

环保与安全

城市生活垃圾焚烧炉各工艺参数 对二噁英生成的影响

刘阳生¹ 钟丽锦² 聂永丰² 白庆中²

(1. 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;

2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:二噁英的致命毒性及其对人体可能产生的影响已经引起了广大研究者的关注。城市生活垃圾的焚烧是二噁英形成的主要途径之一,因此如何控制垃圾焚烧中二噁英的形成和排放是目前研究的热点问题之一。介绍了二噁英的性质以及各工艺参数(燃烧温度、形成二噁英的母体物质、碳源和氯源、表面材料、反应时间、金属离子催化剂以及气体组成和水分等)对二噁英生成的影响。

关键词:二噁英;焚烧;工艺参数;城市生活垃圾

中图分类号:X783.3

文献标识码:A

Effects of operation parameters of municipal solid waste incinerator on formation of dioxin

LIU Yang-sheng¹, ZHONG Li-jin², NIE Yong-feng², BAI Qing-zhong²

(1. Center for Environmental Science, Peking University, the Key Laboratory for Water and Sediment Science, Ministry of Education, Beijing 100871, China; 2. Department of Environment Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The highly lethal toxicity of dioxin(PCDD/PCDFs) has generated concern regarding its effects on humans. The incineration of municipal solid waste is one of the primary resources of the dioxin formation. Thus, the technologies for controlling their producing and emission in the incineration processes have been studied extensively. The properties of dioxin and their effects on the producing of dioxin by the operation parameters(combustion temperature, precursors, sources of chlorine and carbon atoms, surface materials, reaction time, metal ion catalyst, components of gas and water, etc.) in the incinerators are introduced.

Key words: dioxin; incineration; operation parameters; municipal solid waste(MSW)

二噁英在极小剂量下对动物就具有致命的毒性,是“目前世界上已知的最具毒性的合成有机物之一”,人们十分关注这种毒性物质对人类产生的影响^[1~3]。1994年美国环保局已经正式宣布二噁英是“一种很可能致癌的危险物质”^[4]。二噁英的来源多种多样,城市生活垃圾焚烧是二噁英的主要来源之一^[5]。近10年来,城市生活垃圾焚烧炉中二噁英的形成、排放和控制问题已引起了公众的广泛关注,许多研究人员对二噁英的形成、排放和控制进行了较为深入的研究和分析。二噁英对人类可能造成的致命的影响已经使得许多发达国家,尤其是那些有

大型焚烧炉的国家,极其关注二噁英的排放情况,并且将焚烧炉二噁英毒性当量(toxicity equivalent, TE)的排放指标严格控制在 0.1 ng/m^3 以下。针对此种排放标准的焚烧工艺的开发是必不可少的,目前正处于积极的研究开发之中。二噁英的形成机理十分复杂,但是对于焚烧过程中影响二噁英生成的各工艺参数的研究已取得了不少成果。

1 二噁英的定义及物化性质

“二噁英”的定义很广,包括多氯二苯并二噁英(PCDD)及多氯二苯并呋喃(PCDF),它们有很多的

收稿日期:2001-06-25

作者简介:刘阳生,男,1968年生,博士后,讲师,主要从事固体废物处理处置与资源化方面的教学研究。

同分异构体。二噁英类的物质大约有 75 种,其中毒性最大的是 2,3,7,8-四氯二苯并二噁英(TCDD)。

PCDD/PCDF 为白色固体,是一类难挥发的化合物,其挥发性随着分子中氯原子的取代数目的增加而减少。PCDD/PCDF 类物质很难溶于水和难挥发,因此它们很容易存在于土壤中,或者富集于颗粒物质的表面,在大气污染物中却难以存在^[5]。二噁英类物质中毒性最大、研究最多的是 2,3,7,8-TCDD。该化合物的亲脂性很高,在脂肪类、油类物质和非极性的溶剂中具有较高的溶解度,但是极难溶于水。

大多数 PCDD 类物质在加热、酸、碱环境中都相当稳定。二噁英类物质在 500 ℃ 时开始分解,到 800 ℃ 时,2,3,7,8-TCDD 可以在 21 s 内完全分解^[5]。二噁英类物质在紫外线的照射下比较敏感,容易发生光分解,在有效氢供体(hydrogen donor)的存在下,二噁英类物质比较容易脱氯。

PCDF 在碱性和酸性条件下相对稳定。将其置于 60.8 kPa 的氮气中,在 830 ℃ 时进行热解,1.4 s 后发现只有 4.5% 发生分解;当温度低于 830 ℃ 时,没有发现 PCDF 发生分解。分解产物有甲苯、苯乙烯、茚、萘、水、氢、碳、邻乙基苯酚及多苯酯。苯环上取代的烷基或氯原子越多,产物的极性越弱,在水中的溶解度越低,在有机溶剂中的溶解度则越高。

2 焚烧工艺参数对二噁英的影响

焚烧法是一种高温热处理技术,即以一定的过剩空气与被处理的有机废物在焚烧炉内进行氧化燃烧反应,废物中的有毒有害物质在高温下氧化、分解而被破坏,是一种可以同时实现废物无害化、减量化和资源化的处理技术。焚烧技术的发展已经历了 3 个阶段,即简单焚烧、带有烟气净化和热能利用的焚烧,以及热解气化熔融焚烧。目前,西方发达国家的垃圾焚烧技术已经进入第三阶段,我国的垃圾焚烧技术正在由第一阶段向第二阶段过渡^[6]。尽管焚烧技术越来越先进、自控手段越来越完善,但是二噁英的形成是焚烧过程难以避免的。

尽管了解 PCDD/PCDF 的形成机理有着很大的困难,但是对于二噁英形成条件的研究已经取得了明显的进展。已有研究发现,影响二噁英类物质形成的因素有很多:燃烧温度是影响 PCDD/PCDF 形成的主要因素;形成二噁英的母体物质来源于低温下垃圾的不完全燃烧;碳原子和氯原子在焚烧炉的后燃烧区参与 PCDD/PCDF 的形成;大量的表面材料与 PCDD/PCDF 的形成有关;反应时间;

某些金属离子是 PCDD/PCDF 形成反应的催化剂。另外,烟气中氧气和水分的含量对 PCDD/PCDF 的形成也有一定的影响。

2.1 燃烧温度

飞灰中 PCDD/PCDF 的氯化反应很有可能是在较低的温度下进行的。二苯类物质(DD)在含有 HCl 的气体中 50 ℃ 时就可以发生氯化反应,而其最佳反应温度为 150 ℃。据报道^[7],在飞灰表面由活性炭形成 PCDD/PCDF 的最低温度为 200 ℃。由原生碳(unextractable carbon)经过原始合成反应(de novo synthesis)在 300 ℃ 时生成 PCDD/PCDF 的量最大^[8]。不同条件下合成二噁英的最佳温度范围也有差别:对于木炭/飞灰而言为 300 ℃,对于飞灰中的残碳为 300~330 ℃^[9],对于飞灰中的活性炭为 350~370 ℃。在 470 ℃ 时,可以观察到飞灰中残碳合成二噁英的第二个高峰。

在 HCl 存在下,飞灰中的苯酚在 325 ℃ 时开始反应形成 PCDD/PCDF,反应的最佳温度为 400 ℃;邻氯苯酚形成 PCDD/PCDF 的最佳温度为 450 ℃。对飞灰中的 2,3-二甲基-1-丁烯而言,形成 PCDD/PCDF 的最佳温度为 500 ℃^[10],飞灰中的丙烯形成 PCDD/PCDF 的最佳温度为 576 ℃^[11]。

当其他的实验条件保持一致时,燃烧温度对于 PCDD/PCDF 的形成会产生较大的影响。纯飞灰(不含碳)、1%木炭、1% KCl 以及 0.4% CuCl₂ 的混合物在含有 150 mg/L 水蒸气的空气流中加热 2 h。实验发现,在 250 ℃ 时只产生 18.6 ng/g PCDD 和 65 ng/g PCDF;在 300 ℃ 时 PCDD 增加到 1 060 ng/g,PCDF 增加到 5 337 ng/g;在 350 ℃ 时,只产生 15.5 ng/g PCDD 和 126 ng/g PCDF。很明显,对于这种人工合成的混合物而言,PCDD/PCDF 形成的最佳温度在 300 ℃ 左右。

2.2 形成二噁英的母体物质

燃烧过程中,具有苯环结构的碳氢化合物(称之为“母体”)作为中间产物被形成。如果燃烧环境中存在氯的话,这些母体物质就会与氯发生反应生成二噁英。其他复杂的有机分子结构和氯反应也会生成二噁英。

有许多母体物质被确认能够生成二噁英:脂肪烃化合物:2,3-二甲基-1-丁烯^[10]和丙烯^[11];单环芳香烃化合物:苯、苯甲醛、苯甲酸、苯酚和甲苯;含氯芳香族化合物:氯酚^[12]和氯苯^[13];蒽醌类物质^[14]。显然,不完全燃烧产生的大量中间产物可以充当二噁英形成的母体。研究中发现,苯环、氯原

子和氧原子的存在并不是燃烧过程中形成二噁英的必要条件。因此,在烟气和飞灰中存在的大量不同类型的化合物是可以形成二噁英的母体。

烟气中的 CO 和 CO₂ 是否为二噁英类物质的母体,仍然是一个尚需研究和证实的问题。一些研究表明,烟气中 CO 的浓度与二噁英的形成之间存在着正向相关关系。然而,Michael 等人^[15]的实验结果表明,当燃烧温度为 300 左右时,气相中的 CO 和 CO₂ 并没有充当形成二噁英的母体。

2.3 氯元素和碳元素的来源

无论是气态化合物还是固态化合物,在二噁英形成过程中似乎都能够提供所需的氯原子。能够提供氯的气态化合物有 HCl 和 Cl₂^[16],固态化合物如 KCl^[17]和 NaCl^[16]都可以作为反应中的氯源,而 CuCl, CuCl₂^[18]和 FeCl₃ 等不仅可以提供氯,同时还是反应的催化剂。但是 MgCl₂, ZnCl₂, MnCl₂, HgCl₂, CdCl₂, NiCl₂, SnCl₂ 和 PbCl₂ 等氯化物对于二噁英的形成没有任何催化作用。

从碳原子经过原始合成形成 PCDD/PCDF 的反应被广泛研究。多种含碳类物质可以形成 PCDD/F,包括:活性炭^[17]、¹³C、烟煤^[16]、木炭、残余碳^[19](飞灰中自然存在的、不可提取的碳)、烟灰以及糖碳(sugar carbon)。然而,在上述文献中,并没有这些含碳物质的化学成分分析。

2.4 表面物质

除了飞灰以外,还有多种表面物质被研究,如 Al₂O₃^[17], Al₂O₃SiO₂^[20], 碳^[21], 耐火砖, 玻璃羊毛^[17], MgSiO₂^[22], MgAlSiO₂, SiO₂^[21] 和石蜡。由碳原子形成二噁英的反应很可能就是在这些物质的表面上进行的,但是催化剂是反应必需的。如果没有催化剂存在的话,这些物质表面对于氯化反应的激发作用还不如飞灰有效。

2.5 反应时间

实验发现,在飞灰或上述表面物质上,由碳原子合成二噁英通常需要 2~4 h^[17]。300 时,在飞灰上由 2,3,4,6-四氯苯酚形成 PCDD,反应 0~20 min 时,PCDD 的生成与反应时间呈线性关系;在此以后,PCDD 的生成仍与反应时间保持线性变化,但是反应速率更大^[23]。Ross 等人^[24]发现,五氯苯酚在飞灰上形成 PCDD 的反应,在 5 min 之后 PCDD 的生成量达到最大,紧接着出现一个 PCDD 产量急剧下降并脱氯的过程。150 时,1,2,3,4-TCDD 在飞灰上进行氯化反应,30 min 后 PCDD 的生成量达到最大

值,紧接着 PCDD 的生成量开始下降。

2.6 金属离子催化剂

金属离子催化剂在 PCDD/PCDF 形成过程中的催化作用受到广大学者的关注,其研究主要集中在以下 3 个方面:碳原子原始合成 PCDD/PCDF;具有苯环结构的化合物的环浓缩反应;氯化及脱氯反应。各方面分述如下:

铜离子和铁离子已被确认在碳原子原始合成 PCDD/PCDF 的过程中起到催化作用。铜离子的催化作用比铁离子强 25 倍^[25]。碳原子的原始合成反应中,铜离子浓度增加使得 PCDD/PCDF 的生成呈线性增加。最近, CuCl₂ 被进一步用作已形成的 PCDD/PCDF 的脱氯催化剂^[26]。

除了催化碳原子的原始合成反应外,铜离子还催化苯环的浓缩反应,如氯酚的浓缩反应。Cu(I)离子通过 Ullmann 浓缩反应催化氯酚的浓缩。不同的含铜化合物对于生成 PCDD/PCDF 具有不同的催化能力。对于氯酚(chlorophenols)的浓缩而言, CuO 的催化能力比 CuSO₄ 强^[27]。Gullett 等人^[28]发现,对于氯化酚(chlorinated phenols)的浓缩而言, Cu(II)的催化能力强于 Cu(I)和 Cu(0),而 Cu(I)和 Cu(0)的催化能力基本相当。

氯化反应。铜及其各种化合物(Cu, CuCl, CuCl₂, Cu₂O, CuO 和 CuSO₄)催化氯的生成反应^[18,27]:
$$\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$$
。金属氯化物的分解释放氯。金属氯化物直接参与氯化反应, Hoffmann 等人的研究表明,飞灰中的 FeCl₃ 直接参与了氯化反应, Fe³⁺ 被还原成为 Fe²⁺。

2.7 气体组成

对于从碳原子开始形成 PCDD/PCDF 来说,氧是必不可少的:当碳和飞灰的混合物在氮气中于 348 下加热时,没有任何 PCDD/PCDF 生成。即使氮气中只含有 1% 的氧, PCDD/PCDF 就开始形成。同 1% 氧与 99% 氮气的混合气相比,在 10% 氧与 90% 氮气的混合气体中, PCDD 的生成量增加 11 倍, PCDF 的生成量增加 3 倍以上^[29]。据研究^[30],飞灰上 PCDD/PCDF 形成的最佳氧气体积分数为 7.5%。

在氮气中,由三氯苯酚和五氯苯酚在飞灰上有可能合成 PCDD。当有 CuCl₂ 存在时,苯酚在 90% N₂ 与 10% O₂ 的混合气体中形成 PCDD。飞灰上的五氯苯酚在空气中可以生成 PCDD。

2.8 水分

由于焚烧炉烟气中含有较高浓度的水分,许多研究人员通过实验对烟气中有水与无水两种情况下

生成 PCDD/PCDF 进行比较。当使用碳作为反应物时,研究者们得到了相互矛盾的结论。据 Stieglitz 等人报道,在有水存在时,由飞灰中的碳生成的 PCDD/PCDF 增加。Addink 等人认为,在 350 时,水分的加入对由飞灰上的活性碳生成的 PCDD/PCDF 没有影响,但是生成的 PCDD 以氯化程度较低的同系物居多。Jey 等人^[22]的研究结果表明,反应温度为 300 ,在有水存在时,由木炭/MgSiO₂/CuCl₂ 在空气中生成的 PCDD/PCDF 减少。Ross 等人的实验表明,300 时,空气中的水分可以引发飞灰上的五氯苯酚合成 PCDD,而且生成的 PCDD 以氯化程度较低的同系物居多。

参考文献

- Anthony R S. Tampons, Dioxins, and Endometriosis [J]. *Reproductive Toxicology*, 2001, 15: 231 ~ 238
- Arnold S, John J R, Olaf P. Decrease in Levels and Body Burden of Dioxins, Dibenzofurans, PCBs, DDE, and HCB in Blood and Milk in a Mother Nursing Twins over a Thirty-eight Month Period [J]. *Chemosphere*, 1998, 37(9 ~ 12): 1807 ~ 1816
- 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
- Jeffrey M Z. Dioxin, not Doomsday [J]. *Journal of Chemical Education*, 1999, 76(12): 1662 ~ 1666
- Office of Air Quality Planning and Standards, US EPA. EPA-454/R-97-003 1997 Dioxin[S]
- 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
- Addink R, Drijver DJ, Olie K. Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins/ Dibenzofurans in the Carbon/ Fly Ash System [J]. *Chemosphere*, 1991, 23(8 ~ 10): 1205 ~ 1211
- Milligan M S, Altwicker E R. Low Temperature Carbon Vaporization from MSW-Fly Ash Implications to Synthesis of PCDD/ F [C]. *Dioxin 91*, Research Triangle Park, NC, USA, 1991
- Milligan M S, Altwicker E R. The Relationship Between de novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans and Low Temperature Carbon Gasification in Fly Ash [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(8): 1595 ~ 1601
- De Graaf E J, Van Bavel B, Rappe C, et al. Fly Ash Mediated Oxychlorination of 2,3-dimethyl-1-butene: Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans [J]. *Organohalogen Compd*, 1993, 11: 363 ~ 366
- Mulder P, Jarmohamed W. Oxychlorination and Combustion of Propene on Fly-Ash: Formation of Chlorinated Benzenes, Dibenzodioxins and Dibenzofurans [J]. *Organohalogen Compd*, 1993, 11: 273 ~ 276
- Born J G P, Louw R, Mulder P. Formation of Dibenzodioxins and Chlorobenzenes in Fly Ash Catalyzed Reactions of Monochlorophenols [J]. *Chemosphere*, 1989, 19(10 ~ 11): 1629 ~ 1633
- Altwicker E R, Milligan M S, Marklund S, et al. De novo Reactions to Form PCDD/ F and the Role of Chlorobenzenes [J]. *Organohalogen Compd*, 1994, 20: 337 ~ 380
- Addink R, Cnubben P A J P, Olie K. Formation of PCDD/ F from Anthraquinone Derivatives on Fly Ash [J]. *Organohalogen Compd*, 1993, 11: 281 ~ 284
- Michael S M, Elmar R A. Mechanistic Aspects of the de novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Furans in Fly Ash from Experiments Using Isotopically Labeled Reagents [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 1353 ~ 1358
- Takumi T, Tetsuya M, Katsuya T, et al. Formation of Dioxins (PCDDs/PCDFs) by Dioxin-free Fly Ash as a Catalyst and Relation with Several Chlorine-Sources [J]. *Chemosphere*, 2000, 40: 1003 ~ 1007
- Addink R, Van Bavel B, Visser R, et al. Surface Catalyzed Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins/ Dibenzofurans During Municipal Waste Incineration [J]. *Chemosphere*, 1990, 20(10 ~ 12): 1929 ~ 1934
- Bruce K R, Beach L O, Gullet B K. The Role of Gas-Phase Chlorine in the Formation of PCDD/PCDF During Waste Combustion [J]. *Waste Manage Res*, 1991, 11: 97 ~ 102
- Milligan M S, Altwicker E R. The Relationship Between de novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans and Low Temperature Carbon Gasification in Fly Ash [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(8): 1595 ~ 1601
- Luijk R, Dorland C, Kapteijn F, et al. The Formation of PCDDs and PCDFs in the Catalysed Combustion of Carbon: Implications for Coal Combustion [J]. *Fuel*, 1993, 72: 343 ~ 347
- Dickson L C, Lenoir D, Hutzinger O. Quantitative Comparison of de novo and Precursor Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins Under Simulated Municipal Solid Waste Incinerator Post Combustion Conditions [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(9): 1822 ~ 1828
- Jay K, Stieglitz L. On the Mechanism of Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds with Copper () Chloride [J]. *Chemosphere*, 1991, 22(11): 987 ~ 995
- Altwicker E R, Milligan M S. Formation of Dioxins: Competing Rates Between Chemically Similar Precursors and de novo Reactions [J]. *Chemosphere*, 1993, 27(1 ~ 3): 301 ~ 307
- Ross B J, Naikwadi K P, Karasek F W. Kinetic Study of PCDD Formation from a Model Chlorinated Precursor by Catalytic Activity of MSW Incinerator Fly Ash [J]. *Organohalogen Compd*, 1990, 3: 147 ~ 150
- Stieglitz L, Vogg H, Zwick G, et al. On Formation Conditions of Organohalogen Compounds from Particulate Carbon of Fly Ash [J]. *Chemosphere*, 1991, 23(8 ~ 10): 1255 ~ 1264
- Luijk R, Dorland C, Kapteijn F, et al. The formation of PCDDs and PCDFs in the Catalysed Combustion of Carbon: Implications for Coal Combustion [J]. *Fuel*, 1993, 72: 343 ~ 347
- Gullet B K, Bruce K R, Beach L O. Effect of Dioxide on the Mechanism of Polychlorinated Dibenzodioxin and Dibenzofuran in Municipal Waste Combustors [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(10): 1938 ~ 1943
- Gullet B K, Bruce K R, Beach L O, et al. Mechanistic Steps in the Production of PCDD and PCDF During Waste Combustion [J]. *Chemosphere*, 1992, 25(7 ~ 10): 1387 ~ 1392
- Addink R, Olie K. The Influence of the Oxygen Concentration on PCDD/PCDF Formation During de novo Synthesis on Fly Ash [J]. *Organohalogen Compd*, 1993, 11: 355 ~ 358
- Moo B C, Tsai F H. The Effect of Temperature and Oxygen Content on the PCDD/PCDFs Formation in MSW Fly Ash [J]. *Chemosphere*, 2000, 40: 159 ~ 164