

## 知识介绍

# 抑制焚烧衍生垃圾燃料过程中 产生二 ■ 英的途径

曹 青, 吕永康, 鲍卫仁

(太原理工大学化学工程与技术学院, 山西 太原 030024)

**摘要:**通过对衍生垃圾燃料(RDF)焚烧过程中产生二 ■ 英机制的分析,对国外目前抑制 RDF 焚烧过程中产生的二 ■ 英所使用的抑制剂及焚烧炉运行条件进行了比较,指出了抑制的手段及控制的途径。

**关键词:** RDF; 焚烧; 二 ■ 英; 抑制

**中图分类号:** X799.3; X51

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2006)11-0067-03

## Analysis inhibiting dioxins produced during incinerating municipal solid waste processes

CAO Qing, LU Yong-kang, BAO Wei-ren

(College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Some inhibitors and running parameters on furnaces preventing the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDDs) and polychlorinated dibenzo-furans(PCDFs) were compared through analyzing the formation mechanism of PCDD/PCDFs during the incinerating municipal solid waste processes. Some advice for inhibiting and control of it was also given.

**Key words:** RDF; incineration; dioxin; inhibition

城市垃圾一直是政府、环保部门及许多学者关注和要解决的问题<sup>[1-3]</sup>。由于垃圾成分的复杂性、大的差异性及有限的可利用性,给处理带来了很大困难。鼓励科研人员探索垃圾处理的无害化、减容化及资源化,一直是我国政府高度重视的重要内容之一。尽管目前有多种途径处理垃圾,但相比而言焚烧法仍是一种垃圾处理的有效手段,可大量消化城市垃圾,减容效果达到 70%~90%。然而自 1977 年荷兰 Olie 等对垃圾焚烧过程中的排放物首次检测到二 ■ 英之后,焚烧法处置垃圾有了一定限制。许多实验表明焚烧法处置垃圾是向环境中排放二 ■ 英的主要来源途径,如日本由于缺乏填埋场地,是使用焚烧法处置垃圾比例较高的国家(达 65%),而日本环境厅进行的调查表明,大城市地区因焚烧垃圾产生的二 ■ 英污染量占总量的 80%~90%。通过化工产业如冶金、造纸等部门排放的二 ■ 英所占比例为 10%~15%。因而如何控制焚烧垃圾过程产生的二 ■ 英污染问题以及寻找相应的解决对策仍然是当前乃至今后实现垃圾衍生燃料(RDF)资源化的一项重要任务<sup>[4]</sup>。

二 ■ 英是一类多氯二苯唑对二 ■ 英(PCDDs)及

多氯并呋喃(PCDFs)物质,其中 PCDDs 和 PCDFs 分别有 75 个和 135 个同族体构成,其特点是难溶于水、易溶于有机溶剂,具有很强的亲脂性。对人体的影响是易积聚在体内的高脂区域(脑、肾等器官)。因而这类物质一旦进入人体内会停留很长时间,其结果会导致人体内分泌系统紊乱(故又称环境荷尔蒙物质)<sup>[5-6]</sup>。国际癌症研究中心已经把这类物质列入 I 级致癌物质。探索如何抑制焚烧垃圾过程中产生的二 ■ 英,对我国垃圾处理的无害化、环境友好化具有积极的指导作用,尤其是抑制二 ■ 英产生所采用的手段比产生后消除及破坏其对环境的影响而要安装必要的设备并需要花费一定运行费用的措施更具有实际意义。

## 1 二 ■ 英形成机制

通过大量的实验研究,在焚烧垃圾过程中产生的二 ■ 英主要通过以下 2 种途径<sup>[7]</sup>产生:

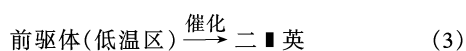
(1)途径 I,借助前驱体生成。能够促进二 ■ 英生成的前驱体是一类氯代芳香环结构的物质,如多氯代酚、多氯代苯。它们可能是垃圾本身含有的物质,也可能是通过高温燃烧过程产生的脂肪链游离

收稿日期:2006-06-27

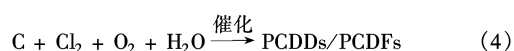
基金项目:国家自然科学基金项目(50576062)和山西省自然科学基金项目(2006011020)

作者简介:曹青(1964-),男,博士,副教授,主要从事再生资源利用的研究,qcao2000@163.com。

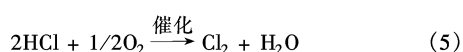
基到了低温区合成了前驱体,这些物质在催化作用下形成了二 ■ 英:



(2)途径 II,从头合成:



其中,Cl<sub>2</sub> 是通过反应(5)产生的。



反应(5)在 600℃ 以上的温度、较高的 HCl 浓度及富氧条件下,Cl<sub>2</sub> 很容易形成。Dickson 等<sup>[8]</sup>通过对焚烧垃圾后的灰尘——被称作“冷区”(含有大量有毒物质)的检测,证明了在这个区域的灰尘含有相当数量的 PCDD/Fs,然而在燃烧炉出口或燃烧区后(温度 900℃)仅能检测到有极少量的 PCDD/Fs,由此说明形成的 PCDD/Fs 是在烟气排放的过程及低温飞灰中形成的。Stieglitz<sup>[9]</sup>认为当灰尘在中等温度时(300℃)主要通过途径 I 形成二 ■ 英,是产生二 ■ 英的主要途径。而由途径 II 产生的二 ■ 英,即颗粒碳、Cl<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 作用,占次要的位置。较高的温度(600~800℃)条件下容易形成二 ■ 英的前驱体。不过,无论哪一种途径,上述反应均是在催化剂存在的条件下的飞灰表面发生的多相催化反应。

由于二 ■ 英通常在 200~400℃ 的情况下易于通过多相反应产生,而烟气飞行经过的区域以及捕集灰尘的区域正好符合这些条件。烟气在焚烧炉内飞行过程及积聚的灰尘是生成二 ■ 英的主要区域。

## 2 抑制途径

### 2.1 毒化机制

2 条途径中催化剂均对二 ■ 英的形成起着关键作用。许多金属(如 Al、Zn、Mn、Fe、Cu)对二 ■ 英的产生均显示出具有催化活性,其中 CuCl<sub>2</sub> 的活性最强。通过外界将某些物质加入到烟道气或飞灰区域降低这些金属物质的催化活性,对抑制二 ■ 英的生成具有积极的作用。Gullett<sup>[10]</sup>将垃圾和高硫煤混烧,一方面由较高浓度的二氧化硫改变了氯化物在飞灰表面的平衡分配,降低氯原子同催化活性金属的接触;另一方面,硫酸盐的形成对降低催化中心的活性也具有作用。Raghunathan<sup>[11]</sup>通过模拟实验观察了 HCl、SO<sub>2</sub>、飞灰及含硫煤混烧时硫对二 ■ 英的抑制情况。结果表明当硫和氯摩尔比较高时(0.64~1.15),硫对二 ■ 英的产生显示出抑制作用;二者比例较低时,反而能增加二 ■ 英的产生。Lind-

bamer<sup>[12]</sup>也证实将含硫煤加入垃圾燃烧炉中,当硫氯比为 1~5 时,能显著降低二 ■ 英的生成。Waterloo<sup>[13]</sup>报道了二硫化碳、噻吩对生成二 ■ 英的前驱体五氯苯酚也有抑制的作用。Addink<sup>[14]</sup>在实验室条件下观察到硫化钠对二 ■ 英具有抑制作用。硫对二 ■ 英的抑制主要是对催化剂氯化铜活性的毒化,阻止了反应(5)氯气的生成。Gullett<sup>[15]</sup>通过实验说明,在利于产生二 ■ 英的温度(350℃)条件下,硫酸铜对反应(5)表现出的催化活性较差。

### 2.2 配位机制

同具有催化作用的金属离子形成稳定的配合物的物质,尤其是能同 Cu<sup>2+</sup> 形成稳定配合物的络合剂,同样对二 ■ 英的形成具有抑制作用。实验过程观察的这类物质一般是含有未成对电子的氨基化合物,如乙醇胺<sup>[16]</sup>、三乙醇胺、二氨基乙醇<sup>[17]</sup>、乙二胺四乙酸(EDTA)、次氨基三乙酸(NTA)<sup>[14]</sup>等。其中通过实验观察到 NTA 在 300~400℃ 时对二 ■ 英具有显著的抑制效果。但需要说明的是,这些结果多是在模拟条件下得出的。

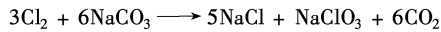
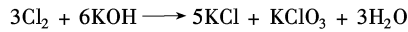
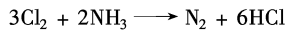
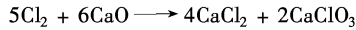
### 2.3 烟道气中碳颗粒的脱除

不完全燃烧会产生大量未燃尽的碳颗粒,这为途径 II 从头合成二 ■ 英提供了必要条件,所以充分燃烧是抑制二 ■ 英的有效途径之一。Kato<sup>[18]</sup>通过二级燃烧的实验表明,二级燃烧室湍流度的增大可有效降低 PCDD/Fs 生成。此外将垃圾加工制成含水量较低 RDF 燃料单独燃烧或同煤混烧,产生的二 ■ 英低于检测限<sup>[19]</sup>。鉴于这种结果以及我国垃圾在组成上存在不燃无机物和水含量高、热值低等特点,宜将其先转变为高质能比的 RDF 燃料。这样既消化了垃圾,又降低了焚烧过程中产生的二次污染物——二 ■ 英。

### 2.4 对氯气的抑制

厨余垃圾中含有一定的氯化钠,最终被转移到衍生垃圾燃料里,其存在使 RDF 燃料在燃烧过程中容易以分子形式的氯释放出来。分子氯的产生对二 ■ 英的形成具有重要影响,它直接参与二次污染物二 ■ 英中间体——苯环的氯代反应、双环的合成等过程。抑制分子氯的产生,相当于对二 ■ 英进行间接的抑制。由上述反应机制可知,当温度在 600℃ 以上、其环境为酸性且有催化剂存在的条件下,氯气通过反应(5)产生。这说明分子氯的产生来源于焚烧炉体内;可以通过加入某些物质来改变气相产物的组成以消除氯。有文献<sup>[20-22]</sup>报道,采用氨、氧化钙、KOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 都对二 ■ 英有抑制效果。实际上这些碱性物质的加入,不仅改变了飞灰作为反应介

质表面的酸度,还应包括这些物质对氯气的消耗作用。因为在高温、酸性环境下,氯气的氧化性显得非常突出。这些物质会发生如下反应:



高温条件下,生成的氯酸盐还可以氧化破坏已经生成的二噁英污染物。此外反应(4)是在催化下发生的,毒化催化剂可以阻止该反应的发生,如2.1节所述的含硫试剂、EDTA、NTA等。

### 2.5 温度及氧含量的控制

温度对二噁英产生具有重要影响。由于二噁英主要产生在低温烟道区及去除灰尘的区域,因此对这些区域温度的控制非常重要。如能将这些区域温度控制在200℃以下,可有效控制这些污染物的产生。同时保证垃圾的充分燃烧,使燃烧过程中不产或少产未燃尽的碳颗粒物,过量氧是必要的。Hasselriess<sup>[23]</sup>推荐烟气中氧的体积分数宜在7%~9%。

### 3 结语

垃圾焚烧处置实现资源化利用(用于发电),在我国有着广阔的前景。然而我国对焚烧法处置垃圾的研究同国外相比,积累的数据相对有限,尤其是在焚烧垃圾过程中产生的二次高风险污染物二噁英的抑制及消除方面的研究更是鲜见报道。尽管已有一些科学工作者着手垃圾焚烧方面的研究<sup>[1-3]</sup>,但因受仪器检测条件的局限,研究主要集中在对焚烧过程中SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、HCl、Hg、Cd、Pb等无机污染物种方面,因而需要加大力度开展对二次高风险污染物二噁英及其他有害有机物,如PAHs的抑制与消除方面的研究工作,从而使我国的焚烧垃圾处置真正能达到减容化、无害化、资源化利用的目的。

### 参考文献

- [1] 岑可法,徐旭,谷月玲,等.工业废弃物和生活垃圾硫化床焚烧技术的研究[J].西安交通大学学报,2000,34(1):1-8.
- [2] 吴家正,王晓舸,朱彤,等.RDF热解前后表面结构变化的研究[J].燃料化学学报,1999,27(6):550-555.
- [3] 姜凡,潘中刚,张立斌,等.垃圾在硫化床中燃烧特性[J].环境科学,2001,22(1):62-66.
- [4] 彭争尤,杨小玲.解决我国二噁英污染问题的进展与策略[J].现代化工,2005,25(7):1-3,6.
- [5] Zodrow J M, Stegeman J J, Tanguay R L. Histological analysis of acute toxicity of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD) in zebrafish [J]. Aquatic Toxicology, 2004, 66: 25-38.
- [6] Teraoka H, Wu D, Okuhara Y, et al. Impairment of lower jaw growth in

- developing zebrafish exposed to 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin and reduced hedgehog expression [J]. Aquatic Toxicology, 2006, 78: 103-113.
- [7] 曹青,赵明举,谢克昌.城市垃圾焚烧过程中二噁英形成机理[J].煤炭转化,2002(S1):89-93.
- [8] Dickson L C, Lenoir D, Hutzinger O. Quantitative comparison of de novo and precursor formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins under simulated municipal solid waste incinerator postcombustion conditions [J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(8): 1822-1828.
- [9] Stieglitz L G, Vogg H. On formation conditions of PCDD-PCDF in fly ash from municipal waste incinerator [J]. Chemosphere, 1987, 16(7/8/9/10): 1917-1921.
- [10] Gullett B K, Dunn J E, Raghunathan K. Effect of co-firing coal on formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans during waste combustion [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(2): 282-290.
- [11] Raghunathan K, Gullett B K. Role of sulfur in reducing PCDD and PCDF formation [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(7): 1827-1834.
- [12] Lindbamer R L, Wurst F, Prey T. Combustion dioxin suppression in municipal solid waste incineration with sulfur additives [J]. Chemosphere, 1992, 25: 1409.
- [13] Waterloo C A. Incineration of waste materials: US, 4793270 [P]. 1998-12-27.
- [14] Addink R, Paulus K H W L, Olie K. Prevention of PCDD/Fs formation on municipal wastes incinerator fly ash using nitrogen and sulfur compounds [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(7): 1264.
- [15] Gullett K, Bruce K R, Beach H O. Effect of sulfur dioxide on the formation mechanism of polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran in municipal waste combustors [J]. Environ Sci Technol, 1992, 26: 1938.
- [16] Lippert T, Wokaun A, Lenoir D. Surface reactions of brominated arenes as a model for the formation of PCDD/Fs in incinerator: Inhibition by ethanalamine [J]. Environ Sci Technol, 1991, 25(8): 1485-1489.
- [17] Dickson L C, Lenoir D, Hutzinger O, et al. Inhibition of PCDD/Fs formation on municipal incinerator fly ash by using catalyst inhibitors [J]. Chemosphere, 1989, 19(8/9): 1435-1445.
- [18] Kato T, Osada S, Endo K, et al. On the design of small-scale incinerator with low PCDD/Fs emissions [J]. Organohalogen Compound, 1994, 19 (Dioxin '94): 405-409.
- [19] Ohlsson O O, Livengrod C V, Daugherty K E. Results of emissions and ash testing in full-scale co-combusting tests of binder enhanced dRDF pallets and high sulfur coal [C]. Air and Waste Management Association Forum 90', Pittsburgh, PA, 1990.
- [20] Vogg H, Metzger M, Stieglitz L. Prevention of the formation of organic pollutants during combustion process [J]. Waste Manage Res, 1987, 5: 285-294.
- [21] Takacs L, Moilanen G L. Simultaneous control of PCDD/Fs, hydrogen chloride and oxides emissions from municipal solid waste incinerators with ammonia injection [J]. J Air Waste Manage Associ, 1991, 41(5): 716-722.
- [22] Takacs L, McQueen A, Moilanen G L. Development of the ammonia injection technology (AIT) for the control of PCDD/Fs and acid gases from municipal solid waste incinerators [J]. J Air Waste Manage Associ, 1993, 43(6): 889-897.
- [23] Hasselriess F. Optimization of combustion conditions to minimize dioxin emissions [J]. Waste Manage Res, 1987, 5(3): 311-326. ■