

飞灰中二噁英热脱附行为的研究

张峰, 张海军, 陈吉平*, 梁鑫淼

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116011)

摘要:研究了垃圾焚烧产生的飞灰中二噁英在隔绝空气受热条件下的热脱附行为及规律. 通过气相和固体残留中二噁英的含量分析, 推测了二噁英在不同温度条件下可能发生的几种化学反应和物理变化, 同时研究了 17 种有毒二噁英的热脱附效率和飞灰的最佳热脱附条件. PCDD/Fs 在 200℃ 和 300℃ 下平均脱附率分别为 96.2% 和 95.5%, 而 400℃ 下的平均脱附率高达 99.7%. 结果表明, 在 300℃ 加热条件下, 飞灰中的 PCDD/Fs 主要发生脱氯降解反应. 在 400℃ 下, 飞灰中发生大量的前体合成反应, 使 PCDD/Fs 含量显著增加.

关键词: 飞灰; 二噁英; 热脱附; 毒性当量

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)02-0525-04

Thermal Desorption Behavior of PCDD/Fs on the Fly Ash

ZHANG Feng, ZHANG Hai-jun, CHEN Ji-ping, LIANG Xin-miao

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116011, China)

Abstract: The article studied the thermal desorption behavior of PCDD/Fs on the fly ash under anoxic conditions. From the analysis of the PCDD/Fs concentrations in the gas phase and solid residual, the several kinds of potential chemical reaction and physical changes of dioxin that occur at the different temperature are concluded. At the same time, desorption ratios of 17 toxic dioxin congeners and the better desorption conditions are studied. At 200℃ and 300℃, the average desorption ratio of PCDD/Fs are 96.2% and 95.5% respectively. At 400℃, the average desorption ratio of PCDD/Fs is 99.7%. The experiment results show that the PCDD/Fs is dechlorinated at 300℃. At 400℃, a lot of precursor reactions happen in the fly ash, which enhance the content of PCDD/Fs.

Key words: fly ash; PCDD/F; thermal desorption; TEQ

二噁英是一类有毒的含氯有机化合物, 是多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃的总称, 共有 210 个同族化合物^[1]. 世界卫生组织已把它列为一级致癌物质; 联合国环境署将其列为持久性有机污染物(POPs), 并且相继通过《鹿特丹公约》来限制二噁英的产生和流通, 各国也制订了相关法律法规, 严格限制二噁英的排放. 城市垃圾的焚化是二噁英形成的主要来源之一. 焚烧炉内燃烧状况不充分和焚烧炉外低温再合成都会产生大量的二噁英^[2]. 焚烧生成的二噁英有 90% 吸附在飞灰的表面^[3]. 飞灰本身含有的多种金属氧化物和氯化物, 它们对于焚烧过程中二噁英的生成和降解也有着显著的影响^[4,5]. 本试验研究了在受热条件下, 飞灰中二噁英的脱附行为及规律, 以期为垃圾焚烧中二噁英的减量排放和飞灰中二噁英的去毒性处理提供了理论基础.

1 材料与方法

1.1 飞灰热处理方法

实验飞灰来自温州某垃圾焚烧厂, 基本化学组成见表 1. 飞灰热处理采用管式炉加热氮气保护的方法, 实验装置如图 1 所示. 加热管长度为 200 mm,

外直径为 28 mm, 中部有一玻璃筛网, 筛网孔径为 0.8~1.5 mm; 加热管下连接氮气进气管, 氮气流量通过气阀和气压表控制; 加热管上部对接玻璃套管, 玻璃套管内接温度计, 外接氮气出气管.

表 1 飞灰化学成分组成/%

Table 1 Chemical composing of fly ash/%

成分	原飞灰	成分	原飞灰	成分	原飞灰
Na ₂ O	5.92	Fe ₂ O ₃	5.48	CaO	21.66
MgO	2.49	NiO	0.03	TiO ₂	1.35
Al ₂ O ₃	9.90	CuO	0.38	Cr ₂ O ₃	0.68
SiO ₂	21.60	ZnO	3.49	MnO	0.13
P ₂ O ₅	1.34	CdO	0.03	F	0.60
SO ₃	10.20	BaO	0.35	Cl	8.17
K ₂ O	5.03	PbO	0.67	Br	0.14

将石英砂(甲苯索氏提取, 粒径 0.2~2.0 mm)平铺于加热管中的玻璃筛网上, 厚度约 5 mm. 加入 1.5 g 飞灰样品, 再用 3 mm 厚的石英砂覆盖. 氮气从加热管下部进入, 预热后经过飞灰, 实验的温度由水

收稿日期: 2007-02-04; 修订日期: 2007-03-25

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA644030)

作者简介: 张峰(1979~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境分析化学, E-mail: zfl879@dicp.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: chenjp@dicp.ac.cn

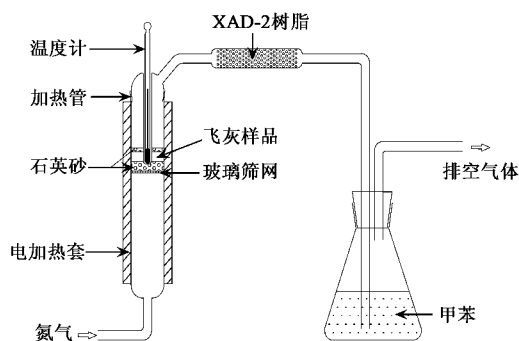


图1 飞灰热脱附装置

Fig.1 Experimental setup for desorption

银温度计在线监测。飞灰中的 PCDD/Fs 在受热条件下被氮气带走,首先被 XAD-2 树脂吸附,然后经甲苯捕集,尾气经导管排出。飞灰的热处理温度设为 200、300 和 400℃。

3 min 内升高到指定温度,恒温 1 h,冷却后取出 XAD-2 树脂,放入滤纸筒;用甲苯溶液冲洗玻璃塞、连接管及树脂管 10 次,合并冲洗液与 PCDD/Fs 吸收液,合并后的甲苯溶液与 XAD-2 树脂中所含有的 PCDD/Fs 为热脱附后气相中的总含量。将合并后的甲苯转移到烧瓶中,加甲苯至 250 mL,以此为提取液对 XAD-2 树脂进行索氏提取 24 h,提取前加入 ^{13}C 标记提取内标。加热管中的飞灰和石英砂一同倾入滤纸筒,加入 ^{13}C 标记的提取内标后索氏提取,其所含的 PCDD/Fs 量为飞灰中 PCDD/Fs 固相残留量。同时测定原飞灰中的 PCDD/Fs。

1.2 样品前处理与分析

样品前处理和分析过程按照 EPA 标准方法,样品经甲苯索氏提取后的溶液依次过酸化硅胶柱和氧化铝柱,旋转蒸发浓缩,氮气吹干后加入 ^{13}C 标记的 1,2,3,4-TCDD 回收率内标,密封后待测定。

实验所用的甲苯、正己烷、二氯甲烷购自 Tedia 公司(美国),所有溶剂均为农残级。硅胶、氧化铝填料购自 ICN Biomedical 公司(德国), ^{13}C 同位素标记的二噁英标准化合物为剑桥同位素实验室(CIL, 美国)生产。

样品中 PCDD/Fs 采用高分辨气相色谱(Palo Alto, CA, USA)/高分辨质谱(Micromass, UK)联用仪测定,色谱柱使用气相毛细管 Rtx-2330 (Restec) (60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.1 μm)。检测 PCDD/Fs 所对应的 $M +$ 和 $(M + 2) +$ 或 $(M + 2) +$ 和 $(M + 4) +$ 的质量色谱峰及其对应的同位素质量色谱峰。气相色谱条件为:初

始温度 90℃ (1.5 min),以 25 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 180℃,再以 2 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 260℃ (25 min),不分流进样,传输线温度 250℃。质谱条件为:EI 源,加速电压:8 000 V;离子源温度:260℃;选择离子检测,质谱分辨率 $R \geq 10\,000$ 。

2 结果与讨论

2.1 飞灰热处理过程中 PCDD/Fs 的脱附

表 2 和表 3 分别显示了飞灰热处理过程中不同数目氯原子取代的二噁英和 17 种有毒同系物的气相脱附和固相残留情况。在 200℃ 下,各种 PCDD/Fs 同系物的脱附比率为 93.1% ~ 98.2%。高氯取代的 PCDD/Fs 脱附率明显低于氯原子取代数目较少的同系物。在 300℃ 下,PCDD/Fs 的脱附率变化范围均为 91.0% ~ 97.9%,与 200℃ 飞灰加热条件下相反,低氯取代的 PCDD/Fs 脱附率相对低于高氯取代的同系物。在 400℃ 加热处理条件下,所有 PCDD/Fs 同系物的脱附率普遍较高,全部超过 98.5%。对在不同温度条件下飞灰中不同氯取代的 PCDD/Fs 和 17 种有毒同系物的脱附比率进行多重比较分析,结果表明,400℃ 下 PCDD/Fs 的平均脱附率高达 99.7%,200℃ 和 300℃ 下分别为 96.2% 和 95.5%,彼此存在显著差异。

2.2 飞灰热处理过程中 PCDD/Fs 的降解和再合成

从图 2 可以看出,原飞灰中 PCDD/Fs 的总量为 41.86 ng/g,毒性当量为 0.94 ng/g。经 200℃ 和 300℃ 热处理后,PCDD/Fs 的固体残留总量相当,分别为 1.60 ng/g 和 1.61 ng/g。这部分 PCDD/Fs 可能主要以微孔封锁态和有机相强键结合态存在于飞灰中,在此温度条件下难以进行脱附。200℃ 热处理后飞灰的固相残留和气相脱附总量为 43.66 ng/g,与原飞灰的含量相当,但经 300℃ 热处理后飞灰的气相脱附的总量明显减少,固相残留和气相脱附的总量为 31.29 ng/g。以上结果说明,在 300℃ 加热条件下,飞灰中的 PCDD/Fs 可能发生了脱氯降解反应^[6,7],高氯取代的 PCDD/F 在飞灰本身的催化作用下脱去氯原子生成低氯取代的同系物,从而导致 PCDD/F 的总量减少。

在 400℃ 热处理条件下,飞灰中固相残留总量和毒性当量显著减少,而气相脱附总量和毒性当量显著增加。此条件下飞灰固相残留和气相脱附的总量为 145.15 ng/g,总毒性当量为 6.46 ng/g,分别是原飞灰的 3.5 倍和 6.9 倍,是 300℃ 飞灰的 4.6 倍和 7.1 倍,以上结果说明,在 400℃ 下,飞灰中发生了显

表 2 在不同温度下热处理过程中 PCDD/Fs 在气相和固相残留中的分布¹⁾

Table 2 Comparison of PCDD/Fs distribution in the gas phase and solid phase during the thermal desorption process at different temperature										
PCDD/Fs	原飞灰 /ng·g ⁻¹	200℃加热飞灰			300℃加热飞灰			400℃加热飞灰		
		脱附 /ng·g ⁻¹	残留 /ng·g ⁻¹	脱附率 /%	脱附 /ng·g ⁻¹	残留 /ng·g ⁻¹	脱附率 /%	脱附 /ng·g ⁻¹	残留 /ng·g ⁻¹	脱附率 /%
TCDDs	2.841	2.778	0.059	97.9	2.262	0.225	91	4.597	0.017	99.6
PeCDDs	2.142	2.544	0.046	98.2	1.997	0.114	94.6	5.428	0.008	99.9
HxCDDs	0.764	0.947	0.036	96.3	0.825	0.038	95.6	4.492	0.005	99.9
HpCDDs	3.098	3.471	0.149	95.9	2.853	0.082	97.2	12.361	0.035	99.7
OCDD	2.756	5.787	0.43	93.1	2.29	0.099	95.9	5.209	0.077	98.5
TCDFs	16.676	12.279	0.388	96.9	8.819	0.646	93.2	36.105	0.061	99.8
PeCDFs	7.404	7.223	0.242	96.8	4.849	0.262	94.9	29.493	0.034	99.9
HxCDFs	3.178	3.774	0.123	96.8	2.89	0.084	97.2	26.569	0.034	99.9
HpCDFs	2.428	2.782	0.103	96.4	2.479	0.052	97.9	20.333	0.035	99.8
OCDF	0.576	0.473	0.035	93.1	0.413	0.012	97.2	5.247	0.009	99.8
				96.2 ^a B ^b			95.5C			99.7A

1) a 脱附比率的平均值; b 采用 Duncan 多重比较分析, 同一行中没有相同字母表示差异达到 0.05 显著水平, 下同

表 3 不同温度下 17 种有毒 PCDD/Fs 在气相和固相残留中的分布

Table 3 Distribution of 17 toxic PCDD/Fs congeners in the gas phase and solid phase at different temperature										
PCDD/Fs	原飞灰 /ng·g ⁻¹	200℃加热飞灰			300℃加热飞灰			400℃加热飞灰		
		脱附 /ng·g ⁻¹	残留 /ng·g ⁻¹	脱附率 /%	脱附 /ng·g ⁻¹	残留 /ng·g ⁻¹	脱附率 /%	脱附 /ng·g ⁻¹	残留 /ng·g ⁻¹	脱附率 /%
2, 3, 7, 8-TCDD	0.243	0.386	0.007	98.2	0.178	0.027	86.8	0.62	0.004	99.4
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	0.278	0.38	0.009	97.7	0.234	0.019	92.5	0.88	0.003	99.7
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0.09	0.15	0.005	96.8	0.12	0.004	96.8	0.572	0.001	99.8
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0.24	0.298	0.009	97.1	0.24	0.012	95.2	1.294	0.001	99.9
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0.184	0.233	0.011	95.5	0.205	0.014	93.6	1.33	0.002	99.8
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	1.557	1.734	0.08	95.6	1.368	0.042	97	5.869	0.017	99.7
OCDD	2.756	5.787	0.43	93.1	2.29	0.099	95.9	5.209	0.077	98.5
2, 3, 7, 8-TCDF	0.767	0.927	0.032	96.7	0.471	0.043	91.6	2.81	0.01	99.6
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	1.548	1.767	0.047	97.4	1.015	0.044	95.8	6.772	0.011	99.8
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0.601	0.716	0.023	96.9	0.458	0.019	96	4.736	0.008	99.8
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	0.685	0.94	0.025	97.4	0.718	0.015	98	7.225	0.012	99.8
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0.94	0.989	0.027	97.3	0.695	0.022	96.9	6.742	0.01	99.9
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0.075	0.079	0.004	95.2	0.062	0.003	95.4	0.621	0.001	99.8
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0.413	0.471	0.017	96.5	0.403	0.01	97.6	4.066	0.006	99.9
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	1.616	1.851	0.064	96.7	1.569	0.033	97.9	11.564	0.025	99.8
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0.224	0.231	0.013	94.7	0.223	0.006	97.4	3.092	0.004	99.9
OCDF	0.576	0.473	0.035	93.1	0.413	0.012	97.2	5.247	0.009	99.8
				96.2 ^a B ^b			95.4B			99.7A

著的再合成反应. 飞灰中存在的大量二噁英前体在飞灰本身的催化作用下发生前体合成反应, 生成大量的 PCDD/Fs.

3 结论

(1)在加热处理过程中, 飞灰中的 PCDD/Fs 发生的化学变化十分复杂, 可能包括脱氯降解、氧化开环裂解、从头合成、前体合成和氯化反应, 每一种反应都需要其相应的温度条件. 因此加热温度将很大程度上影响了飞灰中 PCDD/Fs 分布以及含量变化. 由于本试验是利用氮气保护在隔绝氧气的条件下完

成, 因此需要氧气参加的 PCDD/Fs 的从头合成、氯化反应和氧化开环裂解均难以发生.

(2)在本试验中, 在 200℃加热条件下, 固相残留和气相脱附 PCDD/Fs 总量与原飞灰相当. 说明在 200℃加热条件下, 飞灰中的 PCDD/Fs 没有发生明显的化学变化, 只是发生简单的物理脱附. 300℃是 PCDD/Fs 脱氯反应的适宜温度. 飞灰中本身含有大量的金属氧化物和氯化物, 是脱氯反应良好的催化剂. 因此, 在 300℃下, 飞灰的固相残留和气相脱附 PCDD/Fs 总量明显低于原飞灰. 400℃对 PCDD/Fs 的前体合成反应十分有利, 在此温度下, 大量存在于飞

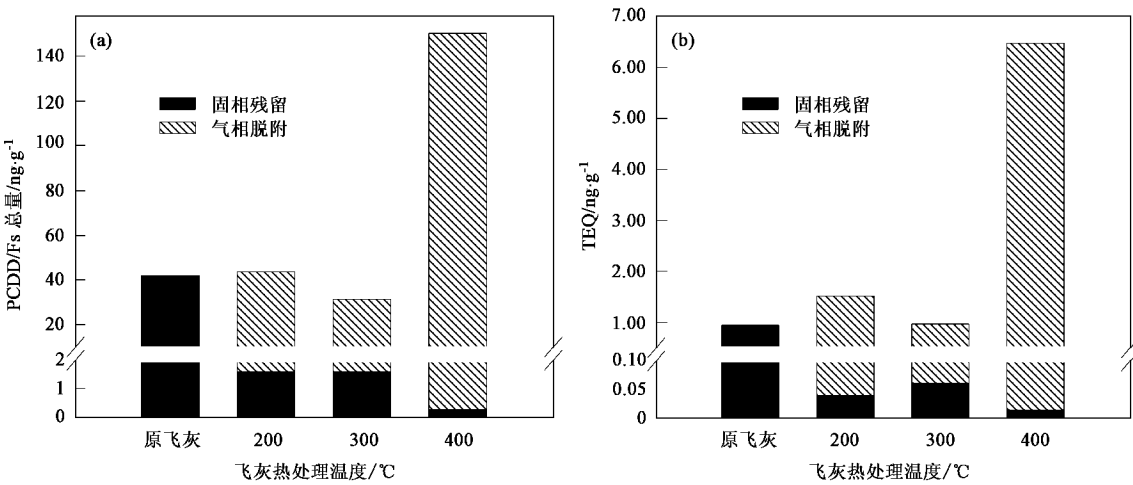


图 2 不同温度下 PCDD/Fs 和 TEQ 气相和固相残留中的分布

Fig.2 Distribution of PCDD/Fs and TEQ in the gas phase and solid phase at different temperature

灰中的二噁英的前体如:氯酚、氯苯、多氯联苯、多氯联苯醚等,在金属氧化物和氯化物的催化下生成大量的二噁英^[8~10],从而导致固相残留和气相脱附 PCDD/Fs 总量大大增加.因此,对于飞灰进行焚烧的无害化处理过程中,选择适当的焚烧温度条件和升温程序至关重要.

参考文献:

[1] Wu W Z, Zhang Q H, Schramm K W, *et al.* Distribution, transformation, and long-term accumulation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in different tissues of fish and piscivorous birds [J]. *Ecotox Environ Safety*, 2000, **46**: 252-257.

[2] Olie K, Vermeulen P L, Hutzinger O. Chlorodibenzo-*p*-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands[J]. *Chemosphere*, 1977, **6**:455-459.

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

[4] Addink R, Antonoli M, Olie K, *et al.* Reactions of dibenzofuran and 1, 2, 3, 4, 7, 8-hexachlorodibenzo-*p*-dioxin on municipal waste

incinerator fly ash[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**: 833-836.

[5] Lasagni M, Collina E, Tettamanti M, *et al.* Thermal reaction kinetics and mechanism of PCDF, PCDD, and PCB parent compounds and activated carbon on silica[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**: 1896-1901.

[6] Stieglitz L, Vogg H. On formation conditions of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators[J]. *Chemosphere*, 1987, **16**: 1917-1922.

[7] Addink R, Bakker W C M, Olie K. Influence of HCL and Cl₂ on the formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans in a carbon/fly ash mixture[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, **29**: 2055-2058.

[8] Weber R, Sakurai T, Hagenmaier H. Formation and destruction of PCDD/PCDF during heat treatment of fly ash samples from fluidized bed incinerators[J]. *Chemosphere*, 1998, **38**:2633-2642.

[9] Weber R, Nagai K, Nishino J, *et al.* Effects of selected metal oxides on the dechlorination and destruction of PCDD and PCDF[J]. *Chemosphere*, 2002, **46**:1247-1253.

[10] Addink R, Govers H A J, Olie K. Desorption behaviour of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans on a packed fly ash bed[J]. *Chemosphere*, 1995, **31**:3945-3950.