反复。随着熔融区火焰最终接近烧结料底层,大量不断积累的 PCDD/Fs 最终挥发进入气相。这就解释了为什么在接近卸料端的风箱出现了浓度高峰值。

氯元素不可避免的通过各种方式进入烧结原料,铁矿石中含有一定量的氯,生产用水中也含有一定的氯,作为燃料的焦炭、无烟煤中也含有氯,返矿中也含有氯,当需要脱除 As、Cu、Cd、Pb、K 等元素时加入的 CaCl2或 NaCl 熔剂,又如在原料中加入附着有油漆等的铁屑,或是焦炭中裹挟的含氯物质等,都会引进氯元素。有研究表明作为烧结原料回用的飞灰对 PCDD/Fs 的排放浓度存在显著影响。同时,铁矿石可能伴生有铜或其他过渡金属,从而使对二恶英类生成起催化作用的过渡金属被引入到烧结过程中。

7.1.1.3 铁矿石烧结二恶英减排技术

课题组经过对烧结厂二恶英污染防治技术调研结果汇总,比较分析其技术、经济、环境效益,提出了适用于我国重点区域的烧结(球团)厂二恶英污染防治最佳可行技术。考虑的技术因素主要包括:技术的适应性、可靠性、先进性、污染物去除效果、能源资源消耗水平等;考虑的经济因素主要包括一次投资费用和运行费用等;考虑的环境因素主要包括对环境的正面影响(污染的削减)和对环境的负面影响(即技术产生的二次污染)。

根据最佳可行技术的确定原则和方法,筛选出的烧结工艺二恶英最佳可行技术为:烟气循环技术、静电除尘器(ESP)后附加袋式除尘技术、活性碳脱硫脱氮脱二恶英一体化技术。

	WIN MAR THE THE WITH WITH MARKET			
最佳可行技术 适用条件		排放水平		
		烧结烟气会用作助燃空气, 经过烧结		
	 适用于新建、改建、扩建的烧结(球团)设备。	高温区焚烧以后二恶英排放总量可		
烧结烟气循环技术		以明显降低 (降低 60%~70%), 减		
	在设计阶段考虑烟气余热利用。	少 NOx 及烟尘的排放量(减排近		
		45%)		
	适用现有、新建、改扩建烧结设备干法(半干	技术成熟可靠,对二恶英减排效果		
静电除尘器后附加	法)脱硫。特别是现有厂烧结机头烟气,我国	高, ESP 减排在 50%~60%, 袋除尘		
袋式除尘技术	基本都是静电除尘器。在静电除尘器后附加袋	器减排在85%~95%,总减排效果在		
	式除尘器,提高除尘效率,减少二恶英排放。	95% ~ 99%.		
活性碳脱硫脱氮脱 二恶英一体化技术	适用要求对除尘、脱硫,脱稍、脱除二恶英、	各种污染物的净化效率在 95%以上		
	脱除重金属、脱除有害气体等污染物综合治理	并回收硫资源,是烧结烟气污染治理		
	■ 的现有和新建、改扩建烧结设备。	■ ■ 的方向。		

表 10 烧结烟气最佳可行技术适用条件及排放水平

7.1.1.4 铁矿石烧结二恶英污染防治政策导向

技术政策应采纳的技术导向如下:

- (一)按照《产业结构调整指导目录》关于铁矿石烧结行业的相关要求, 加快淘汰 90 m²以下小型烧结机。
- (二)鼓励新建设施统筹考虑二恶英削减控制的需要,选择先进工艺、优化工程设计, 实现常规污染物(NOx、SO₂、颗粒物、重金属等)与二恶英的协同减排。
- (三)铁矿石烧结应通过选用低氯化物含量原料、减少氯化钙熔剂的使用、对加入原料中的轧钢皮进行除油等预处理措施,在源头控制二恶英生成。
- (四)鼓励采用烧结废气循环技术以减少废气量和二恶英排放量。烧结过程中,集尘设备入口废气温度应在 200℃以下,并应具备实时显示废气温度的监测设施。
- (五)烧结设施应配备袋式除尘器、静电除尘器等高效除尘器,鼓励采用静电除尘器后 附加袋式除尘、活性炭喷射等烟气综合净化设施。

7.1.2 炼钢

7.1.2.1 炼钢介绍

全国炼钢生产行业大多采用电弧炉炼钢和氧气顶吹转炉炼钢。当今的钢铁生产,废钢占全部原料的 34%,是重要的的原料。废钢消耗在原料消耗中的比例很大程度上取决于生产工艺,转炉炼钢生产工艺消耗废钢比例约为 10%,而电炉炼钢则近 100%。

废钢的来源有三:一是炼钢厂内炼钢和轧钢厂轧钢回收的废钢,二是钢铁加工行业回收的"新废钢",三是废旧钢。

(1) 电弧炉炼钢

电弧炉炼钢法是利用电能炼钢的方法。电弧炉炼钢是利用高温熔化炉料后进行氧化渣精炼的过程,同时去除钢中的碳、磷、气体、杂质、硫、氧等,目前很多钢种都可以用此法冶炼,应用较广。电极是炉体的主要功能构件,其作用是将变压器的电流导入炉内,并在炉料中产生电弧,电弧温度可以达到 3270 K 以上。电极由把持器加紧并接通电流,并设有电极升降及电流调节装置。

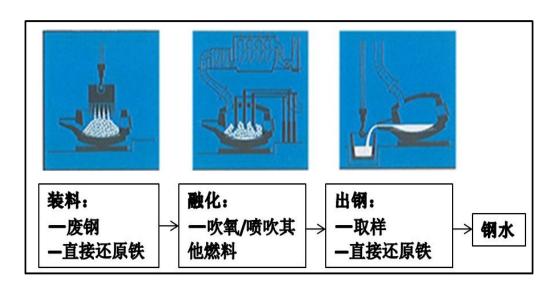


图 4 电弧炉炼钢示意图

(2) 氧气转炉法炼钢

氧气顶吹在转炉炼钢中起着两个作用,一是供氧,二是扰动熔池运动和反应。高压氧射入熔池上方,扰动熔池,把铁水中的铁氧化成氧化铁,把碳氧化成一氧化碳,之后氧化铁会把氧传递给杂质元素。在炉内反应区的反应中心,即氧气流冲击区温度可以高达 2500~3000℃,由于激烈扰动,没有得到精炼的钢水会不断被送到氧气流冲击区进行氧化。

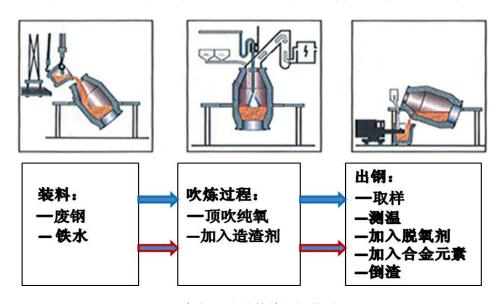


图 5 氧气顶吹转炉炼钢操作过程

7.1.2.2 炼钢二恶英形成过程

炼钢生产,当用的废钢作为原料时,一般都含有油脂、塑料及切削废油等,废钢预热以及将含油脂及塑料的废钢装入炼钢炉炼钢都会产生含二恶英的烟气。其生成途径包括了"从头合成"和"前驱体合成"两种方式。

废钢在预热废钢熔化初期过程中,其中的油脂、漆涂料、塑料等有机物因受热而先生成

"前驱体"物质,然后通过一系列氯化反应、缩合反应、氧化反应等可以生成二恶英。废钢预 热利用炼钢一次烟气作为热源,烟气温度在 1000℃以上,含有 CO 可燃气体,二恶英及其 他有机物可能已完全分解。但是,烟气降温过程中又可从头合成二恶英。在炼钢二次烟气中, 也含有二恶英,浓度虽远低于一次烟气,但烟气量远大于一次烟气,因此,二恶英总量也比 较大。

7.1.2.3 炼钢二恶英减排技术

由于电炉炼钢采用的废钢比例高,是炼钢行业二恶英排放最重要的生产工艺。因此,课 题组采用专家打分法和层次分析法,对提出的电炉炼钢工艺二恶英污染防治技术从资源和能 源利用、污染物排放、经济成本和技术可靠性等方面进行综合比选与评价,筛选出的电炉炼 钢工艺二恶英污染防治最佳可行技术见下表。

技术名称 主要技术指标 适用范围 一、工艺过程污染预防技术 最大限度杜绝含氯物质和放射性物质的 电炉炼钢工艺废钢分拣预处理 废钢分拣预处理技术 废钢入炉,源头上预防二恶英的产生 二、末端治理技术 烟气捕集率>95%,除尘效率>99.9%,外 炼钢工艺回收烟气余热的电路烟 物理吸附+高效过滤技术 排废气含二恶英浓度≤0.5 ng TEQ/Nm³ 气二恶英治理 烟气捕集率>95%,除尘效率>99.9%,外 炼钢工艺不回收烟气余热的电路 烟气急冷+高效过滤技术 排废气含二恶英浓度≤0.5 ng TEQ/Nm³ 烟气二恶英治理

表 11 电弧炉炼钢工艺二恶英污染防治最佳可行技术

7.1.2.4 炼钢生产二恶英污染防治政策导向

技术政策应采纳的技术导向如下:

- (一)对送入炼钢炉中的废钢原料,如其带有涂层、油污及含氯物质应进行适当的预处理,最大限度杜绝含氯源物质的废钢入炉。
- (二)不得在没有任何高效除尘设施的情况下采用废钢预热工艺。鼓励企业结合炼钢炉设备工艺特点,开展二恶英减排工程实践。
- (三)炼钢炉集尘设备入口废气温度应保持在 200℃以下,并具备可实时显示炼钢炉集 尘设备入口废气温度的监测设施。
- (四)鼓励采用物理吸附加高效过滤技术处理烟气,如采用活性炭喷射设备降低二恶英排放量。

7.2 再生有色金属生产

7.2.1 再生有色金属生产介绍

再生金属生产是指利用金属废料和废件冶炼得到金属或合金的生产过程。再生金属生产虽然以现代冶金理论与技术为基础,但与原生金属冶金不完全相同。

再生铜: 我国再生铜生产有两种途径,一是经过熔炼之后生产电解铜,另一种利用方法 是直接利用。目前我国废杂铜的熔炼主要以阳极炉熔炼之后生产电解铜为主要工艺路线。

再生铜熔炼生产技术路线主要由以下几个阶段组成:

- ①原料的预处理:根据不同原料主要有分选、废设备的解体等。
- ②火法熔炼:将废铜经火法熔炼成粗铜和阳极铜,然后再电解精炼成阴极铜。按废料组分不同,可采用一段法、二段法和三段法三种流程。
 - ③电解: 阳极铜通过电解精炼,产出阴极铜。

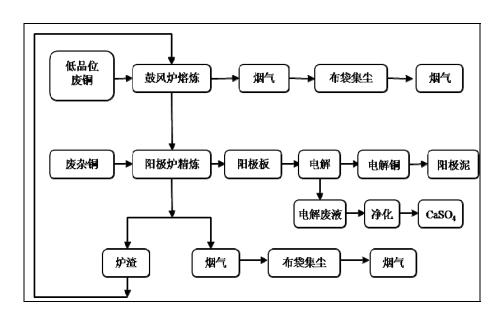


图 6 再生铜生产工艺

再生铝: 我国再生铝生产分为一段式和两段式。一段式是指铝熔炼后不经精炼直接铸锭,两段式则要求再生铝经熔炼后,在进行精炼之后再铸锭,精炼包括熔剂精炼和气体精炼。炉型以反射炉、坩埚炉为主。再生铝生产路线一般为:原料预处理→熔炼→成分调整→铝液处理→铸造。

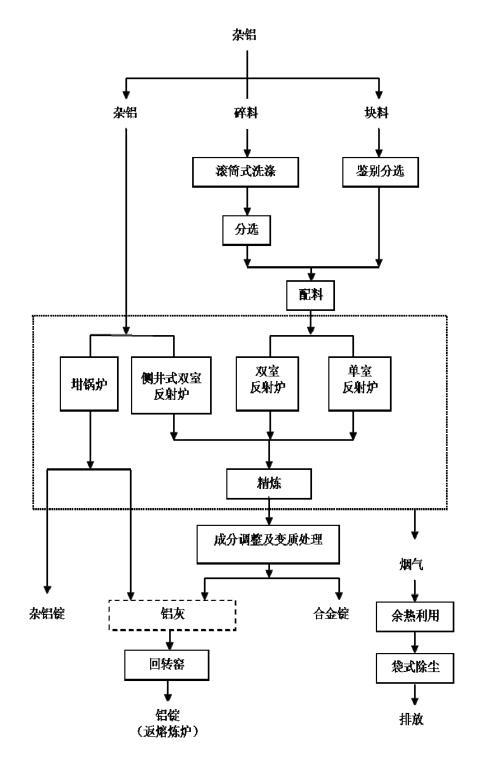


图 7 再生铝生产工艺

再生铅: 我国再生铅以废旧蓄电池为主要原料,熔炼工艺可以分为三大类:即传统的再生铅技术、短窑熔炼技术、原生铅企业将铅浆料加入铅精矿熔炼技术。传统的再生铅技术以反射炉为主要炉型,短窑熔炼技术以回转短窑炉为主要炉型。

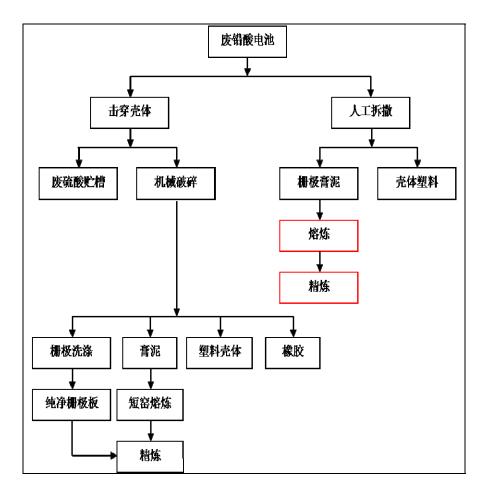


图 8 再生铅生产工艺

再生锌: 锌回收主要来源于两个途径,一是镀锌过程中产生的锌泥和锌渣,主要利用真空蒸馏法进行精炼,二是镀锌钢再生过程的烟尘中收集的是锌灰,主要利用回转窑烟化法进行再生。

7.2.2 再生有色金属生产二恶英形成过程

再生有色金属(铜、铝、铅、锌)熔炼过程中二恶英的主要产生机制有三种:

- 1. 原物料中含有未完全破坏的 PCDD/Fs。
- 2. 在"熔炉"形成,例如经由化学释放前驱物所形成。
- 3. "从头合成(De Novo)"反应经由碳及无机氯在低温再合成。

原物料中含有未完全破坏的 PCDD/Fs,在温度不足以导致彻底分解前会使 PCDD/Fs 释放出。在燃料不完全燃烧的情况下也会产生不完全燃烧的产物如氯苯、氯酚及多氯联苯,这些前驱物反应可以形成 PCDD/Fs。

而在熔炉内,燃烧时常会形成环状结构之烃类化合物的燃烧型中间产物,如恰巧有:"氯"存在则亦会产生 PCDD/Fs。"从头合成反应"发生在温度约为 250℃~400℃,氧化物分解及微分子碳结构经转化成为芳香族化合物。原料中含有的油和有机物以及其它碳源(部分用于燃料,部分用于还原剂,例如: 焦炭),都可以产生一些碳的细粒子,这些细粒子可以在250~500℃的条件下和有机或者无机氯元素反应生成 PCDD/Fs。这一过程就是从头合成反

应,原料中的金属,例如:铜和铁,对这一反应有催化作用。

7.2.3 再生有色金属生产二恶英减排技术

再生铜:通过对再生铜工业二恶英的产生特点进行分析,结合国内外再生铜的原料状况、 生产技术、行业现状以及环保技术等,推荐适合我国再生铜工业特点的二恶英污染防治最佳 可行技术如下表所述。

表 12 再生铜行业推荐最佳技术

表 12 冉生铜行业推存取佳技术					
方法名称	方法描述	注意事项	其他注释		
	预处理技术				
湿法洗涤	利用滚筒式洗涤剂进行洗涤, 不仅可以有效的分离出废铜中 的泥土等夹杂物,也可以有效 的去除油污和轻质的有机质 (如塑料薄膜等),可以减少熔 炼过程中的二恶英产生量。	主要针对碎料处理	洗涤产生的洗涤液进入沉淀 池进行沉淀,并定期进行隔油 处理,清液循环使用,污泥定 期清除,回收的油作为燃料处 理。		
	人工分选:人工分选可以有效 的分离出废铜碎料中夹杂的大 块的有机废料。	生产成本略高			
分选技术	机械化分选:利用风选电选等 方式可以有效的分离废铜碎料 中的塑料、颗粒污染物、铁类 金属、非金属等。	是废杂铜分选的发展方向	目前在日本等发达国家普遍采用		
废电线预处理 技术	对废电线电缆进行预处理,去除表面塑料皮。	可选设备包括导线剥皮 机、铜米机等	经过预处理,一部分分选出来的废铜可以直接利用,而另一部分需要通过再生铜工艺生产标准阴极铜,因已经基本去除了废电线表面的塑料皮,从源头避免熔炼过程中二恶英的产生。		
预焚烧技术	对废铜进行封闭的焚烧,焚烧 产生的烟气进行二次燃烧,高 温分解二恶英,为了遏制烟气 缓慢冷却过程导致二恶英的再 合成,对烟气采取聚冷处理, 然后排放。	预处理的主要设备是密 闭焚烧炉、烟气二次燃 烧室、烟气聚冷塔、吸 附装置等。	预焚烧处理技术在日本再生铜 企业大量采用,并对二恶英的 处理取得了良好的环境效益		

	,	容炼技术	
改进固体式 阳极炉	在阳极炉的下端建设烟气二次燃烧室,使阳极炉中的烟气在二次燃烧室进一步高温燃烧,当来自固定式阳极炉大于 1200℃的高温烟气进入二次燃烧室之后,由于燃烧室空间加大,氧气充分,烟气的有机物质得到充分燃烧,也使二恶英得到分解。阳极炉的炉门系统进行技术改	(1)二恶英在 250-500℃ 温度范围内形成,而在 大于 850℃的高温和氧 气存在下发生降解; (2)熔炉的顶部区域需 要足够的氧气以达到完 全燃烧	国内已有应用。实际环保效果 很好,不仅常规污染物得到有 效控制,对抑制二恶英的生成 及对二恶英的治理也有明显 的效果。
	造,配备良好的聚烟罩,加料熔化过程聚烟罩收集的烟气导入二次燃烧室。		
卡尔多炉	低品位废铜不做任何处理,可以直接加入卡尔多炉。	(1)配备了完善的环保 系统,使高温烟气在瞬 间冷却至 400℃以下, 解决了二恶英的污染问 题。 (2)处理原料的含铜量 可高可低,很适应处理 废电路板,尤其是处理 带有电子元件的电路板 卡,效果甚佳。	卡尔多炉优点很多,但其投资 甚高,设备的折旧费用高,而 且是间接操作。
奥斯麦特/艾 萨炉	采用全封闭式的熔炼,并采用周期性的生产方式处理废杂铜,还原和氧化反应阶段在同一个炉子发生。	处理废杂铜,尤其是处 理低品位废杂铜和电子 废料具有金属回收率 高、渣含铜低、粗铜品 位高、二恶英处理环境 效益好等优点。	日本同和矿业(株)于 2007 年引进了该技术处理复杂含 铜废料,经过长时间的试验, 已经取得成功。缺点是设备投 资高,由于原料需要破碎,比 常规的再生铜熔炼技术生产 成本高。
新技术研发	熔池熔炼技术	包括了带有烟气二次燃烧的顶吹熔池熔炼技术和带有烟气二次燃烧的侧吹熔池熔炼技术等。	传统熔炼设备的改造主要是增加熔炼设备的密闭性,减少烟气的外逸,并在固定式熔炼炉的下端建设烟气的二次燃烧室,保证烟气有充足的二次燃烧,使在熔炼过程中产生的二恶英前驱物在高温下得到分解。
IF -는 1 del = 1	I	统的操作方式	
提高加料时的温度	提高加料时的温度, 使炉温达到 800℃以上。		
保持微负压	在全部加料、熔炼过程中保持微		
加料和熔化	负压操作,避免烟气的外溢		

		1	T
保证有足够 的氧	提高熔炼过程的空气过剩系数, 保证废铜在有机物得到充分燃 烧		
对烟气有效 的捕集	炉门设计有效的烟罩,对无意外 溢的烟气进行有效的捕集,并将 烟气导入烟气治理系统进行治 理。		
	末	端治理技术	
高效除尘	二恶英大部分都是吸附在烟尘 颗粒上,只要对颗粒污染物进行 有效的收集,可以达到二恶英有 效治理的目的。	目前大型的再生铜企业都添加了袋式收尘器,但收尘效果不一,推荐采用高效的袋式收尘器。	考虑追加再次燃烧和聚冷
烟气聚冷塔	在烟气进入收尘器之前建设聚冷塔(含喷淋塔)是非常必要的,不仅可以对颗粒污染物进行收集,还可以迅速降温,使温度小于250℃,既满足布袋收尘的要求,又避免了二恶英的合成,而且最重要的是,从经济角度考虑,建设急冷设施是目前一般企业都可以接受的。	(1)二恶英在 250-500℃ 温度范围内形成,而在 大于 850℃的高温和氧 气存在下发生分解; (2)熔炉的顶部区域需 要足够的氧气以达到完 全燃烧; (3)需要设计合理的冷 却系统以减少二恶英再 合成的时间。	防止二恶英重新合成
活性炭吸附	活性炭具有高比表面积,能够有 效地吸附熔炉尾气中二恶英,因 此可以考虑使用活性炭吸附。	可以考虑的工艺包括: (1)利用固定床/移动床反应器进行活性炭吸附处理; (2)在气流中注入粉末活性炭后再追加粉尘过滤器进行去除。	石灰/炭混合物也可以考虑使 用

再生铝:结合我国再生铝行业的实际情况,积极开发相应工艺的主要设备、装备,分阶段提升我国再生铝行业对二恶英污染物的防治和综合治理效果。

表 13 再生铝行业对二恶英污染物防治最佳可行工艺设备推荐

设备	适应性及其特点	其他注释
风选机	由粗碎、细碎,风力输送等装置组成,去除废铝	
/\(\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	中混杂的塑料、橡胶等	
	利用烟气余热对废铝进行加热,使水分、油污,	可迅速解决内含的可移除杂质, 且污
热分解设备	塑料、纸张等有机物在热分解炉中预先去除。常	染较小。但设备投入较大,需维护和
	选用设备有逆流窑、平流窑、向转窑、竖窑等	电能等。推荐大中型企业选用。

	熔炼精炼设备	
铝屑炉	目前国内外比较前沿的废铝熔炼设备,主要用于铝屑、易拉罐和切片的熔炼,炉体由前室、主熔室和侧井组成。	废铝氧化烧损低,回收率高。污染较 为严重,需要配套环保处理设施。
双室反射炉	将传统反射炉用隔墙分为加热室和废料室两个炉室,设备投入相对较低,可以根据具体的工艺流程来添加或删除设备。	主要优点是废气排放低、节能,金属 损耗低、生产效率高。特别适用于再 生铝的熔炼。
带电磁搅拌系统的反射炉	利用电动机的电磁感应作用给炉内铝水以推力进行强制搅拌,该装置有炉底式和在炉壁安装电磁槽式二种,电磁感应产生的推力使铝液沿推力方向,可上下搅拌。	水经搅拌温度均匀,提高了热吸收率, 减少能力损失,耗重油量节约百分之 二十;熔化室密闭,炉内热力不会放 出,缩短熔化时间。
带加料井式的 熔铝炉	该种熔炼炉也是一种双室反射炉,由加料井熔炼炉和磁力泵组成,三者形成一个循环系统。生产中,铝废料持续加到加料井中,被过热的铝液融化,然后在磁力泵的作用下进入反射炉,这样往复进行,达到熔炼的目的。	优点是烧损小,金属回收率高,适应 处理碎的废铝料,更适应处理铝屑。 熔炼炉的形式可以是方形的。
	末端治理设备	
回转炉	利用废铝的自燃来熔化废铝。适合再生铝进行扒 渣和飞灰处理。	优点是节省能源、熔化速度快、炉体 体积小; 缺点燃烧速度无法控制。
集尘室	集尘室投资小,对大于50微米的颗粒有一定的效率,收尘效率可达50%以上。	单纯的设置集尘室不能有效地除去粉 尘和吸附在粉尘上的二恶英等,应该 搭配其余的设备。
旋风收尘器	对大于 5 微米的烟尘颗粒收尘效果很好,被广泛采用。	
喷淋塔	喷淋塔都是用改版卷成或用砖砌成的立式喷淋 塔;在喷淋水中加入碱性物质,可同时治理烟气 中的酸性气体污染物。	喷雾式收尘器是一种简单易行的收尘 设备,广泛应用。
布袋收尘器	再生铝炉窑的烟气温度较低,经过一段烟道冷却 之后,布袋收尘的效果最佳,布袋收尘器可收集 大于2微米以上的尘粒,收尘率可达99%。	适合于再生铝行业烟气中粉尘脱除

再生铅:结合我国再生铅行业的实际情况,提出推荐技术。

表 14 再生铅行业对二恶英污染物防治最佳可行工艺设备推荐

方法名称	方法描述	适应性	特点		
	铅再生熔炼的推荐工艺				
配备二次燃烧 室的固定式熔 炼炉	在固定式熔炼炉的后端配置烟气二次燃烧室。	该种工艺适合我国国情, 并且对二恶英有很好的消 减效果。适合于大中型规 模的再生铅生产企业。	投资低,多数企业可 以接受。		
卡尔多炉	旋转式熔池熔炼,铅膏泥可以由炉顶 直接加入或者有加料枪加入并进行	投资较高,因此生产成本高,不太适合国情。	熔炼效果好,烟气温 度高,可以充分燃烧,		

	,		
	熔炼。		对二恶英破坏性强。
奥斯麦特炉	属浸入式熔池熔炼,铅膏泥从加料口 加入进行熔炼。	技术比较先进,适合于大型的再生铅企业,但投资高,不太适合国情。	奥斯麦特炉的上部有 二次风通入,提高了 烟气中可燃物的燃烧 效率,可以使二恶英 被有效的破坏。
		理技术	
国内开发的废 铅酸蓄电池破 碎分选工艺	基本原理与引进的废铅酸蓄电池破碎分选设备相同。	适应于大中型再生铅生产 企业。建议与固定式熔炼 炉配套。	该工艺是消除再生铅 工业中二恶英污染的 最有效的途径,如果 该工艺严格操作,则 不论采用何种炉型都 不会有二恶英的产 生。
铅膏泥转化工 艺	通过湿法转化,使硫酸铅转化为碳酸铅。	该工艺主要针对铅膏泥中 的硫酸铅而言,经过转化 之后的铅膏泥在熔炼过程 中则不会再产生二氧化 硫。如果尾气治理系统已 经配备了完善的脱硫设 备,可以不进行转化。	产生的副产品销路有一定问题
	生产过程控制-	二恶英技术	
提高燃烧温度	因二恶英在大于 800℃的情况下被分解,因此,应适当控制提高炉内温度, 尤其是加料熔化阶段。	适用于各种类型的企业	
对炉门烟气有 效回收	在炉门设置高效的眼罩,对炉门外的烟气进行有效的收集。	适用于国内各种类型的企业	可以对炉门外溢的烟 气进行有效的回收, 并导入布袋收尘器, 对颗粒污染物进行有 效的捕集。
富氧燃烧	改变传统的燃烧方式,改空气为富氧 助燃剂。	大中型企业都可以采纳	采用富氧燃烧,有一 定的节能效果,但却 可以提高可燃物的燃 烧效率,分解二恶英
末端治理技术			
高效袋式收尘 器	使烟气通过袋式收尘器,烟气中的颗粒污染物被袋式纤维所捕集。建议采用高效的袋式除尘器。	适用于各种类型的企业, 必须在整个熔炼过程全部 开启方能有明显的效果。	由于粉尘和金属化合物具有很高的比较面积,能够很容易的比较所以而感染美,因此他们应该被除去,从而减少二恶英排放。
烟气骤冷塔	使烟气在 3-5 秒时间内从 800℃降低	适用于大中型再生铅企业	可以减少烟气在缓慢

	到 300℃以下。常采用文丘里原理制 造的骤冷塔。		冷却过程中二恶英的 再合成问题。
活性炭吸附	活性炭具有高比表面积,能够有效的 吸附熔炉尾气中二恶英,因此可以考虑使用活性炭吸附。	适用于各种类型的再生铅 企业	N B MIVE

再生锌: 建议的锌烟尘处理工艺有电炉法和直接湿法处理流程。

7.2.4 再生有色金属生产二恶英污染防治政策导向

技术政策应采纳的技术导向如下:

- (一)加速淘汰无烟气治理措施的再生有色金属生产工艺及设备,加速淘汰包括 50 吨以下传统固定式反射炉再生铜生产工艺及设备,1万吨/年以下的再生铝设备、4吨以下反射炉再生铝生产工艺及设备,1万吨/年以下的采用简易高炉等落后方式炼铅工艺及设备。
- (二)铜、铝、铅、锌等有色金属再生熔炼生产过程中,应采取适当措施,有效去除原料中含氯物质及切削油等有机物。
- (三)再生有色金属生产鼓励利用清洁气体燃料,如天然气、煤气或者建设炉前煤气发生炉。
- (四)再生有色金属生产熔炉炉温保持高温,以破坏可能形成的二恶英。衔接熔炉风管 急速降温至污染防治设备入口(如布袋除尘器入口)温度保持在200℃以下。
 - (五)鼓励采用全过程负压状态或封闭化生产,减少二恶英等污染物的排放。
- (六)鼓励采用物理吸附加高效过滤技术处理烟气,如采用活性炭喷射设备降低二恶英排放量。

7.3 废弃物焚烧

7.3.1 废弃物焚烧介绍

根据《国家实施计划》和全国 POPs 调查的结果,我国废弃物焚烧行业二恶英排放主要来自于生活垃圾焚烧、危险废物焚烧和医疗废物(危险废物中特殊的一种)焚烧。

7.3.2 废弃物焚烧二恶英形成过程

在生活垃圾焚烧过程中,二恶英可以随着生活垃圾进入焚烧炉、也可能在焚烧过程中产生,它们更多的是在焚烧过程结束后、在烟气冷却的过程中形成。一般的,二恶英的大量形成是同较差的燃烧条件(批次式进料、高 CO 浓度等)、受污染的进料、以及除尘设备较高的运行温度(高于 200℃)联系在一起的。静电除尘器(ESP)的运行温度过高,就会导致二恶英对于飞灰和空气的排放量增加。因而,这类焚烧设备的排放量将高于使用袋式除尘器或者用低温运行的静电除尘器的焚烧设施。

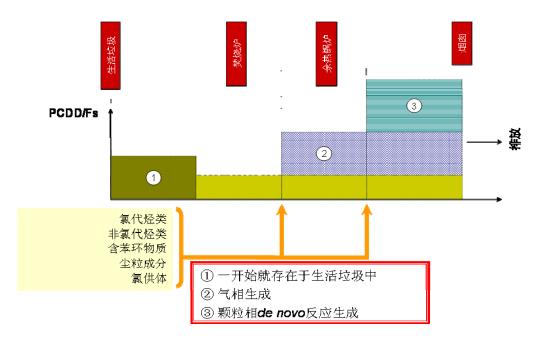


图 9 废物焚烧过程的二恶英产生机理

一般的,危险废物(包括医疗废物)焚烧炉的运行温度和过剩空气量需求都比生活垃圾焚烧炉要高。这样导致了气态二恶英排放的相似性。但是由于危险废物中卤代有机物含量较高,因此任何不完全或者不充分的燃烧过程都会更容易导致二恶英的排放。危险废物焚烧过程二恶英的排放介质同生活垃圾焚烧相同。

7.3.3 废弃物焚烧二恶英减排技术

生活垃圾:研究和实践均表明,"3T+E"工艺+活性炭喷射+布袋除尘器是去除烟气中二恶英类物质的有效途径,"3T+E"焚烧工艺十 SNCR 脱硝+半干法脱酸+布袋除尘器除尘+活性炭喷射的组合技术为目前最优化的烟气污染控制技术,可以同时满足脱氮、脱酸、除尘、去除重金属和二恶英的要求,实现烟气净化的目的。该组合工艺与美国环保局 1995 年推荐的组合工艺是完全一致的。

我国大型生活垃圾焚烧烟气净化系统基本上采用"半干法脱酸+活性炭喷射吸附二恶英 +布袋除尘器除尘"的烟气组合处理工艺,其特点是仅可以达到较高的净化效率,而且其有投 资和运行费用低、流程简单、不产生废水等优点。在国内应用的半干法烟气脱酸工艺主要有 以下三种技术:

- (1) 喷雾干燥法烟气净化技术;
- (2) 循环悬浮法烟气净化技术;
- (3) 多组分有毒废气治理技术。

危险废物焚烧(包括医疗废物)与生活垃圾焚烧相类似,控制焚烧厂烟气中二恶荚的排放,可从控制来源、减少炉内形成、避免炉外低温区再合成以及提高尾气净化效率四个方面

着手。危险废物焚烧应充分考虑处理量和废物特性等方面的差异,合理选择进料(充分破碎搅拌,保证均一性)、炉型(如:回转窑、水泥窑)、工艺(急冷设施)等技术参数。

7.3.4 废弃物焚烧二恶英污染防治政策导向

技术政策应采纳的技术导向如下:

(一)废物焚烧行业一般要求

- 1、应设置先进、完善和可靠的自动控制系统和烟气在线监测系统,确保废物在焚烧炉得以充分燃烧。
- 2、烟气除尘装置推荐采用高效可靠的布袋除尘器,并依据烟气在线监测系统中粉尘排放浓度对布袋的完好性进行监测。
 - 3、烟道上鼓励设立活性碳吸附装置或多孔性吸附剂吸收塔(床),以进一步吸附二恶英。
- 4、焚烧飞灰应收集后作为危险废物送安全填埋场进行无害化处理处置。有条件时可以 对飞灰进行固化处理后再送填埋场处置。

(二) 生活垃圾焚烧

- 1、城市生活垃圾焚烧宜采用已在国内得到广泛应用并通过国家环保检测达标的成熟技术,审慎采用目前尚未得到实际应用验证的焚烧技术。
- 2、焚烧炉设计时应针对我国生活垃圾特点,采用合理的焚烧炉结构;烟气在后燃室应在不低于850℃的条件下停留不少于2秒;保持焚烧炉出口烟气中氧气含量不少于6%(干烟气);合理控制助燃空气的风量、温度和注入位置,以保证足够的炉内湍流程度。焚烧炉渣热灼减率小于5%。

(三)危险废物(包括医疗废物)焚烧

- 1、危险废物的焚烧应根据危险废物种类和特征选用合理的成熟炉型,宜采用以回转窑炉为基础的焚烧技术,并应配套必要的烟气净化处理系统。
- 2、危险废物入炉前需根据其成分、热值等参数进行搭配,危险废物的搭配应注意相互间的相容性,以保障焚烧炉稳定运行。
- 3、严格控制燃烧室烟气的温度、停留时间和流动工况。焚烧炉温度应达到 1100℃以上(医疗废物焚烧炉膛中心温度不低于 750℃,控制二次燃烧室烟气温度≥850℃),焚烧炉烟气停留时间应在 2.0 秒以上,燃烧效率大于 99.9%,焚毁去除率大于 99.99%。对于焚烧多氯联苯(PCBs)废物的焚烧炉,焚烧炉温度应达到 1200℃以上,焚毁去除率大于 99.9999%。焚烧残渣的热灼减率小于 5%。焚烧炉出口烟气中的氧气含量应为 6%~10% (干烟气)。
- 4、必须设置急冷系统对焚烧产生的高温烟气进行急冷处理,控制烟气 200~500℃温度 区间的停留时间小于 1 秒,减少二恶英的再合成风险。
- 5、鼓励在烟气净化系统中采用烟气选择性催化脱硝装置,在实现控制 NOx 排放的同时进一步降解烟气中二恶英排放量。
- 6、正确起停焚烧炉,焚烧炉起动时应先启动助燃燃烧器,待炉温升至设定工作温度后, 才能进行废物投料。焚烧炉进入停炉程序时,应立即启动助燃燃烧器以保持炉内高温焚烧,

直至将残留废物燃尽;或阻绝空气进入燃烧室,进行压火作业以减少废气排放。

7、应尽可能提高焚烧系统稳定运行的连续时间,减少焚烧炉的启动和停炉次数,减少 因非正常工况而产生二恶英。

7.4 制浆造纸

7.4.1 制浆造纸介绍

制浆,就是利用化学或机械的方法,或是两者结合的方法,将植物纤维细胞从原料中分离出来,变成本色纸浆(未漂白)或是漂白纸浆的生产过程,而制浆造纸历程如下图所示,现代的造纸工序可分为制浆、漂白、抄纸加工等主要步骤。制浆造纸工艺流程示意图如下:

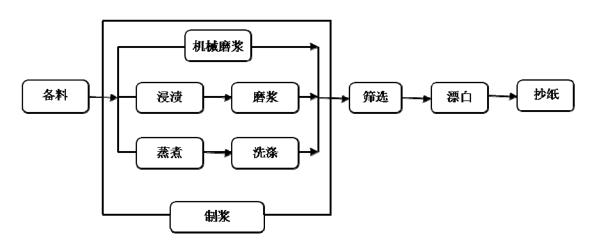


图 10 造纸工艺示意图

7.4.2 制浆造纸二恶英形成过程

制浆造纸行业二恶英主要产生于有氯漂白工艺中。含氯的漂白处理过程可能会形成二恶英(只有 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF)。大部分的 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF都是在漂白产生的,该阶段氯和 TCDD 的前体苯并二恶英(DBD)还有 TCDF的前体苯并呋喃(DBF)发生反应。没有被氯化的二恶英前体在某些矿物油中是非常常见的,这些物质都是纸浆和造纸工业中常用的消泡剂的成分,它们是形成二恶英的主要前体物。木材本身可能也是二恶英前体的来源。在特殊压缩的木材中前体物的浓度比普通的木材中的浓度高。而且压缩木材的香豆酰类的木质素含量也很高,这种木质素可能就是类似 DBD 和 DBF的前体物的来源。

7.4.3 制浆造纸二恶英减排技术

UNEP 的 BAT/BEP 导则中推荐的主要技术如下,它们不受原料种类(木本或草本)的限制。

- ①减少多氯化合物的使用从而减少元素氯的使用,可以增加使用二氧化氯作为替代品;
- ②废除元素氯漂白,使用二氧化氯漂白的无元素氯漂白(ECF)工艺作为替代方法(或者使用过氧化氢、臭氧等的全无氯漂白(TCF));

- ③使用不含苯并二恶英(DBD)和苯并呋喃(DBF)的消泡剂;
- ④最大化去除木素以减少多氯化物的使用;
- ⑤不使用被多氯苯酚污染的木材碎片生产纸浆。

另外国际上众多实践表明,以二氧化氯(CIO₂)漂白的 ECF 工艺来替代元素氯漂白工艺能够大幅削减二恶英的生成量。

7.4.4 制浆造纸二恶英污染防治政策导向

在《产业结构调整指导目录(2011)》中,明确要求鼓励无元素氯(ECF)和全无氯(TCF)化学纸浆漂白工艺开发及应用,限制元素氯漂白制浆工艺,在满足上述要求之外,技术政策应采纳的技术导向如下:

制浆造纸二恶英污染防治:

- (一)减少油基消泡剂的使用。
- (二)对于新建设施:不得使用元素氯和次氯酸盐的纸浆漂白工艺,应采用以二氧化氯为漂白剂的无元素氯漂白(ECF)工艺,鼓励采用使用过氧化氢、臭氧等的全无氯漂白(TCF)或氧脱木素工艺。
 - (三)鼓励采用深度脱木素技术、强化漂前浆的洗涤等工艺减少漂白化学药剂的用量。

7.5 遗体火化

7.5.1 遗体火化介绍

遗体火化火化流程如下图所示,基本工艺流程与焚烧行业相似。

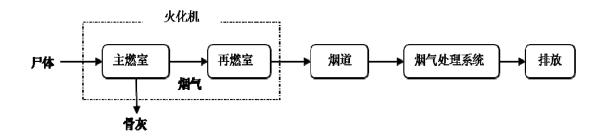


图 11 遗体火化火化工艺示意图

7.5.2 遗体火化二恶英形成过程

由于尸体和伴随尸体燃烧的一些塑料中含有氯化物、污染物前体和氯元素在烟道中可以 从头合成二恶英:不充分燃烧烟气,在 250~500℃停留时间较长也可以生成二恶英。

7.5.3 遗体火化二恶英减排技术

(1)烟气有效收集: 当采用余热回收技术和烟气收集技术时,可以通过将焚尸炉完全密封来达到防止污染物外溢的目的。这主要是对焚尸炉使用合适包裹和管道系统来完成的。

- (2) 使用空气污染物防治装置:
- a 大型的焚尸炉必须安装,考虑二恶英与其它污染物的综合治理。必须小心二恶英在污染控制设施中发生从头合成反应。
 - b袋式除尘器很有效,在去除颗粒物的同时有利于去除二恶英。
 - c活性碳吸附对二恶英去除也很有效,常用的有固定床和移动床,以及粉末喷射式等等。
 - d 使用粉末活性碳时,必须配合袋式除尘器。

7.5.4 遗体火化二恶英污染防治政策导向

技术政策应采纳的技术导向如下:

- (一)遗体火化宜采用如天然气、液化石油气等清洁燃料,应尽量减少随葬品中聚氯乙烯(PVC)、金属等成分的使用。
- (二)遗体火化机应确保遗体及其随葬品能得到充分燃烧,火化机炉膛温度保持在850℃以上,应具备再燃室,烟气在再燃室的停留时间不小于2秒,再燃室出口烟气中氧含量不得低于8%。
- (三)火化机应安装烟气净化装置,利用烟气急冷、布袋除尘、活性炭吸附等技术或其组合来有效地削减和控制烟气中二恶英的含量,不得在没高效除尘器的条件下进行烟气排放。

7.6 化工生产

7.6.1 化工生产介绍

化工生产涉及包括 2, 4-滴类产品生产、三(五)氯苯酚生产、氯苯生产、乙烯氧氯化 法生产聚氯乙烯等生产。

7.6.2 化工生产二恶英形成过程

相对于其它行业,化工行业显得较为特殊。在化工过程中,在温度合适并有一些催化物质存在的条件下,极易产生二恶英,并且主要存留在产品与废渣中。

UNEP 工具包中明确指出化工生产中二恶英产生机理: "对于涉及到氯的化工过程,只要满足以下一个或几个条件,就有利于 PCDD/PCDF 的生成:

- ——温度高(>150℃)
- ——碱性条件(特别是在精制过程中)
- ——有紫外辐射或其他游离基激发。

7.6.3 化工生产二恶英减排技术

目前,UNEP制订的BAT/BEP工具包对于化工行业的描述基本停留在理论上,可供借鉴的有操作性的内容很少。在这种情况下,控制技术需要结合国家产业结构调整政策,对相关的落后工艺进行淘汰,并鼓励各化工企业应通过技术创新,改革工艺路线或优化工艺条件

以减少生产过程中二恶英的生成量,降低含氯精细化工产品中残留的二恶英含量;鼓励这些产品的应用部门寻找合适的替代产品。

7.6.4 化工生产二恶英污染防治政策导向

在《产业结构调整指导目录(2011)》中,明确要求淘汰高毒农药产品六六六、限制起始规模小于30万吨/年的乙烯氧氯化法聚氯乙烯生产,在满足上述要求之外,技术政策应采纳的技术导向如下:

- (一)企业应通过技术创新,改革工艺路线或优化工艺条件以减少生产过程中二恶英的生成量,降低含氯精细化工产品中残留的二恶英含量;鼓励这些产品的应用部门寻找合适的替代产品。
- (二)化工生产过程中产生的二恶英类危险废物不宜进行综合利用,应按照危险废物管理要求进行环境无害化处置。

8条目说明

8.1 对《总则》主要条文的说明

原文: (一)为贯彻《中华人民共和国环境保护法》等相关法律法规,落实《中华人民 共和国履行〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉国家实施计划》,防治二恶英污染, 保障生态环境安全和人体健康,促进二恶英污染防治技术进步,制定本技术政策。

编制说明:二恶英具有高生物毒性,同时具有难以降解、可在生物体内蓄积的特点,进入环境将长期残留,会对人类健康和环境的可持续发展构成极大威胁。从目前的二恶英污染防治技术来看,我国已经在部分行业的污染控制、清洁生产等领域开展了相关工作,环境管理体系不断完善。但针对二恶英污染防治技术控制还缺乏宏观的政策性指导文件,相关行业的技术革新和行业管理缺乏政策和技术导向。

环境保护技术政策作为我国环境政策体系的重要组成部分,是环境保护战略的延伸和具体化,是政府部门根据一定阶段的经济发展水平、发展趋势和环境保护的工作需要,为落实《中华人民共和国履行〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉国家实施计划》,保护生态环境,建设生态文明,保障人民身体健康,促进经济社会与环境协调发展,针对主要二恶英排放行业,提出指导性的技术导则和技术路线,用来促进行业技术进步和技术革新。因此,针对我国二恶英污染防治的实际需求,制定本技术政策具有重要的意义。

原文:(二)本技术政策为指导性文件,供有关单位在二恶英污染防治工作中参照采用。

说明: 该条文体现了技术政策的性质和明确了该技术政策适用范围。

原文:(三)本技术政策提出了铁矿石烧结、电弧炉炼钢、再生有色金属生产、废物焚烧、制浆造纸、遗体火化和特定化工产品生产行业的二恶英污染防治技术路线和技术方法。

说明: 本技术政策中涵盖了铁矿石烧结、电弧炉炼钢、再生有色金属生产、废物焚烧、制浆造纸、遗体火化和特定化工生产等7个行业,这里称之为"主要二恶英排放行业",而依

据环境保护部发布的《关于加强二恶英污染防治的指导意见》,7个主要二恶英排放行业中,铁矿石烧结、电弧炉炼钢、再生有色金属生产和废物焚烧又被定义为"重点二恶英排放行业"。

原文:(四)二恶英污染防治应遵循全过程控制原则,通过加强源头削减、优化过程控制、积极推进污染物协同控制与专项治理相结合的技术路线,减少二恶英的产生和排放。

说明:全过程管理,即使用管理手段和技术手段,在源头上减少生成二恶英的前驱物含量,减小产生二恶英的潜在风险;在生产过程中控制工艺运行参数,避开二恶英的生成条件;在末端治理中采用针对性的处理技术,控制二恶英向环境中排放。在全过程管理的实施过程中,针对不同行业的工艺过程,应确定管理重点,或侧重于源头控制,或侧重于过程控制,亦或侧重于末端控制,但三种控制管理必须相互配合,并通过优化工程设计,在控制二恶英的基础上,实现与其它常规污染物的协同控制,以求二恶英减排最大化。

原文:(五)二恶英污染防治的阶段性目标:到 2015年,基本控制主要行业二恶英排放增长的趋势,其单位产量(处理量)排放强度降低 10%;到 2020年,基本实现主要行业二恶英排放的全面削减。

说明:本条文的制定体现了二恶英污染防治技术政策与《中华人民共和国履行〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉国家实施计划》和《全国主要行业持久性有机污物污染防治十二五规划》目标的衔接性,以其通过主要行业结构调整,加快淘汰落后产能,完善二恶英污染控制标准与技术规范,加快推进 BAT/BEP 技术的推广应用,实现主要行业二恶英整体污染防治水平的提高,提出行业结构及污染控制要求,从而实现二恶英的全面减排。

8.2 对《源头削减》主要条文的说明

原文:(一)鼓励铁矿石烧结选用低氯化物含量的原料,减少氯化钙熔剂的使用;对加入原料中的轧钢皮、铁屑宜进行除油等预处理措施;鼓励烧结工艺选用氯、铜等杂质含量低的高品位铁精矿。

说明:铁矿石的塑性包括烧结和球团,粒度介于 0.1~6.3 mm 的铁矿石需要烧结造块,而粒度小于 0.2 mm 的精矿粉必须采用球团。由于我国铁矿以贫矿为主,铁矿石品位低,所以我国炼钢多采用烧结矿。就铁矿石烧结行业而言,一般认为二恶英生成途径主要为"从头合成"。大量的研究表明,二恶英很可能就是在焰峰穿透料层之前的时候在烧结床层和烧结料层下面的冷却层中形成的,而氯源的引入则是铁矿石烧结中二恶英生成的主要物质因素。在铁矿石烧结过程中,氯源存在 3 种引入途径,一是利用轧铁皮、铁屑、钢铁厂回收粉尘做原料时,若不清洁,则可能引入氯源。在铁矿石烧结行业中,除了铁矿粉(原矿及精矿粉)、熔剂(石灰石、生石灰、白云石)、燃料(焦粉或无烟煤)之外,会在烧结原料中加入轧铁皮、铁屑等材料,若这些材料上附着有油、漆,或是含氯物质等,即可为二恶英的生成提供氯源条件。我国《清洁生产标准 钢铁行业(烧结)》(HJ/T 426-2008)中明确指出,烧结原料选取要"控制易产生二恶英物质的原料,以减少二恶英物质产生"。二是焦炭,我国目前尚没有关于清洁燃煤的相关规定,钢铁行业的清洁生产中,也没有对燃煤清洁程度的要求,同时,在《冶金焦炭》(GB/T1996-2003)中,亦未提出冶金焦炭的含氯指标,所以,技术政

策无法对钢铁行业所用的焦炭和无烟煤提出质量和清洁程度的具体要求。三是熔剂,除了碱性烧结、酸性烧结时所需要加入的石灰石、生石灰、白云石或石英石等之外,当需要脱除As、Cu、Cd、Pb、K等元素时,则需要加入 CaCl₂熔剂,这就为铁矿石烧结引入了外加氯源,所以,铁矿石烧结行业因依据铁矿粉的品位和微量金属的含量谨慎使用 CaCl₂熔剂,在不影响正常生产的情况下,应恰当或尽量减少对其的使用,而非过量使用。

原文: (二)对于利用废钢原料的电弧炉炼钢,应对生产原料进行清洗等预处理,以有效脱除附着于原料之上的涂层、切削油等油污及含氯物质。废钢预热工艺应配套安装高效除 尘设施。

说明:在当今的钢铁生产中,废钢占全部原料的 34%,是重要的原料。废钢消耗在原料消耗中的比例很大程度上取决于生产工艺,转炉炼钢生产工艺消耗废钢比例约为 10%,而电炉炼钢则近 100%。废钢中含有的污染物包括:油、塑料和其它烃类污染物,是二恶英的主要来源。对废钢进行分选处理,尽量减少含有氯、油等相关污染物的废钢入炉量,并对含有机物的废钢进行切碎筛选加工处理,减少废钢中含有的污染物。我国《清洁生产标准 钢铁行业(炼钢)》(HJ/T 428-2008)中指出,电炉炼钢原料选取要"对带有涂层及含氯物质的废钢原料进行预处理,以减少二恶英物质产生"。

原文: (三)再生有色金属生产过程中,应采取预处理措施分离原料中的塑料等含氯物质; 鼓励采用富氧燃烧技术,提高燃烧效率,减少烟气的产生量; 鼓励利用天然气、煤气等清洁燃料。

说明:再生有色金属行业中,因为废杂铜、铝等来源于不同的渠道,受到过不同程度的污染,这些污染物会在熔炼过程为二恶英的产生提供物质条件。目前国内大型的再生金属企业采用预处理,将混杂在废铜、废铝等中的污染物分离出,如分离出塑料等有机污染物等,减少在熔炼过程中产生污染物。另外,废铜碎料水洗是再生铜行业预处理的一个发展趋势。

原物料中含有未完全破坏的 PCDD/Fs, 在温度不足以导致彻底分解前会使 PCDD/Fs 释放出。在燃料不完全燃烧的情况下也会产生不完全燃烧的产物如氯苯、氯酚及多氯联苯,这些前驱物反应可以形成 PCDD/Fs。而在熔炉内,燃烧时常会形成环状结构之烃类化合物的燃烧型中间产物,如恰巧有"氯"存在,则亦会产生 PCDD/Fs。采用富氧燃烧技术,可以提高燃烧效率,减少烟气的产生量,尽可能破坏生成二恶英。

原始的再生铜、铝等生产工艺采用煤炭作为燃料,生产过程中产生的污染物对环境有严重的影响。目前国内大中型企业从节能、环保等方面考虑,已经将燃料改为液体或气体燃料,包括重油、天然气、煤气等,这样,不仅可以起到节约能源的作用,同时也能减少污染物的产生。

原文:(四)固体危险废物入炉焚烧前应根据其成分、热值等参数进行合理搭配,保障入炉废物的均质性,实现焚烧炉稳定运行。

说明:由于危险废物中卤代有机物含量较高,任何不完全或者不充分的燃烧过程都会更容易导致二恶英的排放。因此,必须保证焚烧炉的稳定运行。我国《危险废物集中焚烧处置

工程建设技术规范》(HJ/176-2005)亦有规定: 危险废物入炉前需根据其成分、热值等参数进行搭配,避免不相容的危险废物混合后产生不良后果。同时,对入炉前的危险废物应酌情进行破碎和搅拌处理,使废物混合均匀以利于焚烧炉稳定、安全、高效运行。

原文:(五)鼓励遗体火化采用如天然气、液化石油气、轻柴油等清洁燃料,并减少随葬品中聚氯乙烯(PVC)、金属等成分。

说明:燃油式火化机,以轻柴油为燃料,是一种普及面很广的火化机,约占我国火化机总数的80%。常用的轻柴油为0#~20#轻柴油,属于固定燃烧设备(机动车除外)的清洁能源范围。同时,我国亦存在使用天然气、液化石油气的设备。如果使用重油作为燃料,会增加产生二恶英的风险。

遗体火化过程中,会伴随着随葬品的焚烧,包括纤维、含氯塑料等,这些物质会作为二恶英前驱物,而随随葬品中的金属,如铜丝,在二恶英是产生过程中起到催化作用,因此,因减少随葬品中的含氯物质和金属。

原文: (六)制浆造纸过程宜减少油基消泡剂的使用。

说明: 制浆造纸行业二恶英主要产生于漂白过程,其中三个方面的原因可能导致二恶英生成: 防腐剂的使用、消泡剂的使用、有氯漂白。

防腐剂的使用:多氯酚类物质(PCP)是常用的木材防腐剂,可以作为产生二恶英的前驱物,是产生二恶英的重要条件。但在中国,从未发现过使用枕木和坑木制浆的现象,所以,防腐剂问题可以不作为二恶英污染防治技术的重点。

消泡剂的使用:这里的消泡剂主要指油基消泡剂,这种消泡剂中含有二苯并二恶英(DBD)和二苯并呋喃(DBF)等的二恶英前驱物,故这里针对消泡剂的使用提出要求。

有氯漂白:含氯的漂白处理过程可能会形成二恶英(只有 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF)。大部分的 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF都是在漂白产生的,在该阶段,氯和 TCDD 的前驱物苯并二恶英(DBD)还有 TCDF的前驱物苯并呋喃(DBF)反应生产二恶英。对于有氯漂白,已经在《造纸产业发展政策》名录里明确指出禁止新上项目使用元素氯漂白(现有企业应逐步淘汰)。另外,对于漂白过程的要求,《产业结构调整指导目录(2011年)》中明确提出,鼓励无元素氯(ECF)和全无氯(TCF)化学纸浆漂白工艺开发及应用。

8.3 对《过程控制》主要条文的说明

原文:(一)铁矿石烧结、电弧炉炼钢、再生有色金属生产、废物焚烧和遗体火化设施 应配备先进、完善、可靠的自动控制系统和烟气在线监测系统,保障设施正常运行。

说明:二恶英的大量产生,很多是设备在非正常工况情况下运行或是在启停机时发生的。安装自动控制系统和烟气在线监测系统的目的就是监控工艺运行的稳定性,以确保工况稳定,避免因不稳定运行而造成二恶英的大量产生。在国家标准中,也已经明确规定,铁矿石烧结、炼钢生产、再生有色金属生产、废物焚烧和遗体火化5个行业应安装烟气在线监测系统的要求,具体要求如下:

铁矿石烧结:《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》(GB 28662-2012)中规定:

新建企业和现有企业安装污染物排放自动检测设备的要求,按照有关法律和《污染源自动监控管理办法》的规定执行。

炼钢生产:《炼钢工业大气污染物排放标准》(GB 28664-2012)中规定:新建企业和现有企业安装污染物排放自动检测设备的要求,按照有关法律和《污染源自动监控管理办法》的规定执行。

再生有色金属:再生铜、铝、铅的《再生有色金属工业污染物排放标准》(征求意见稿)中规定:新建企业和现有企业安装污染物排放自动检测设备的要求,按照有关法律和《污染源自动监控管理办法》的规定执行

废物焚烧:《危险废物集中焚烧处置工程建设技术规范》(HJ/176-2005)中规定:自动控制的主要内容应根据焚烧厂的规模和各工艺系统的设置情况确定。一般可包括:进料系统控制、焚烧系统控制、热能利用系统控制和烟气净化系统控制等。

遗体火化:《火葬场大气污染物排放标准》(征求意见稿)中规定:新建单位和现有单位安装污染物排放自动监控设备的要求,按有关法律和《污染源自动监控管理办法》的规定执行。

原文: (二) 再生有色金属冶炼过程中应保持高温(通常再生铜冶炼宜高于 850℃, 再生铝熔炼宜高于 750℃), 以破坏形成的二恶英。鼓励采用全过程负压状态或封闭化生产, 以减少二恶英等污染物的排放。

说明: 对再生有色金属生产使用高温高效的熔炼,以提高燃烧效率,是欲弥补原料预处理环节薄弱的工艺上,控制二恶英在熔炼过程中的生成风险。采用全过程负压状态和封闭式生产,在提高有色金属的回收率的同时也减少了烟气的无组织排放,从而大大减少二恶英等污染物的排放。

原文: (三)废物焚烧应保持焚烧系统连续稳定运行,减少焚烧炉的启动和停炉次数,减少因非正常工况运行而产生的二恶英。生活垃圾和危险废物焚烧过程的温度、烟气停留时间等应严格执行国家相关规定,并合理控制助燃空气的风量和注入位置,以保证足够的炉内湍流程度。

说明:生活垃圾焚烧应采用国内得到广泛应用并通过国家环保检验达标的成熟设备。对于生活垃圾焚烧过程的运行参数,《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB18485-2001)中已给出明确标准,对于二恶英污染控制而言,烟气在后燃室应在不低于850℃的条件下停留不少于2秒最为关键,《生活垃圾焚烧污染控制标准》还规定,保持焚烧炉出口烟气中氧气含量不少于6%(干烟气);合理控制助燃空气的风量和温度,以保证足够的炉内湍流程度。

对于危险废物焚烧过程的运行参数,《危险废物焚烧污染控制标准》(GB18484-2001)和《危险废物集中焚烧处置工程建设技术规范》(HJT 176-2005)中已给出明确标准: 危险废物焚烧炉应设置二次燃烧室,并保证烟气在二次燃烧室 1100℃以上停留时间大于 2s,同时,燃烧效率应大于 99.99%,焚毁去除率大于 99.99%;对于焚烧多氯联苯 (PCBs)废物的焚烧炉,焚烧炉温度应达到 1200℃以上,焚毁去除率大于 99.9999%;焚烧残渣的热灼减率

小于 5%; 焚烧炉出口烟气中的氧气含量应为 6%~10% (干烟气)。危险废物的焚烧鼓励采用以回转窑炉为基础的焚烧技术。

医疗废物属于危险废物的一种,对于医疗废物焚烧过程的运行参数,《医疗废物焚烧炉技术要求(试行)》(GB 19218-2003)规定焚烧炉炉膛中心温度不低于 750℃,控制二燃室烟气温度高于 850℃,烟气停留时间应在 2.0 秒以上,焚烧炉出口烟气中的氧气含量应为6%~10%(干烟气)。《医疗废物集中焚烧处置工程技术规范》(HJ/T177-2005),《医疗废物集中处置技术规范(试行)》,《危险废物焚烧污染控制标准 GB 18484-2001》中也对控制二燃室烟气温度高于 850℃,烟气停留时间应在 2.0 秒以上提出了明确标准。

原文:(四)遗体火化机应配备再燃室,确保遗体及其随葬品充分燃烧;应合理控制一燃室和再燃室的炉膛温度、烟气停留时间和助燃空气风量,减少二恶英的生成与排放。

说明:《火葬场大气污染物排放标准(征求意见稿)编制说明》:保证火化机炉膛温度在850℃以上,使二恶英完全分解;保证火化烟气在再燃室中有足够的停留时间≥2s,使可燃物完全燃烧;优化火化机的再燃室设计,合理配风,提高烟气的湍流度;保证足够的炉膛空气供给量,排放出口烟气中的氧气含量应为8%~12%。

原文:(五)制浆过程鼓励采用深度脱木素或氧脱木素工艺、强化漂前浆洗涤工艺;制浆造纸新建设施应采用以二氧化氯为漂白剂的无元素氯漂白(ECF)工艺,鼓励采用过氧化氢、臭氧等全无氯漂白(TCF)工艺。

说明:在清洁生产方面,现已发布的《清洁生产标准 造纸工业(漂白碱法蔗渣浆生产工艺)》(HJT 317-2006)、《清洁生产标准 造纸工业(硫酸盐化学木浆生产工艺)》(HJT 340-2007)、《清洁生产标准 造纸工业(漂白化学烧碱法麦草浆生产工艺)》(HJT 339-2007) 鼓励 ECF 和 TCF 漂白工艺。

目前,为提高木素脱除效率,减少化学漂白剂的使用,蒸煮过程中开发使用深度脱木素技术,强化漂前浆的洗涤等工艺。深度脱木素技术,是通过蒸煮过程中达到或满足均匀分布碱浓、蒸煮最高温度尽可能的低、保持低溶解的木素和 Na⁺浓度四个条件的提高木素脱除效率的技术。强化漂前浆的洗涤,针对的是蒸煮后的浆料,该浆液是制浆和废液组成的悬浮液,洗涤的目的是将废液与纤维分离,强化漂白前的浆液洗涤,是通过加强过滤、挤压、扩散或是置换的方式,提高废液与纤维的分离效果。

原文:(六)2,4-滴、三(五)氯苯酚、氯苯和乙烯氧氯化法生产聚氯乙烯等化工产品的生产过程中,应优化主体合成反应、蒸馏等工艺条件,减少二恶英的生成量,并降低含氯精细化工产品中残留的二恶英含量。

说明:化工涉及 2,4-滴类、三(五)氯苯酚生产、氯苯生产、乙烯氧氯化法生产聚氯乙烯等。化工生产过程中,二恶英的生成环节主要存在于化工反应合成过程和蒸馏过程中。但二恶英的生成在这些环节很难控制,所以,只有从工艺角度进行控制。因此,鼓励各化工企业通过技术创新,改革工艺路线或优化工艺条件以减少生产过程中二恶英的生成量,降低含氯精细化工产品中残留的二恶英含量。

8.4 对《末端治理》主要条文的说明

原文: (-) 铁矿石烧结、电弧炉炼钢、再生有色金属生产、废物焚烧和遗体火化等行业应配置袋式除尘器、静电除尘器等高效除尘设施。鼓励二恶英与常规污染物 $(NO_X,SO_2,$ 颗粒物、重金属等) 的协同控制技术。

说明:铁矿石烧结、电弧炉炼钢、再生有色金属生产、废物焚烧和遗体火化等行业不得在没有任何高效除尘设备的情况下进行烟气排放,高效除尘器一般指袋式除尘器和电除尘器等,鼓励多处理设备串联使用。

协同控制技术是指在除尘、脱硫、脱硝、脱重金属等去除常规污染物的基础上,开发协同去除二恶英的综合性减排技术,而不是单一污染物减排技术。例如,对于烧结机,是指高效除尘(电袋复合除尘)、脱硫、烟气循环等协同减排技术组合在一起,可以明显降低建设投资和运行成本,而单一污染物减排技术不仅投资大、运行成本高,而且效果也不一定理想。再如,在废弃物焚烧过程中采用"3T+E"工艺+活性炭喷射+布袋除尘器是去除烟气中二恶英类物质的有效途径,"3T+E"焚烧工艺十 SNCR 脱硝+半干法脱酸+布袋除尘器除尘+活性炭喷射"的组合技术为目前最优化的烟气污染控制技术,可以同时满足脱氮、脱酸、除尘、去除重金属和二恶英的要求,实现烟气净化的目的。

原文:(二)鼓励采用物理吸附和高效过滤组合技术处理烟气,如活性炭喷射技术或安装多孔吸附剂吸收塔(床)等。鼓励铁矿石烧结行业采用烧结烟气循环技术。

说明:活性炭处理可以去除烟气中的二恶英。由于活性炭比表面积很大,可以吸附二恶英。用于处理尾气的活性炭装置一般是多孔吸附剂吸附塔(床),也可以是通过将活性炭喷射加入气流中,再以高效除尘器以尘粒的形式捕捉并加以回收的处理方法。

多孔吸附剂吸收塔(床)技术主要包括吸附反应工艺、分离/再生工艺和副产品回收工艺三部分。烟气进入吸附反应塔,通过活性炭床层将二恶英物质吸附于活性炭等颗粒中,再经除尘设施有效去除颗粒物;吸附饱和的活性炭在分离塔中经再生炉高温加热,分解消除二恶英后活性炭再循环利用。

烟气循环技术是由芬兰 Outotek/SVAI 公司研发的烧结烟气优化排放技术,国外已有许多应用实例。烧结烟气在烧结机系统内循环,减少烟气排放量,最终可回收 40%-50%的烟气进行循环使用。该技术减少末端治理的烟气量和排放量,限制污染源排放污染物,减少固体燃料的消耗,有利于二恶英的减排,可减少二恶英排放量 65%-70%,同时,节省了烟气净化费用。欧洲钢铁企业有应用实例,该技术需对现有烧结系统进行改造,投资和成本较高,适用于新建烧结机,具有广阔的应用前景。

原文:(三)铁矿石烧结、电弧炉炼钢、再生有色金属生产和危险废物焚烧等进行尾气处理时,应配置烟气急冷设施,保证在后续管路和设备中烟气不结露的前提下,尽可能降低烟气在低温区的停留时间,减少二恶英的生成与排放。

说明: 大量研究表明,集尘设备入口处废气温度在 200℃以下可以有效抑制二恶英生成。 对铁矿石烧结行业而言,由于其工艺本身的特点,机头产生的废气温度一般均低于 200℃。 而对于电弧炉炼钢、再生有色金属生产和废物焚烧等行业,要求集尘设备入口处废气温度低于 200℃,目的是避开 200~500℃温度区间,减小二恶英产生几率。

《医疗废物集中焚烧处置工程技术规范》(HJ/T177-2005)中规定: 医疗废物焚烧过程应采取下列二恶英控制措施: 废物燃烧产生的高温烟气应采取快速冷却措施, 控制烟气在200~500℃温度区间的停留时间小于 1 秒,此要求也适用于生活垃圾焚烧和危险废物焚烧。在《火葬场大气污染物排放标准》(征求意见稿)的编制说明中也指出: 遗体火化设备的末端处理技术火化机与焚烧炉排放控制相似,主要设备包括热交换器(急冷装置)、烟气除尘净化装置、除臭装置、除酸装置、活性炭吸附、喷射装置、催化过滤装置等部分。

原文:(四)铁矿石烧结、电弧炉炼钢、再生有色金属生产、废物焚烧等进行烟气热量回收利用时,应避开二恶英生成的温度区间。

说明:在钢铁行业,《钢铁行业发展政策》(2005年)中提出要求:烟气热量必须用于生产过程或者对热量进行回收利用;在焚烧行业中也存在热量回收,如利用余热锅炉进行热量回收等,《危险废物集中焚烧处置工程建设技术规范》(HJ/176-2005)、《医疗废物集中焚烧处置工程技术规范》(HJ/T177-2005)中都提出了"热能利用应避开 200~500℃温度区间";在再生有色金属生产行业中,亦存在热量回收、回用,所以,对于二恶英的污染防治,凡存在热量再利用的主要二恶英排放行业,都有达到这一要求。

原文: (五)鼓励对铁矿石烧结、电弧炉炼钢、再生有色金属生产等烟气净化设施产生的含二恶英烟尘进行综合利用,但应避免二恶英重新再次生成。

说明:在钢铁行业,铁矿石烧结机头的静电除尘器产生的飞灰,可以作为烧结原料部分或全部回用,有效降低了 PCDD/Fs 向环境的排放。在利用废钢进行炼钢生产的过程中,钢铁表面镀层金属会进入烟气,进入烟气净化设施产生的粉尘,《钢铁产业发展政策》(中华人民共和国国家发展和改革委员令第 35 号)指出:电炉必须配套烟尘回收装置;再生有色金属生产过程中,尤其是合金处理过程中,低沸点金属会富集于烟气,并进入粉尘。在进行综合利用时,要满足二恶英污染防治技术政策中关于过程控制的要求,避免二恶英类物质的二次污染。

原文:(六)废物焚烧产生的飞灰、化工生产过程中产生的含二恶英危险废物应按照国家相关规定进行无害化处置。

说明: 焚烧飞灰中含有大量有害物质,包括对人体健康有害的有机污染物,如二恶英、 重金属等,需要按有关规定进行无害化处置。

在化工生产过程中产生的含有二恶英或含有列入危险废物名录的二恶英前驱物的废物, 我们称之为二恶英类危险废物,这类废物因可能造成二次污染而不宜再进行综合利用,应按 照我国危险废物相关管理要求,妥善进行焚烧、固化并安全填埋等环境无害化处理处置。

8.5 对《鼓励研发的新技术》主要条文的说明

原文:(一)鼓励二恶英阻滞技术及其装备的研发。

说明:在二恶英生成机理深入研究的基础上,针对各主要二恶英排放行业,开发二恶英

阻滞技术和设备,遵循二恶英全过程控制原则,提高我国二恶英污控及减排能力。

原文: (二)鼓励开发再生有色金属分类、分选预处理技术。

说明:再生有色金属行业二恶英排放量位居首位,而再生有色金属生产工艺环节中,将未进行清洁预处理的原料进行熔炼则是二恶英产生的关键环节,同时,《有色金属工业中长期科技发展规划(2006~2020)》中也提出要求:发展废杂金属机械拆解、分选分类技术及表面洁净化等预处理技术,所以,鼓励再生有色金属生产行业开发应用原材料清洁设备及预处理技术则显得十分必要。

原文:(三)鼓励 2,4-滴、三(五)氯苯酚、氯苯等替代产品和乙烯氧氯化法生产聚氯乙烯等替代工艺的研发。

说明:目前,UNEP制订的BAT/BEP工具包对于化工行业的描述基本停留在理论上,可供借鉴的有操作性的内容很少。该部分鼓励这些产品的应用部门寻找合适的替代产品,从源头上减少二恶英的产生和排放。

原文:(四)鼓励研发二恶英与常规污染物的高效协同控制技术。

说明:目前,二恶英污染控制主要强调协同控制、协同减排,而二恶英主要排放行业多数会产生烟气排放,所以鼓励开发烟气的脱二恶英与脱常规污染物的高效协同控制技术,在末端控制上具有积极意义。

原文:(五)鼓励烟尘等含二恶英固体废物无害化处置技术的研发。

说明:废物焚烧、再生金属冶炼、遗体火化的烟气治理设施收集下来的烟尘通常因含有二恶英类物质,属于危险废物,必须按照危险废物的管理要求进行处置。通过鼓励烟尘等含二恶英类固体废物的无害化处置技术,分解废物中的二恶英,使固体废物无害化,可按照一般固体废物进行填埋等处置。

原文:(六)鼓励研发生物检测等快速、低成本、高灵敏度的二恶英快速检测技术与装备。

说明: 我国目前普遍采用高分辨色谱/高分辨质谱(HRGC/HRMS)联用检测二恶英,但由于其检测成本高、技术复杂等特点,全国目前仅有包括环保系统、大学、科研院所和疾控中心等几十家二恶英的检测实验室,但却远远不能满足二恶英的监测需求。因此,鼓励开发快速、低成本、高灵敏度的生物检测等二恶英快速检测技术与装备,对加强二恶英的日常监测具有重要的意义。

8.6 对《 运行管理》主要条文的说明

原文:产生和排放二恶英的单位应建立健全日常运行管理制度,并严格执行,确保生产和污染治理设施稳定运行,尽可能减少二恶英的排放。

说明:产生和排放二恶英的单位必须保证其污染治理设施与生产设施同时配套建设并正常运行,同时建立运行及维护的日常管理制度,这是实现二恶英污染控制技术管理的基础。企业应加大对原辅料厂及各生产工艺过程中烟气、灰尘等无组织排放的控制力度,密闭作业或安装炉门密闭罩及屋顶罩等措施,最大限度的减少无组织排放,从而有效的控制二恶英的

无组织排放。同时,鼓励企业定期自行开展二恶英检测,通过检测,及时了解整个工况的运行情况,实时调整工艺和污染控制措施,从而最大限度的控制二恶英的产生和排放。