

流化床垃圾焚烧炉飞灰中二噁英的分布

严建华 陆胜勇 李晓东 陈彤 池涌 倪明江 岑可法

(浙江大学热能工程研究所, 能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 杭州 310027)

摘 要 对某热电厂 150 吨 / 天垃圾和煤混烧焚烧炉百叶窗分离器收集的飞灰进行筛分和二噁英含量测定。灰样中 $> 100 \mu\text{m}$ 的颗粒占到了 86% 以上。随粒径减小, 二噁英总量浓度增大, 且粒径 $< 37 \mu\text{m}$ 飞灰的二噁英浓度最高。二噁英的毒性当量 I-TEQ 值在 $100 \mu\text{m}$ 的左右两侧均随粒径增大而降低。大于 $100 \mu\text{m}$ 的颗粒是构成原始飞灰样品二噁英总量和 I-TEQ 值的主要部分。呋喃氯代物是飞灰中主要的二噁英, PCDDs/PCDFs 比值小于 1。本文还分析了影响飞灰中二噁英生成的其它因素。

关键词 垃圾焚烧炉; 飞灰; 粒径; 二噁英

中图分类号: TK229

文献标识码: A

文章编号: 0253-231X(2004)01-0155-04

DIOXIN CONTENTS IN FLY ASH FROM A FLUIDIZED BED CO-FIRING INCINERATOR

YAN Jian-Hua LU Sheng-Yong LI Xiao-Dong CHEN Tong CHI Yong NI Ming-Jiang CEN Ke-Fa

(Institute for Thermal Power Engineering of Zhejiang University, Clean Energy and Environment

Engineering Key laboratory of Ministry of Education, Hangzhou 310027, China)

Abstract A fly ash sample was collected from a 150 T/d MSW & coal co-firing fluidized bed incinerator. The fly ash was sieved, and dioxin contents in fly ash were analyzed. The results showed that over 86 mass percent of the fly ash had particles size more than $100 \mu\text{m}$. The dioxin content increased as the particle size decreased and the particles less than $37 \mu\text{m}$ had the highest dioxin content. At two sides of $100 \mu\text{m}$, I-TEQ values of the fractioned fly ash decreased as the particle size increased. The particles more than $100 \mu\text{m}$ contributed mainly to the total fly ash I-TEQ value. Chlorinated furans were main dioxins in fly ash, and the ratio of PCDDs/PCDFs was lower than one. Other factors affecting dioxin formation process were also studied.

Key words MSW Incinerator; Fly ash; Size distribution; Dioxin

1 前 言

自从 1977 年 Olie 等人第一次在垃圾焚烧炉中检测到了二噁英开始^[1], 对于垃圾焚烧过程中二噁英的生成机理及控制的研究已经开展了二十多年。在环境中, 二噁英类物质广泛存在。自然燃烧过程如森林大火、火山喷发^[2], 以及人为过程如庭院垃圾的露天焚烧^[3]、化学生产过程等是环境中二噁英的主要来源。

二噁英的生成机理非常复杂, 一般认为在焚烧过程中对二噁英形成起主要作用的是表面催化反应, 有两种不同的催化反应过程, 一种是氯苯、氯酚等前驱化合物经表面催化反应合成二噁英; 另一

种是 C, O, H, Cl 等元素态原子经表面催化反应从头合成二噁英, 又叫 de novo 反应。两种过程中究竟哪一个是二噁英生成的主导过程目前仍是一个值得讨论的问题^[4]。但无论是 de novo 反应或是前驱物催化反应, 燃烧过程中产生的飞灰是生成二噁英主要的反应表面, 在二噁英的生成过程中起着重要的作用。Hinton 和 Lane 证明了垃圾焚烧炉飞灰中二噁英含量与其物理化学特性有着一定的关联^[5], Fangmark 等人则得出小粒径的飞灰对氯代芳香物的生成有着重大的影响的结论^[6]。

本文通过对某飞灰不同粒径段灰样中二噁英含量的测定, 研究了不同粒径飞灰中二噁英同系物分布

收稿日期: 2002-11-02; 修订日期: 2003-12-02

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); 浙江省青年科技人才专项资金 (RC99041)

作者简介: 严建华 (1962-), 男, 浙江宁波人, 教授, 博士生导师, 教育部长江学者奖励计划特聘教授 (热能工程), 主要从事固体废物废弃物的热处置、二次污染物的控制及燃烧诊断等方面的研究。

的特点, 分析了影响灰中二噁英分布的某些因素, 并比较了国内外研究结果的异同点。国内垃圾焚烧炉飞灰物化特性及剧毒二噁英含量分布特性的研究, 对于研究国内垃圾焚烧炉二噁英排放的特点和规律具有重要意义。

2 试 验

2.1 样品的采集和试验工况

试验所用飞灰样品取自某热电厂 150 吨 / 天垃圾与煤混烧异重介质循环流化床垃圾焚烧炉。垃圾焚烧炉系统及取样位置见图 1。所采灰样的当天运行工况记录如表 1、2、3 所示, 分别为所燃用原煤的工业分析和元素分析, 所燃用垃圾的物理组成, 以及简单的试验运行工况。

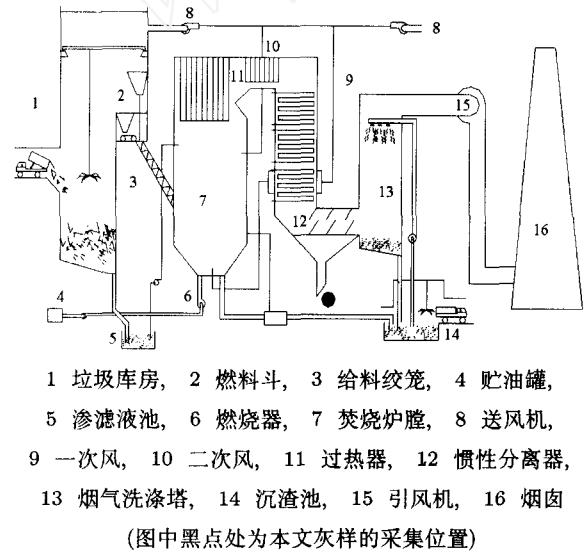


图 1 150 T/D 垃圾与煤混烧循环流化床焚烧炉系统

表 1 试验所用原煤工业分析和元素分析 (收到基)

工业分析 (%)				元素分析 (%)				
W	A	V	FC	C	H	O	S	N
8.91	22.54	23.6	44.95	57.46	3.81	5.42	0.81	1.05

表 2 试验所用原生垃圾的物理组成

物理组成 (%)					
塑料	织物	金属	灰土	厨余	纸张
19.5	3.6	0.5	40.8	31.9	3.7

表 3 试验运行工况参数

煤与垃圾的质量比	床温 (°C)	炉膛出口含氧量 (%)
44.3: 55.7	879	5.85

2.2 灰样的筛分

飞灰样品用标准筛按 $< 37\mu\text{m}$, $37 \sim 53\mu\text{m}$, $53 \sim 104\mu\text{m}$, $104 \sim 177\mu\text{m}$, $177 \sim 250\mu\text{m}$, $> 250\mu\text{m}$ 六个粒径段进行筛分。

2.3 飞灰样品的预处理及分析

飞灰样品的预处理过程参照了美国环保署 (EPA) 制定的 8280B 方法进行二噁英样品的预处理试验 [7]。二噁英的分析采用 HRGC/LRMS 联用技术, 气相色谱条件: $60\text{ m} \times 0.25 \times 0.32\text{ mm}$ (i.d.) DB-5 石英毛细管柱; 升温程序: 柱初温 100°C (保持 2 分钟), 以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 200°C , 再以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 280°C (保持 20 分钟), 汽化器温度 280°C , 柱流量 $1.4\text{ ml}/\text{min}$, 分流比 1:25, 无分流进样, 进样量 $1\text{ }\mu\text{l}$, 载气: He。质谱条件: 电离方式 EI, 电子轰击能量: 70 eV ; 扫描方式: 选择离子检测 (SIM), 内标法定量。所用二噁英标样购自美国剑桥同位素实验室, 包括 ^{13}C 同位素标样和 17 种 ^{12}C 二噁英标样。

3 结果和讨论

3.1 飞灰的筛分特性

飞灰的筛分特性如图 2 所示, 从图中可以看出, 85% 以上的颗粒直径大于 $100\text{ }\mu\text{m}$, 且分布比较均匀, 尺寸在 $104 \sim 177\mu\text{m}$ 范围内的颗粒占了 31.16%, 尺寸在 $177 \sim 250\mu\text{m}$ 范围内的颗粒占了 21.22%, 尺寸大于 $250\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒最多占 34.20%, 百叶窗分离器是一种惯性颗粒分离器, 主要用来分离烟气中的较大粒径的飞灰颗粒。因此灰中小于 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒特别是小于 $53\text{ }\mu\text{m}$ 的所占比例很少。与其它采至焚烧系统污染控制设备中的灰样 50% 以上的粒径小于 $125\text{ }\mu\text{m}$ [8] 相比, 相差较大; 除尘设备的特点和运行工况决定了飞灰的分离效果和粒径分布。

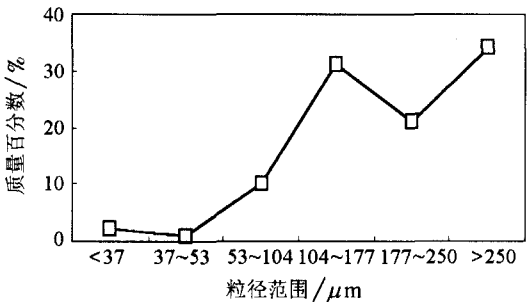


图 2 飞灰的筛分特性

3.2 飞灰中二噁英的分布特性

对已经筛分好的灰样, 进行的二噁英含量测试结果如图 3。图 3 中, 二噁英 total 值的浓度随颗粒尺寸变大而减小, 其中小于 $37\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒二噁英 total 值的浓度最高为 $182\text{ pg}/\text{g}$, $177 \sim 250\text{ }\mu\text{m}$ 粒径和大于 $250\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒 total 值的浓度最低, 分别为 $45\text{ pg}/\text{g}$ 和 $49\text{ pg}/\text{g}$, 这与 Moo-Been Chang 等人的相关研究结果相似 [8]。Kaupp 等人曾报道过大气中

90% 以上的二噁英富集在粒径小于 $1.35\ \mu\text{m}$ 的微细颗粒上^[9]。Yoichi Kurokawa 等人对大气采样分析表明, 二噁英浓度最高的是那些小于 $1.1\ \mu\text{m}$ 的漂浮于大气中颗粒, 且含量占到 50% 以上; 而大于 $7\ \mu\text{m}$ 的大气漂浮颗粒的二噁英含量只占 5~8%^[10]。垃圾焚烧炉系统的除尘器虽然具有较高的除尘效率, 但仍有许多超细颗粒排放到大气中, 这些超细颗粒中含有高浓度的二噁英, 构成了大气中二噁英的重要来源。

图 3 中, 各粒径段飞灰的毒性当量 I-TEQ 值差异很大, 其中 $104\sim 177\ \mu\text{m}$ 粒径段的毒性当量最高, 最低的为 $53\sim 104\ \mu\text{m}$ 粒径段, 试验中有毒二噁英物质含量低于仪器的检测限。与二噁英 total 值的浓度分布不相类似, 飞灰的毒性当量 I-TEQ 值以 $100\ \mu\text{m}$ 为分界点, 小于 $100\ \mu\text{m}$ 部分 I-TEQ 值随粒径增大而降低; 大于 $100\ \mu\text{m}$ 部分 I-TEQ 值随粒径增大也降低, 但大于 $100\ \mu\text{m}$ 的飞灰 I-TEQ 值水平平均高于小于 $100\ \mu\text{m}$ 的飞灰。以上所述各粒径段飞灰的毒性当量 I-TEQ 值的分布情况与 Moo-Been Chang 等人的相关研究结果差异较大^[8]。1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF、1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF 和 OCDF 是各灰段中主要的有毒二噁英同族物。

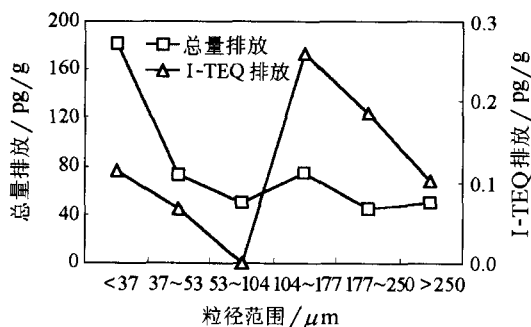


图 3 不同粒径灰样中的二噁英总量和毒性当量

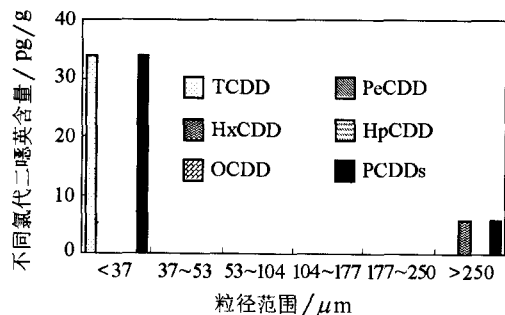


图 4 不同粒径灰样中二噁英氯代物的分布

图 4、5 为不同粒径飞灰中二噁英、呋喃不同氯代物分布特性。从图中可以看出, 除小于 $35\ \mu\text{m}$ 和大于 $250\ \mu\text{m}$ 的飞灰颗粒中含有 PCDDs 以外, 其它粒

径范围的颗粒中所含 PCDDs 很低或基本没有。而呋喃氯代物含量在不同粒径段飞灰中普遍较高, 且每个粒径段飞灰中均含有不同呋喃氯代物。PCDDs 的浓度分布没有明显特征, 而 PCDFs 浓度随粒径增大减小。因此图 3 中二噁英 total 值浓度分布的趋势显然是因为图 5 中 PCDFs 含量按粒径规律变化所致。从图 4、5 中, 得到的另外一个结论就是, 在各粒径段灰中, PCDDs/PCDFs 比例均 < 1 ; de novo 合成二噁英的反应结果表明 PCDDs/PCDFs 比例 < 1 , 说明在垃圾和煤混烧的焚烧炉其灰中二噁英主要是通过 de novo 从头合成反应途径生成的^[11]。

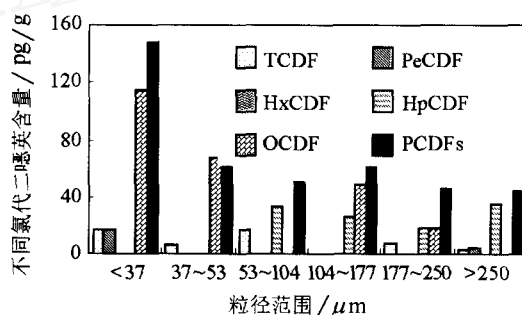


图 5 不同粒径灰样中呋喃氯代物的分布

若以原始灰样为本体, 将各粒径段飞灰的二噁英浓度折算到原始灰样构成, 结果如图 6 所示。图中二噁英 total 值和 I-TEQ 值的规律基本一致, 且两者峰值都在 $104\sim 177\ \mu\text{m}$ 粒径段。由于小粒径和大粒径颗粒在灰中所占的质量百分比差别较大, 因此图 6 中基本没有体现出图 3 的分布特点, 这是由除尘器的分离特点和效果决定的。

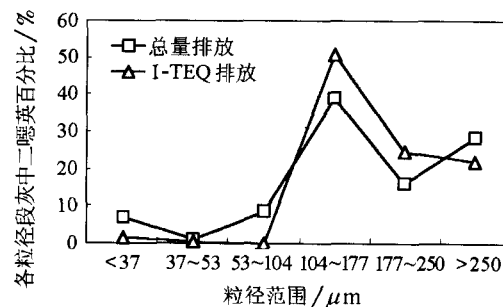


图 6 各粒径段灰样中二噁英占总量的百分数

3.3 飞灰中二噁英生成的影响因素

影响二噁英生成的因素很多, 飞灰中的二噁英除受燃烧温度、炉膛整体燃烧状况的好坏、烟气在高温和低温区停留时间等影响外, 还受飞灰中残碳、重金属、烟气中氯含量等因素的影响。本文试验工况中, 所采集灰样的二噁英 total 值含量为 $60\ \text{pg/g}$, 比国外同类飞灰的二噁英含量低 3 个数量级^[8], 原

因有多方面。首先试验为煤和垃圾的混烧工况,煤的作用不仅在于稳定炉膛的燃烧状况、更重要的在于燃烧产生的相对较高的 SO_2 浓度可能在多方面抑制二噁英的生成^[12]。其次燃料的燃烧温度平均为 879°C , 炉膛出口含氧量为 5.85%, 均达到了低二噁英生成的一般条件。另外, 炉膛燃烧采用分级配风方式、过热器壁面的飞灰吹扫等措施都有效的抑制了有利于二噁英生成的各种条件。

由于原生垃圾中金属类废弃物的客观存在, 燃烧中各种金属会发生迁移、吸附等作用进入飞灰颗粒中, 并对发生在飞灰表面上的化学反应起催化作用。本文对灰样进行了重金属含量测定, 并与某炉排垃圾焚烧炉飞灰进行了比较, 如表 4 所示。样品中 Cu^{2+} 含量只有炉排炉的 1/2。飞灰中 Cu^{2+} 含量高低, 一定程度上反应了飞灰对二噁英生成的催化能力, Moo-Been Chang 等人研究表明飞灰中铜、锌等重金属含量和灰中二噁英含量成正比关系^[8]。

表 4 飞灰中的重金属含量

重金属	样品含量 (mg/kg)	某炉排炉
汞	5.64	8.43
铜	305.70	677.9
铬	135.20	372.3
锌	1324.30	-
镉	1.53	-
镍	29.31	-
铅	1337.30	983.2

气氛中的 HCl 和 O_2 在飞灰催化的作用下, 经历 Deacon 反应而生成二噁英过程中不可缺少的氯基^[13]。本文在惯性飞灰分离器之后、烟气洗涤塔之前的烟道内烟气中 HCl 含量为 $242.6 \text{ mg}/\text{Nm}^3$, 烟气洗涤塔后的烟囱 HCl 排放为: $20.5 \text{ mg}/\text{Nm}^3$, 低于国家垃圾焚烧炉污染排放标准规定的 $75 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ 。

4 结 论

研究结果表明:

(1) 灰中 85% 以上的颗粒大于 $100 \mu\text{m}$, 尺寸大于 $250 \mu\text{m}$ 的颗粒最多占 34.20%。

(2) 随着飞灰粒径的减小, 灰中所含二噁英 total 值浓度是增大的, 以小于 $37 \mu\text{m}$ 飞灰颗粒的浓度最高。但二噁英的毒性当量 I-TEQ 值以 $100 \mu\text{m}$ 为分界点, 在分界点的左右两侧飞灰的 I-TEQ 值均随粒径增大而降低。

(3) 灰样中二噁英含量较其它同类研究结果低很多。大于 $100 \mu\text{m}$ 的颗粒是构成原始飞灰样品二噁英 total 值和 I-TEQ 值的主要部分。

(4) 各粒径段飞灰中均发现较多的呋喃氯代物, 且是导致二噁英 total 值浓度随粒径减小而增大的主要原因。PCDDs/PCDFs 的比值表明垃圾和煤混烧的焚烧炉灰中二噁英主要是通过 de novo 从头合成反应途径生成的。

(5) 飞灰中二噁英的生成受众多复杂因素的影响, 在关心燃烧工况的组织、炉膛出口含氧量的同时, 还应该注意飞灰在受热面上的沉积、飞灰中重金属含量、烟气中氯含量等其它影响飞灰中二噁英生成的因素。

参 考 文 献

- [1] Olie K, Vermeulen P, Hutzinger O. Chlorodibenzo-p-Dioxins and Chlorodibenzofurans are Trace Compounds of Fly Ash and Flue Gas of Some Municipal Incinerators in the Netherlands. *Chemosphere*, 1977, 6(8): 445-459
- [2] Schatowitz B, Brandt G, Gafner F, et al. Dioxin Emission from Wood Combustion. *Chemosphere*, 1994, 29(9-11): 2005-2013
- [3] Lemieux P M, Lutes C C, Abbott J A, et al. Emissions of PCDD/Fs from Open Burning of Household Waste in Barrels. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(3): 377-384
- [4] Huang H, Buekens A. Chemical Kinetic Modeling of PCDD Formation from Chlorophenol Catalyzed by Incinerator Fly Ash. *Chemosphere*, 2000, 41(9-11): 943-951
- [5] Hinton W S, A M Lane. Characteristics of Municipal Solid Wastes Incinerator Fly Ash Promoting the Formation of Polychlorinated Dioxins. *Chemosphere*, 1991, 22(5-6): 473-483
- [6] Fangmark I, Stromberg B, Berge N, et al. Influence of Small Fly Ash Particles on the Post-Combustion Formation of PCDDs, PCDFs, PCSzs and CPs in a pilot incinerator. *Chemosphere*, 1994, 29(9-11): 1903-1909
- [7] EPA Method 8280B, HRGC/LRMS, Revision 2, 1998
- [8] Moo-Been Chang, Yun-Tai Chung. Dioxin Contents in Fly Ashes of MSW Incineration in Taiwan. *Chemosphere*, 1998, 36(9): 1959-1968
- [9] Kaupp H, J Towara, M S McLachlan. Distribution of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Atmospheric Particulate Matter with Respect to Particle Size. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(4): 585-593
- [10] Yoichi Kurokawa, Matsueda Takahiko, et al. Distribution of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Various Sizes of Airborne Particles. *Chemosphere*, 1998, 37(9-12): 2161-2171
- [11] LI Xiaodong, XU Xu, LU Shengyong, et al. CSPE-JSME-ASME International Conference on Power Engineering, Xi'an China, 2001
- [12] Raghunathan, Brain K. Gullett, Role of Sulfur in Reducing PCDD and PCDF Formation. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(6): 1827-1834
- [13] Takasuga T, Makino T, et al. Formation of Dioxins (PCDDs/PCDFs) by Dioxin Free Fly Ash as a Catalyst and Relation with Several Chlorine-Sources. *Chemosphere*, 2000, 40(9-11): 1003-1007