第35 卷第4期

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.ne

能源环境保护

Energy Environmental Protection

Vol.35 No.4 Aug., 2021





蔡东方,陆俞辰,卢东亮,等,城市可燃固废焚烧二噁英产生机理及控制技术探讨[J],能源环境保护,2021, 35(4):14-20.

CAI Dongfang, LU Yuchen, LU Dongliang, et al. Discussion on generation mechanism and control technologies of dioxins during the incineration of municipal combustible solid waste [J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(4):14-20.

城市可燃固废焚烧二噁英产生机理及控制技术探讨

蔡东方,陆俞辰,卢东亮,张蕾蕾

(广东环境保护工程职业学院,广东 佛山 528216)

摘要:针对城市可燃固废在焚烧过程中产生的二噁英,介绍了高温气相合成、前体合成、从头合成 等产生机理,探讨了控制技术的现状和发展趋势。分析认为:现有机理表明影响二噁英合成的因 素包括燃烧条件、氯元素和金属元素,应从焚烧的前、中、后三个阶段分别采取分类筛选、工艺参 数控制、吸附除尘等措施防治二噁英。

关键词:城市可燃固废:焚烧;二噁英;合成机理;控制技术

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)04-0014-07

Discussion on generation mechanism and control technologies of dioxins during the incineration of municipal combustible solid waste

CAI Dongfang, LU Yuchen, LU Dongliang, ZHANG Leilei

(Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan 528216, China)

Abstract: In order to control dioxins (PCDD/Fs) which produced during the incineration process of municipal combustible solid waste, the generation mechanism such as high temperature gas-phase synthesis, precursor synthesis and de novo synthesis was introduced. The present situation and development trend of control technologies were discussed. The analysis shows that, according to the mechanism in the existing research, the factors affecting the synthesis of dioxins include combustion conditions, chlorine and metal elements. In the first, middle and last stages of incineration, it is suggested to apply classification and screening, process parameter control, and adsorption dedusting, respectively, to prevent the generation of dioxins or treat dioxins.

Key Words: Municipal combustible solid waste; Incineration; Dioxins; Formation mechanism; Control technology

0 引 言

2020年,我国采用焚烧技术处理城市可燃固 体废弃物(城市可燃固废)的能力达 65 万 t/d,约 占城市可燃固废总量的50%,而且这个比例逐年 增加,焚烧技术已成为我国处理城市可燃固废的 主要技术方式。但城市可燃固废中的电子固体废 物、含氯城市垃圾、医疗废物、生活垃圾等在焚烧 的过程中会产生剧毒物质二噁英[1-2],存在环境中 的二噁英对人类的健康危害非常大。

城市可燃固废焚烧产生的二噁英是环境中二 噁英的主要来源[3-4]。因此,对城市可燃固废焚烧 过程中二噁英生成机理的研究、抑制二噁英在燃 烧过程生成的研究以及二噁英末端处理的研究越

收稿日期:2021-04-21;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:广东省普通高校青年创新人才类项目(2018GKQNCX109)

第一作者简介:蔡东方(1984-),男,河南安阳人,工程师,主要研究方向碳基固体燃料的燃烧、固体废弃物的再循环利用。

来越受到专家学者的关注。

本文介绍了城市可燃固废在焚烧过程中二噁英的生成机理,对近年来国内外城市可燃固废焚烧过程中二噁英的防治措施和技术、末端尾气去除二噁英和分解二噁英技术进行了比较系统地阐述,为后续研究或者企业技术应用提供借鉴。

1 城市可燃固废焚烧中二噁英生成机理

二噁英是多氯二苯并-对-二噁英(PCDDs)和多氯二苯并呋喃(PCDFs)的总称,简记为PCDD/Fs。根据氯原子取代位置及数目的不同,共有210种同系物,其中具有生理毒性的有17种。尤其是在2,3,7,8位置上有氯原子取代的四氯二苯并二噁英毒性较强,以2,3,7,8-TeCDD毒性为最,其毒性相当于氰化钾(KCN)毒性的1000倍,因此被称为"地球上毒性最强的毒物"[5-9]。

图 1 二噁英的结构示意图 Fig.1 Structure of dioxins

自 1977 年 Olie^[10]等人首次在生活垃圾焚烧炉中检测到二噁英后,国内外的学者开始对二噁英的生成机理进行研究,并根据研究结果提出相应的控制措施。目前,对二噁英的生成机理比较成熟的理论可归纳为:城市可燃固废固有二噁英、高温气相合成二噁英、炉膛后部区域再生成二噁英。

1.1 城市可燃固废固有二噁英

城市生活垃圾中可检测出含有微量的二噁英,尤其是在纸张、皮革、塑料和蔬菜残渣中。但是城市可燃固废自身含有的二噁英在高温下极易分解,焚烧炉膛的温度在850℃以上时,二噁英的分解率可高达99.95%,因此,城市可燃固废中含有的二噁英能够残存到焚烧烟气中的量很少,不是焚烧烟气中二噁英的主要来源[11]。

1.2 高温气相合成二噁英机理

在高温气相条件下,气相中结构相对简单的短链氯化碳氢化合物首先通过缩合和环化作用生成氯苯,然后在一定条件下氯苯转化为多氯联苯,而多氯联苯在500~800℃的范围内通过羟基取代以及脱氯反应进一步转化成 PCDFs,部分生成的PCDFs 将进一步生成 PCDDs^[12-13]。Babushok等^[14]研究出高温气相二噁英生成机理如图 2 所示。

图 2 高温气相二噁英生成机理途径[7,14]

Fig.2 Mechanism of dioxins formation in high temperature gas phase^[7,14]

Ballschmiter 等^[15]研究发现,芳香环上的氢原子容易被气相中的氢自由基、氧自由基、氢氧根自由基等取代,生成多氯代苯和多氯苯酚。多氯代苯和多氯苯酚在 500 ℃以上的温度时,容易通过缩合反应生成 PCDDs 和 PCDFs。Nakahata 等^[16]通过多次实验发现,在 500~700 ℃的温度范围内,气相缩合反应生成 PCDDs 和 PCDFs 的量最大。Shuab 等^[17]经过计算发现,高温气相生成 PCDDs 和 PCDFs 的量占 PCDDs 和 PCDFs 总量的比例较少,并不是焚烧产生二噁英的主要来源。

1.3 炉膛后部区域再生成二噁英

高温燃烧后的烟气从焚烧炉排出后,含有氯苯、氯酚等芳香族化合物和烯烃、炔烃等脂肪族有机物。这些物质会与烟气和飞灰中的其他组分再次发生聚合反应,再次生成二噁英,此为低温异相催化生成。主要的反应机理有前驱物合成反应机理和从头合成反应机理。

图 3 邻氯苯酚催化缩合生成 PCDD 机理^[8,22]

Fig.3 Mechanism of PCDD formation by catalytic condensation of o-chlorophenol^[8,22]

1.3.2 从头合成反应生成二噁英机理

Stieglitz 等^[23]提出从头合成反应机理,并标明从头合成反应是焚烧后烟气中再次形成二噁英的主要途径。从头合成反应是指在飞灰中催化金属的作用下,燃烧后的残碳、氢、氧和氯等元素通过环化、芳香化、氧化、氯化和缩合反应生成二噁英。Gullett 等^[24]通过改变实验中的反应温度、冷却率、停留时间等工艺参数,以及改变不同组分的浓度来研究二噁英的生成量。研究表明:实验产生二噁英的生成率和焚烧企业中二噁英的生成率是同一数量级的,从头合成反应的最佳反应温度是在 200~400 ℃。同时研究发现,在气相中没有氯元素存在的情况下,仍有大量的二噁英生成,主要是飞灰中的活性氯元素参与了二噁英的生成。Tuppurainen 等^[25]通过研究,提出了从头合成反应

机理图,如图4所示。

2 焚烧过程二噁英污染的控制技术

1.3.1 前驱物合成反应生成二噁英机理

整生成二噁英[18-19]。

理,如图3所示。

在 200~500 ℃温度范围内,焚烧炉排出烟气

Cains 等[20] 以多氯酚作为前驱物,催化合成

携带的氯酚、氯苯等二噁英前驱物吸附在飞灰的

表面,被飞灰中的 CuCl,、FeCl,等催化金属催化重

PCDDs 和 PCDFs,实验结果表明:合成的二噁英产

物中只含有 PCDDs,而不含 PCDFs。Hell 等[21]以

2,4,6-三氯苯酚和 2,3,4,6-四氯苯酚为前驱物,

以气相通过垃圾焚烧后的飞灰进行实验,结果表

明:在300 ℃时,PCDDs 的生成量最大,在350 ℃

时,PCDFs 的生成量最大,并且催化合成主要生成

PCDDs,生成的 PCDDs 的量远远的大于 PCDFs 的量。Fernandez 等^[22]通过计算阐述了邻氯苯酚在

CuCl 催化条件下通过缩合反应生成 PCDD 的机

从二噁英的生成机理可以得知,二噁英的生成受固废中原有二噁英含量、反应温度、氯元素含量、飞灰中催化金属、焚烧后期烟气温度的影响。城市可燃固废焚烧过程二噁英生成的防治措施根据上述影响因素制定。焚烧过程中主要控制措施主要有源头控制技术、燃烧工艺参数的控制技术、烟尘中催化金属和氯元素的控制技术等。

2.1 源头控制

城市可燃固废焚烧产生的二噁英随着可燃固 废中氯含量的增加而增加,城市可燃固废中含有 的过渡金属及其化合物对二噁英的生成起催化作 用。因此,从源头上控制二噁英,首先应对城市可

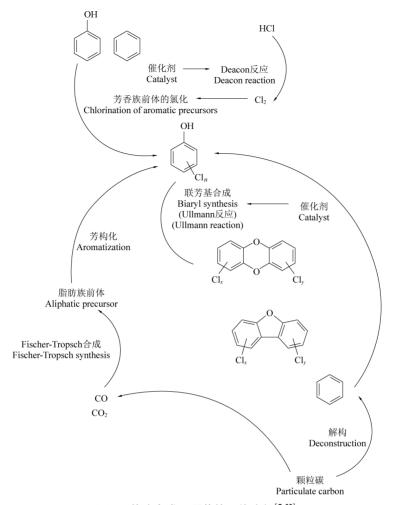


图 4 从头合成二噁英的可能途径[7,25]

Fig.4 Possible mechanisms of de novo synthesis of dioxins^[7,25]

燃固废进行分类筛选,分拣出含有铜、镍、铁等重金属的物质,以及含有氯元素的橡胶、塑料制品,减少二噁英生成的元素条件。其次,将城市可燃固废在入炉前进行破碎处理,增大固体废弃物的比表面积,增加与空气的接触面积,使燃烧更彻底,减少二噁英的生成。

2.2 燃烧工艺参数的控制

从前述二噁英的生成机理可知,二噁英在温度 850 ℃以上时极易被分解,燃烧不充分会加剧二噁英的生成。因此,在工艺参数上应重视反应温度和燃烧完全性的控制。

目前,城市可燃固废焚烧工艺参数主要采用国际通用的"3T+E"技术。3T 即焚烧炉膛内的温度均不低于 850 ℃(Temperature),在焚烧炉内气相保持较高的湍流程度(Turbulence),在焚烧炉膛内烟气的停留时间不低于 2 s(Time)。E 即指过量空气系数,焚烧时向焚烧炉内供给过量的空气,使气相中氧气的浓度控制 6%~12%的范围内,可燃固废能够充分的燃烧。在现有的城市可燃固废

焚烧技术下,坚守"3T+E"技术原则,可大大减少烟气中二噁英的生成量。

2.3 烟尘中催化金属和氯元素的控制

从前述二噁英的生成机理可知,烟尘中的 Cu 等催化金属对二噁英的生成起催化作用。烟气中的氯元素是形成二噁英的重要元素,降低烟尘中的催化金属和氯的含量,对控制二噁英的生成很重要。

为减少催化金属对二噁英生成的影响,通常在焚烧过程中喷入含氮的化合物或者含硫的化合物,含氮的化合物主要包括氨气、尿素、硫酸铵等;含硫的化学物主要包括 Na₂S、NaS₂O₃、璜酸盐、璜胺类。这两类化合物可以使铜等金属中毒,失去催化作用,从而抑制二噁英的生成。同时,这两类物质多为碱性,还可以使氯代化合物转化为氨类、氰化物等物质,也起到抑制二噁英生成的作用^[9,26-27]。

在燃烧过程中喷雾碱性化合物(CaO、CaCO₃、Ca(OH)₂、MgCO₃、MgO、Mg(OH)₂)等,碱性化合

物可以吸收焚烧过程中产生的酸性气体,尤其是 HCl和Cl₂,降低氯元素在气相中的浓度,抑制氯 化反应的发生,从而用来抑制二噁英的生成^[28]。

2.4 烟气后期工艺参数的控制

焚烧炉排出的高温烟气经降温冷却后排空,从低温异相催化生成的二噁英的反应机理可知,从头合成反应和前驱物合成反应发生在低温区200~500℃范围内。因此,控制烟气在此温度范围内的停留时间和排出温度对控制二噁英的重要因素。

在高温烟气处理工段设置激冷装置,使焚烧炉排出的高温烟气迅速降低至 200 ℃以下,降低高温烟气在 200~500 ℃范围的停留时间,减少低温异相催化反应发生的可能性,从而降低二噁英的生成^[9,29-30]。

2.5 焚烧启停的工艺操作优化

焚烧炉点火开启或者停车时,炉内温度低,并 且不稳定,此时的城市可燃固废焚烧不完全,会生 成大量的二噁英,严重污染环境。

国内学者^[31]发现城市可燃固废掺煤混合燃烧时可降低二噁英的生成,故在点火开车阶段,可以使用煤炭替代城市可燃固废,将焚烧炉内温度升温至理想问题,然后逐步调整煤炭/固废比例,最终引燃城市可燃固废,降低开车过程中的二噁英的生成。在停车阶段,将可燃固废燃尽时才停车。

3 二噁英末端控制技术

3.1 活性炭细粉吸附+布袋除尘器

在焚烧尾气的处理工艺中,采用活性炭吸附加布袋除尘器除尘的组合模式,是最典型和最常用的工艺,该工艺可以除去烟气中97%以上的二噁英。

活性炭细粉具有较大的比表面积和丰富的孔隙结构,吸附能力特别强。活性炭细粉喷入烟道与烟气混合后,可以有效吸附烟气中的二噁英,活性炭细粉经过布袋除尘器时被布袋滤下。烟气中未被活性炭细粉吸附的二噁英在经过布袋除尘器时,再次被布袋滤饼层中的活性炭细粉吸附^[32-33]。

此种工艺可以使二噁英的排放浓度控制在 0.1 ng/Nm³,低于国际排放标准。但是富集了二 噁英的活性炭细粉融入到了飞灰中,需要作为危险废物处理,存在二次污染的风险。

3.2 选择性催化还原法(SCR)

前述的活性炭细粉吸附+布袋除尘目的是将烟气中的二噁英转移到飞灰中,飞灰作为危险废物进行进一步处理,并不是完全消除二噁英。

在国内外运行的垃圾焚烧发电厂中已有多家公司在活性炭细粉吸附和布袋除尘的基础上,再采用 SCR 技术对烟气中的二噁英进行分解处理^[34]。该技术是利用催化剂在 180~230 ℃的温度范围内将二噁英分解为 CO₂、H₂O 和 HCl,降低环境受二噁英污染的风险。经过 SCR 反应器后的浓度可降至 0.05 ng/Nm³以下,气相中二噁英去除效率高达 85%,接近实现近零排放目标。但烟气中的重金属能够降低 SCR 技术中催化剂的催化能力,该技术设备投资和运行费用高。

3.3 其它二噁英分解技术

目前,学者黄蕾^[35]利用紫外光协同臭氧来降解烟气中的二噁英,并进行了实验和研究。学者 Hung 等^[36]利用低温等离子体技术来降解烟气中的二噁英,并进行了实验和研究。但以上研究局限于实验室,暂未有工业化的运用。

4 结 语

焚烧技术成为城市可燃固废处理的主流技术,制约焚烧技术的主要因素是二噁英的排放问题。结合二噁英生成的机理,垃圾焚烧企业应从生产的全流程考虑,在焚烧前、焚烧中、焚烧后都配备二噁英的控制措施和设备,使二噁英的排放达到国际标准,主要控制技术如下:

- (1) 焚烧前处理工作: 焚烧前, 将含有催化金属和氯元素的物质在入炉前分拣出来, 减少二噁英产生的源头物质。
- (2) 焚烧中控制措施:焚烧中的控制措施主要 分为工艺参数控制、催化金属和氯元素控制。工 艺参数控制主要控制焚烧温度、停留时间、湍流程 度等参数,将焚烧工况设置在不利于二噁英生成 的工况。催化金属和氯元素控制措施主要为在焚 烧过程中喷雾化合物,降低催化剂的毒性,减少气 相中氯元素的含量。
- (3) 焚烧末端控制措施:主要控制措施为活性 炭吸附+布袋除尘技术、催化分解二噁英技术。

现有的末端治理技术以捕集二噁英技术为 主,此类技术容易造成二噁英的二次污染。因此。 二噁英处理技术的方向为催化降解技术,对二噁 英降解技术进行更深入的研究,开发价格低廉的 催化剂,降低 SCR 技术的投资和运行费用,真正实现二噁英零排放。

参考文献

- Mukherjee A, Debnath B, Ghosh S K. A review on technologies of removal of dioxins and furans from incinerator flue gas [J].
 Procedia Environmental Sciences, 2016, 35: 528-540.
- [2] Taralunga M, Mijoin J, Magnoux P. Catalytic destruction of chlorinated POPs - Catalytic oxidation of chlorobenzene over PtHFAU catalysts [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2005, 60 (3-4): 163-171.
- [3] 张刚. 城市固体废物焚烧过程二噁英与重金属排放特征及控制技术研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013: 5.
- [4] Lee S J, Choi S D, Jin G Z, et al. Assessment of PCDD/F risk after implementation of emission reduction at a MSWI [J]. Chemosphere, 2007, 68 (5): 856-863.
- [5] Hoyos A, Cobo M, Aristizúbal B, et al. Total suspended particulate (TSP), polychlorinated dibenzodioxin (PCDD) and polychlorinated dibenzofuran (PCDF) emissions from medical waste incinerators in Antioquia, Colombia-ScienceDirect [J]. Chemosphere, 2008, 73 (1): S137-S142.
- [6] Domingo J L, Granero S, Schumacher M. Congener profiles of PCDD/Fs in soil and vegetation samples collected near to a municipal waste incinerator [J]. Chemosphere, 2001, 43 (4-7): 517-524.
- [7] 罗阿群, 刘少光, 林文松, 等. 二噁英生成机理及减排方 法研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(3): 910-916.
- [8] 李雁,郭昌胜,侯嵩,等.固体废物焚烧过程中二噁英的排放和生成机理研究进展[J].环境化学,2019,38(4):38-51.
- [9] 魏炫坤,张作泰.城市生活垃圾焚烧处理中二噁英的产生机理及防控[A].中国环境科学学会.2020中国环境科学学会科学技术年会论文集(第二卷)[C].北京:中国环境科学会,2020:6.
- [10] Olie K, Vermeulen P L, Hutzinger O. Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands [J]. Chemosphem, 1977, 6 (8): 455-459.
- [11] Abad E, Adrados MA, Caixach J, et al. Dioxin abatement strategies and mass balance at a municipal waste management plant [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36 (1): 92-99.
- [12] Ballschmiter K, Swerev M. Reaction pathways for the formation of polychlorodibenzodioxins (PCDD) and furans (PCDF) in combustion processes I [J]. Fresenius Zeitschrift Für AnalytischeChemie, 1987, 328 (1): 125-127.
- [13] Mckay G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration; Review
 [J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 86 (3); 343-368.
- [14] Babushok V I , Tsang W . Gas-phase mechanism for dioxin formation [J]. Chemosphere, 2003, 51 (10): 1023

- -1029
- [15] Ballschmiter K, Braunmiller I, Niemczyk R, et al. Reaction pathways for the formation of polychloro-dibenzodioxins (PC-DD) and -dibenzofurans (PCDF) in combustion processes: II. Chlorobenzenes and chlorophenols as precursors in the formation of polychloro-dibenzodioxins and -dibenzofurans in flame chemistry [J]. Chemosphere, 1988, 17 (5): 995-1005.
- [16] Nakahata D T , Mulholland J A . Effect of dichlorophenol substitution pattern on furan and dioxin formation [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2000, 28 (2): 2701-2707.
- [17] Shaub W M , Tsang W . Dioxin formation in incinerators [J]. Environmental Science & Technology, 1983, 17 (12): 721 -730.
- [18] 陈彤. 城市生活垃圾焚烧过程中二英的形成机理及控制技术研究[D]. 杭州:浙江大学,2006:14-23.
- [19] Cains P W, Mccausland L J, Fernandes A R, et al. Poly-chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans formation in Incineration: Effects of fly ash and carbon source [J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31 (3): 776-785.
- [20] Cains P W, Mccausland L J, Fernandes A R, et al. Poly-chlorinateddibenzo-p-dioxins and dibenzofurans formation in incineration; Effects of fly ash and carbon source [J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31 (3): 776
- [21] Hell K, Stieglitz L, Altwicker E R, et al. Reactions of 2, 4, 6-trichlorophenol on model fly ash: Oxidation to CO and CO₂, condensation to PCDD/F and conversion into related compounds [J]. Chemosphere, 2001, 42 (5-7): 697 -702.
- [22] Fernandez Pulido Y , Suarez E , Lopez R , et al. The role of CuCl on the mechanism of dibenzo-p-dioxin formation from poly-chlorophenol precursors: A computational study [J]. Chemosphere, 2016, 145 (2): 77-82.
- [23] StieglitzL, Vogg H. On formation conditions of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators [J]. Chemosphere, 1987, 16 (8-9): 1917-1922.
- [24] Gullett B K, Bruce K R, B Ea Ch L O, et al. Mechanistic steps in the production of PCDD and PCDF during waste combustion [J]. Chemosphere, 1992, 25 (7-10): 1387 -1392.
- [25] Tuppurainen K, Halonen I, Ruokojrvi P, et al. Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A review [J]. Chemosphere, 1998, 36 (7): 1493-1511.
- [26] 翁志华. 固体废物焚烧中二噁英控制措施探讨 [J]. 上海环境科学, 2011 (2): 82-84.
- [27] Samaras P, Blumenstock M, D Lenoir, et al. PCDD/F inhibition by prior addition of urea to the solid fuel in laboratory experiments and results statistical evaluation [J]. Chemosphere, 2001, 42 (5-7): 737-743.

能源环境保护

- [28] 白良成. 生活垃圾焚烧处理工程技术 [M]. 北京:中国建筑工业出版社,2009:342-349.
- [29] Buekens A, Huang H. Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/Furans in municipal waste incineration [J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, 62 (1): 1-33.
- [30] 李永华, 胡小翠, 郭建, 等. 垃圾电厂二噁英的生成及控制机制 [J]. 锅炉技术, 2011, 42 (1); 69-72+77.
- [31] 马瀚程, 詹明秀, 蔡鹏涛, 等. 燃煤耦合垃圾焚烧灰渣的 二噁英再合成实验研究 [J]. 煤炭转化, 2020, 178 (6): 87-97.
- [32] Tejima H , Nakagawa I , Shinoda T A , et al. PCDDs/ PCDFs reduction by good combustion technology and fabric filter with/without activated carbon injection [J]. Chemosphere, 1996, 32 (1): 169-175.

- [33] Li Yuancheng, Yang Yang, Huang Jun, et al. Emission of unintentionally produced persistent organic pollutants (UPOPs) from municipal waste incinerators in China [J]. Chemosphere, 2016 (158): 17-23.
- [34] Finocchio E , Busca G , Notaro M . A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2006, 62 (1-2): 12-20.
- [35] 黄蕾. 垃圾焚烧过程中二噁英低温热处理及紫外光解试验研究[D]. 杭州:浙江大学,2005:28-38.
- [36] Hung P C, Shu H C, Kai H C, et al. Degradation of gaseous dioxin-like compounds with dielectric barrier discharges [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182 (1-3): 246-251.