

· 监测技术 ·

市政垃圾焚烧飞灰中添加 CaO 抑制 PCDD/Fs 生成试验探究

梅俊¹, 王冠海¹, 张博谦¹, 伍健聪¹, 梁海红¹, 蔡英², 陈佩², 王秀季^{1*}

(1. 广东医科大学药学院, 广东 东莞 523808;

2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:采用自制装置,以 CaO 作为 PCDD/Fs 生成抑制剂,对市政垃圾焚烧飞灰做热处理。通过试验考察温度、CaO 添加量等因素对飞灰中 PCDD/Fs 生成的影响。结果表明:质量分数为 5% 的 CaO 添加可以减少 80% 的 PCDD/Fs 生成。

关键词: 氯代二噁英; 氧化钙; 垃圾焚烧; 飞灰; 市政垃圾

中图分类号: X705 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2020)05-0048-04

Research on Inhibition of PCDD/Fs Formation in Municipal Waste Incinerated Fly Ash by Adding Calcium Oxide

MEI Jun¹, WANG Guan-hai¹, ZHANG Bo-qian¹, WU Jian-cong¹, LIANG Hai-hong¹, CAI Ying²,
CHEN Pei², WANG Xiu-ji^{1*}

(1. School of Pharmacy, Guangdong Medical University, Dongguan, Guangdong 523808, China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: This experiment carried out heat treating municipal waste fly ash by using CaO as inhibitor for PCDD/Fs in a self-made device. The influences of temperature and CaO dosage were studied. Results showed 80% of PCDD/Fs was inhibited with the addition of 5% (Wt%) CaO.

Key words: PCDD/Fs; Calcium oxide; Waste incineration; Fly ash; Municipal household waste

垃圾焚烧过程中产生的副产物氯代二噁英(PCDD/Fs)因具有“三致作用”而受到环境工作者广泛关注^[1]。飞灰是垃圾焚烧主要产物之一,固化填埋是其当前主流处理方式。飞灰中含有大量PCDD/Fs,知晓其在市政垃圾(MSW)焚烧过程中的生成机理,了解MSW焚烧过程中影响PCDD/Fs生成的因素,探讨MSW焚烧及焚烧产物(飞灰、炉渣)处理过程中抑制PCDD/Fs生成具有重要意义。

S单质和CaO粉末、Ca(OH)₂和S及不同质量比的CaO均可用于降低MSW或飞灰焚烧产物中PCDD/Fs^[2-5]。Li等^[6]将尿素和CaO混合物加入到五氯酚中焚烧后可降低PCDD/Fs生成量;Yan等^[7]对医疗废物飞灰和CaO混合碾磨、旋转窑流化床焚烧后PCDD/Fs生成量显著降低;Liu等^[8]发现热处理CaO与前驱体(多氯酚和多氯苯)混合物后PCDD/Fs生成量降低90%。上述研究表明,

掺杂CaO可降低MSW或飞灰焚烧时PCDD/Fs的生成量。焚烧时间和温度均是去除PCDD/Fs的重要因素^[9],通过在低温条件下选择CaO比例和温度变量,在自制装置上试验CaO对抑制飞灰生成PCDD/Fs的最佳条件,为改进焚烧MSW飞灰热处理固化工艺提供数据和思路。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

热处理装置为课题组自制(见图1),设备所用

收稿日期:2019-08-06;修订日期:2020-08-20

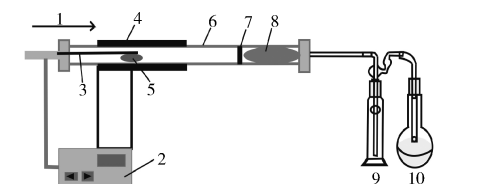
基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 40830745);广东医科大学博士启动基金资助项目(B2019037, B2017032);广东医科大学教育教学研究课题基金资助项目(2JY16010, 2JY17034)

作者简介:梅俊(1973—),男,湖北黄冈人,副教授,博士,主要从事持久性有机污染物研究。

*通信作者:王秀季 E-mail: 1974wxj@163.com

管道材料与密封材料均为聚四氟乙烯。石英管长 500 mm (外径 30 mm, 内径 26 mm), 石英舟长 90 mm, 高 22 mm (外径 22 mm, 内径 20 mm), 样品用量 5 g ~ 8 g。

甲醇、乙醇、丙酮、二氯甲烷(色谱级), 中性硅胶(70目~230目), 德国 Merck 公司; 正己烷(农残级)、甲苯(色谱级), 美国 Honeywell 公司; 碱性氧化铝, 美国 SIGMA-ALDRICH 公司; Florisil 硅土(60目~100目)、XAD-2 树脂, SUPELCO 公司; 无水硫酸钠、CaO(分析纯), 天津福成化学试剂有限公司。PCDD/Fs 标准曲线系列(CS₁~CS₅)、¹³C 标记的 PCDD/Fs 抽提内标、进样内标等标样购自美国剑桥同位素实验室。



1—载气(氮气/空气); 2—温控装置; 3—热电偶; 4—加热套管; 5—石英舟; 6—石英管; 7—石英棉; 8—XAD-2树脂; 9—气体收集瓶; 10—气体收集瓶(甲苯溶液)。

图1 实验室自制加热设备

Fig. 1 Self-made laboratory heating equipment

1.2 样品采集

试验用飞灰样品取自珠三角地区某垃圾焚烧厂垃圾焚烧炉正常运行时静电除尘器收集的飞灰, Al、Fe、P、Ca、Mg、K、Na、As、Pb、Ni、Cr、Mn、Cl、Zn、Ti、Si、Sn、Cd、Ba、Cu 所占质量分数分别为 5.6%、3.0%、1.5%、38.4%、4.0%、9.1%、7.7%、0.1%、1.3%、0.2%、0.6%、0.2%、7.2%、8.4%、0.5%、10.7%、0.1%、0.1%、0.5%、0.8%。

1.3 试验方法

样品热处理试验: 对照样品(不添加 CaO 的飞灰)、添加 CaO 的飞灰分别用图 1 装置试验。CaO 和飞灰按照设定比例混匀后置于石英舟中, 通入空气(80 mL/min), 设定升温速率 5 °C/min, 热电偶测定温度, 待温度到达设定温度点保持 3 h 后停止加热。取下石英管, 用甲苯淋洗后用锡箔纸包裹。热处理后的 CaO 为灰褐色粉末, 从形态上与飞灰不能区别开。

样品前处理: 根据 USA EPA1613 和 EPA TO-9A, ¹³C 标记同位素稀释法测定样品中 PCDD/

Fs^[10]。将锡箔纸包裹好的石英管破碎处理, 石英舟、用于吸附气体的 XAD-2 树脂和热处理剩余残渣用洁净滤纸包好, 置于平底烧瓶中, 加入 ¹³C 标记回收率指示物, 平衡 24 h, 用甲苯索氏抽提 24 h。抽提物浓缩后依次用酸性硅胶床、多段复合硅胶柱和氧化铝柱等净化, 氮吹、浓缩后加入进样内标, 定容, 待气相色谱/高分辨质谱(GC-HRMS)测定^[10-11]。

分析 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs, 样品浓度计算均为毒性当量(I-TEQ) 浓度, 采用国际毒性当量因子(I-TEQ)。使用去除率描述 PCDD/Fs 的脱除情况, 计算公式如下:

$$R = 1 - C_{\text{样品}}/C_{\text{空白}} \quad (1)$$

式中: R 为 CaO 抑制 PCDD/Fs 生成效率; C_{样品}、C_{空白} 分别为添加 CaO 飞灰样品、空白飞灰样品热处理后测得 ΣPCDD/Fs 的浓度。

2 结果与分析

2.1 CaO 抑制飞灰中生成 PCDD/Fs 机理

PCDD/Fs 生成机理主要有 2 种: ①经过前驱体形成; ②通过 de novo 反应合成。研究显示生成速率① > ②^[1]。多环芳烃、氯酚等物质均是 PCDD/Fs 生成前驱体, 氯源(Cl₂、HCl 和 Cl·)、O₂、H₂O、过渡金属及其化合物均能促进 PCDD/Fs 生成。碱性氧化物 CaO 可与飞灰中酸性物质及金属化合物发生反应, 通过降低 Cl₂ 生成量达到抑制 PCDD/Fs 生成的目的。

2.2 不同比例 CaO 对 PCDD/Fs 浓度和单体生成影响

依据文献设定对飞灰添加质量分数为 1%、3%、5%、8%、10%、13%、15% 和 18% 的 CaO^[9], 和对照样品(不添加 CaO 的飞灰) 在图 1 装置上加热至 350 °C, 保持 3 h, 样品经前处理后用 GC/HRMS 测定 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs, 结果见表 1。由表 1 可知, 添加质量分数为 5% 的 CaO 后飞灰中 Σ2,3,7,8-PCDD/Fs 生成浓度和 I-TEQ 浓度最小。飞灰空白样品中 PCDD 的质量比和毒性当量(TEQ) 分别为 6 041.92 ng/kg、393.59 ng/kg。在空白样品中存在大量 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、OCDD 和少量的 2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、OCDF, 痕量的 2,3,7,8-TCDD。空白样品中 OCDD 占主导地位, 其浓度占 Σ2,3,7,8-PCDDs

的 56.5% ; 掺杂不同比例 CaO 飞灰样品中, OCDD 在 $\Sigma 2,3,7,8$ -PCDDs 中占比约为 50%。

热处理产物中 2,3,7,8-PCDD/Fs 浓度和 CaO 掺杂比例存在相关性。样品中 $\Sigma 2,3,7,8$ -PCDDs 质量比为 595.27 ng/kg ~ 828.55 ng/kg, 与空白飞灰样品比较降低了 73.6% ~ 81.0% ; $\Sigma 2,3,7,8$ -PCDFs 质量比为 414.81 ng/kg ~ 873.05 ng/kg, 与对照飞灰样品对照降低了 69.9% ~ 85.7%。比较表明: CaO 对 PCDD/Fs 生成具有明显抑制效应, 这和先前文献报道相一致^[9]。飞灰中 PCDFs 的去除效率高过 PCDDs, 这或许与 PCDDs 的对称结构有关, 芳香环中氧原子的孤对电子供电子共轭效应强过其吸电子诱导效应, 使 PCDDs 稳定性高过 PCDFs^[12]。然而, Mitoma 等^[13]在乙醇溶液中的研究结果与本试验相反。试验中 6-、5-氯 PCDD/Fs 和 4-氯 PCDD/Fs 的去除效率未见明显差异, 这一试验现象与文献报道的不同, 或许与飞灰组成不同有关^[12]。

2.3 不同温度焚烧飞灰生成单体和 PCDD/Fs 浓度

研究表明, 低温生成 PCDD/Fs 的最佳温度范围为 200 °C ~ 400 °C, 前驱体合成是 PCDD/Fs 的主要生成方式, 生成部位为焚烧炉后焚烧区烟气冷却低温区域。工业生产中常采取焚烧温度 > 850 °C,

停留时间 > 2 s, 迅速降低烟气冷却阶段温度等措施来减少 PCDD/Fs 生成^[14-17]。

试验选择添加质量分数为 5% 的 CaO 飞灰样品, 200 °C ~ 600 °C 热处理试验, 测定热处理后飞灰中的 PCDD/Fs。结果表明, 在 200 °C ~ 300 °C 条件下, 4,5,6-氯 PCDFs 浓度增加; 在 350 °C ~ 600 °C 条件下, 4,5,6-氯 PCDFs 浓度逐渐增加; 在 200 °C ~ 500 °C 条件下, 7,8-氯 PCDFs 浓度呈现减小趋势; 在 500 °C ~ 600 °C 条件下, 7,8-氯 PCDFs 浓度呈现增加趋势。

热处理飞灰样品中未检出高毒性的 2,3,7,8-TCDDs。随着热处理温度上升, 4,5,6-氯 PCDDs 浓度呈现降低趋势, 未出现 PCDFs 在不同温度阶段的变化规律; 7,8-氯 PCDDs 浓度在 200 °C ~ 400 °C 时呈现下降趋势, 在 400 °C ~ 600 °C 时呈现浓度增加趋势, 这一特点与文献报道一致^[9]。产生这一现象的可能原因是, 200 °C ~ 400 °C 阶段高氯 PCDD/Fs 发生脱氯反应生成低氯 PCDD 和呋喃, 导致低氯代 PCDD/Fs 浓度增加, 而高温阶段, 文献报道 CaO 破坏 PCDD/Fs 速度快于脱氯速度^[9]。

据报道, 温度影响飞灰中 PCDD/Fs 的去除。飞灰中 Σ PCDD/Fs 去除率范围为 50.5% ~ 83.6%, 400 °C 时 $\Sigma 2,3,7,8$ -PCDD/Fs 去除率达到最大值。飞灰中 17 种 PCDD/Fs I-TEQ 浓度去除率为 9.4% ~

表 1 17 种 PCDD/Fs 测定结果
Table 1 Results of 17 kinds of PCDD/Fs

化合物	飞灰空白样品	添加不同质量分数 CaO 的样品							ng/kg	
		1%	3%	5%	8%	10%	13%	15%	18%	ng/kg
2,3,7,8-TCDF	35.78	25.53	20.02	9.18	9.23	15.69	18.39	19.81	19.07	
1,2,3,7,8-PeCDF	64.12	23.55	19.36	8.24	10.12	13.26	15.27	20.01	23.32	
2,3,4,7,8-PeCDF	250.18	100.23	65.32	29.04	32.25	45.32	51.02	58.17	45.23	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	243.60	59.82	52.67	41.08	40.23	45.58	48.70	74.00	69.58	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	237.62	67.23	50.12	45.23	49.32	57.22	60.23	63.74	65.55	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	394.42	102.07	90.30	79.23	80.97	100.32	109.01	114.21	120.57	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	8.14	6.52	6.23	5.25	5.58	6.02	6.85	6.84	7.18	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1 212.96	386.52	358.28	135.47	140.08	152.21	178.23	190.35	221.74	
2,3,4,7,8,9-HpCDF	81.66	21.32	18.56	9.25	9.97	9.23	9.25	10.02	11.23	
OCDF	369.10	80.26	69.23	52.84	54.84	62.23	65.68	70.23	79.65	
2,3,7,8-TCDD	1.84	1.75	1.70	1.60	1.60	1.64	1.65	1.71	1.78	
1,2,3,7,8-PeCDD	121.32	21.56	19.32	15.05	13.32	15.32	16.52	18.65	19.14	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	56.58	22.01	19.36	11.47	13.42	16.65	17.52	18.05	18.87	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	152.36	57.25	47.08	36.55	38.86	39.63	40.87	41.84	40.35	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	42.50	15.58	13.32	12.20	11.98	12.26	13.36	13.91	13.52	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	993.94	286.63	203.63	178.85	187.32	185.25	190.35	195.63	200.05	
OCDD	1 775.80	425.52	389.71	341.15	387.34	398.25	400.25	410.32	415.72	
$\Sigma 2,3,7,8$ -PCDD/Fs	6 041.92	1 703.35	1 444.21	1 011.68	1 086.43	1 176.08	1 243.15	1 327.49	1 372.55	
Σ I-TEQ	393.58	117.66	90.82	59.23	60.33	73.19	80.18	90.13	85.00	

85.4%, 热处理温度 350 °C 时达到最大值 85.4%。50 °C ~ 850 °C 范围热处理添加 CaO 的医疗废弃物焚烧飞灰, 低温阶段 250 °C 时 PCDD/Fs 去除率达到最大值 (92.4%)^[3]; 高温阶段 500 °C 时得到最小 PCDD/Fs 去除率 80.7% (生成最大量 PCDD/Fs), 高温热处理的冷却区 de novo 合成了 PCDD/Fs, 导致 PCDD/Fs 去除率降低。这一报道与该试验结果不一致, 这可能与添加 CaO 比例、飞灰组成及试验条件不同有关。对比 PCDD 和 PCDF 的去除效果, CaO 对 PCDF 的去除效果高于 PCDD, 产生这一现象或许与 PCDD 结构具有对称性有关, 该对称结构导致其除氯反应较 PCDF 困难。

3 结语

试验了温度、添加不同比例 CaO 到 MSW 焚烧飞灰中抑制 PCDD/Fs 生成的特点, 结果表明, 添加 CaO 到飞灰样品中可抑制 PCDD/Fs 生成。试验范围内质量分数为 5% 的 CaO 具有最佳 PCDD/Fs 去除率, 相同条件下 CaO 对飞灰中 PCDDs 去除效果低于 PCDFs。低氯 PCDDs 去除率和温度呈现正相关; 高氯 PCDDs 在 200 °C ~ 400 °C 去除效率和温度正相关, 在 400 °C ~ 600 °C 呈现负相关趋势。200 °C ~ 600 °C 低氯 PCDFs 去除率和温度未呈现明显规律。200 °C ~ 500 °C 范围高氯 PCDFs 去除率和温度呈正相关, 500 °C ~ 600 °C 范围呈现负相关趋势。 Σ PCDD/Fs 浓度与 Σ TEQ - PCDD/Fs 浓度取得最大 PCDD/Fs 去除率对应的热处理温度分别为 400 °C 和 350 °C, 去除率分别为 85.6% 和 85.4%。这可能是由每个单体的毒性当量因子不同所致。该研究成果为 MSW 飞灰处理工艺提供了思路和数据, 飞灰固化填埋前, 添加质量分数为 5% 的 CaO, 350 °C 下热处理 3 h, 可去除 80% 以上的 PCDD/Fs, 能有效降低飞灰填埋的环境风险。

[参考文献]

- [1] ZHOU H, MENG A, LONG Y, et al. A review of dioxin-related substances during municipal solid waste incineration [J]. Waste Management, 2015, 36 (11): 106 - 118.
- [2] AURELL J, MARKLUND S. Effects of varying combustion conditions on PCDD/F emissions and formation during MSW incineration [J]. Chemosphere, 2009, 75 (5): 667 - 673.
- [3] MA H, DU N, LIN X, et al. Inhibition of element sulfur and calcium oxide on the formation of PCDD/Fs during co-combustion experiment of municipal solid waste [J]. Science of the Total Environment, 2018, 633 (5): 1263 - 1271.
- [4] WU H, LU S, LI XI, et al. Inhibition of PCDD/F by adding sulphur compounds to the feed of a hazardous waste incinerator [J]. Chemosphere, 2012, 86 (4): 361 - 367.
- [5] WANG Y, WANG L, HSIEH L, et al. Effect of temperature and CaO addition on the removal of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in fly ash from a medical waste incinerator [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2012, 12 (2): 191 - 199.
- [6] LI Q, LI L, SU G, et al. Synergetic inhibition of PCDD/F formation from pentachlorophenol by mixtures of urea and calcium oxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 317 (11): 394 - 402.
- [7] YAN J, PENG Z, LU S, et al. Degradation of PCDD/Fs by mechanochemical treatment of fly ash from medical waste incineration [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147 (1): 652 - 657.
- [8] LIU W, ZHENG M, ZHANG B, et al. Inhibition of PCDD/Fs formation from dioxin precursors by calcium oxide [J]. Chemosphere, 2005, 60 (6): 785 - 790.
- [9] SOMG G, KIM S, SEO Y, et al. Dechlorination and destruction of PCDDs/PCDFs in fly ashes from municipal solid waste incinerators by low temperature thermal treatment [J]. Chemosphere, 2008, 71 (2): 248 - 257.
- [10] 余莉萍, 帅开敏, 彭平安, 等. 广州天河区大气中二噁英年度监测及气固分配规律 [J]. 中国环境监测, 2010, 26 (4): 23 - 27.
- [11] 梅俊, 陈佩, 彭平安. 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯塑料、四溴双酚 A 混合物的热解实验: 含溴二噁英生成研究 [J]. 生态毒理学报, 2016, 11 (2): 170 - 178.
- [12] YANG Z, XIA C, ZHANG Q, et al. Catalytic detoxification of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in fly ash [J]. Waste Management, 2007, 27 (4): 588 - 592.
- [13] MITOMA Y, UDA T, EGASHIRA N, et al. Approach to highly efficient dechlorination of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs using metallic calcium in ethanol under atmospheric pressure at room temperature [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (4): 1216 - 1220.
- [14] 黎烈武. 垃圾焚烧过程中二噁英生成的钙基阻滞技术模拟研究 [D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2014.
- [15] NOMURA Y, NAKAI S, HOSOMI M. Elucidation of degradation mechanism of dioxins during mechanochemical treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (10): 3799 - 3804.
- [16] 李晓东, 杨忠灿, 严建华, 等. 垃圾焚烧炉氯源对氯化氢和二噁英排放的影响 [J]. 工程热物理学报, 2003, 11 (6): 1047 - 1050.
- [17] SHI D, WU W, LU S, et al. Effect of MSW source-classified collection on the emission of PCDDs/Fs and heavy metals from incineration in China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153 (1): 685 - 694.