

3 个城市生活垃圾焚烧炉飞灰中二噁英类分析

金宜英¹, 田洪海², 聂永丰¹, 殷惠民², 海颖², 陈左生³ (1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: jinyi98@mails.tsinghua.edu.cn; 2. 国家环境分析测试中心, 北京 100029; 3. 北京大学地质学系, 北京 100087)

摘要: 对 3 个城市生活垃圾焚烧炉飞灰中二噁英类浓度分布的实验研究表明, 飞灰中二噁英类异构体的浓度分布具有相类似的特征, 高氯代二噁英类的含量明显高于低氯代二噁英类. 飞灰中二噁英类的毒性贡献主要来自多氯二苯并呋喃(PCDFs). 布袋除尘器前添加活性炭粉末时, 飞灰的二噁英类浓度比没有添加活性炭时高 1.8 倍, 而尾气中二噁英类浓度相应降低.

关键词: 二噁英类; 飞灰; 形态分布; 垃圾焚烧

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)03-05-0021

Dioxins Contents in Fly Ash of MSW Incinerator in Three City

Jin Yiyi¹, Tian Honghai², Nie Yongfeng¹, Yin Huiming², Hai Ying², Chen Zuosheng³ (1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: jinyi98@mails.tsinghua.edu.cn; 2. National Research Center for Environmental Analysis and Measurement, Beijing 100029, China; 3. Department of Geology, Peking University, Beijing 100087)

Abstract: The distribution of dioxins concentration in fly ash, which comes from three municipal wastes incinerator (MWI) in China, was studied in this paper by experimentation. It was concluded that 2,3,7,8-PCDD/Fs homologue patterns of various type of fly ash were quite similar for all three MWIs. Further more, the concentrations of higher chlorinated congeners of dioxins were remarkably higher than those of lower chlorinated congeners. The poison effect of dioxins in the fly ash was mainly caused by PCDFs. If use active carbon powder before the equipment of bag house, the concentration of dioxins will be 1.8 times of that produced without active carbon powder. At the same time, the concentration of dioxins in flue gas will decrease accordingly.

Keywords: dioxins; fly ash; pattern distribution; municipal wastes incinerating

二噁英类是多氯二苯并对二噁英(PCDDs)和多氯二苯并呋喃(PCDFs)的统称. 它来源于一些工业过程中, 譬如含氯化学品及农药生产过程, 纸浆和造纸工业的氯气漂白过程等^[1]. 自 1977 年在荷兰阿姆斯特丹市城市生活垃圾焚烧炉排放的飞灰和烟道气中检出二噁英类后, 普遍认为废物焚烧是环境二噁英类的一个主要来源^[2]. 国外特别是工业化国家对垃圾焚烧的二噁英类形成机理和排放控制开展了较为系统地研究工作. 通常认为焚烧过程中二噁英类的形成机理有 2 种: 前体物形成和从头合成^[3,4]. 飞灰在二噁英类的形成过程中起着非常重要的作用, 它不仅提供了反应场所和没有完全燃尽的碳, 同时含有各种金属元素, 提供了形成二噁英类的催化剂^[5,6].

本研究收集并分析了不同尾气处理设备的城市生活垃圾焚烧飞灰中二噁英类的浓度及其形态分布特征, 比较了添加活性炭对飞灰中二噁英类浓度的影响.

1 实验方法

1.1 样品收集

飞灰样品取自华北、华东、华南地区 3 个城市生活垃圾焚烧炉(分别简称焚烧炉 A、焚烧炉 B 和焚烧炉 C). 焚烧炉主要的运行和设计参数如表 1 所示. 它们都属于机械炉排焚烧炉, 但采用了不同形式的炉排结构. 尾气处理部分也存

基金项目: 国家环境保护总局科技攻关项目(98-2-04)
作者简介: 金宜英(1974~), 男, 博士, 主要从事固体废物污染控制与资源化研究.
收稿日期: 2002-07-30; 修订日期: 2002-11-05

在差异:焚烧炉 A 直接注射活性炭到布袋除尘器中,焚烧炉 B 是在布袋除尘器前的烟道气中加入生石灰和活性炭;而焚烧炉 C 只有电除尘器,没有使用任何添加剂.它们都没有采用烟气快速冷却技术.

表 1 焚烧炉主要参数

Table 1 Parameters of the three incinerators			
焚烧炉	A	B	C
单炉规模/ $t \cdot d^{-1}$	100	330	200
焚烧设备	链条炉排	马丁炉排	顺推炉排
炉膛温度/ $^{\circ}C$	800 ~ 900	600 ~ 700	700 ~ 750
尾气处理设备	布袋除尘器 (加活性炭)	生石灰 + 活性 炭 + 布袋除尘器	静电 除尘器

3 个飞灰样品(简称飞灰 A、飞灰 B、飞灰 C)的收集点分别在布袋除尘器的集尘斗和电除尘器的漏斗处.对焚烧炉 A 同时采集了在布袋除尘器中不添加活性炭时的飞灰和烟气样品(简称飞灰 A'和烟气 A').

1.2 实验分析

称取一定量的飞灰样品,用 2 mol/L 的盐酸处理 4h,同时另取样分析样品含水率(表 2).过滤盐酸处理液,用正己烷洗净水冲洗至中性,用甲醇冲去水分,然后在干燥器中风干或在冷冻干燥机中彻底干燥;干燥后的飞灰用甲苯索氏提取 19h,滤液用二氯甲烷萃取 3 次;萃取液和索氏提取液浓缩后合并,转换溶剂并定容,从中取 10% ~ 50%进行净化处理,其余为保存液.

表 2 飞灰采样量和含水率

Table 2 Sampling quantity and water content of fly ash				
样品	飞灰 A	飞灰 A'	飞灰 B	飞灰 C
取样量/g	15.31	5.45	7.72	16.71
含水率/%	11.7	7.98	2.2	1.8

在分取的溶液中添加¹³C 标记的 17 种净化内标,转移至分液漏斗.用 20 mL 浓硫酸处理 2 次,水洗至中性,溶液经无水硫酸钠过滤后浓缩.浓缩液再经多层硅胶柱净化和活性炭硅胶柱净化.多层硅胶柱填料主要是氢氧化钾硅胶 3g、22%和 44%的硫酸硅胶 4g 和 6g、硝酸银硅胶 3g、无水硫酸钠 6g、活性炭硅胶柱填料依次为 2g 无水硫酸钠、1g 活性炭硅胶、2g 无水硫酸钠.所有药品材料购于日本和光纯药株式会社,纯度为二噁英类分析级或 PCB 分析级.净化后

样品溶液含有二噁英类,浓缩后用 99.999%的高纯氮气吹扫,溶剂转换为癸烷,并加入进样内标,定容 50μL,用于仪器分析.

仪器采用日本电子光学研究所制造的 JMS-700D 高分辨率色谱/质谱联用仪(HRGC/HRMS),色谱柱为 60 m SP-2331 和 30 m DB-17,分别用于分析 T₄CDD/Fs ~ H₆CDD/Fs 和 H₇CDD/Fs ~ O₈CDD/F;不分流进样方式,进样量 1μL;质谱分辨率 10000 ~ 12000;SIM 扫描(锁定质量方式).

2 结果与讨论

2.1 二噁英类分布特征

焚烧炉 A、B、C 飞灰样品中 2,3,7,8-位有氯取代的 17 种二噁英类浓度分布如图 1 ~ 图 3 所示.

(1) 3 个飞灰样品中的 2,3,7,8-位有氯取代的二噁英类具有明显相似的形态分布特征.而国外的研究报道^[7],城市生活垃圾焚烧飞灰中二噁英类异构体浓度的特征分布受到焚烧炉设计工艺、运行状态、垃圾组成等多种因素的影响而变化复杂.这说明本实验条件下,影响二噁英类形成的一些主要因素具有相似性.实验的 3 台焚烧炉缺乏烟气快速冷却技术,飞灰样品中的二噁英类可能主要是烟气降温过程中发生再合成的结果.而与焚烧炉的运行工况、除尘设备等没有体现出相关性.

(2) 飞灰样品中二噁英类高氯代化合物(H₇CDD/Fs + O₈CDD/F)的含量明显高于低氯代化合物(T₄CDD/Fs + P₅CDD/Fs + H₆CDD/Fs),说明在实验条件下焚烧炉烟气降温过程的二噁英类再合成区域更有利于高氯代化合物的形成.同时,相对于低氯代化合物,高氯代二噁英类挥发性低,更容易凝结在飞灰中^[8].

2.2 飞灰中二噁英类毒性分析

由于二噁英类有 210 种异构体,而各异构体的毒性与所含氯原子的数量及氯原子在苯环上取代位置有很大关系,所以国际上通常以毒性当量(TEQ)来对二噁英类进行毒性评价.实验表明我国的 3 个焚烧炉飞灰样品中二噁英类毒性当量浓度分别是 7.53 ng/g、1.52 ng/g 和

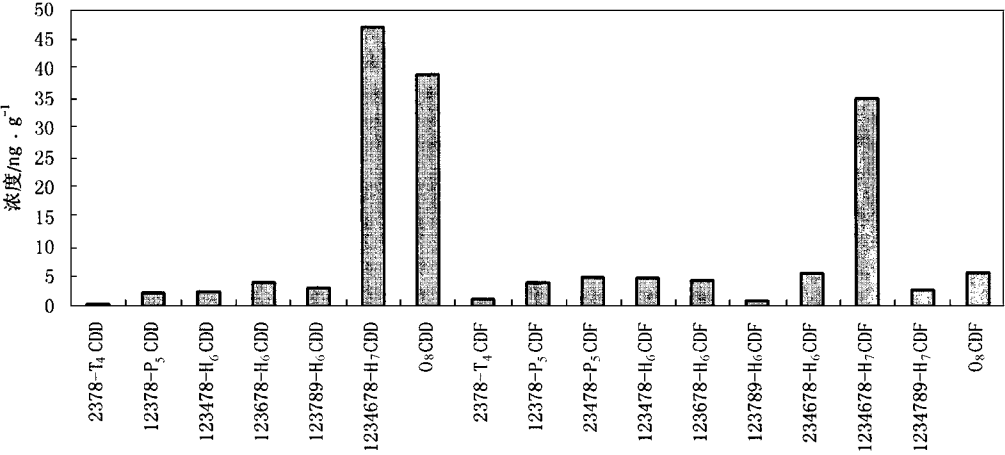


图 1 飞灰 A 中二噁英类异构体浓度分布

Fig. 1 Distribution of 2,3,7,8-PCDD/ Fs homologue patterns of fly ash A

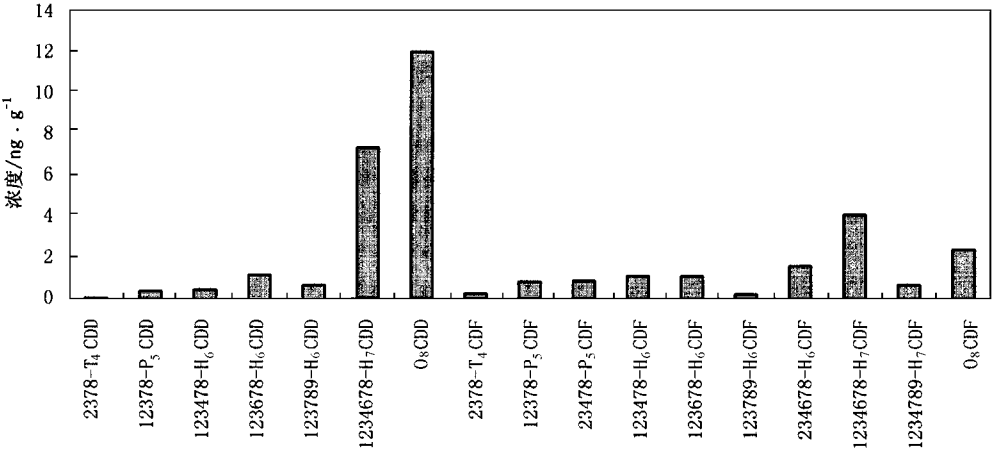


图 2 飞灰 B 中二噁英类异构体浓度分布

Fig. 2 Distribution of 2,3,7,8-PCDD/ Fs homologue patterns of fly ash B

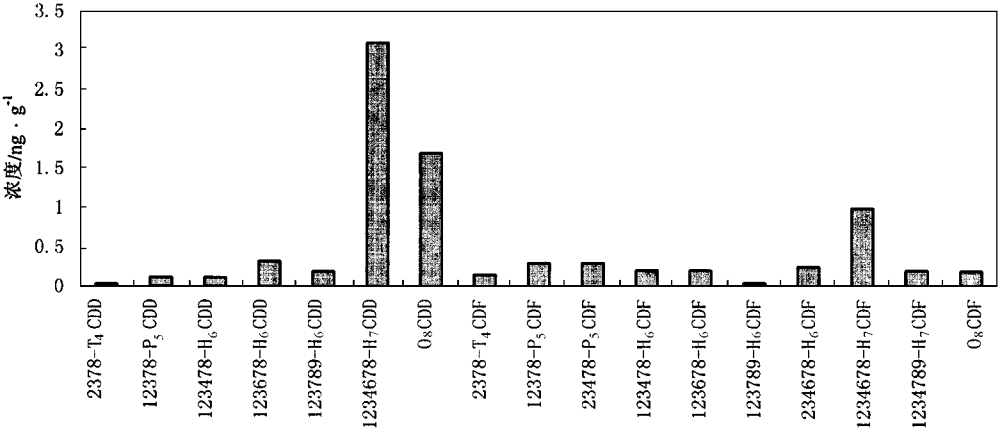


图 3 飞灰 C 中二噁英类异构体浓度分布

Fig. 3 Distribution of 2,3,7,8-PCDD/ Fs homologue patterns of fly ash C

0.44 ng/g,与日本垃圾焚烧飞灰中二噁英类浓度在 1 ~ 50 ng/g 之间相比^[9],属于偏低水平. 实验比较了飞灰 A、飞灰 B 和飞灰 C 中 17 种二噁英类异构体的毒性当量分布(图 4).结

果发现,飞灰样品的二噁英类毒性贡献主要来自 PCDFs,其中又以 P5CDF 的毒性当量浓度最大.其原因尚不清楚,可能与二噁英类的形成条件有关.

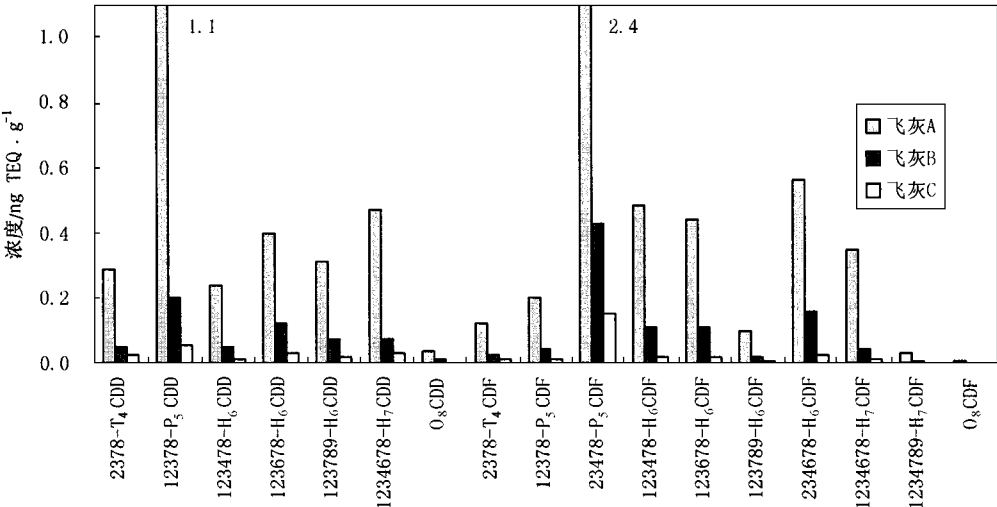


图 4 飞灰中二噁英类毒性当量浓度分布

Fig. 4 Toxicity equivalents of 2,3,7,8-PCDD/Fs homologue patterns of fly ash

2.3 添加活性炭对飞灰中二噁英类浓度的影响分析

在焚烧炉 A 实验中,进行了布袋除尘器内有无添加活性炭粉末的对比实验,实验结果(图 5)表明:

(1)在布袋除尘器内添加活性炭时,焚烧飞灰中二噁英类的总浓度从未加活性炭时的 254ng/g 增加到 460ng/g,这主要是由于活性炭粉末被布袋除尘器收集进入飞灰,导致焚烧飞灰中二噁英类含量增加.增加量达到 1.8 倍也说明活性炭粉末不仅吸附了大量气态二噁英类物质,而且打破了飞灰的吸附平衡,发生了飞灰至活性炭的二噁英类转移.

(2)使用活性炭粉末时,焚烧排放尾气中的二噁英类浓度比未加活性炭时降低了 54%.也就是说大量的二噁英类转移到了飞灰中.因此,随着国家标准的严格实施,焚烧产生的二噁英类将主要进入焚烧飞灰,从而使飞灰的污染控制日益显得更加重要.

(3)从图 5 焚烧飞灰和尾气中二噁英类异构体的含量分布分析,在使用活性炭粉末时飞灰中二噁英类的特征分布与尾气有着明显的区别.而在不添加活性炭时,飞灰和尾气中的二噁英类特征分布却非常相似.这可能是由于活性

炭粉末吸附了烟气中大量的气相二噁英类,因此改变了排放尾气中二噁英类的组成.

2.4 飞灰中 PCDFs/PCDDs 含量比分析

根据国外的研究,垃圾焚烧飞灰中 PCDFs/PCDDs 的值受到空气污染控制设备及其运行温度等许多因素的影响,但是其值基本保持在 2 左右^[7].因此,对比我国城市生活垃圾焚烧炉正常运行条件下飞灰中 PCDFs/PCDDs 的比(图 6),发现其值基本在 1.6 ~ 2.1 之间,与国外典型的垃圾焚烧飞灰中 PCDFs/PCDDs 的值非常接近^[10].其中不添加活性炭运行的飞灰中的值与其它相比略高,可能是由于活性炭对于二噁英类中 PCDFs 的吸附效率更高.

3 结论

(1)3 个飞灰样品中的二噁英异构体浓度具有相类似的特征分布,说明焚烧飞灰中二噁英类物质具有相似的来源.而且二噁英类中高氯物质明显比低氯物质的含量要高.

(2)实验发现焚烧飞灰二噁英类的毒性当量与日本相比相对较低.其中二噁英类的毒性贡献主要是 PCDFs.

(3)在布袋除尘器添加活性炭粉末时能够有效降低尾气中排放的二噁英类浓度,但是使飞灰中二噁英类浓度增加.所以需要重视焚烧

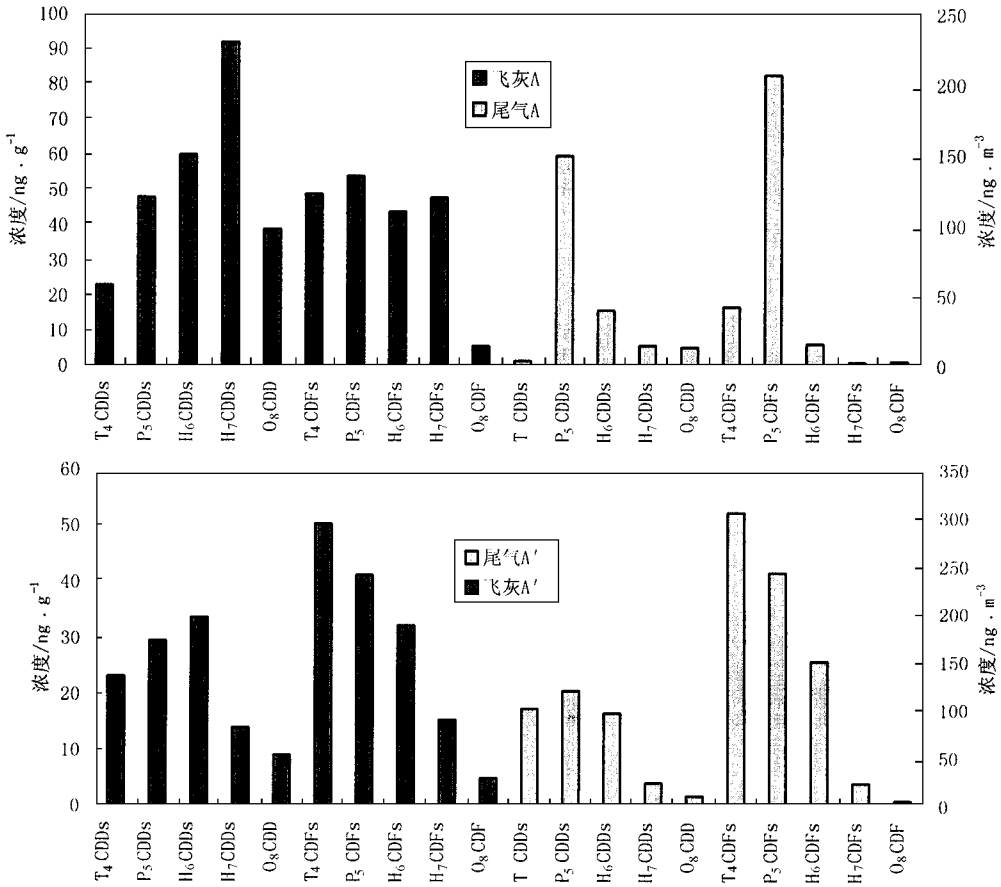


图5 焚烧炉 A 中在有活性炭时飞灰和尾气的二噁英类浓度分布
Fig.5 Distribution of 2,3,7,8-PCDD/Fs homologue patterns of fly ash and flue gas with/ without active carbon powder in incinerator A

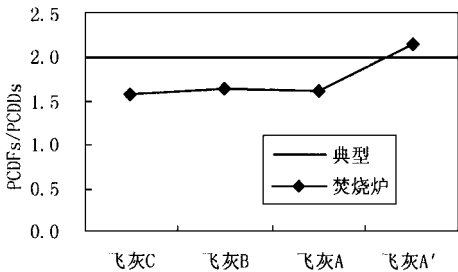


图6 飞灰中 PCDFs/PCDDs 的比率

Fig.6 The ratios of PCDFs/PCDDs in fly ash

飞灰的处理处置和安全管理工 作 .

参考文献 :

1 Hutzinger O, Fiedler H. Sources and Emissions of PCDD/PCDF. *Chemosphere*, 1989, **18**(1-6): 23 ~ 32 .
2 Schatowitz B et al. Dioxin Emissions from Wood Combustion. *Chemosphere*, 1994, **29**(9-11): 2005 ~ 2013 .
3 Milligan MS, Altwicker ER. Chlorophenol Reactions on Fly Ash 1. Adsorption/Desorption Equilibria and Conversion to Polychlorinated Dibenzop-dioxins. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**: 225 ~ 229 .
4 Walter M Shaub, Wing Tsang. Dioxin Formation in Incinerators. *Environ. Sci. Technol.*, 1983, **17**: 721 ~ 730 .
5 Huang H, Buekens A. On the Mechanisms of Dioxin Formation in Combustion Processes. *Chemosphere*, 1995, **31**(9): 4099 ~ 4117 .
6 Michael S Milligan, Elmar R Altwicker. Mechanistic Aspects of the De Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Furans in Fly Ash from Experiments Using Isotopically Labeled Reagents. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**: 1353 ~ 1358 .
7 Chang MB, Chung YT. Dioxin Contents in Fly Ashes of MS W Incineration in Taiwan. *Chemosphere*, 1998, **36**(9): 1959 ~ 1968 .
8 Chang MB, Huang TF. Dioxin Contents in Fly Ash from Large-scale MS W Incinerators in Taiwan. *Chemosphere*, 1999, **39**(15): 2671 ~ 2680 .
9 小林 康男. 垃圾焚烧与二噁英. 第二届中日固体废物处理处置与资源化技术研讨会论文集. 北京: 1999.11 .
10 Hutzinger O, Fiedler H. From Source to Exposure: some Open Questions. *Chemosphere*, 1993, **27**(1-3): 121 ~ 129 .