

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第11期

Vol.33 No.11

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀与长三角区域大气 NO ₂ 污染特征	王英, 李令军, 刘阳 (3685)
2008~2011 年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析	杨俊益, 辛金元, 吉东生, 朱彬 (3693)
沧州市大气污染特征观测研究	王永宏, 胡波, 王跃思, 刘伟, 张武 (3705)
华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源	李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 王英锋, 李杏茹 (3712)
广州市交通主干道空气中苯系物的测量	叶丛雷, 谢品华, 秦敏, 凌六一, 郑尼娜, 刘文彬, 黄祖照 (3718)
基于实时交通信息的道路机动车动态排放清单模拟研究	黄成, 刘娟, 陈长虹, 张健, 刘登国, 朱景瑜, 黄伟明, 巢渊 (3725)
柴油轿车燃用煤基 F-T 合成油的排放特性	胡志远, 程亮, 谭丕强, 楼狄明 (3733)
九龙江口滨海湿地生源要素空间分布特征	余小青, 杨军, 刘乐冕, 田原, 余正, 王昌付 (3739)
南四湖水体氮、磷营养盐时空分布特征及营养状态评价	舒凤月, 刘玉配, 赵颖, 吴艳鹏, 李爱华 (3748)
天目湖流域湿地对氮磷输出影响研究	李兆富, 刘红玉, 李恒鹏 (3753)
北京市新建城区不透水地表径流 N、P 输出形态特征研究	李立青, 吕书丛, 朱仁肖, 刘泽权, 单保庆 (3760)
云阳宗海库的分布与来源	张玉玺, 向小平, 张英, 陈玺, 刘景涛, 王金翠, 张媛静, 孙继朝 (3768)
南方某城市地表水体中粪源性污染指示微生物的分布特征研究	孙傅, 沙婧, 刘彦华 (3778)
三峡库区大宁河藻细胞昼夜垂直迁移研究	张永生, 郑丙辉, 姜霞, 郑浩, 钟娜, 陈春宵 (3787)
江淮农村生态型排水系统构建及截污作用研究	单保庆, 李楠, 唐文忠 (3797)
人工湿地植物床-沟壕系统水质净化效果	汪仲琼, 张荣斌, 陈庆华, 魏宏斌, 王为东 (3804)
潜流人工湿地演变对废水中有机物、氮及磷去除的影响	魏泽军, 谢建平, 黄玉明 (3812)
人工湿地处理含盐生活污水的特性研究	高峰, 杨朝晖, 李晨, 金卫红, 邓一兵 (3820)
催化湿式氧化法降解水中的 β -萘酚	刘杰, 于超英, 赵培庆, 陈革新 (3826)
ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2,4-二氯酚的研究	孙倩, 周海燕, 曹梦华, 吴琳娜, 王琳玲, 陈静, 陆晓华 (3833)
微波改性 MWNTs/TiO ₂ 复合材料对 1,2,3-三氯苯的光催化降解研究	施周, 张茜, 张伟, 徐舜开, 张骅 (3840)
腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究	丁文川, 田秀美, 王定勇, 曾晓岚, 徐茜, 陈健康, 艾小雨 (3847)
臭氧氧化-活性污泥法处理含 PVA 工业废水的试验研究	邢晓琼, 黄程兰, 刘敏, 陈滢 (3854)
复合底物对颗粒化 EBPR 系统除磷特性的影响及优化试验研究	徐少娟, 孙培德, 郑雄柳, 董毅 (3859)
进水比例对水解反应器出水水质的影响研究	梁康强, 熊娅, 戚茂荣, 林秀军, 朱民, 宋英豪 (3868)
厌氧-好氧联合型生物反应器填埋场渗滤液水质水量变化规律的研究	韩智勇, 刘丹, 李启彬, 陈馨 (3873)
我国城市污水处理回用调查研究	郭宇杰, 王学超, 周振民 (3881)
快雌醇和壬基酚在土壤中的吸附-解吸特征	姜鲁, 王继华, 李建忠, 辛佳, 李森, 刘翔 (3885)
黄土丘陵区刺槐林深层土壤有机碳矿化特征初探	马昕昕, 许明祥, 杨凯 (3893)
半干旱黄土丘陵区土壤结皮的地表水文效应	卫伟, 温智, 陈利顶, 陈瑾, 吴东平 (3901)
广西大石围巨型漏斗土壤中多环芳烃与环境因素	孔祥胜, 祁士华, 蒋忠诚, 黄保健 (3905)
酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究	王楠, 易筱筠, 党志, 刘云 (3916)
淋洗条件下砂土和粉土盐运移过程的监测研究	付腾飞, 贾永刚, 郭磊, 刘晓磊 (3922)
空气注射修复苯污染地下水模拟研究	樊艳玲, 姜林, 张丹, 钟茂生, 贾晓洋 (3927)
不同终点检测 5 种双酚 A 类化合物对 MCF-7 的细胞毒性	张帅帅, 刘堰, 刘树深, 朱祥伟 (3935)
上海世博园后滩湿地桫欏类群落特征及其对环境因子的响应	陈立婧, 吴艳芳, 景钰湘, 王聪, 张饮江 (3941)
耐盐石油烃降解菌的筛选鉴定及其特性研究	吴涛, 谢文军, 依艳丽, 李小彬, 王君, 胡相明 (3949)
高效降酚菌株 <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10 生长动力学和苯酚降解特性的研究	陈晓华, 魏刚, 刘思远, 孙江曼, 王芳芳, 李昊源, 刘宇军 (3956)
四溴双酚 A 好氧降解菌的筛选及其降解特性研究	钱艳园, 刘莉莉, 于晓娟, 丁丛, 王志平, 施玉衡, 李晨君 (3962)
长期施用有机和无机肥对黑土 <i>nirS</i> 型反硝化菌种群结构和丰度的影响	尹昌, 范分良, 李兆君, 宋阿琳, 朱平, 彭畅, 梁永超 (3967)
三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究	何龙, 邱兆富, 吕树光, 逯志昌, 王治立, 隋倩, 林匡飞, 刘勇弟 (3976)
多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因素研究	肖文丹, 杨肖娥, 李廷强 (3983)
硫化物对垃圾焚烧污泥焚烧飞灰高温过程中重金属挥发的影响	刘敬勇, 孙永裕 (3990)
关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究	纪莎莎, 李晓东, 徐旭, 陈彤 (3999)
第七届环境模拟与污染控制学术研讨会论文	
稻田气溶胶 NH ₃ 和气体 NO _x 排放在线测定研究	龚巍巍, 栾胜基 (4006)
一种可同时检测挥发性氯代烷烃和氯代烯烃的电子鼻的研制	文晓刚, 刘锐, 蔡强, 万梅, 汤灵容, 陈吕军 (4012)
基于被动采样技术的垃圾焚烧厂及周边大气中 PAHs 分布研究	孙少艾, 李洋, 周轶, 王海蛟, 孙英 (4018)
涪江流域农业非点源污染空间分布及污染源识别	丁晓雯, 沈珍瑶 (4025)
人工湿地不同区域基质磷含量的差异分析	曹雪莹, 种云霄, 余光伟, 仲海涛 (4033)
基于 RT-qPCR 选择性检测水中活性病原菌	林怡雯, 李丹, 吴舒旭, 何苗, 杨天 (4040)
消毒副产物生成的温度影响和动力学模型	张小璐, 杨宏伟, 王小仵, 付静, 解跃峰 (4046)
一种厌氧微观定量研究新方法	张仲良, 吴静, 蒋剑凯, 姜洁, 李怀志 (4052)
梧桐树叶作为反硝化碳源的研究	熊剑锋, 徐华, 阎宁, 张永明 (4057)
降解嗜盐菌 AD-3 的筛选、降解特性及加氧酶基因的研究	崔长征, 冯天才, 于亚琦, 董斐, 杨昕梅, 冯耀宇, 刘勇弟, 林汉平 (4062)
《环境科学》征订启事 (3711) 《环境科学》征稿简则 (3767) 信息 (3998, 4039, 4045, 4056) 专辑征稿通知 (4051)	

关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究

纪莎莎¹, 李晓东¹, 徐旭², 陈彤¹

(1. 浙江大学热能工程研究所, 杭州 310027; 2. 中国计量学院计量测试工程学院, 杭州 310018)

摘要: 以医疗垃圾焚烧炉布袋除尘器前管道内飞灰(BG)及布袋除尘器后飞灰(AG)为对象, 研究不同温度及时间段下其在管式炉中的热脱附特性。结果表明, 在低温氮气气氛下, 热脱附作用较为明显, 2 种飞灰中的二噁英都有了不同程度的脱除, 其中布袋前飞灰中二噁英的脱除率为 82.9% ~ 99.9% 之间, 毒性当量脱除率为 77.3% ~ 99.8%, 布袋后飞灰中二噁英的脱除率为 66.8% ~ 99.8% 之间, 毒性当量脱除率为 43.5% ~ 99.6%。检测收集到的实验尾气, 发现了二噁英的存在, 且在 300 ~ 350℃ 这个温度段生成量最多, 且生成的有毒二噁英同系物中以 OCDD 为主。通过比较发现, 当温度为 400℃, 加热时间为 45 min 时 2 种飞灰中的二噁英脱除效率最高。鉴于惰性气氛下的热脱附对处理飞灰中的二噁英具有较好的作用, 可将其大规模应用于实际工程中。

关键词: 医疗垃圾飞灰; 二噁英; 低温热脱附; 脱除率; N₂ 气氛

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)11-3999-07

Low-temperature Thermal Treatment of Dioxin in Medical Waste Fly Ash Under Unert Atmosphere

Ji Sha-sha¹, Li Xiao-dong¹, Xu Xu², Chen Tong¹

(1. Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China; 2. College of Metrology & Measurement Engineering, China Jiliang University, Hangzhou, 310018, China)

Abstract: Two kinds of fly ash (AG and BG) from hazardous waste rotary kiln were investigated as the targets of thermal treatment. AG was sampled after fabric filter with activated carbon spray and BG was sampled in pipe before fabric filter. The effects of temperature and time on PCDD/Fs degradation rate in fly ash were investigated in quartz tubular. Under nitrogen atmosphere, low-temperature thermal treatment for dioxin degradation had obvious effect. For sample BG, the degradation rate of dioxin in solid phase was 82.8% - 99.9%, and the degradation rate of I-TEQ was 77.3% - 99.8%. For sample AG, the degradation rate was 66.8% - 99.8%, and the degradation rate of I-TEQ was 43.5% - 99.6%. Although dioxin in solid phase was reduced, it was generated in gas phase, and among all the different temperatures tested, dioxin was generated at highest amounts at 300℃ - 350℃, and among all the toxic congeners, OCDD was detected as the most abundant in this experiment. The best conditions of thermal treatment were: heating time 60 min, temperature 400℃, under nitrogen atmosphere. The results indicate that low-temperature thermal treatment under inert atmosphere has good effect on treating dioxin present in medical fly ash, it can be applied in practical projects in large scales.

Key words: medical waste fly ash; dioxins; low-temperature thermal treatment; removal efficiency; nitrogen atmosphere

焚烧技术在垃圾处理过程中扮演着日益重要的角色,但其带来的污染问题也是不可避免的,尤其是有毒污染物二噁英的排放得到了社会各界的广泛关注。国标 GB 18485-2001 规定,垃圾焚烧炉烟气中二噁英类物质排放量(以 TEQ 计,下同)必须小于 $1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[1],因此大量空气污染控制设备(APCDs)被运用于焚烧炉中,中国现阶段二噁英类物质烟气排放达标率为 78.3%,比 2004 年提高了约 20%。然而,焚烧炉中飞灰所含二噁英含量远大于烟气,许多国家都视其为危险废物,一般会在填埋前对飞灰进行固化以减少二噁英类物质对土壤的渗透,然而固化能力往往会受飞灰特性的制约^[2,3],以致影响最终的固化效果。另一种使飞灰无害化的方法是热脱

附降解,热脱附降解飞灰中的二噁英一般有 2 种形式:①在高温有氧气氛下进行降解;②在低温无氧气氛下进行降解。Stieglitz 等^[4]在 600℃ 的有氧气氛下将飞灰加热 2 h,飞灰中 95% 的二噁英得到降解,但在尾气冷却段又会重新生成,严建华等^[5]在 100℃ 的有氧气氛下对流化床飞灰进行热脱附处理 30 min,飞灰中二噁英的毒性当量有所降低,在 800 ~ 1000℃ 之

收稿日期: 2012-02-24; 修订日期: 2012-07-07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2011CB201500); 国家重点课题支撑项目(2007BAC27B04); 国家高新技术研究与开发重点项目(2007AA061302)

作者简介: 纪莎莎(1985 ~),女,博士研究生,主要研究方向为持续性有机污染物的抑制与降解, E-mail: onisweet@zju.edu.cn

间,固相中的二噁英虽然得到了降解,但在气相中又有所生成.与高温有氧气氛降解相比,低温热降解具有能耗低,脱除率高,且不会在冷却过程中再生成二噁英等优点,因此应用较多.低温热降解过程又称为 Hagenmaier 过程^[6],是由德国的 Hagenmaier 教授最早提出,他认为低温热降解过程存在 4 个关键点:①缺氧状态;②反应温度在 250~400℃之间;③停留时间为 1 h;④排放温度低于 60℃,才能确保飞灰中二噁英得到有效降解. Yokohama 等^[7]研究了飞灰中二噁英的热脱附特性,实验表明,气相中生成的二噁英与通入气体的流速、飞灰质量、反应温度有关.在热脱附过程中还伴随着其他生成降解反应,由于各种反应的速率不同,因此反应时间的长短也成为了影响热脱附的重要因素^[8].

本研究在实验室条件下,选择低温无氧气氛的形式对医疗垃圾焚烧炉中的飞灰进行低温热脱附处理,分析在不同处理时间及温度段下二噁英的降解规律,从而得出热脱附反应的最佳条件,以期在实际工程中的飞灰无害化处置打下基础.

1 材料与方法

1.1 实验装置及工况

本实验飞灰为国内某医疗垃圾焚烧炉布袋前后的飞灰,在惰性气氛下对这两种飞灰进行低温热脱附实验.实验装置如图 1 所示,工况如表 1 所示.将飞灰放在石英反应套管中,将反应套管置于外加热管中,通入氮气排除管中空气,等空气排净后将外加热管放入已经达到稳定温度的管式炉中进行加热,管式炉温度可以通过温控装置进行调节.本实验分别对气相和固相中的二噁英进行测定,XAD-2、甲苯吸收液和管路清洗液中所含二噁英作为气相收集,经过热脱附处理后飞灰中所含二噁英作为固相收集.

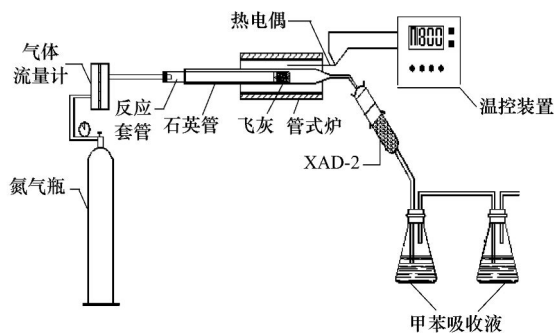


图 1 惰性气氛下飞灰中二噁英热处理实验装置

Fig. 1 Installation of the thermal treatment device for fly ash under nitrogen atmosphere

表 1 二噁英热处理实验工况

Table 1 Experimental conditions

编号	样品	反应时间 /min	反应温度 /℃	气体流量 /L·min ⁻¹
AG-1	布袋后 1 g	90	250	1
AG-2	布袋后 1 g	45	250	1
AG-3	布袋后 1 g	90	300	1
AG-4	布袋后 1 g	45	300	1
AG-5	布袋后 1 g	90	350	1
AG-6	布袋后 1 g	45	350	1
AG-7	布袋后 1 g	90	400	1
AG-8	布袋后 1 g	45	400	1
BG-1	布袋前 1 g	90	250	1
BG-2	布袋前 1 g	45	250	1
BG-3	布袋前 1 g	90	300	1
BG-4	布袋前 1 g	45	300	1
BG-5	布袋前 1 g	90	350	1
BG-6	布袋前 1 g	45	350	1
BG-7	布袋前 1 g	90	400	1
BG-8	布袋前 1 g	45	400	1

1.2 实验样品检测及仪器分析条件

根据 EPA1613 方法对样品进行预处理.样品加入 5 μL EPA1613-LCS1 (含有 15 种标记的 2,3,7,8 氯取代 PCDD/Fs) 标样后用 250 mL 的甲苯索氏提取 24 h,旋转蒸发浓缩至 1~2 mL 后转移至 10 mL 离心管定容.取其中一半浓缩液进行多级硅胶柱和氧化铝柱纯化,纯化前加入净化标样 (³⁷Cl-2378-T₄CDD) 5 μL,浓缩至近干.进样前,加入 ¹³C-1,2,3,4-TCDD 和 ¹³C-1,2,3,7,8,9-HxCDD 各 1 000 pg 后混合均匀,待分析.

使用日本 JEOL 公司的高分辨气相色谱与高分辨质谱联用仪对样品中的二噁英进行分析. PCDD/Fs 分析色谱条件:色谱柱为 DB-5 (60 m×0.25 mm I. D., 0.25 μm film thickness); 无分流进样,进样量为 1 μL; 载气(氦气)流速为 1.2 mL·min⁻¹; 程序升温:初始温度为 150℃ 保持 1 min,以 25℃·min⁻¹的速度升到 190℃,然后以 3℃·min⁻¹的速度升到 280℃并保持 20 min. 高分辨质谱仪为:电离方式为电子轰击源(EI),电子能量为 38 eV; 测定的质谱调谐参数为:分辨率≥10 000. PCDD/Fs 的定量通过检测含有不同氯原子数 PCDD/Fs 所对应的 M 和 (M+2) 或 (M+4) 的质谱峰及对应的同位素质谱峰得到,采用的毒性当量因子为国际毒性当量因子(I-TEQ).

1.3 质量控制与保证

对索提前加入预处理样品中的 15 种 ¹³C 内标化合物进行回收率测定,测得的样品回收率都在 70%

~130%之间,满足美国 EPA1613 方法的要求,且各同系物均高于 HRGC/MS 检出限。

在进行每组实验之前不加入飞灰,以同样工况进行空白实验,检测尾气系统收集到的二噁英含量,结果表面每组含量均不超过 $0.1 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$,表明每组实验结果可靠。

2 结果与讨论

2.1 飞灰特性分析

为了研究不同飞灰的低温热脱附特性,首先针对两种飞灰的特性进行了分析,其中氮、碳、氧、硫、氢含量由意大利 CE (ThermoFingnigan) 公司元素分析仪 Flash EA-1112 测定;氯含量通

过高温水解结合离子色谱法进行测定;金属离子含量由美国热电器器公司 ICP-MS Xeries II 测定;比表面积和孔隙率由美国康塔公司氮吸附仪 Autosorb-1 测定。实验结果如表 2 所示,飞灰 AG 中的碳元素比例高于飞灰 BG,是由于 AG 在布袋后收集,飞灰中含有一定量的活性炭。重金属 Hg、Cb 及 S 含量有较为明显的降低,可见布袋除尘器对重金属具有良好的脱除作用,并对可能产生酸性气体的 S 有进一步的脱除作用。除此之外,AG 的比表面积也大于 BG,可能与 AG 中含有活性炭有较大关联,活性炭作为一种比表面积较大孔隙结构较为发达的吸附剂极有可能影响到二噁英的热脱附条件。

表 2 布袋前后飞灰主要成分及特性

Table 2 Major components and characteristics of fly ash

成分	AG	BG	成分	AG	BG
C/%	10.69	4.80	N/%	0.12	0.39
H/%	1.02	2.10	S/%	0.23	1.16
O/%	18.95	20.17	Cl/%	6.12	8.35
Ca/%	1.38	2.64	Hg/kg·m ⁻³	36.42	89.56
Na/%	10.36	4.53	Fe/%	0.11	0.74
K/%	0.46	0.33	Cr/kg·m ⁻³	ND	ND
As/kg·m ⁻³	1.26	1.71	Cu/%	0.08	0.12
Al/%	0.08	0.11	Zn/%	0.42	0.39
Ni/kg·m ⁻³	10.17	8.42	Cd/kg·m ⁻³	12.38	16.57
BET surface area/m ² ·g ⁻¹	80.20	27.61	Pore volume/cm ² ·g ⁻¹	0.08	0.17

2.2 固相中二噁英的脱除及气相中二噁英的生成

经过比较发现在经过低温热处理前样品 BG 中二噁英的含量远高于 AG,分析其原因可能是由于飞灰 BG 长期存在于管道中,在“记忆效应”(memory effect)的作用下使 PCDD/Fs 不断生成。在表 1 所示的工况下进行低温热脱附研究,实验结果表明在不同工况下飞灰中的二噁英含量都有不同程度的降低(表 3)。样品 BG 经过低温热脱

附作用后,飞灰中的二噁英含量大幅度降低,由原来的 $110.49 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $0.06 \sim 18.84 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,脱除效率可达 $82.9\% \sim 99.9\%$;同时,样品 AG 具有同样高的脱除效率,飞灰中的二噁英含量由原来的 $30.64 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $0.1 \sim 10.17 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,脱除效率可达 $66.8\% \sim 99.8\%$,可见利用低温热脱附法将飞灰无害化处置是有效可行的。

表 3 飞灰低温热脱附后固相残留二噁英

Table 3 Dioxins residue in fly ash after low-temperature thermal treatment

项目	时间/min	250℃		300℃		350℃		400℃	
		固相含量 /ng·g ⁻¹	降解率 /%	固相含量 /ng·g ⁻¹	降解率 /%	固相含量 /ng·g ⁻¹	降解率 /%	固相含量 /ng·g ⁻¹	降解率 /%
BG	45	1.68	98.5	18.84	82.9	2.64	97.6	0.84	99.2
	90	0.79	99.3	15.37	86.1	1.14	99.0	0.06	99.9
AG	45	0.23	99.2	1.00	96.7	2.76	91.0	0.10	99.7
	90	0.06	99.8	0.40	98.7	10.17	66.8	0.52	98.3

飞灰固相中的二噁英大量减少的同时,对实验尾气进行收集检测,发现尾气中含有一定量的二噁英(表 4),文献[7]也发现对飞灰中的二噁英进行热

脱附的同时,在气相中会生成二噁英,且与气体流速、温度、时间有关。在本实验中,样品 AG 尾气中二噁英的含量为原始飞灰含量的 $3.7\% \sim 13.9\%$,

样品 BG 尾气中二噁英的含量为原始飞灰含量的 0.2% ~ 62.9%。由此可见,飞灰本身的物化特性对尾气中二噁英的生成量具有较大影响,与此同时实

验工况也是影响气相二噁英生成的重要因素,因此为了避免气相二噁英的生成,应该选择合适的工况避免二次污染。

表 4 飞灰低温热脱附后存在于气相中的二噁英含量

Table 4 Dioxin content in gas-phase after low-temperature thermal treatment

项目	时间 /min	250℃ 气相含量 /ng·g ⁻¹	300℃ 气相含量 /ng·g ⁻¹	350℃ 气相含量 /ng·g ⁻¹	400℃ 气相含量 /ng·g ⁻¹
BG	45	4.70	13.56	6.14	4.08
	90	6.95	8.69	15.36	15.08
AG	45	0.69	3.40	13.03	0.07
	90	6.95	12.030	19.26	6.63

2.3 温度及时间对于二噁英总量的影响

如图 2~5 所示,热脱附反应对于固相及气相中二噁英含量作用明显,其中反应温度及时间是影响热脱附作用的重要因素。本研究分别选取 250、300、350、400℃ 这 4 个温度点 作为研究二噁英热脱附特性的参数。

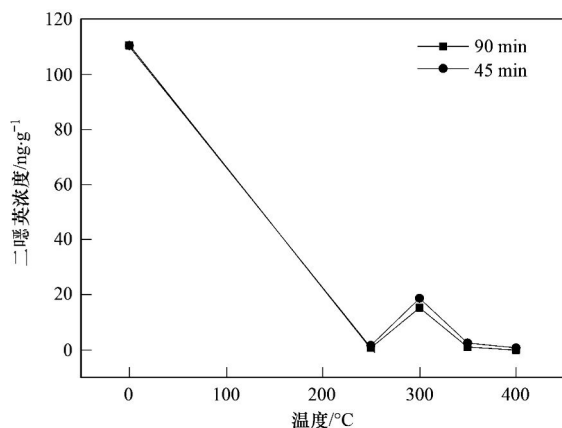


图 2 样品 BG 固相二噁英随温度及时间的变化

Fig. 2 Change of dioxin concentration in fly ash for sample AG with temperature and time

如图 2 所示,对于样品 BG,400℃ 时二噁英的脱除率最高,可达 99% 左右,而在 300℃ 时脱除最低,仅为 77% 左右,值得注意的是在 250℃ 时,温度虽然较低,但二噁英脱除率仍可达到 90% 以上。时间对于二噁英脱除率的影响不是非常明显,与温度影响相比几乎可以忽略不计。如图 4 所示气相中二噁英的生成量与温度相关外也与时间有关,分析其原因可能是由于气相中的二噁英不仅受到飞灰脱附的影响自身可能还存在合成反应,在 300℃ 时受合成作用影响较大因此在 45 min 时二噁英的含量 > 90 min,而在 350℃ 时受脱附影响较大因此遵循了随着热解时间加长由飞灰脱附至气相中的二噁英含量增加这个规律。经过比较发现,当反应温度为 400℃,加热时间为 45 min 时气相二噁英含量最小。

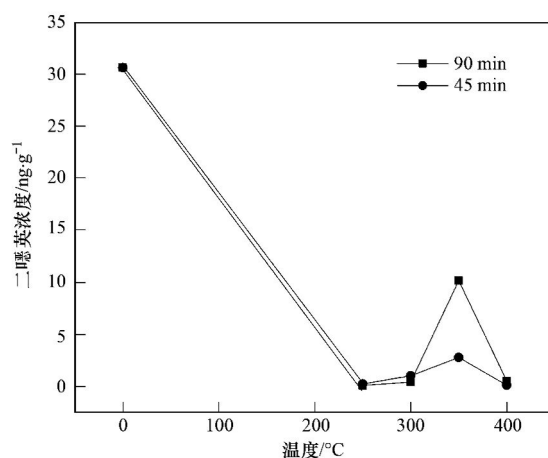


图 3 样品 BG 固相二噁英随温度及时间的变化

Fig. 3 Change of dioxin concentration in fly ash for sample BG with temperature and time

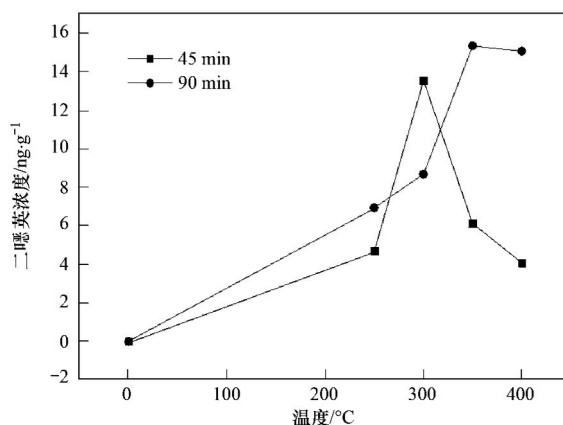


图 4 样品 AG 气相二噁英随温度及时间的变化

Fig. 4 Change of dioxin concentration in gas-phase for sample AG with temperature and time

如图 3 所示,对于样品 AG,350℃ 是一个较为特殊的温度点,在此温度下飞灰中的二噁英的脱除率最低,且随着加热时间的延长二噁英含量有一个较为明显的提升,与随着反应时间延长热脱附效率应略有提升的结论不符,可见在此温度下除了有脱附

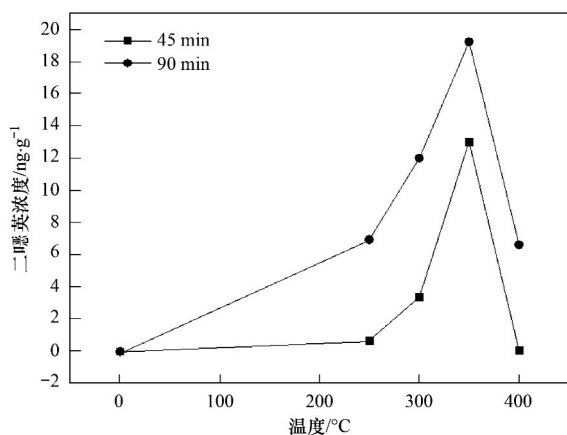


图5 样品 AG 气相二噁英随温度及时间的变化

Fig. 5 Change of dioxin concentration in gas-phase for sample BG with temperature and time

反应外固相中的二噁英也存在合成反应,且二噁英的合成速率大于脱附速率因此在总量上呈现出上升趋势.如图5所示,气相二噁英含量随着温度的升高迅速增加,至350℃时达到最高点,在400℃时回落至最低点,表明随着温度的提高进入气相中的二噁英含量有所增加,并有可能伴随二噁英合成反应.时间对于气相二噁英的作用较为有规律,表现为随着加热时间的延长,气相二噁英含量有所增加.

2.4 温度及时间对于二噁英毒性当量的影响

温度及时间对于飞灰及烟气中的二噁英毒性当量的影响如图6~9所示.

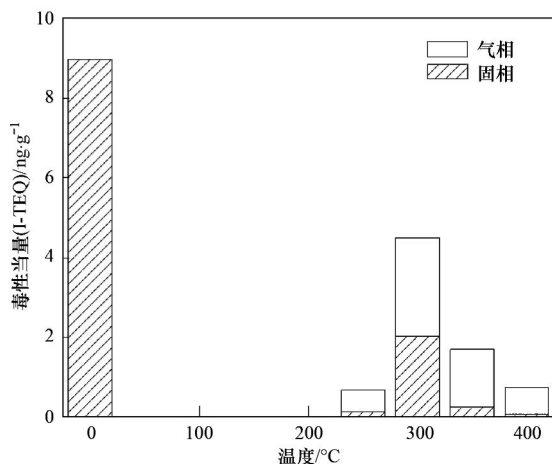


图6 样品 BG 加热 45 min 后在不同温度下气相与固相中所含二噁英毒性当量浓度

Fig. 6 I-TEQ of dioxin concentration in solid phase for sample BG and gas phase at different temperature when heating time was 45 min

对于样品 BG,当加热时间为 45 min 时,飞灰中的二噁英毒性当量有较大幅度的减少,呈现出以 300℃为高点的曲线变化,在 300℃时毒性当量的脱除率较低仅为 77.3%,在其他 3 个温度段毒性当量

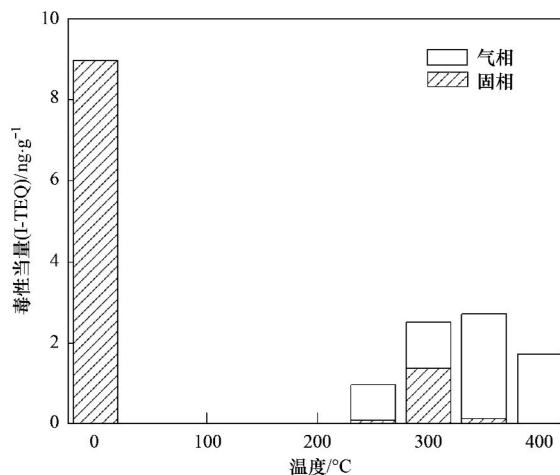


图7 样品 BG 加热 90 min 后在不同温度下气相与固相中所含二噁英毒性当量浓度

Fig. 7 I-TEQ of dioxin concentration in solid phase for sample BG and gas phase at different temperature when heating time was 90 min

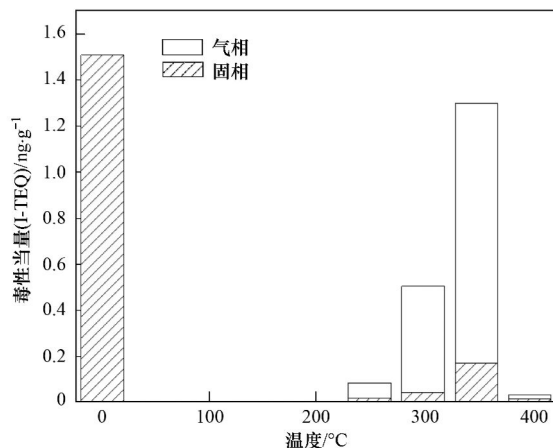


图8 样品 AG 加热 45 min 后在不同温度下气相与固相中所含二噁英毒性当量浓度

Fig. 8 I-TEQ of dioxin concentration in solid phase for sample AG and gas phase at different temperature when heating time was 45 min

均减少了 97% 以上,尤其在 400℃时其脱除效率最高可达 99.1%;气相中的二噁英毒性当量均高于飞灰中剩余的二噁英毒性当量,并仍呈现出以 300℃为高点的曲线变化,300℃时气相二噁英毒性当量最大,达到 $2.47 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,在 250℃时毒性当量最小,为 $0.55 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;当反应温度为 250℃时,总的二噁英毒性当量为 $0.70 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,达到最小值,为未处理前的 7.8%.

对于样品 BG,当加热时间为 90 min 时,飞灰中的二噁英毒性当量进一步减少,在 350℃时毒性当量脱除率仍较低为 84.5%,在其他 3 个温度段毒性当量均降低了 98% 以上,尤其在 400℃时脱除效率最高达到 99.9%;除 300℃外,气相中的二噁英毒性

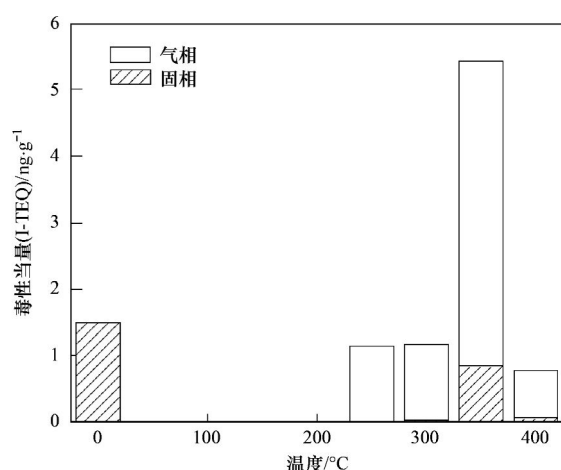


图9 样品AG加热90 min后在不同温度下气相与固相中所含二噁英毒性当量浓度

Fig. 9 I-TEQ of dioxin concentration in solid phase for sample AG and gas phase at different temperature when heating time was 90 min

当量均有所增加,分析其原因可能在于随着加热时间的增长,更多的二噁英由飞灰脱附至气相从而导致毒性当量增加,在300℃时由于受二噁英合成影响导致在45 min时生产的二噁英含量较多因此其毒性当量也较大;当反应温度为250℃时,总的二噁英毒性当量为 $1.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,达到最小值,为未处理前的11.2%。

对于样品AG,当加热时间为45 min时,飞灰中的二噁英毒性当量也有较大幅度的减少,呈现出以350℃为高点的曲线变化,350℃时脱附效率最低达到88.6%,400℃时脱附效率最高可达99.0%;除400℃外,气相中二噁英的毒性当量显著高于固相,尤其在350℃时气相二噁英毒性当量达到 $1.13 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,为原始飞灰毒性当量的74.6%,在400℃时气相二噁英毒性当量最小仅为 $0.02 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,为原始飞灰毒性当量的1.1%。

对于样品AG,当加热时间为90 min时,350℃时飞灰中所含二噁英的毒性当量脱除率仅为43.5%,比在45 min时降低了45.1%,可见在此温度下二噁英的合成作用较为明显,因此随着加热时间的增长二噁英含量及毒性当量都有较为明显的增长,在其他3个温度段毒性当量变化不明显;在350℃时,气相中的二噁英毒性当量迅速增加至 $4.58 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,为原始飞灰毒性当量的3倍,分析其原因可能是由于在此温度下发生了脱氯反应,使高氯代有毒二噁英向低氯代转换,由于低氯代二噁英具有较高的毒性当量因子,因此导致毒性当量大大增加。在250℃和300℃时,气相二噁英含量也较多,

接近原始飞灰中的二噁英毒性当量,分析其原因可能在于随着加热时间的增长,更多的二噁英由飞灰脱附至气相从而导致毒性当量增加,除此之外二噁英的合成也促使了气相中二噁英毒性当量的增加。

总体来讲,低温热脱附对于飞灰样品AG及BG中的二噁英总量及毒性当量的降低都有很好的效果,其中当反应温度为400℃,加热时间为45 min时二噁英热脱附效率最高。浙江大学陈彤^[10]得出在400℃下,加热时间60 min为最有效的低温热脱附条件,而Song等^[11]也发现反应温度为400℃,反应时间为60 min时脱附最为有效。在本实验中,当反应温度为250℃,反应时间为45 min时,气固两相中的二噁英总量也较少,二噁英降解率可达到90%以上,若进一步证实此规律,可将此工况投入在工程实践中以降低能耗。

3 结论

(1) 惰性气氛下的低温热脱附对飞灰中二噁英的脱附作用较为明显,对于样品BG,固相中二噁英脱除率为82.9%~99.9%之间,毒性当量脱除率为77.3%~99.8%,对于样品AG,固相中二噁英脱除率为66.8%~99.8%之间,毒性当量脱除率为43.5%~99.6%。

(2) 在惰性气氛下对飞灰进行低温热脱附实验,固相中二噁英含量减少的同时,会在气相中生成二噁英,但由于生成量较小不影响总的降解效果,可忽略。当反应时间为45 min,温度为400℃时,布袋前后二噁英的总降解率仍保持在95%以上(分别为95.5%和99.4%)。

(3) 温度和时间是影响二噁英热解特性的重要因素,飞灰固相中所含二噁英在400℃时去除率最高,可达99%左右,300℃及350℃时去除效率相对较弱且更容易在气相中生成二噁英,因此在热解反应中应该尽量避免300~350℃这个温度段。而在250℃时虽然二噁英的移除率不是最高,但如果考虑工程运用,从成本角度来讲,也是一个较为合适的反应温度。

参考文献:

- [1] GB 18485-2001, 生活垃圾焚烧污染控制标准[S].
- [2] Hsi H C, Wang L C, Yu T H. Effects of injected activated carbon and solidification treatment on the leachability of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans from air pollution control residues of municipal waste incineration[J]. Chemosphere, 2007, 67(7): 1394-1402.
- [3] Kim Y, Lee D. Solubility enhancement of PCDD/F in the

- presence of dissolved humic matter [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **91**(1-3): 113-127.
- [4] Stieglitz L, Zwick G, Beck J, *et al.* The role of particulate carbon in the de-novo synthesis of polychlorinated dibenzodioxins and furans in fly-ash [J]. *Chemosphere*, 1990, **20**(10-12): 1953-1958.
- [5] 严建华, 陈彤, 谷月玲, 等. 垃圾焚烧炉飞灰中二噁英的低温热处理实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2005, **25**(23): 95-99.
- [6] Hagenmaier H, Kraft M, Brunner H, *et al.* Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans [J]. *Environmental Science and Technology*, 1987, **21**(11): 1080-1094.
- [7] Yokohama N, Otaka H, Minato I, *et al.* Evaluation of gas-particle partition of dioxins in flue gas I: Evaluation of gasification behavior of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in fly ash by thermal treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **153**(1-2): 395-403.
- [8] 张峰, 张海军, 陈吉平, 等. 飞灰中二噁英热脱附行为的研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 525-528.
- [9] Chang M B, Huang T F. The effects of temperature and oxygen content on the PCDD/PCDFs formation in MSW fly ash [J]. *Chemosphere*, 2000, **40**(2): 159-164.
- [10] 陈彤. 城市生活垃圾焚烧过程中二噁英的形成机理及控制技术[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [11] Song G J, Kim S H, Seo Y C, *et al.* Dechlorination and destruction of PCDDs/PCDFs in fly ashes from municipal solid waste incinerators by low temperature thermal treatment [J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(2): 248-257.

CONTENTS

Characteristics of Atmospheric NO ₂ in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and the Yangtze River Delta Analyzed by Satellite and Ground Observations	··· WANG Ying, LI Ling-jun, LIU Yang (3685)
Variation Analysis of Background Atmospheric Pollutants in North China During the Summer of 2008 to 2011	····· YANG Jun-yi, XIN Jin-yuan, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3693)
Characteristics of Atmospheric Pollutants in Cangzhou	····· WANG Yong-hong, HU Bo, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3705)
Chemical Characteristics and Sources of Trace Metals in Precipitation Collected from a Typical Industrial City in Northern China	····· LI Yue-mei, PAN Yue-peng, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3712)
BTX Monitoring Nearby Main Road Traffic in Guangzhou	····· YE Cong-lei, XIE Pin-hua, QIN Min, <i>et al.</i> (3718)
Dynamic Road Vehicle Emission Inventory Simulation Study Based on Real Time Traffic Information	····· HUANG Cheng, LIU Juan, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (3725)
Emission Characteristics of a Diesel Car Fueled with Coal Based Fischer-Tropsch (F-T) Diesel and Fossil Diesel Blends	····· HU Zhi-yuan, CHENG Liang, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (3733)
Spatial Variations of Biogenic Elements in Coastal Wetland Sediments of the Jiulong River Estuary	····· YU Xiao-qing, YANG Jun, LIU Le-mian, <i>et al.</i> (3739)
Spatio-Temporal Distribution of TN and TP in Water and Evaluation of Eutrophic State of Lake Nansi	····· SHU Feng-yue, LIU Yu-pei, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (3748)
Impact on Nitrogen and Phosphorous Export of Wetlands in Tianmu Lake Watershed	····· LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Heng-peng (3753)
Nitrogen and Phosphorus Composition in Urban Runoff from the New Development Area in Beijing	····· LI Li-qing, LÜ Shu-cong, ZHU Ren-xiao, <i>et al.</i> (3760)
Distribution and Sources of Arsenic in Yangzonghai Lake, China	····· ZHANG Yu-xi, XIANG Xiao-ping, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3768)
Occurrence of Fecal Indicator Bacteria in Urban Surface Water: A Case Study in Southern China	····· SUN Fu, SHA Jing, LIU Yan-hua (3778)
Vertical Migration of Algal Cells in the Daning River Bay of the Three Gorges Reservoir	····· ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3787)
Construct of Yangtze-Huai River Rural Areas Ecological Drainage System and Its Retention Effect on Pollutants	····· SHAN Bao-qing, LI Nan, TANG Wen-zhong (3797)
Water Treatment Efficiency of Constructed Wetland Plant-Bed/Ditch Systems	····· WANG Zhong-qiong, ZHANG Rong-bin, CHEN Qing-hua, <i>et al.</i> (3804)
Effect of the Subsurface Constructed Wetland Evolution into Free Surface Flow Constructed Wetland on the Removal of Organic Matter, Nitrogen, and Phosphorus in Wastewater	····· WEI Ze-jun, XIE Jian-ping, HUANG Yu-ming (3812)
Treatment Characteristics of Saline Domestic Wastewater by Constructed Wetland	····· GAO Feng, YANG Zhao-hui, LI Chen, <i>et al.</i> (3820)
Degradation of β -Naphthol by Catalytic Wet Air Oxidation	····· LIU Jie, YU Chao-ying, ZHAO Pei-qing, <i>et al.</i> (3826)
Degradation of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by ZVI/EDDS/Air System	····· SUN Qian, ZHOU Hai-yan, CAO Meng-hua, <i>et al.</i> (3833)
Study on Photocatalytic Degradation of 1,2,3-Trichlorobenzene Using the Microwaved MWNTs/TiO ₂ Composite	····· SHI Zhou, ZHANG Qian, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3840)
Mechanism of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Promoted by Humic Acid	····· DING Wen-chuan, TIAN Xiu-mei, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3847)
Research on the Treatment of Wastewater Containing PVA by Ozonation-Activated Sludge Process	····· XING Xiao-qiong, HUANG Cheng-lan, LIU Min, <i>et al.</i> (3854)
Effects of Composite Substrates on the Phosphorus Removal in Granule-based EBPR System and Its Optimization Experiment	····· XU Shao-juan, SUN Pei-de, ZHENG Xiong-liu, <i>et al.</i> (3859)
Research of Input Water Ratio's Impact on the Quality of Effluent Water from Hydrolysis Reactor	····· LIANG Kang-qiang, XIONG Ya, QI Mao-rong, <i>et al.</i> (3868)
Evolution of Leachate Quantity and Quality in the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	····· HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin, <i>et al.</i> (3873)
National Survey of Urban Sewage Reuse in China	····· GUO Yu-jie, WANG Xue-chao, ZHOU Zhen-min (3881)
Sorption and Desorption of 17 α -Ethinyl Estradiol and 4- <i>n</i> -Nonylphenol in Soil	····· JIANG Lu, WANG Ji-hua, LI Jian-zhong, <i>et al.</i> (3885)
Soil Organic Carbon Mineralization of Black Locust Forest in the Deep Soil Layer of the Hilly Region of the Loess Plateau, China	····· MA Xin-xin, XU Ming-xiang, YANG Kai (3893)
Effects of Soil Crusts on Surface Hydrology in the Semiarid Loess Hilly Area	····· WEI Wei, WEN Zhi, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3901)
Environmental Factors on Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Dashiwei Karst Giant Doline (Tiankeng) in Guangxi, China	····· KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, JIANG Zhong-cheng, <i>et al.</i> (3905)
Investigation on Mechanism of Pyrite Oxidation in Acidic Solutions	····· WANG Nan, YI Xiao-yun, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3916)
Monitoring of Water and Salt Transport in Silt and Sandy Soil During the Leaching Process	····· FU Teng-fei, JIA Yong-gang, GUO Lei, <i>et al.</i> (3922)
Simulation on Remediation of Benzene Contaminated Groundwater by Air Sparging	····· FAN Yan-ling, JIANG Lin, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3927)
Detecting the Cytotoxicities of Five Bisphenol A Analogues to the MCF-7 Human Breast Carcinoma Cell Line Through Different Endpoints	····· ZHANG Shuai-shuai, LIU Yan, LIU Shu-shen, <i>et al.</i> (3935)
Response of Copepod Community Characteristics to Environmental Factors in the Backshore Wetland of Expo Garden, Shanghai	····· CHEN Li-jing, WU Yan-fang, JING Yu-xiang, <i>et al.</i> (3941)
Isolation, Identification and Characterization of Halotolerant Petroleum-degrading Bacteria	····· WU Tao, XIE Wen-jun, YI Yan-li, <i>et al.</i> (3949)
Growth Kinetics and Phenol Degradation of Highly Efficient Phenol-degrading <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10	····· CHEN Xiao-hua, WEI Gang, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (3956)
Isolation of Aerobic Degrading Strains for TBBPA and the Properties of Biodegradation	····· QIAN Yan-yuan, LIU Li-li, YU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3962)
Influences of Long-term Application of Organic and Inorganic Fertilizers on the Composition and Abundance of <i>nirS</i> -type Denitrifiers in Black Soil	····· YIN Chang, FAN Fen-liang, LI Zhao-jun, <i>et al.</i> (3967)
Characteristics and Influencing Factors of Trichloroethylene Adsorption in Different Soil Types	····· HE Long, QIU Zhao-fu, LÜ Shu-guang, <i>et al.</i> (3976)
Degradation of Carbenazim in Paddy Soil and the Influencing Factors	····· XIAO Wen-dan, YANG Xiao-e, LI Ting-qiang (3983)
Effects of Sulphur Compounds on the Volatile Characteristics of Heavy Metals in Fly Ash from the MSW and Sewage Sludge Co-combustion Plant During the Disposal Process with Higher Temperature	····· LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3990)
Low-temperature Thermal Treatment of Dioxin in Medical Waste Fly Ash Under Inert Atmosphere	····· JI Sha-sha, LI Xiao-dong, XU Xu, <i>et al.</i> (3999)
Hourly Measurement on Aerosol NH ₃ and Gas NO _x Emission in the Rice Field	····· GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (4006)
Implementation of an Electronic Nose for Rapid Detection of Volatile Chloralkane and Chloroalkene	····· WEN Xiao-gang, LIU Rui, CAI Qiang, <i>et al.</i> (4012)
Pilot Study on PAHs of the Atmosphere Around the Refuse Incineration Plant Based on the Technology of Passive Sampling	····· SUN Shao-ai, LI Yang, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (4018)
Spatial Distribution and Pollution Source Identification of Agricultural Non-Point Source Pollution in Fujian Watershed	····· DING Xiao-wen, SHEN Zhen-yao (4025)
Difference of P Content in Different Area Substrate of Constructed Wetland	····· CAO Xue-ying, CHONG Yun-xiao, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (4033)
Selective Detection of Viable Pathogenic Bacteria in Water Using Reverse Transcription Quantitative PCR	····· LIN Yi-wen, LI Dan, WU Shu-xu, <i>et al.</i> (4040)
Formation of Disinfection By-products; Temperature Effect and Kinetic Modeling	····· ZHANG Xiao-lu, YANG Hong-wei, WANG Xiao-mao, <i>et al.</i> (4046)
A Novel Quantitative Approach to Study Dynamic Anaerobic Process at Micro Scale	····· ZHANG Zhong-liang, WU Jing, JIANG Jian-kai, <i>et al.</i> (4052)
Leaves of <i>Platanus orientalis</i> as the Carbon Source for Denitrification	····· XIONG Jian-feng, XU Hua, YAN Ning, <i>et al.</i> (4057)
Isolation, Characterization of an Anthracene Degrading Bacterium <i>Martellella</i> sp. AD-3 and Cloning of Dioxygenase Gene	····· CUI Chang-zheng, FENG Tian-cai, YU Ya-qi, <i>et al.</i> (4062)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年11月15日 33卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 11 Nov. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行