

生活垃圾焚烧烟气二噁英排放影响因素和控制分析

Analysis of Influencing Factors and Control of Dioxin Emissions in Domestic Waste Incineration Flue Gas

曾珍^{1,2}

Zhen Zeng^{1,2}

1. 湖南农业大学 中国·湖南长沙 410000

2. 湖南省郴州市环境卫生服务中心 中国·湖南郴州 423000

1. Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan, 410000, China

2. Environmental Health Service Center of Chenzhou City, Hunan Province, Chenzhou, Hunan, 423000, China

摘要: 生活垃圾进行焚烧终端处理后实行资源化发电, 是一项实现垃圾处置减量化、无害化的重要措施, 在中国努力达到“碳中和”的大背景下, 随着城镇化进程加快, 生活垃圾量每年骤增, 它既能解决城市的“垃圾围城”现象, 科学处理生活垃圾, 又能促进电力整个行业的可持续发展。然而, 生活垃圾在焚烧一系列过程中会产生大量的重金属、二噁英类等有毒有害的二次污染物, 其中, 二噁英是一类具有高毒性、致癌性以及抑制免疫功能的污染物之一。论文通过分析二噁英类的理化性质、产生危害、生成途径以及分析方法, 研究生活垃圾焚烧烟气中二噁英排放的影响因素和控制措施, 对环境保护和减少二噁英等二次污染物的排放具有重要意义。

Abstract: The incineration terminal treatment of household waste and the implementation of resource based power generation is an important measure to achieve waste disposal reduction and harmless treatment. Against the backdrop of China's efforts to achieve "carbon neutrality", with the acceleration of urbanization, the amount of household waste increases sharply every year. It can not only solve the phenomenon of "garbage surrounding cities", scientifically handle household waste, but also promote the sustainable development of the entire power industry. However, during the incineration process of household waste, a large amount of toxic and harmful secondary pollutants such as heavy metals and dioxins are generated. Among them, dioxins are one of the pollutants with high toxicity, carcinogenicity, and immune suppression. The paper analyzes the physical and chemical properties, hazards, generation pathways, and analysis methods of dioxins, and studies the influencing factors and control measures of dioxin emissions in the flue gas of household waste incineration. This is of great significance for environmental protection and reducing the emissions of secondary pollutants such as dioxins.

关键词: 垃圾焚烧; 二噁英; 影响因素; 排放控制

Keywords: waste incineration; dioxin; influencing factors; emission control

DOI: 10.12346/eped.v2i1.9270

1 生活垃圾焚烧生产过程

垃圾清运车将分散至市城区各垃圾收集站统一收集后的垃圾倾倒入垃圾仓中, 首先进行发酵处理, 然后将发酵完成的垃圾由垃圾抓斗送至料斗, 由推料器送入焚烧炉中, 在炉内经过高温燃烧, 烟气经过一系列装置, 并加入活性炭和石灰浆, 经烟气除尘、净化、处理系统达标后向大气排放, 焚烧所产生的热能可以资源化利用进行发电^[1]。

2 二噁英的理化特征与性质

二噁英是一类毒性非常强的三环芳香族含氯有机化合物, 它的毒性为氰化钾的 1000 倍左右, 分为 PCDDs 和 PCDFs 两大类^[2], 特别容易在自然环境及生物体内持续积累存在, 难溶于水, 分解温度大于 700°C, 熔点 303°C~305°C, 在焚烧发电各个阶段极可能形成。根据氯原子的不同数目及取代位置, 形成 210 种同系物, 其中, 多氯代二苯二噁英有 75 种同系物, 多氯代二苯并呋喃有 135 种同系物, 在自然环境

【作者简介】曾珍 (1982-), 女, 中国湖南资兴人, 在读硕士, 工程师, 从事资源利用与植物保护、农业环境生态、固体废弃物处置研究。

中极难降解,并给人体带来较大危害。生活垃圾焚烧一系列过程产生的二噁英类污染物,其中一部分随着烟囱排放烟气外排进入外界的自然环境,另一部分捕集或残留在飞灰、炉渣中,如在生活中垃圾焚烧末端处置中,没有特定的焚烧炉工况控制及相关措施,则所外排烟气中易产生含超高浓度二噁英类二次污染物。因此,各国政府和环保组织非常密切关注和控制生活垃圾焚烧发电厂二噁英类的处置和排放。

3 二噁英产生的危害

二噁英在自然环境中难以降解,其半衰期长达数百年,它可以通过各种途径进入环境中,最终进入食物链。它进入食物链后对人体健康产生多重危害,人们食用被污染后的鱼、蛋、肉和奶制品,从而进入人体并不断在体内积累,影响人体的中枢神经、呼吸、免疫和消化系统等。人体如暴露于二噁英类中,它不仅可引起皮肤粘膜损伤,还可能引起人体产生肿瘤,同时使粘膜、皮肤、牙龈等处产生色素沉着^[3]。它是一种极强的致癌物,严重时可导致人死亡,人体对于二噁英类的急性中毒只需0.04mg/kg。它还可以干扰内分泌系统,可引起女性生育能力下降、子宫内膜异位,抑制甲状腺的功能,通过母婴传递,胎儿受二噁英毒性作用可引起流产、死胎,胎儿生长发育迟缓、畸形等现象,二噁英可使雄性激素水平下降、男性精子数量减少,也可使胰岛素水平下降,引起糖代谢的紊乱,因此称为“毒素传递素”二噁英对人体的危害是相当严重的。

4 二噁英分析方法

焚烧厂烟气样品采样前添加采样内标,选择已知的同位素¹³C标记作为提取内标。将滤膜放入索氏提取器中,用甲苯提取24h,得到样品提取液,然后取出滤筒,用2mol/L盐酸处理提取液。同时把采样时收集的冲洗液、冷凝水以及洗出的处理液混合,按照每升溶液加100mL二氯甲烷的比例震荡萃取3次,并用无水硫酸钠脱水。样品净化过程包括初步净化(硫酸处理-硅胶柱净化、多层硅胶柱净化)和进一步净化(氧化铝柱净化、活性炭硅胶净化)。用高纯氮吹除洗出液中多余的溶剂,使样品浓缩至微湿。添加0.4~2.0ng进样内标,加入甲苯定容,使进样内标质量浓度与相对响应因子的标准曲线进样内标质量浓度相同,转移至进样瓶后作为最终分析样品。

5 二噁英的生成途径

鉴于二噁英生成机理的多样性和复杂性,本研究将二噁英生成归为以下几类途径。

5.1 原生垃圾自身存在

大量研究证实,部分生活垃圾如可回收物中的纸类、塑料、橡胶制品等,餐厨垃圾中的氯化钠,有害垃圾中的废电池、灯管、颜料含汞、铅等重金属化合物,其他垃圾中的含氯化合物等都自身存在少量的二噁英^[4],它具有热稳定性,

在燃烧温度小于800℃时,生活垃圾自身的二噁英难以分解,目前,焚烧发电厂炉膛温度基本保持在850℃以上,原生垃圾自身存在的二噁英基本能够分解,因此自身存在的二噁英含量可忽略不计。

5.2 高温气相反应产生

原生垃圾中的有机氯化物在焚烧炉内高温分解后,会产生前驱物氯及氯离子,当焚烧炉温度在500℃~800℃条件时,停留时间2s,它们会和其中的部分有机物通过缩合、氧化、自由基反应合成产生二噁英^[5]。前驱物在高温燃烧条件下,通过聚合、环化、氯化、脱氯反应等生成二噁英。目前,大部分生活垃圾焚烧发电工艺设施在满足控制良好焚烧工况下,则可以在很大程度上消除高温气相反应生成的二噁英影响。

5.3 低温异相反应产生

焚烧产生的烟气中不但含有不完全燃烧产生的氯苯等大分子有机物,而且含有乙炔等小分子有机物,烟气中不仅附着有PIC,同时还携带铁、铜等过渡金属,在重金属催化作用下,PIC及其氯化物通过分子重组产生如联芳基化合物等中间产物,然后在250℃~450℃低温区环境下,在缩合反应下生成二噁英。

6 二噁英排放影响因素

从二噁英的生成途径分析,影响其排放影响因素主要有以下几种。

6.1 垃圾含水量

垃圾水分的多少直接影响垃圾焚烧中二噁英的衍生物和生成量的形成。中国气候的主要特点为大陆性季风气候,四季分明,冬季雨雪多,夏季湿热多雨。大中城市垃圾分类工作起步较晚,家庭厨余垃圾与其他垃圾混合焚烧处理,这两个原因造成中国生活垃圾含水量普遍偏高,其中的水分会提供氯原子,从而加快氢氧自由基生成反应,导致进入焚烧炉的低位热值极不稳定,在很大程度上加大了二噁英排放浓度。

6.2 温度及停留时间

温度一直是影响二噁英形成最重要因素之一。研究表明,二噁英在焚烧炉内容易生成的温度为400℃,当炉内温度在800℃以上它开始变成不稳定状态,并被分解。局部的缺氧环境会使不完全燃烧的有机物裂解成为芳香族化合物,二噁英再合成就在燃烧不及时条件下随着烟气进入低温段开始。因此,生活垃圾焚烧发电厂将燃烧区出口保持在850℃以上温度,停留2s时间是当前燃烧工况中分解二噁英的主要措施。

6.3 氯源

二噁英本身就是一些氯化多核芳香化合物的总称,氯源的存在是形成它的前提条件。有机氯源包括PVC、氯酚、氯苯等,广泛应用于添加在电器器材、包装物、建材以及医用产品;无机氯源主要存在于灰土、厨余等无机组分里,包括KCl、HCl、NaCl等。固态氯化物和气态氯化物都可以为二噁英的生成提供氯原子;氯化酚、氯化铜等氯化物在生活

垃圾焚烧过程中为它的生成提供氯原子，还能充当催化剂的角色。

6.4 堆放发酵

生活垃圾在堆酵过程中随着水分的析出和渗沥液的迁移，会有含碳的气体释放，其中的大分子有机物会分解小分子物质，更易于氧化，燃烧能在短时间内完成，实际入焚烧炉的垃圾由于发酵预处理作用，含水率降低而使入炉低位热值升高，非常有利于燃烧，充分燃烧会使二噁英排放浓度降低。因此，由于国内大部分生活垃圾含水率高，新进焚烧发电厂的生活垃圾会在垃圾池中堆放一定时间（一般为5~7d）再投入焚烧炉进行燃烧发电，提高燃烧效率。

6.5 氧和硫含量

从二噁英的形成机理和物质结构来看，氧气在它的形成过程中起着关键作用。Hasselriis、Guller 等人研究发现，焚烧烟气中氧浓度均与二噁英排放浓度有关，当残氧量过高时易发生氧化成环反应，过低时则得不到充分燃烧会造成 PIC 及前驱物积累，容易导致二噁英生成。二氧化硫对二噁英的生成具有抑制作用，它可减少 HCl 转化成 Cl 和 Cl₂，可降低氯含量对有机物的氯代反应，另外，SO₂ 和 Cu²⁺ 产生反应生成较小催化活性的 CuSO₄，可变相抑制了二噁英生成。

7 二噁英的控制

通过对二噁英排放影响因素的分析，目前中国主要采取源头减量、中间环节、末端处理几个方面来控制减少燃烧过程烟气中二噁英的生成。

7.1 源头减量：垃圾分类

当前，生活垃圾进行分类投放、收集、运输和处理四个环节闭环处理过程，可以真正达到垃圾源头减量的目的。将生活垃圾分为可回收物、有害垃圾、厨余垃圾和其他垃圾四类，可回收物再生利用价值较高，可进行回收利用；有害垃圾含有毒有害化学物质，运输至危险废物处置场所进行无害化处置；易腐的厨余垃圾运输至餐厨垃圾处理厂进行资源化利用和无害化处置，可以生产出沼气、生物柴油等资源；其他垃圾则被运输至生活垃圾焚烧发电厂进行焚烧发电或生活垃圾填埋场进行无害化处理^[6]。采取垃圾分类措施后，可以有效减少进入焚烧发电厂其他垃圾中的橡胶、塑料等含氯有机物和铜、铁、镍等重金属含量，大大减少后期焚烧烟气中二噁英的浓度。

7.2 提高垃圾堆酵质量

新进焚烧发电厂的生活垃圾在垃圾池中进行堆放发酵时，可考虑垃圾吊负载的可承受范围及操作便捷性，操作人员需要合理分区堆放垃圾，因渗滤液排水过滤装置会占用垃圾堆放的空间，导致底层的垃圾会浸泡在渗滤液中，造成垃圾含水量过大，为避免因垃圾池堆底过高影响发酵质量，焚烧发电厂可按照垃圾的发酵天数在垃圾池中央位置设置存料区、混料区，同时合理控制好堆酵时间（5~7d），增加垃圾池蒸汽加热的投用和使用微生物制剂，不仅提升垃圾堆放内部温度，有效分解垃圾中的有机物，加快垃圾的发酵，

减少垃圾含水率，提高垃圾堆酵质量和入炉低位热值。

7.3 焚烧炉温度控制

为了使垃圾在炉内能充分燃烧，必须控制好燃烧条件和炉内温度，如果炉内燃烧工况形成不良条件，导致垃圾燃烧不完全，容易产生二噁英前驱体氯酚、PCB、氯苯等，再经过化学反应生成二噁英，同时导致不能全部分解原生垃圾中的二噁英，造成炉内 CO 的含量增多，而烟气中未燃尽的 C 又会导致二噁英的再合成。因此，为确保生活垃圾在焚烧炉内充分燃烧，燃烧控制要满足以下条件，即炉膛（二次燃烧室）内任意点温度不小于 850℃，烟气在二次燃烧室的停留时间大于 2s，并保持充分的气固湍动程度，保证炉内足够的氧量控制在 6%~8%。这样，提高焚烧炉的燃烧效率后，可以有效控制二噁英的生成。

7.4 碱性物质物理吸附

氯化物是生成二噁英前提的一类有机物，可从控制垃圾中氯源入手，添加各种抑制剂^[7]如石灰制浆、活性炭、碱性抑制剂等来降低氯化物和消耗前驱物，从而控制二噁英的产生。其中，活性炭是一种有较大比表面积、丰富孔隙结构的吸附材料，具有强大的吸附作用，脱除酸性气体，吸附大多数的二噁英，然后烟气经过布袋除尘器，它上面的活性炭将剩余二噁英中吸附，达到去除烟气中二噁英的作用。

8 结语

随着生活垃圾总量不断持续增长，生活垃圾进行焚烧发电处理方式快速发展起来，现已成为中国大中城市最主要的垃圾处理终端方式。论文通过从垃圾焚烧过程中产生的二噁英理化特征、产生的危害、分析方法以及生成途径来看，分析了二噁英排放影响因素主要有垃圾含水量、焚烧温度及停留时间、氯源、堆放发酵、氧和硫含量等因素，同时从垃圾分类、提高垃圾堆酵质量、焚烧炉温度控制、碱性物质物理吸附等方面来控制来进一步减少燃烧过程烟气中二噁英的排放浓度。

参考文献

- [1] 宋景全.垃圾焚烧发电厂发电效率的影响因素及提升措施[J].工程技术研究,2023(1):127-128.
- [2] 陶胜.城市生活垃圾焚烧发电厂二噁英污染治理研究[J].皮革制作与环保科技,2023(13):98-100.
- [3] 徐培佩,张一新,张婷,等.二噁英的危害及其防治措施[J].广东化工,2017(13):149-150.
- [4] 成军旗.垃圾焚烧电厂二噁英的形成与控制分析[J].皮革制作与环保科技,2023(12):125-127.
- [5] 马永贵.影响生活垃圾焚烧厂二噁英排放的因素分析[J].广东化工,2022(5):120-121.
- [6] 张晓琳,李琳,郭文健,等.垃圾分类后对垃圾焚烧厂二噁英排放的影响[J].资源节约与环保,2020(6):130-131.
- [7] 王洪乾.生活垃圾焚烧二噁英生成机理及控制技术[J].环境与生活,2021(7):56-57.