

知识介绍

城市固体废物焚烧二噁英 污染防治技术

刘阳生

(北京大学环境科学中心水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 二噁英的致命毒性及其对人类可能产生的长期影响已经引起国内外广泛关注。城市固体废物焚烧是二噁英的主要来源之一。简单地介绍了二噁英及其毒性、在焚烧过程中防止二噁英的生成和从焚烧烟气、飞灰中去除二噁英的技术。

关键词: 二噁英; 焚烧; 城市固体废物; 污染控制

中图分类号: X783.3

文献标识码: A

Pollution control technologies for dioxin in incineration of municipal solid waste

LIU Yang-sheng

(The Key Laboratory of Education Ministry for Water and Sediment Science, Center for Environment Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Dioxin (PCDD/Fs) has been concerned widely for its highly lethal toxicity and possibly long-term influences on human beings. One of the main sources of dioxin is from incineration of municipal incineration of dioxin process and to get rid of it from incinerated gas and fly ash have been introduced.

Key words: dioxin; incineration; municipal solid waste; pollution control

自从比利时禽产品二噁英事件以来, 研究人员越来越关注二噁英及其毒性, 也十分关注二噁英的来源及其对人类的影响, 对二噁英形成的影响因素进行了初步的探讨^[1~9]。

1 二噁英及其毒性

二噁英是指一类具有某种类似的化学结构且生物作用方式基本相同的化合物。从化学上讲, 与二噁英有关的化合物共有三大系列: 氯代二苯并二噁英(CDDs), 有 75 种同类物; 氯代二苯并呋喃(CDFs), 有 135 种同类物; 多氯联苯(PCBs), 有 209 种同类物。在这 419 种化合物中只有 30 种属于二噁英类化合物, 其中研究最多、毒性最强的化合物是 2,3,7,8-TCDD^[10]。

二噁英有相同的毒性响应特征, 美国环保局采用把单个二噁英的毒性累加起来的方法评估复杂的

环境混合物对人体暴露所带来的毒性影响。由于每种二噁英具有不同的潜在毒性, 研究人员采用毒性当量因子(TEF)以比较不同二噁英的毒性。2,3,7,8-TCDD 的毒性当量因子设置为 1.0, 其他二噁英类化合物的毒性因子见文献[3]。在给定了二噁英的 TEF 以后, 复杂混合物的毒性以 2,3,7,8-TCDD 的毒性当量(TEQ)来表达, 将混合物中各种二噁英的含量乘以其相应的 TEF 后再加和, 得到该混合物的 TEQ。

从 1991 年开始, 美国国家环保局、各州环保局以及来自美国各研究机构的科学家对二噁英暴露及其对人类的影响进行了重新评估, 认为二噁英是有效的动物毒药, 能够给人类带来一系列的毒副作用: 生殖、生长毒性, 内分泌毒性, 免疫抑制作用以及癌症。2,3,7,8-TCDD 被确认为是一种“人类致癌物质”, 其他二噁英类化合物被认为是“人类可能的致

癌物”^[11]。

据估计,人类的二噁英暴露大部分是通过日常饮食发生的,95%以上的二噁英摄入来自于人类所摄取的动物性脂肪。少量的二噁英暴露源于人们呼吸含有痕量二噁英的空气、无意识地消化吸收被二噁英污染的土壤以及皮肤在接触被二噁英污染的空气、土壤和水体时吸附、吸收的二噁英。这些途径导致人类广泛地、低剂量地暴露于二噁英。

动物实验和对高剂量暴露人群的观察结果表明,人体组织内所积累的二噁英的量已经非常接近于二噁英毒副作用爆发的临界量。世界卫生组织宣布,近年来癌症患者中有千分之一与二噁英污染有关。

2 焚烧炉二噁英污染控制技术

在人类进入工业文明之前,二噁英主要来源于火山爆发和森林大火等自然灾害,它的浓度极低,对人和动物不构成威胁。随着工业文明的发展,二噁英的来源日益广泛,主要是造纸厂、金属冶炼厂、化工厂(主要是氯碱厂)、农药厂、汽车尾气排放以及废物焚烧厂等。随着城市固体废物的日益增加和世界能源的日益紧张,城市固体废物焚烧是一种越来越重要的废物能量转换途径。然而城市固体废物焚烧是二噁英排放的主要污染源之一^[12],近几十年来,二噁英的污染控制问题已经引起了国内外学者的广泛关注。

2.1 焚烧烟气中二噁英去除技术

从焚烧烟气中去除二噁英属于二噁英控制的末端技术,以减少从烟气排放进入环境的二噁英的量。重力沉降、湿法喷淋、旋风分离、静电除尘、文丘里洗涤器洗涤、布袋除尘以及吸附剂吸附等技术在不同的操作条件下被单独或组合使用,其中干式/半干式喷淋塔结合布袋除尘器、活性炭吸附二噁英的技术是控制烟气中二噁英排放最为有效的技术。根据活性炭加入方式的不同,又可分为 3 种工艺:活性炭注射工艺、移动床工艺和固定床工艺。

在活性炭注射工艺中,活性炭在干式/半干式喷淋塔后(布袋除尘器之前)被注入烟气中,吸附烟气中的二噁英,然后由布袋除尘器捕集下来,每隔一定的时间间隔清除布袋除尘器捕集下来的飞灰和活性炭。在移动床工艺中,烟气通过一个移动的活性炭床层,新鲜的活性炭从床层的顶部加入,吸附后的活性炭从床层的底部连续或间歇地排出。在固定床工

艺中,烟气通过一个固定的活性炭床层,吸附一段时间以后,整个床层的活性炭均被替换。

以上 3 种工艺需要消耗大量的活性炭。对于固定床吸附和流动床吸附工艺而言,可以采用 2 套完全相同的设备,交互使用。当其中一套用作吸附床时,另一套就进行解吸,脱除活性炭吸附的二噁英,再生活性炭。但是由于二噁英分子被强烈吸附在活性炭表面或捕集在微孔内,采用一般的工艺难以进行解吸。因此,必须采用新的吸附剂或再生工艺,以实现吸附-解吸循环操作。

催化剂分解技术也被用来控制烟气中二噁英的排放。Liljelind^[12]采用 Ti/V 氧化物类型的催化剂,230℃时烟气以 4 000~8 000 h⁻¹的速度通过催化剂固定床,PCDD/F 的去除率达到 99%以上。Sakurai^[13]采用 Pt/Au/Si-B-Al 氧化物作为催化剂,在 220℃时可以去除 96%的二噁英;在 V₂O₅-WO₃-TiO₂ 催化剂上,在 250℃时,出口烟气中二噁英的含量反而增加,Pt/V₂O₅-WO₃-TiO₂ 催化剂对二噁英的催化效果也是增加。而 Boos^[14]的研究结果表明,V₂O₅-WO₃-TiO₂ 催化剂对烟气中二噁英的去除效果为 97%。因此催化剂对烟气中二噁英的催化去除效果可能受到烟气成分及其他有关条件的影响。

日本 Nagoya 国家工业研究院开发出一种利用 TiO₂ 催化分解二噁英的装置。该装置由 2 个圆筒组成,每个圆筒的直径为 24 cm,长 1 m,可以装 1L 左右的催化剂。催化剂涂在直径为 3 mm 的球形透明载体上,每个筒内有 16 盏紫外线灯,共 290 W。400~500℃的烟气以 50 L/h 的速度通过圆筒,二噁英的毒性当量由 78 ng/m³ 降至 1.1 ng/m³。该催化剂运行时无需将烟气冷却。王春云^[15]介绍了日本、德国成熟的二噁英催化去除技术和设备,已经达到实用水平,但是必须进一步解决催化剂寿命问题,也必须使装置小型化。

这些实验室的研究成果也有待进一步的工业实验和验证。

2.2 飞灰中二噁英去除技术

城市固体废物焚烧炉焚烧残渣含有二噁英和重金属。据研究报道,布袋除尘器捕集的飞灰中二噁英毒性当量为 6 ng/g,锅炉飞灰中为 0.2 ng/g,焚烧炉一燃室底灰中 0.03 ng/g,而原生垃圾中为 0.09 ng/g^[16]。因此布袋除尘器捕集的飞灰和锅炉飞灰属于危险废物,在我国危险废物名录中飞灰的序号为 HW18,应该进一步处置才能进入安全填埋场。

2.2.1 热处理

已有的研究表明,在合适的条件下飞灰中的PCDD/F可以在加热的情况下分解^[12,17]。在氧化环境中,在600℃热处理2h,95%的PCDD/F分解,但是在低温下又会形成PCDD/F。在惰性环境中,在300℃热处理2h,90%的PCDD/F分解。在惰性环境下PCDD/F的分解温度明显低于氧化环境。当温度高于1000℃时,PCDD/F的分解速度很快。根据PCDD/F的形成机理及其影响因素^[6],PCDD/F经过处理以后生成的烟气在低温冷却区域,尤其是在飞灰残碳、重金属和氯存在的条件下,又会重新合成PCDD/F。因此在飞灰所含PCDD/F的热处理工艺中必须避免它在分解后的重新合成。

2.2.2 催化分解或脱氯

碱性催化分解(BCD)工艺是分解PCBs的基本工艺。在BCD工艺中,被有机氯化物污染的固体或液体废物与石蜡油混合,在氢氧化钠和含碳催化剂作用下,在300~350℃加热数小时。石蜡是氢供体,提供有机氯化物脱氯所需要的氢,脱下来的氯与氢氧化钠反应变成氯化钠。BCD工艺已经非常成功地用于PCDD/F脱氯。

在氢氧化钠的2-丙醇溶液中,Ukisu等人^[18]采用Rh-Pt/C(分别含有质量分数为3%、1%的Pt与Rh)和Pd/C(Pd质量分数为5%)作为催化剂在23~35℃进行2,7-DCDD和1,2,6,7-TCDD的脱氯实验。实验结果表明,2,7-DCDD和1,2,6,7-TCDD被转化为无氯的化合物二苯并二噁英(DD),产率为60%~80%。

德国专利报道,在采用Pd/尖晶石作为催化剂的固定床中,在270~450℃温度内,可以有效破坏氯代有机化合物^[19]。

2.2.3 湿热分解

将飞灰置于水或其他溶液中,在高温高压下进行分解的工艺,成为湿热分解。对于PCDD/F分解十分有效的溶液为氢氧化钠的醇溶液。对于PCDD/F总含量为1100 ng/g的飞灰,在300℃下,在氢氧化钠的醇溶液中经过湿热处理20 min后,PCDD/F总含量降为0.45 ng/g。在同样的处理温度下,该工艺优于纯粹的热处理工艺。

2.2.4 化学处理

主要指固化/稳定化处理。将飞灰与水泥等按照一定比例进行混合,调节水分含量,进行固化,在保证飞灰中重金属和二噁英不会渗漏的前提下,将

固化后的飞灰送往安全填埋场进行最终处理。

2.2.5 生物处理

1992年,Valli等利用木材腐朽菌之一的显刺毛虫属金腰做二噁英的分解实验。研究证实^[20],二噁英不能被单一的酶分解,在用木材腐朽菌分解二噁英的过程中需要有木质素过氧化酶乃至双加氧酶等多酶系统的存在。

日本爱媛大学农学部橘灿郎根据木质素的化学结构的一部分与二噁英相似的特点,认为分解木质素能力强的细菌也能分解二噁英,并且从195种实验材料中筛选出3种作为优势种群。

接着又用单花金腰、腐皮廉孢及*Coriolus uersicoloy*对2,7-DCDD进行分解实验。结果表明2,7-DCDD的分解率最高可达85%,分解时间也大为减少^[20]。

Kao^[17]开发了化学预处理结合生物降解的TCDD强化降解工艺有效修复TCDD污染的土壤。经过Fenton试剂(一种氧化剂)预处理以后,99%的TCDD被转化成含氯更少、毒性更低、可以生物降解的化合物,再在厌氧或好氧条件下经生物降解处理。

如果将这些实验室研究成果应用于工业实验时,必须考虑环境变化尤其是环境中的微生物菌群对分解效率的影响。

2.3 避免焚烧炉内二噁英的形成

从焚烧炉尾气中去除二噁英的工艺技术明显增加了固体废物焚烧厂建设和运行费用,捕集下来的飞灰也难于处置。因此最为理想的是在焚烧过程中避免二噁英的形成。

2.3.1 采用3T+E工艺

目前国际上大型生活垃圾焚烧系统均采用“3T+E”技术和先进的焚烧自动控制系统^[21]。3T是Temperature,Time和Turbulence的缩略,“E”是指Excess oxygen(过量空气量)。高温(850~1000℃)焚烧,二燃室停留时间超过2.0s,以及较大的湍流程度和供给过量的空气量,可以从工艺条件上避免二噁英的大量生成。

2.3.2 缩短烟气在合成温度区间内的停留时间

二噁英主要是在后燃烧阶段生成的,烟气温度是影响二噁英形成最为重要的因素。二噁英生成的适宜温度范围为200~500℃,在300℃时二噁英的生成速率最大。Vogg等人在焚烧系统余热锅炉上接上两根旁路,第一根旁路内的烟气采用水淬急冷,第二根旁路内的烟气采用循环水冷却,在两根旁路

的出口处测定 PCDD/F 的浓度。结果表明采用水淬急冷的旁路出口处 PCDD/F 的浓度只有循环水冷却的旁路出口处浓度的一半。因此采用急冷措施(即迅速提高烟气的冷却速率)将烟气迅速冷却,缩短烟气在此温度范围内的停留时间可以有效地减少二噁英的生成量。Watanabe 等人比较了流化床焚烧炉主线锅炉与侧线锅炉内二噁英的生成量。同主线锅炉相比,侧线锅炉内烟气的停留时间短,飞灰的沉积量少。实验发现在侧线锅炉内生成的 PCDD/F 的量低于主线锅炉内生成的量。

2.3.3 高温分离飞灰

大量的研究表明,二噁英的生成反应是由飞灰表面物质及其所吸附的重金属催化完成的^[6]。从理论上说,在 200~500℃ 分离飞灰,二噁英的生成量应该会明显减少。然而现有的实验均没有得到理想的效果^[22],实验条件的选择还存在尚待进一步解决的问题。

2.3.4 优化锅炉设计,加强锅炉吹扫

二噁英的原始合成反应需要的碳源主要来自于飞灰中的残碳^[6]。余热锅炉换热表面所沉积的飞灰需要几小时甚至几天时间才吹扫一次,在这么长的停留时间内,将明显增加焚烧系统内二噁英的含量。Jager 等人的研究表明,每当锅炉吹扫时,烟气中颗粒物的负载量、PCDD/F 的总量,以及烟气中 PCDD/F 的排放量将分别增加 10 倍,30 倍和 3 倍。因此,锅炉的优化设计和吹扫对焚烧系统所产生的二噁英总量控制将起到至关重要的作用。

2.3.5 二噁英生成抑制剂

二噁英生成抑制剂包括有机添加剂和无机添加剂。无机添加剂主要有硫氧化物、碱性吸附剂(如 CaCO₃、CaO、Ca(OH)₂、CaSO₄、MgCO₃、MgSO₄、MgO、Mg(OH)₂ 以及 BaO、BaCO₃、Ba(OH)₂ 和 BaSO₄ 等)、氨以及强化剂 H₂O₂、O₃ 等。有机添加剂主要包括 2-氨基乙醇,三乙胺,尿素,3-氨基丙醇,三乙胺,吡啶馏分,氰胺以及乙二醇等。由于实验条件的不同,对于相同的抑制剂(如 SO₂)可以得出完全不同的实验结论^[23,24]。因此,关于二噁英抑制剂机理的研究工作有待进一步深入。

参考文献

[1] 丘平. 世纪之毒“二噁英”[J]. 动物科学与动物医学, 1999, 16(3): 51
[2] 李汝雄, 龚良发. 有关二噁英的若干问题[J]. 现代化工, 2000,

20(5): 52~54
[3] 蒋可. 二噁英毒性及污染[J]. 中国环保产业, 1999, 10: 21~23
[4] 杨文友. 二噁英及其对人类的影响[J]. 肉类研究, 1999, 3: 46, 48~49
[5] 彭亚拉, 靳敏, 杨昌举. 二噁英对环境的污染及对人类的危害[J]. 环境保护, 2000, 1: 42~44
[6] 刘阳生, 钟立锦, 聂永丰, 等. 城市生活垃圾焚烧炉各工艺参数对二噁英生成的影响[J]. 现代化工, 2001, 21(10): 44~47
[7] 孟凡柱, 吉崇哲, 白砚鹏, 等. 垃圾焚烧与控制二噁英污染[J]. 环境卫生工程, 1999, 7(1): 21~23
[8] 吴铿, 窦力威, 刘万山, 等. 钢铁工业中的二噁英和预防措施[J]. 钢铁, 2000, 35(8): 62~66, 74
[9] Matsumura F. Mechanism of action of dioxin-type chemicals, pesticides, and other xenobiotics affecting nutritional indexes [J]. Am J Clin Nutr, 1995, 61(suppl): 695S~701S
[10] Mitrou P I, Dimitriadis G, Raptis S A. Toxic effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin and related compounds [J]. European Journal of Internal Medicine, 2001, 12: 406~411
[11] Office of Air Quality Planning and Standards, US EPA. EPA-454/R-97-003 1997 Dioxin [S]
[12] Liljelind P, Unsworth J, Maaskant O, et al. Removal of dioxins and related aromatic hydrocarbons from flue gas streams by adsorption and catalytic destruction [J]. Chemosphere, 2001, 42: 615~623
[13] Sakurai T. [P]. EP, 645172. 1995-03-29
[14] Boos R. PCDD-and PCDF-destruction by a SCR-unit in a municipal waste incinerator [J]. Chemosphere, 1992, 25: 375~382
[15] 王春云. 二噁英催化分解净化技术初探[J]. 中国资源综合利用, 2001, 5: 18~19
[16] Huang H, Buckens A. On the mechanisms of dioxin formation in combustion process [J]. Chemosphere, 1995, 31: 4099~4118
[17] Kao C M, Wu M J. Enhanced TCDD degradation by Fenton's reagent preoxidation [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2000, 74: 197~211
[18] Ukisu Y, Miyadera T. Dechlorination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins catalyzed by noble metal catalysts under mild conditions [J]. Chemosphere, 2002, 46: 507~510
[19] Bielefeldt D. [P]. DE, 43107046. 1994
[20] 杨书润译. 木材腐朽菌可有效分解二噁英[J]. 农业环境与发展, 1999, 4: 43
[21] 刘阳生. 城市生活垃圾热解/气化焚烧实验及模型研究[D]. 北京: 清华大学, 2001
[22] Fangmark I. Influence of postcombustion temperature profiles on the formation of PCDDs, PCDFs, PCBzs, and PCBs in a pilot incinerator [J]. Environ Sci Technol, 1994, 28: 624~629
[23] Addink R. Prevention of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans formation on municipal waste incinerator fly ash using nitrogen and sulfur compounds [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30: 2350~2354
[24] Lippert T. Surface reactions of brominated arenes as a model for the formation of chlorinated dibenzodioxins and-furans in incineration; inhibition by ethanolamine [J]. Environ Sci Technol, 1991, 25: 1485~1489 ■