

添加剂对垃圾焚烧飞灰熔融过程二噁英分解的影响

李润东^{1,2}, 聂永丰¹, 李爱民², 王雷², 池涌³, 岑可法³

(1. 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 沈阳航空工业学院清洁能源与环境工程研究所, 沈阳 110034; 3. 浙江大学热能所, 杭州 310027)

摘要: 为了研究添加剂对垃圾飞灰熔融处理过程中二噁英分解特性的影响, 选择碱性氧化物 CaO 和液体陶瓷 (LC) 2 种添加剂, 改变温度、气氛和熔融时间研究 2 种添加剂对二噁英分解率的影响。研究表明 CaO 对二噁英分解影响随气氛不同而改变, 氧化气氛下, 加入 CaO 使二噁英的分解率略微降低, 而在还原气氛下则会使二噁英分解率升高。液体陶瓷添加剂对熔融过程二噁英分解有显著影响, 1400℃时, 随着 LC 添加比例由 0 增加到 10%, 二噁英分解率则从 99.997% 升高到 100%。同时加入 10% 的 LC 可以使二噁英的完全分解温度由无添加剂时的 1460℃降低至 1100℃。

关键词: 二噁英; 熔融; 添加剂; 液体陶瓷; 飞灰

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)01-0144-05

Influence of Additives on Decomposition of PCDD/Fs During MSWI Fly Ash Melting Process

LI Run-dong^{1,2}, NIE Yong-feng¹, LI Ai-min², WANG Lei², CHI Yong³, CEN Ke-fa³

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Institute of Clean Energy and Environmental Engineering, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110034, China; 3. Institute of Thermal Power Engineering, Zhejiang University Hangzhou 310027, China)

Abstract: The melting process of municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash was investigated in order to study the influence of additives on decomposition characteristics of dioxins (polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzo-p-furans, PCDD/Fs). The melting treatment of MSWI fly ash was performed at a batch-melting furnace with two types of additives, CaO and liquid ceramic (LC), at different melting temperatures, melting atmospheres and treatment times. The results demonstrate that the effect of CaO on PCDD/Fs decomposition changed with the type of atmosphere. The decomposition and removal efficiency (DRE) of dioxins increased slightly with 20% CaO in an oxidative atmosphere, while it decreased obviously in an inert atmosphere. There is an important influence by liquid ceramic on the decomposition of PCDD/Fs. The DRE of PCDD/Fs in MSWI fly ash increased from 99.997% to 100% with the addition of LC increasing from zero to 10% at 1400℃. The temperature, in which the PCDD/Fs were completely decomposed, decreased from 1460℃ to 1100℃ when 10% LC was added into fly ash.

Key words: dioxins; melting; additive; liquid ceramic; fly ash

二噁英是一类对生物和环境具有持久危害的剧毒污染物, 近年来关于二噁英危害的报道已引起公众的关注^[1,2]。垃圾焚烧是二噁英的主要排放源, 相关研究表明, 垃圾焚烧排放二噁英量占二噁英排放总量的 80%~90%, 而焚烧飞灰是焚烧炉二噁英排放的主要载体^[3]。垃圾焚烧飞灰所含二噁英通常占焚烧炉二噁英总排放量的 50% 以上, 最高可达 80%^[4~6]。因此控制飞灰中的二噁英对焚烧处理技术的总体污染控制至关重要^[7,8]。焚烧飞灰由于富集了二噁英等污染成分而属于危险废物, 必须特殊处理。日本、法国等发达国家兴起了以熔融处理为代表的飞灰无害化处理和垃圾气化熔融技术研究热潮^[3,9]。飞灰熔融过程中二噁英等痕量污染物的严格控制是该类技术的首要目标^[10,11]。近年来国外对飞灰熔融处理过程二噁英分解特性进行了大量研

究, Matusdaira T 研究发现 99.8% 以上的二噁英都被分解^[12], Tadashi Ito 的飞灰熔融中试装置结果表明熔融过程中 98.4% 的二噁英被分解^[13]。Weber R 系统研究了流化床焚烧炉飞灰高温处理过程二噁英的分解特性, 研究结果表明二噁英的分解率高达 99.9%^[14]。近来国内对二噁英的危害日益重视, 并进行了许多研究, 但目前关于飞灰熔融过程二噁英分解方面的研究尚未见公开报道。

添加剂在飞灰熔融过程中起重要作用, 适宜的添加剂不仅可以降低熔融处理的难度和费用, 而且可以提高二噁英等污染物的控制效果。氧化钙是飞

收稿日期: 2003-04-28; 修订日期: 2003-08-13

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (No. 2002AA644010)

作者简介: 李润东 (1973-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为固体废物无害化处理和资源化利用。

灰熔融处理常用的添加剂,此外日本专门开发出飞灰高温处理过程中控制二噁英和重金属的一种液体陶瓷(LC)添加剂.但国内外关于添加剂对熔融过程污染排放特性的影响鲜见报道.本文在自行设计建造的小型熔融实验台上系统研究了飞灰熔融过程中 2 种添加剂对二噁英分解特性的影响,为探索二噁英高温分解机理提供必要的基础知识.

1 实验装置及方法

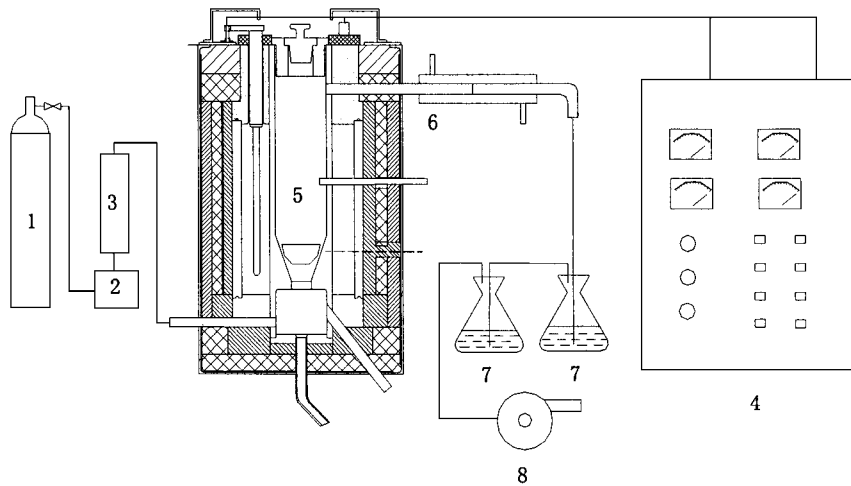
1.1 飞灰熔融实验装置

飞灰熔融实验装置如图 1 所示,主要包括熔融炉、温度控制、气路和气体收集系统等部分.熔融炉炉膛内径为 100 mm,高 600 mm,采用硅钼棒为加热元件,最大加热功率为 12 kW,最高温度可达

1600 ℃.气体收集系统是对熔融炉排气进行吸收,分析二噁英在气体产物中的含量和分布.

1.2 实验方法

飞灰熔融实验在恒温下进行,首先将熔融炉整定在设定温度,将盛装一定量垃圾焚烧飞灰(60 g 左右)和添加剂样品的坩埚放入炉内保持一定时间,待灰渣完全熔融后将坩埚取出并冷却.对熔融前飞灰以及熔渣和吸收液中二噁英含量进行检测,就可得出熔融过程二噁英分解特性.改变添加剂和其它实验条件研究二噁英分解规律,气氛则包含 2 方面,其一是气氛的性质,包括以氮气为介质的惰性气氛,以空气为介质的氧化性气氛;另一方面在于气体的流量,实验中以空气为介质时,采用 2 种流量,自然对流和强制通风,强制通风的流量为 1.5 m³/h.



1. 气源 2. 缓冲器 3. 流量计 4. 控制柜 5. 炉膛 6. 水冷套管 7. 吸收器 8. 引风机
1. atmosphere supply 2. gas buffer 3. flow meter 4. control box 5. melting furnace 6. water-cooling pipe 7. absorber 8. pump

图 1 垃圾焚烧飞灰熔融实验装置简图

Fig. 1 Schematic of WSMI fly ash melting apparatus

1.3 二噁英的分析方法

为了研究熔融处理对二噁英的分解破坏情况,对熔渣和排气进行了二噁英含量测定.对前面提及的飞灰熔融前后的飞灰、熔渣和熔融排气吸收液进行各自的预处理.将冷却的熔渣研磨为粒度小于 150 目的粉末,然后进行预处理和分析.参照美国 EPA1613 处理与分析方法,采用 Finnigan 公司生产的气相色谱与质谱(Voyager trace 2000 GC-MS)联用仪进行二噁英的分析检测^[15].

二噁英各种异构体毒性差异较大,为表征各种二噁英的综合毒性,采用普遍接受的毒性当量(Toxic Equivalents, TEQ)方法对二噁英混合物的毒性进行折算,毒性当量表示为:

$$TEQ = \sum_{i=1}^n X_i \times TEF_i \quad (1)$$

X_i 为某种二噁英的含量, TEF_i 为第 i 种二噁英的毒性当量因子.

1.4 飞灰成分与二噁英含量

二噁英熔融分解实验主要选用 2 种飞灰 FA1 和 FA2, 利用能谱分析和上述方法分别测得这 2 种飞灰主要成分和二噁英含量,如表 1 所示.

2 CaO 添加剂对熔融过程二噁英分解特性的影响

在飞灰样品 FA2 中加入 20 %的 CaO,在熔融温度为 1460 ℃,熔融时间 65 min 条件下分别通入空气和氮气进行熔融实验.比较氧化钙对二噁英分解的

影响,结果详见图 2~5。从图 3 可以看出,CaO 对二噁英的高温分解影响与熔融气氛有直接关系。在氧化性气氛下,加入 CaO 使熔渣中二噁英含量由 0.07 ng/kg 增加到 0.82 ng/kg,而在惰性气氛下添加相同的氧化钙使熔渣中的二噁英含量从 7.24 ng/kg 减少到 2.81 ng/kg,表明 CaO 促进二噁英分解作用对熔融气氛具有强烈依赖性。从图 4 可以看出,对二

噁英的毒性当量也具有相似规律,只是程度有所减轻,主要由于受气氛影响的二噁英组分多属于毒性系数非常低的异构体,如图 2 所示的 OCDD 变化显著,但对毒性当量的贡献非常微弱,因此表现为在氧化性气氛下,加入 CaO 导致二噁英的分解率略微降低,在惰性气氛下,加入氧化钙后分解率由 99.997% 升高到 99.998%。

表 1 熔融实验所用垃圾焚烧飞灰样品二噁英含量

Table 1 PCDD/Fs content in MSWI fly ash samples

样品 编号	炉型	主要成分(质量分数) / %										二噁英含量/ ng·g ⁻¹	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnCl ₂	ZnO	P ₂ O ₅	K ₂ S	total	I-TEQ
FA1	链条炉	17.66	3.94	34.79	2.66	12.04	8.11	12.04	0.91	0.5	7.37	26.62	0.275
FA2	流化床	22.93	10.97	26.25	9.39	19.58	3.17		2.77	1.84	3.08	6.020	1.479

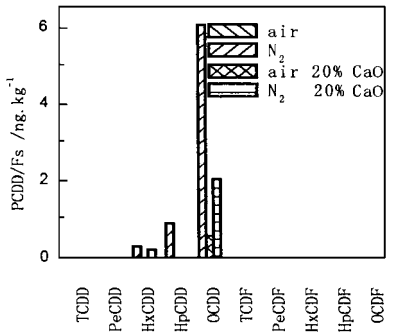


图 2 CaO 添加剂对熔渣中二噁英分布的影响

Fig. 2 Effect of CaO on distribution of PCDD/Fs in molten slag

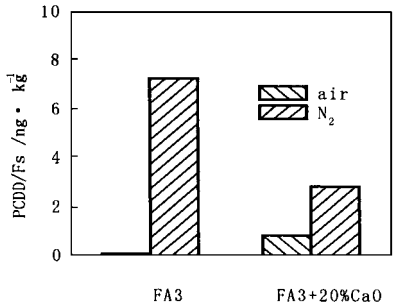


图 3 CaO 添加剂对熔渣二噁英总量的影响

Fig. 3 Effect of CaO on total content of PCDD/Fs in molten slag

3 LC 对飞灰熔融过程二噁英分解特性的影响

LC 是为了处理二噁英和重金属等污染物而开发出的一种药剂,它是一种无机物的碱性溶液,以硅为主要成分,用特殊方法使硅烷醇(SiH₄-NOH_n)盐和硅氧烷(H₃Si-O-SiH₂)碱性水溶液化的制品。关于该液体陶瓷对熔融过程二噁英分解的作用未见公开报导,尤其针对不同焚烧炉产生的飞灰控制二噁英的效果有待于详细研究。本文在各种条件下对添加一定比例 LC 的飞灰进行了熔融实验,研究液体陶瓷对二噁英分解破坏的影响,进而为评价该药剂对

二噁英分解的促进作用提供参考。

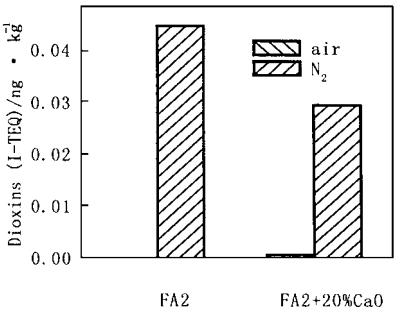


图 4 CaO 添加剂对熔渣中二噁英毒性当量的影响

Fig. 4 Effect of CaO on TEQ of PCDD/Fs in molten slag

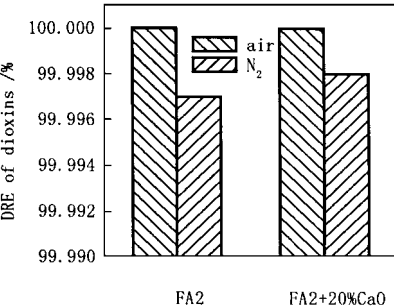


图 5 CaO 添加剂对二噁英分解率的影响

Fig. 5 Effect of CaO on DRE of PCDD/Fs during fly ash melting

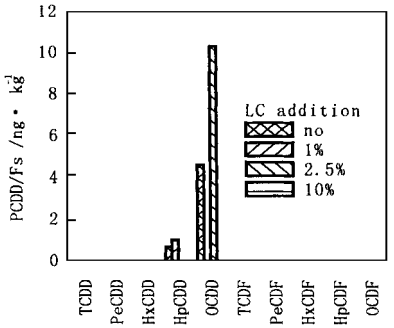


图 6 LC 添加量对熔渣中二噁英组分分布的影响

Fig. 6 Effect of LC additive on distribution of PCDD/Fs in molten slag

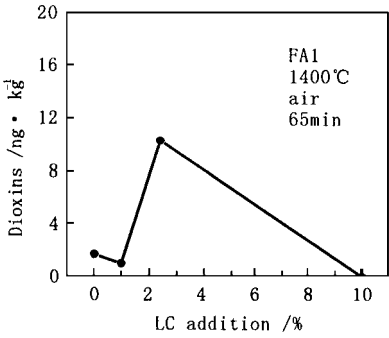


图 7 LC 添加量对熔渣中二噁英总量的影响

Fig.7 Effect of LC additive on total content of PCDD/ Fs in molten slag

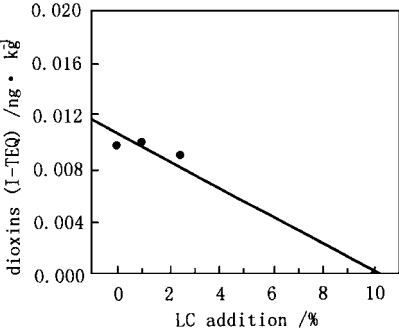


图 8 LC 对熔渣中二噁英 TEQ 的影响

Fig.8 Effect of LC additive on TEQ of PCDD/ Fs in molten slag

3.1 LC 添加比例对飞灰熔融过程二噁英分解特性的影响

采用飞灰样品 F1, 分别加入 1 %、2.5 %、10 % 的 LC, 熔融温度为 1400 °C, 采用空气气氛, 熔融时间为 65 min. 图 6 ~ 9 表示出随 LC 添加量变化, 熔渣中二噁英含量的变化. 由于飞灰中添加 LC 导致二噁英浓度受到一定程度的稀释, 因此为了方便比较, 在数据处理过程中已经去除该影响, 二噁英的含量折算到仅由原飞灰生成的单位熔渣质量. 从图 6 看出几种熔渣中二噁英主要集中在 HpCDD 和 OCDD 上, 其它组分都低于检测限. 而由图 7 不难发现, 二噁英总量随 LC 添加量呈波浪形, 先随添加量增加略有降低, 随后有较大升高, 在添加 2.5 % 的 LC 的熔渣中二噁英总量达到一最高值, 随后当添加 10 % 的 LC 时二噁英几乎完全分解. 通过毒性当量曲线也许更能说明问题, 随 LC 添加量的增加二噁英毒性当量在降低, 在 10 % 添加量时检测不到二噁英. 从图 9 上可以清晰地看到, 二噁英分解率随 LC 加入量的增加而升高, 当加入 10 % 的 LC 时二噁英全部分解. 所以 LC 对二噁英分解有显著的促进作用.

3.2 不同温度下 LC 添加剂对二噁英分解特性的影响

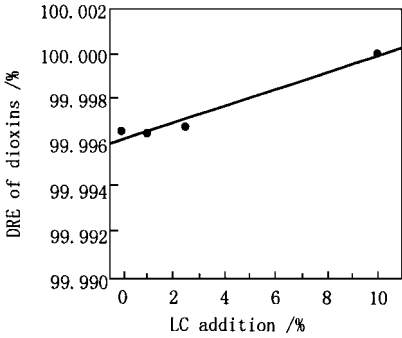


图 9 LC 对二噁英分解率的影响

Fig.9 Effect of LC additive on DRE of PCDD/ Fs during fly ash melting

在飞灰 FA1 中加入 10 % 的 LC, 与未加 LC 的飞灰分别在 900 °C 和 1100 °C 进行实验, 实验气氛为氧化性气氛. 需要说明的是, 在此温度下飞灰并没有完全熔融, 因为 1100 °C 低于飞灰的熔点. 之所以选择相对低的温度, 主要考虑 2 方面因素. ① LC 控制二噁英和重金属属于化学药剂处理, 它的原料成本已比熔融要高, 如果再在高温条件下熔融, 其经济性将大打折扣. ② 单纯的熔融对二噁英分解率已经很高, 所以研究相对低温的处理才有工程价值.

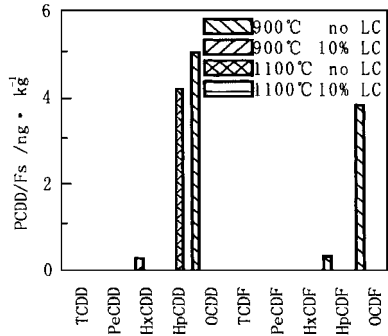


图 10 温度对熔渣中二噁英组分分布的影响

Fig.10 Effect of temperature on distribution of molten slag

实验结果表明, 对于飞灰 FA1, 加入 LC 在 900 °C 和 1100 °C 下煅烧灰渣中二噁英含量明显比不加 LC 要低很多, 实验表明 LC 可以有效地促进熔融过程二噁英的分解. 从图 11 可以看出, 在 900 °C 时, 不添加 LC 的飞灰煅烧后二噁英含量比加入 10 % LC 后要高很多. 在 1100 °C 时也基本相似, 尤其值得注意的是, 在 1100 °C 加入 10 % 的 LC 后煅烧渣中几乎不含有二噁英. 这说明, 如果要达到完全分解破坏飞灰中的二噁英, 加入 LC 后可以使温度由不加 LC 时的 1460 °C 降低到 1100 °C. 由图 12 和图 13 中可以看出, 加入 LC 对二噁英毒性当量的抑制和对分解率的提高都非常有效. 随着温度升高, 效果和经济性都受到影响.

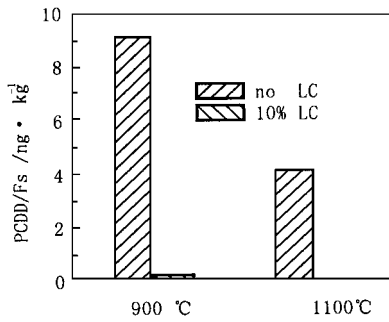


图 11 LC 添加剂对熔渣中二噁英总量的影响

Fig. 11 Effect of temperature on total content LC on PCDD/ Fs in molten slag

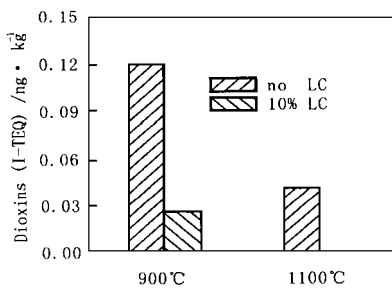


图 12 温度对熔渣中二噁英 TEQ 的影响

Fig. 12 Effect of temperature on TEQ of PCDD/ Fs in molten slag

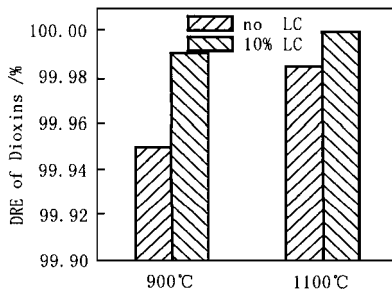


图 13 温度对二噁英分解率的影响

Fig. 13 Effect of temperature on DRE of PCDD/ Fs during fly ash melting

4 结论

(1) CaO 和液体陶瓷 LC 对垃圾焚烧飞灰熔融过程二噁英分解有重要影响,尤其是液体陶瓷对二噁英高温分解具有促进作用。

(2) CaO 对飞灰熔融过程二噁英分解的影响因熔融气氛而异。在氧化性气氛下,加入 CaO 会降低二噁英的分解率,而在还原气氛下加入 CaO 会提高二噁英分解率。

(3) LC 添加剂对熔融过程二噁英分解有显著影响。在 1400 °C 以及氧化性气氛下,LC 的添加量从 0 到 10 % 变化时,二噁英分解率呈上升趋势,在 10 % 的添加量时分解率达到 100 %。

(4) LC 添加剂对二噁英的分解促进作用对温度有较强的依赖性。在 900 °C 和 1100 °C 时加入 10 % 的 LC,可以显著提高二噁英的分解率。而且当飞灰中加入 10 % 的 LC 时,可以将二噁英的完全分解温度由 1460 °C 降至 1100 °C。

参考文献:

- [1] Olie K, Vermenulen, Hutzinger O. Chlorodibenzo p dioxins and chlorodibenzofurans are trace compounds of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands [J]. *Chemosphere*, 1977, **6**(8): 455 ~ 459.
- [2] 新井纪男,等著,赵黛青,等译.燃烧生成物的发生与抑制技术 [M].北京:科学出版社,2001.218 ~ 220.
- [3] 太田立男.有关二噁英污染的各种报告 [J].*环境管理*, 1999, **35**(8): 24 ~ 33.
- [4] Addlink R, Antonioh M. Reactions of dibenzofurans and 123478-HePDD on municipal waste incinerator fly ash [J]. *Environ. Sci. & Technol.*, 1996, **30**: 833 ~ 836.
- [5] Milligan M S, Altwick E R. Mechanistic aspects of the de novo synthesis of PCDD/ Fs in fly ash from experiments using isotopically labeled reagents [J]. *Environ. Sci. & Technol.*, 1995, **29**: 1353 ~ 1358.
- [6] Oh J E, Lee K T, Lee J W, et al. The evaluation of PCDD/ Fs from various Korean incinerators [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(9): 2097 ~ 2108.
- [7] Shin K J, Chang Y S. Characterization of polychlorinated dibenzo p dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and heavy metals in fly ash produced from Korean municipal solid waste incinerators [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(11): 2655 ~ 2666.
- [8] Nishida, Katsunori, Nagayoshi, Yoshikazu, Ota, Hitoshi. Melting and stone production using MSW incinerated ash [J]. *Waste Management*, **21**(5): 443 ~ 449.
- [9] Shir-ichi Sakai, Masakatsu Hiralka. Municipal Solid Waste Incinerator Residue Recycling by Thermal Processes [J]. *Ash Management*, 2000, **20**: 249 ~ 258.
- [10] Matusdaira T, Nakamura S. High temperature gasifying & direct melting process of solid waste [J]. *NKK Technical Review*, 1998, **18**: 93 ~ 100.
- [11] Fukui M, Marushima H, et al. Kawatetsu thermoselect waste gasifying and melting process-process and operation data [M]. Seoul, Korea: Proceeding of ICIPEC, 2000. 101 ~ 107.
- [12] Shir-ichi Sakai, Masakatsu Hiralka. Municipal Solid Waste Incinerator Residue Recycling by Thermal Processes [J]. *Waste Management*, 2000, **20**: 249 ~ 258.
- [13] Tadashi Ito. Vitrication of fly ash by swirling-flow furnace [J]. *Waste Management*, 1996, **16**(5, 6): 453 ~ 460.
- [14] Weber R, Sakurai T, Hagenmaier H. Formation and destruction of PCDD/ Fs during heat treatment of fly ash samples from fluidized bed incinerators [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(11): 2633 ~ 2642.
- [15] 李润东.城市垃圾焚烧飞灰熔融过程的机理研究 [D].杭州:浙江大学, 2002.