

商用垃圾流化床焚烧炉多环芳烃排放的环境评价

尤孝方, 李晓东, 倪明江, 严建华, 岑可法 (浙江大学能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 对流化床垃圾焚烧炉中 PAHs 的排放特性进行了研究. 结果表明, 烟囱烟气为流化床垃圾焚烧炉 PAHs 排放的主要途径, 日排放量要高于其它途径 1~2 个数量级, 且以低分子量物质为主. 脱除剂的添加对烟气中 PAHs 有减少的作用, 但却增加了循环出口水中 PAHs 含量. 不同工况时 PAHs 环境排放毒性有变化, 垃圾与煤混烧大于全煤, 添加脱除剂大于未添加工况, 但少于垃圾比例高的工况. 垃圾比例越高, 毒性越大.

关键词: 垃圾焚烧; 多环芳烃; 排放; 环境

Environmental evaluation of PAHs emission from commercial municipal solid waste incinerator

YOU Xiaofang, LI Xiaodong, NI Mingjiang, YAN Jianhua, CEN Kefa (National Key Lab of MOE Clean Energy and Environmental Engineering, Hangzhou Zhejiang 310027)

Abstract: PAHs emission performance of a fluidized bed incinerator has been investigated. The results indicate that stack flue gas is the main emission way. Daily emission of this path is one or two order magnitudes higher than others and PAHs are mainly composed of low molecular materials. PAHs toxicity changes under different conditions. PAHs toxicity of co-combustion of MSW and coal is higher than that of coal combustion. Combustion with desulfurizer is higher than that of without desulfurizer, but smaller than that of high ratio of MSW. Toxicity increases with increasing ratio of MSW in mixed fuel.

Keywords: MSW incineration; PAHs; Emission; Environment

环境中垃圾问题的处置处理是一项紧迫课题. 焚烧法是处理垃圾的一种有效方法, 由于具有减容、减量、消除病菌等优点, 这种方法越来越多地运用到垃圾处理上. 与此同时, 垃圾焚烧也产生了毒性更大的有机污染物, 如多环芳烃 (PAHs)^[1,2]. 大气中人类活动 PAHs 排放主要来自电厂燃料燃烧和汽车燃料的不完全燃烧等^[3]. 垃圾焚烧过程生成的多环芳烃存在于烟气、灰、炉渣以及废水中^[2,4], 在环境变化、转移等过程中, 对大气、土壤、水体造成不同程度的污染, 尤其以气相状态及吸附于细颗粒上的 PAHs 的危害范围更广. 通过呼吸、食物等方式人类与其接触, 进而在人体内代谢, 使人的健康受到损害. 研究表明, 四、五环物质具有较强的致突变性, 像苯并[a]芘等物质则具有致癌性^[5]. 文章分析监测了 17 种有毒 PAHs (包括了美国 EPA 推荐优先测定的 16 种), 并对其进行毒性分析. 垃圾焚烧炉产生 PAHs 在环境中各种途径的排放及其数量的评价还比较少, 因此, 针对商用垃圾焚烧炉开展这方面的研究工作.

1 试验内容

1.1 焚烧炉

试验在杭州某商用 150 t/d 垃圾焚烧炉上进行, 炉型由 35 t/h 燃煤链条炉改造而来, 采用浙

收稿日期: 2002-03-28; 修订日期: 2002-06-20

基金项目: 国家重点自然科学基金 (N59836210); 国家重点基础研究发展规划项目 (G1999022211)

作者简介: 尤孝方 (1977—), 男, 博士研究生

江大学内循环异重比流化床垃圾焚烧技术, 此项技术具有负荷调节范围宽;配有方便简洁高效的床下点火方式;能防止垃圾大块在床内的沉积和轻粒度垃圾成分的偏浮,保证稳定燃烧等特点. 为适应垃圾的热值随季节变化或用户要求需较大的产汽量以供发电或供热应用,选用煤作为垃圾焚烧的辅助燃料. 改造前后的焚烧炉结构示意图见图 1.

1.2 试验工况

试验在商用垃圾焚烧炉设计工况下进行测试,试验工况及基本参数见表 1. 給料方式为连续給料,垃圾进炉前进行分选破碎处理,以基本保证投入燃料的均匀性. 表 2 和表 3 分别为城市生活垃圾原成分分析和元素分析估算值.

表 1 试验工况列表

Table 1 List of operation conditions

工况缩写 ^a	煤/垃圾 ^b	炉内加钙	床温, °C	排烟温度, °C
CC	100/0	0	900	155
CMC1	44/56	0	879	165
CMC2	42/58	0	871	168
CMC3	45/55	CaO, Ca/S = 2	859	171

a: CC ——Coal Combustion CMC ——Coal and MSW Combustion
b: 质量比

吸附树脂吸收气相有机物,后经过硅胶去水接抽气泵,最后煤气表计量烟气体积.

表 2 垃圾原成份分析(%)

Table 2 Analysis (as received) of municipal solid waste (%)

年份	可燃份					不可燃份			
	纸类	布类	木竹	塑料	橡胶	厨余	玻璃	金属	渣土
1996	3.03	2.37	0.59	6.34	0.48	25.01	2.80	2.21	57.18
1997	6.49	3.68	1.90	8.75	2.03	27.55	4.32	2.02	43.27

表 3 垃圾元素分析估算^[6]

Table 3 Ultimate analysis (as received) of municipal solid wastes

	C _{ar}	H _{ar}	O _{ar}	S _{ar}	N _{ar}
CC	58.52	3.79	5.35	0.85	1.14
CMC1	34.13	2.97	5.81	0.40	0.65
CMC2	32.22	2.82	5.63	0.32	0.68
CMC3	30.12	2.50	5.27	0.36	0.62

2 样品预处理与分析测试方法

烟气样品采集使用 XAD-2 树脂吸附气相物质和滤筒收集固体物质,然后置于索氏提取器中抽提 18

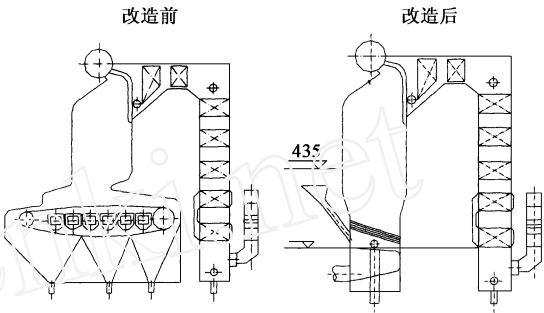


图 1 改造前后流化床锅炉结构示意图

Fig. 1 Fluidised bed boiler before and after reconstructed

1.3 采样点及采样装置

烟气采样点分别设在炉膛顶部、省煤器出口、水膜除尘器前、水膜除尘器后,炉渣采自炉膛底部,进出口水采自水膜除尘器前后. 采样装置如图 2. 烟气经采样管经过滤筒收集固体颗粒及吸附的有机物,然后经过冷凝管冷却,使用 XAD-2

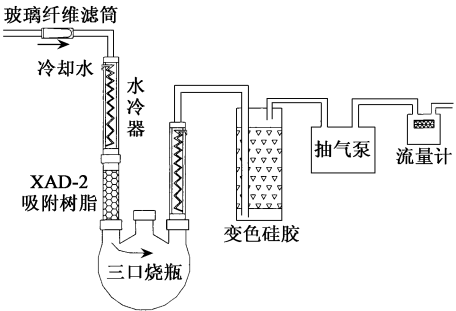


图 2 烟气样品采集装置

Fig. 2 Flue gas sampling apparatus

h. 炉膛渣经过烘干、破碎,使用至少 10 g 样品与无水硫酸钠混合索氏抽提 18 h. 入口水和出口水分别用容量为 1 L 的塑料瓶收集,过滤前摇动以使试样混合均匀. 过滤的残留固体经索氏抽提 18 h,其提取液与用二氯甲烷萃取过滤后水样的萃取液混合.

以上各提取液经过旋转蒸发仪浓缩至 5 mL.

根据部颁标准 SY5119-86 岩石中可溶有机物的分析方法,用正己烷沉淀沥青质,以硅胶和三氧化二铝为吸附剂,依次使用正己烷、二氯甲烷/正己烷(V/V:2/1)和无水乙醇、三氯甲烷作为淋洗液,随着有机物极性的增加将饱和烃、芳香烃和极性物依次进行分离,检测芳香烃部分.

分析仪器为 ThermoQuest/Trace2000 型气相色谱仪,填充柱为 30 m X0.25 mm X0.25 μ m 石英毛细管柱. 为保证有机物有效进行色谱柱分离,升温程序从 70 $^{\circ}$ C 起,以 8 $^{\circ}$ C/min 的升温速率加热到 270 $^{\circ}$ C,在此温度下保持 30 min,汽化温度为 250 $^{\circ}$ C 载气 He 流量为 1 mL/min,进样方式为不分流,检测器是 FID,检测器温度为 280 $^{\circ}$ C H_2 流量 35 mL/min,空气流量 350 mL/min, N_2 流量 50 mL/min,进样量为 1 μ L. 物质定性通过保留时间确定,物质定量使用外标法,标样购自美国剑桥同位素实验室(浓度为 $100 \pm 10 \mu$ g/mL,溶剂:甲苯,编号 ES-4032).

3 结果与讨论

本文采用美国 EPA 基于致癌性强度的 Toxicity Equivalence Factors(TEF)计算各环数的毒性(Toxicity Equivalence Quantity,简称 TEQ)排放特性. PAHs 在不同工况下各途径环境排放的环数分布分别见图 3,毒性排放特性见图 4. 表 4 为流化床垃圾焚烧炉 PAHs 生成浓度和日排放量.

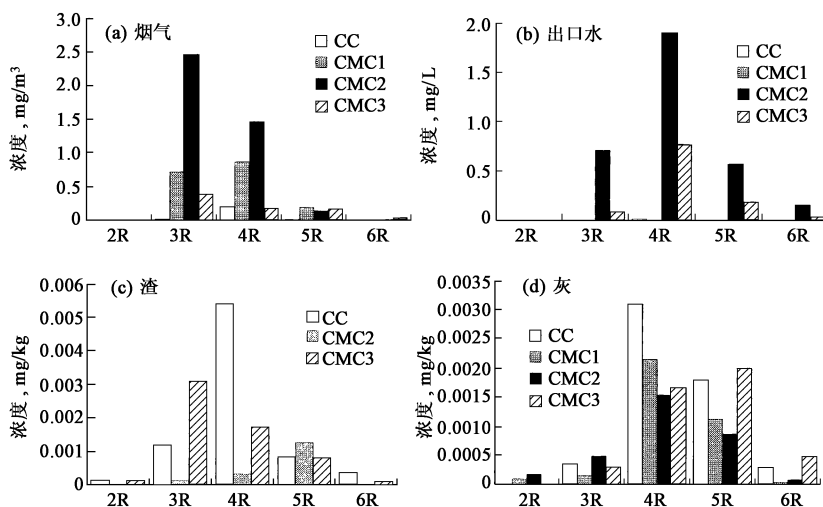


图 3 烟气、水、渣和灰中 PAHs 环境排放环数分布

Fig. 3 PAHs distribution of different rings in flue gas, water, residue and ash

结果表明,燃料种类对 PAHs 生成存在影响,全煤燃烧工况下烟气中 PAHs 生成总量明显低于垃圾焚烧,相差一个数量级. 垃圾中含有塑料、橡胶等高热值的有机成份,受热挥发,较易生成结构相似的 PAHs^[7].

煤的燃烧 PAHs 生成主要是三、四环物质,含量达到了总量的 90 %左右,其中荧蒽、芘、苯并[a]蒽三种就达到了 80 %左右. 煤与垃圾混烧烟气中产生的 PAHs 也以三、四环物质为主,三

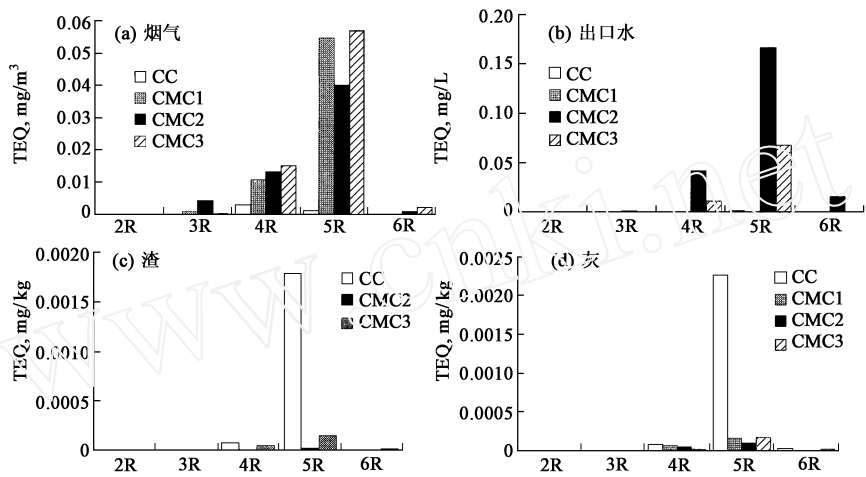


图4 烟气、水、渣和灰中 PAHs 环境排放毒性

Fig. 4 Toxicity of PAHs in flue gas, water, residue and ash

表4 PAHs 生成浓度和日排放量

Table 4 PAHs levels and daily emission

	烟气		灰		渣		循环出口水	
	浓度, mg/m ³	日排放 量, g/d	浓度, mg/kg	日排放 量, g/d ^a	浓度, mg/kg	日排放 量, g/d ^b	浓度, mg/L	日排放 量, g/d ^c
CC	0.2204	68.184	0.00552	0.166	0.00789	0.158	0.02751	2.751
CMC1	0.1761	146.968	0.00355	0.107	— ^d	—	0.01016	1.016
CMC2	4.0654	494.384	0.00315	0.315	0.00173	0.003	3.33207	333.207
CMC3	0.7722	85.904	0.00443	0.266	0.00583	0.012	1.07848	107.848

a:假定 CC、CMC1、CMC2、CMC3 每天产生灰量分别为 30、30、100、60 t; b:假定每天产生渣量为 20 t; c:假定每天循环水量为 100000 L; d:当天采样失败

环物质菲的含量为最高,当加入脱除剂后,各 PAHs 产生浓度减少,主要以高环物质为主. 流化床温降低使得垃圾焚烧时产生 PAHs 环数分布有中间向两边转移的趋势. 水膜除尘对于低分子量 PAHs 的效果比较明显,原因是水的冷却作用使得气相状态 PAHs 随大颗粒灰尘一起进入水循环中. 高分子量 PAHs 由于吸附在直径更细的细颗粒灰尘上,随烟气进入大气. 通过水体排放的 PAHs 浓度总量上比烟气中少,但 PAHs 分布种类和数量比烟气要多,随着垃圾比例的提高,排放浓度增加. CMC2 中循环出口水中 PAHs 的含量和日排放量显著大于 CMC1,分析原因可能是采样过程中未有将洗涤下灰尘和水充分混合,使得浓度增大. 除尘出口水如果不经净化等后续处理直接排放,对城市地表水和地下水等的污染,特别是积累的影响会很大. 颗粒在大气存留时间较短,而不能传递地更远,在电厂周围就会沉积,吸附于颗粒上的 PAHs 影响范围因此较小. 而烟气中 PAHs 可因当地地理和气候条件随大气对流等运动转移地更远,分布的范围更广,因此人类等生物接触的机会就会增加.

烟气中 PAHs 浓度分布多为三、四环物质,相对毒性较大的五环物质则比较少,而毒性指标上则是五环物质居多,这与五环物质的 TEF 值较大有关系,全煤燃烧烟气中 PAHs 浓度与毒性指标都明显低于其它工况.

出口水中,致癌性较强的五环物质占了很大比例,三、四环物质也较多,其浓度略大于排放至空气中 PAHs,且高环物质能检测到,说明出口水中 PAHs 分布较广,在毒性指标上,五环物质占据了主要地位.渣与灰中 PAHs 环数分布规律基本与出口水中相似,但是浓度则降低了 3 个数量级,毒性指标上以五环为主,且灰要高于渣.全煤燃烧灰与渣中无论是 PAHs 浓度还是毒性要明显高于其它工况.湿法的使用使得水体中 PAHs 毒性过高,建议使用半干法等烟气净化措施,减少水体的排放.

4 结论

垃圾焚烧炉中 PAHs 排放,以每天计算,烟气中为最高,以下依次为循环水出口、灰、渣.垃圾焚烧炉中有机污染物向环境中的排放主要要控制烟气和循环出口水,对垃圾焚烧电厂出口水的处置须谨慎.脱除剂的添加对烟气中 PAHs 有减少的作用,但却同时增加了循环水中的 PAHs 含量.根据毒性分析,垃圾焚烧电厂 PAHs 环境排放总量 TEQ 大小顺序为:CMC2 > CMC3 > CMC1 > CC.

参考文献:

- [1] Junk G A, Ford C S A. Review of organic emissions from selected combustion process[J]. *Chemosphere*, 1980, 9:187—230
- [2] J Wlenecke, H Christian. Organic compounds in the waste gasification and combustion process[J]. *Chemosphere*, 1992, 25 (9) : 437—447
- [3] Baek S O, Field R A, Goldstone M E, *et al.* A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 60:279—300
- [4] Ian W D, Roy M H, Roger Perry, *et al.* Municipal Incinerator as Source of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Environment[J]. *Environ Sci Tech*, 1976, 10(5) :451—453
- [5] Jack B. Howard, John P Longwell, Joseph A Marr, *et al.* Effects of PAH isomerization on mutagenicity of combustion products[J]. *Combust Flame*, 1995, 101:262—270
- [6] 李晓东, 陆胜勇, 徐 旭, 严建华, 池涌. 中国部分城市生活垃圾热值的分析[J]. *中国环境科学*, 2001, 21(2) :156—160
- [7] Mastral A M, Callen M S, Murillo R Garcta. Combustion of High Caloric Value Waste Material: Organic Atmospheric Pollution [J]. *Environ Sci Tech*, 1999, 33:4155—4158