

DOI: 10.19906/j.cnki.JFCT.2021071

焚烧条件对模拟城市生活垃圾焚烧污染物二噁英的影响

张楷文¹, 刘旭^{1,2}, 张海军², 高肖汉¹, 吕雪川¹, 张磊^{1,*}, 王胜^{2,*}

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国科学院大连化学物理研究所 洁净能源国家实验室, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 通过改变模拟城市生活垃圾焚烧实验的焚烧条件(加入镍催化剂、水), 分析反应温度、焚烧尾气流量、尾气组分浓度、吸收液二噁英浓度、二噁英当量毒性、吸收液有机物浓度的变化, 探究不同焚烧条件对模拟城市生活垃圾焚烧污染物二噁英的影响。结果表明, 镍催化剂和水的加入能够促进焚烧反应过程中大分子有机物向小分子有机物转化, 有效抑制了二噁英的前驱物形成, 二噁英总抑制率 80.7%, 二噁英总当量毒性降低了 98%。

关键词: 废物处理; 垃圾焚烧; 焚烧条件; 二噁英; 当量毒性

中图分类号: X705

文献标识码: A

Effects of incineration conditions on dioxins from simulated municipal solid waste incineration

ZHANG Kai-wen¹, LIU Xu^{1,2}, ZHANG Hai-jun², GAO Xiao-han¹,
LÜ Xue-chuan¹, ZHANG Lei^{1,*}, WANG Sheng^{2,*}

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China; 2. Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: By changing the simulation conditions of municipal solid waste incineration experiment (nickel catalyst, water), analysing the reaction temperature, incineration exhaust gas flow, concentration of exhaust gas composition, the dioxin concentrations, the toxicity of dioxin equivalent of absorbing liquid, and the change of the absorption liquid organic matter concentration, the effect of different combustion conditions on dioxins from simulated municipal solid waste incineration was explored. The results showed that the addition of nickel catalyst and water could promote the conversion of macromolecule organic matter to small molecule organic matter during the incineration process, and effectively inhibited the precursor synthesis of dioxins, while the suppression ratio of dioxins were 80.7% and the total equivalent toxicity of dioxins were decreased by 98%.

Key words: waste treatment; waste incineration; burning condition; dioxin; equivalent toxicity

中国国民经济的迅猛发展和城市化程度的不断加深, 城市生活垃圾的数量逐年增长^[1]。目前, 人均生活垃圾产生量达到 1.2 kg/d 左右, 预计到 2025 年, 这一数字将进一步上升到 1.42 kg/d, 因此, 生活垃圾的无害化处理已经成为城市化进程中的重要任务^[2]。生活垃圾的无害化处理一般采用填埋法和焚烧法^[3]。焚烧法相比填埋法能更好地实现生活垃圾减量, 再利用和无害化^[4]。由于城市生活垃圾组成的复杂性, 在焚烧过程中会产生重金属污染物、气态污染物、二噁英污染物等二次污染物。其中, 二噁英(PCDD/Fs)已被证实是毒性最强、严

重危害人类健康的一类种类繁多的芳烃类化合物^[5]。近年来, 随着人们对环境保护的高度重视, 如何抑制垃圾焚烧过程中 PCDD/Fs 的生成已成为焚烧法处理城市生活垃圾的关键性问题。研究表明, PCDD/Fs 在垃圾焚烧过程中生成的化学路径有两个: 一是高温 500–800 °C 下气相生成; 二是低温 200–400 °C 异相生成^[6,7]。当前实现垃圾焚烧过程二噁英控制的方法主要有三种: 一是通过垃圾分类, 减少城市生活垃圾中 Cu、Fe 等金属的存在, 从源头减少 Cu、Fe 对二噁英生成反应的催化促进作用^[8,9]。二是改变燃烧条件。生活垃圾中富含碳

Received: 2021-05-07; Revised: 2021-07-12

* Corresponding author. E-mail: lnpuzhanglei@163.com, wangsheng@dicp.ac.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (U20A20132, 21673270), Scientific Research Funds Project of Liaoning Education Department (L2019038), the Project of the Natural Science Fund in Liaoning Province (2019-MS-221).

国家自然科学基金 (U20A20132, 21673270), 辽宁省教育厅科学研究经费项目 (L2019038) 和辽宁省自然科学基金面上项目 (2019-MS-221) 资助

元素,其不完全燃烧会产生大量苯的同系物及不饱和烃,这些物质经过氯化反应会生成二噁英前驱体氯苯、氯酚、含氯烃类等。Christelle 等^[10]等使用低浓度氯酚研究二噁英的形成,研究发现水的存在明显抑制了 PCDD/Fs 的形成。Yu 等^[11]利用 TiO_2 基 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ 催化剂低温氧化 PCDD/Fs,同时探究了含水量对 PCDD/Fs 破坏率的影响。研究发现,适量水蒸气的引入(3%)会促进脱氯,同时产生羟基自由基,从而增加了 PCDD/Fs 的破坏率。当引入 8% 的水蒸气反而促使 PCDD/Fs 的破坏率低于无水体系。三是添加抑制剂。添加碱性物质或含硫、氮化合物作为二噁英催化抑制剂,可以有效抑制二噁英的生成^[12]。

本实验采用在焚烧过程中加入廉价的镍基催化剂、水以此改变焚烧条件,进一步探究焚烧条件对生活垃圾焚烧污染物二噁英的影响。

1 实验部分

1.1 模拟生活垃圾焚烧实验

模拟生活垃圾焚烧实验在自行搭建的固定床反应器中进行。反应管采用定制的薄壁钢管(刚玉内衬)。用 K 型镍铬-镍硅热电偶分别测量反应管中心(反应温度)和反应管出口的温度变化,实验装置图见图 1。

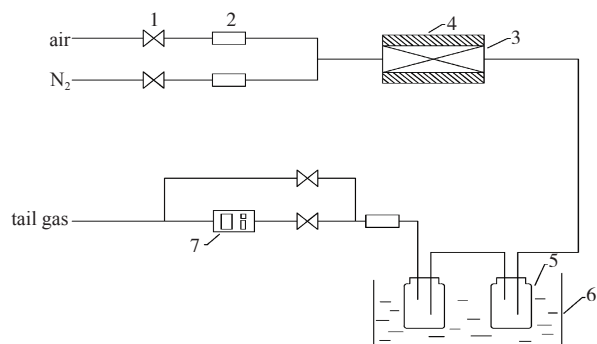


图 1 实验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the experimental setup
1: Shut-off valve; 2: Mass flow meter; 3: Reaction tube;
4: Heating furnace; 5: Absorption tower; 6: Ice bath;
7: Gas analyzer

通过前期对所在城市生活垃圾进行取样分析,自制出与实际城市生活垃圾具有相同碳元素、氢元素和氯元素含量的模拟城市垃圾(各组分质量分数分别为木屑 78.6%、聚乙烯 15.4%、聚氯乙烯 6%)。取模拟城市生活垃圾 50 g 放入反应管中迅速将其置入管式电阻炉中(炉温 700 ℃),进口空气流量 2.5 L/min。反应尾气用装有 70 mL 无水

乙醇的吸收罐吸收尾气中的有机物质及二噁英,将吸收了有机物的液体称为吸收液。为了避免乙醇和有机物夹带,用装有 100 mL 水的吸收罐进一步吸收挥发的乙醇;然后用冷凝罐冷凝过饱和的水和乙醇,经分液后的气体称为尾气。尾气经体积流量计后,进入烟气分析仪(德国 IMR4000)分析尾气中各气体组分浓度。

分别考察无添加、加入 15 g 工业 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂、加入 10 mL 水、加入 10 mL 水和 15 g 工业 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对反应温度、尾气流量及各组分浓度、各类二噁英浓度和毒性的影响。四组实验分别依次编号为 1(No added)、2($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$)、3(H_2O)和 4($\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$)。本实验涉及到催化剂用量和水的添加量,这是在课题组前期探索工作基础上得到的。

1.2 吸收液中二噁英分析方法

首先在吸收液中滴加二噁英提取内标 10 μL ,用氮吹仪浓缩至溶液不再减少。后加入 20–30 mL 甲苯(分析纯)超声 20 min。用旋蒸仪将溶液浓缩至 1 mL 左右后加入浓硫酸(优级纯)4–6 mL, 120 r/min 震荡 3 h。随后用 20–30 mL 正己烷(农残级)活化硅胶柱(由上至下依次填装无水硫酸钠 6 g, 硅胶 0.9 g, 碱性硅胶 3 g, 硅胶 0.9 g, 44% 酸化硅胶 6 g, 硅胶 0.9 g, 硝酸银硅胶 3 g, 无水硫酸钠 10 g),活化后将样品移入层析柱中,保持流出速率 1 滴/秒。流出液经旋蒸至 3 mL 左右后过氧化铝柱(由上至下依次填装无水硫酸钠 2 g, 氧化铝 10 g, 无水硫酸钠 2 g, 活化步骤同上),保持流出速率 1 滴/秒。流出液经旋蒸仪浓缩至 1 mL 左右,氮吹浓缩至静干,最后加入提取内标定容至 10 μL 。

分析液采用同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱联用法(HRGC/HRMS),分别分析样品中的多氯联苯、多氯萘、二噁英类物质。

分析仪器采用 Waters Autospec Premier GC/MS 高分辨气相色谱质谱联用仪。色谱: Rtx5MS 色谱柱,进样温度 280 ℃,进样体积 1 μL ;质谱:电子轰击离子源(EI),温度 260 ℃,选择性离子检测(SIM)。

1.3 吸收液中有有机物分析方法

取吸收液 50 mL 用氮吹仪浓缩至溶液不再减少。加入 15 mL 二氯甲烷,置于冰浴中超声 20 min,静置取上清液;重复 3 次得到萃取液。将萃取液在 30 ℃ 下旋转蒸发至 3 mL 左右,经过滤膜、凝胶净化系统(GPC),收集 21–50 min 的流出组分;将其在 30 ℃ 下旋转蒸发至 1 mL 左右,再装样于无

水硫酸钠和硅胶填装的层析柱(由下而上依次装填 3 g 无水硫酸钠、10 g 硅胶、5 g 无水硫酸钠),用 60 mL 正己烷/二氯甲烷(体积比 = 1:1)混合液淋洗,收集流出液并将其由旋蒸仪浓缩至 10 mL 左右;加入 3 g 铜粉超声 10 min,取上清液,氮吹浓缩至近干,用 1 mL 正己烷溶解定容,经 0.22 μm 有机滤膜过滤后得到分析液。

分析仪器采用赛默飞 TraceUltraDSQ 气相色谱-质谱联用仪。色谱: J&KDB-5ms 色谱柱,进样温度 260 $^{\circ}\text{C}$,进样量 1 μL ;质谱: 电子轰击离子(EI)源,温度 230 $^{\circ}\text{C}$,全扫描检测。

1.4 二噁英毒性当量计算

二噁英的毒性当量计算按公式(1)计算,其中某种二噁英的毒性当量等于其质量浓度与其毒性当量因子的乘积^[13]。

$$\text{TEQ}_{(\text{PCDD}/\text{F}_s)} = \sum_{i=0}^{n=17} [C_i \times (\text{TEF})_i] \quad (1)$$

式中, C_i —第 i 种 2,3,7,8-氯取代二噁英的质量浓度, ng/L;

$(\text{TEF})_i$ —第 i 种 2,3,7,8-氯取代二噁英毒性当量因子。

1.5 PCDDs/PCDFs 抑制率计算

PCDDs/PCDFs 抑制率计算按公式(2)计算,其中某多氯代二苯并对二噁英(PCDDs)或多氯代二苯并呋喃(PCDFs)的抑制率等于实验 1 所测 PCDDs 或 PCDFs 与实验 2、3、4 中的质量浓度差与实验 1 所测其质量浓度的比值。

$$\text{抑制率}_{(\text{PCDDs}/\text{PCDFs})} = \frac{C_1 - C_n}{C_1} \times 100\% \quad (2)$$

C_n —实验 n ($n = 2, 3, 4$) 所测 PCDDs/PCDFs 质量浓度, pg/L;

C_1 —实验 1 所测 PCDDs/PCDFs 质量浓度, pg/L。

2 结果与讨论

2.1 反应温度分析

图 2 为反应温度随反应时间的变化。实验 1 和实验 2 分别经 610 和 721 s 达到 700 $^{\circ}\text{C}$, 实验 3 和实验 4 经 834 s 达到 700 $^{\circ}\text{C}$ 。实验 3 和实验 4 反应升温速率低于实验 1 和实验 2, 这是由于水蒸发需要吸收热量。实验 3 反应温度最终稳定温度高于其他三组实验 15 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 说明水的加入会影响焚烧过程热效应。

图 3 为反应管出口温度随反应时间的变化。四组实验反应管出口温度升温速率基本相接近。

3500 s 后四组实验出口温度趋于稳定, 实验 1 反应管出口温度高于其他三组实验 15 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 说明焚烧条件的改变对焚烧反应燃烧后区域的温度范围造成影响, 从而影响尾气中气相有机物的组成, 减少二噁英前驱物的生成。

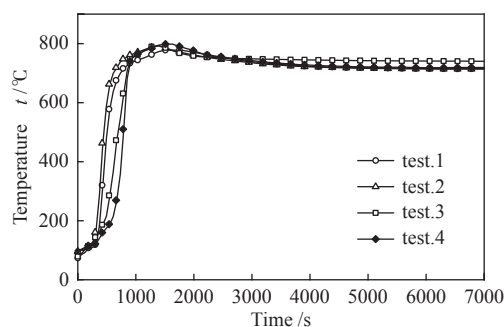


图 2 反应温度随反应时间的变化
Figure 2 Temperature change of the reaction

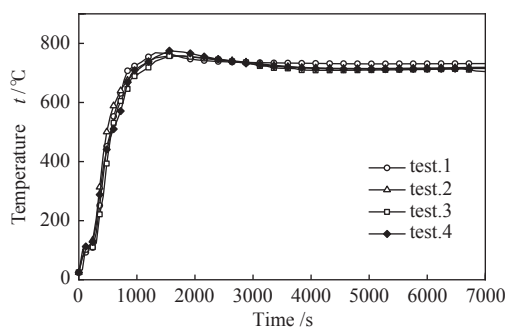


图 3 反应管出口温度随反应时间的变化
Figure 3 Temperature change of reaction tube outlet

2.2 焚烧过程尾气流量分析

图 4 为模拟垃圾焚烧过程中尾气流量随反应时间的变化。在实验 1 中尾气流量经 468 s 达到峰值 4.04 L/s, 焚烧 1070 s 尾气流量趋于平稳, 而在焚烧 2375 s 时出现一个明显的流量突增。在实验 2 中尾气流量开始上升至 93 s 时出现流量突减, 并在 190 s 出现上升过程的最低点后继续增加, 于 256 s 达到流量峰值 5.47 L/s, 焚烧 780 s 尾气流量趋于平稳, 在焚烧 3662 s 时出现一个明显的流量突增。在实验 3 中尾气流量经 471 s 达到峰值 4.90 L/s, 焚烧 900 s 尾气流量趋于平稳。在实验 4 中尾气流量开始上升至 170 s 时出现流量突减, 并在 250 s 出现上升过程的最低点后继续增加, 于 304 s 达到流量峰值 5.64 L/s。

实验 2 和实验 4 出现上升过程的最低点可能是由于反应受传热控制, 导致了尾气流量下降。实验 1 和实验 2 出现两个气量突增过程, 而实验 3 和实验 4 无气量突增, 这可能由于水的加入使模

拟垃圾床层更紧凑不易塌陷。在实验 4 中, 尾气流量峰值相比其他三组实验均有所增加, 这是由于加入水或催化剂可以促进大分子有机物向小分子

有机物转化, 小分子有机物的换算系数高于大分子有机物的换算系数, 从而造成尾气流量的增加^[14]。

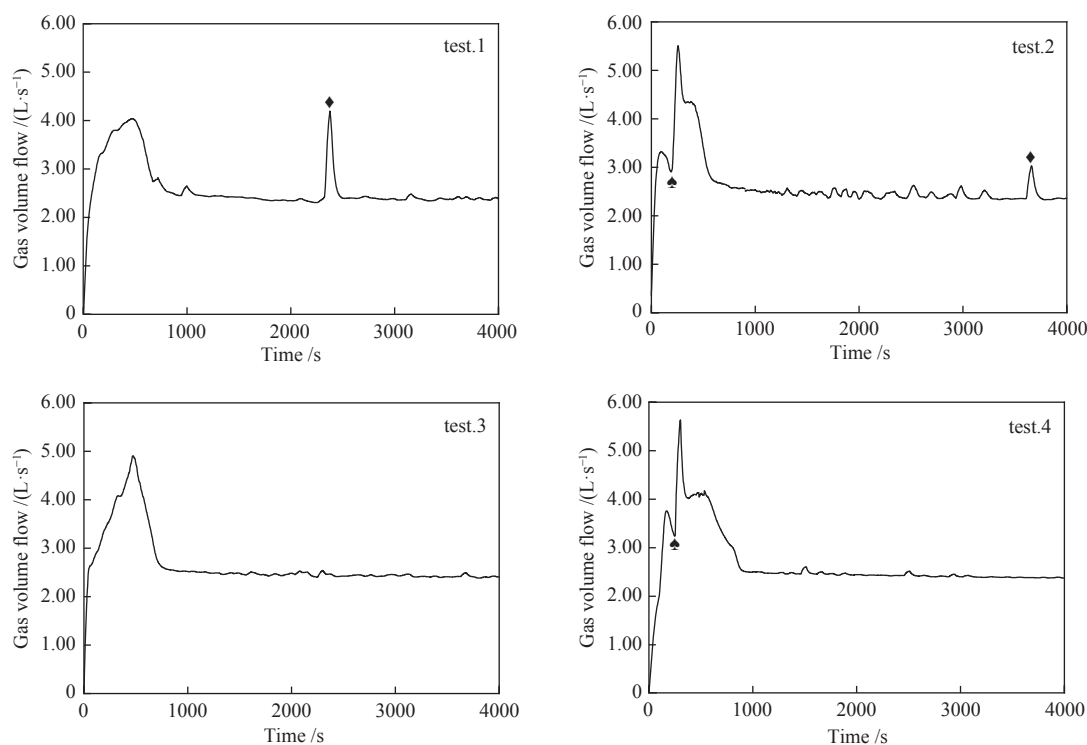


图 4 焚烧反应过程中的尾气流量随反应时间的变化
Figure 4 Exhaust gas flow during incineration reaction

2.3 焚烧尾气中各气体组分的含量变化

图 5 是尾气中 CO 摩尔分数随反应时间的变化。在四组实验中 CO 均在 37 s 时开始产生, 此时四组实验反应管内温度均低于 100 ℃, 说明此时管内垃圾发生不完全燃烧反应。随着焚烧时间的延长, CO 摩尔分数迅速延长, 分别在 246、280、228、210 s 时达到峰值。由 CO 的增加可以间接表明从头合成过程中 PCDD/Fs 的形成^[15,16], 此时反应出口温度在 200 ℃ 以上, 满足二噁英从头合成反应发生在燃烧后低温区域温度 (200–400 ℃)^[17]。当反应温度高于 200 ℃, CO 摩尔分数也逐渐降低, 这是由于反应管内部分物料由不完全燃烧反应逐步转变为完全燃烧反应。

图 6 为尾气中 H₂ 摩尔分数随反应时间的变化。开始反应 665 s 后 H₂ 被检测出, 四组实验 H₂ 摩尔分数均在 3.01×10^{-2} 左右。无论是水还是催化剂的加入对 H₂ 的生成都起促进作用, 其中水和催化剂共同作用效果更明显。随着 H₂ 摩尔分数的升高, 实验 1、2 和 3 的 CO 摩尔分数有所降低, 而实验 4 在 705 s 时 CO 摩尔分数有显著升高。

说明实验 1、2 和 3 发生的是烃类裂解脱氢的过程, 而不是气化过程^[18], 而实验 4 在焚烧反应过程中同时发生烃类裂解脱氢和气化过程。在 H₂ 生成的同时 CO₂ 的摩尔分数在逐渐降低, 在 H₂ 消失后 CO₂ 摩尔分数又增加, 说明烃类在催化剂和水共存的燃烧条件下裂解脱氢反应优先于气化过程。

图 7 为尾气中烃类摩尔分数随反应时间的变化。由于垃圾组分中含碳量高, 热解过程中生成的烃类复杂, 以总烃摩尔分数计。烃类在 398 s 时开始生成, 在 700 s 后摩尔分数逐渐降低。无论是实验 2 中单独加入催化剂, 还是实验 3 单独加入水, 对烃类的生成影响均不大。但在实验 4 中尾气烃类峰值低于其他三组, 可能是因为水提供了充足的氢源, 催化剂促进了多碳烃类有机物的催化裂解反应^[19], 两者协同作用下使得大分子烃类裂解生成小分子烃类。由图 10、图 11 含碳有机物的分布规律可进一步证明焚烧过程中大分子烃类不断地向小分子烃类转化。

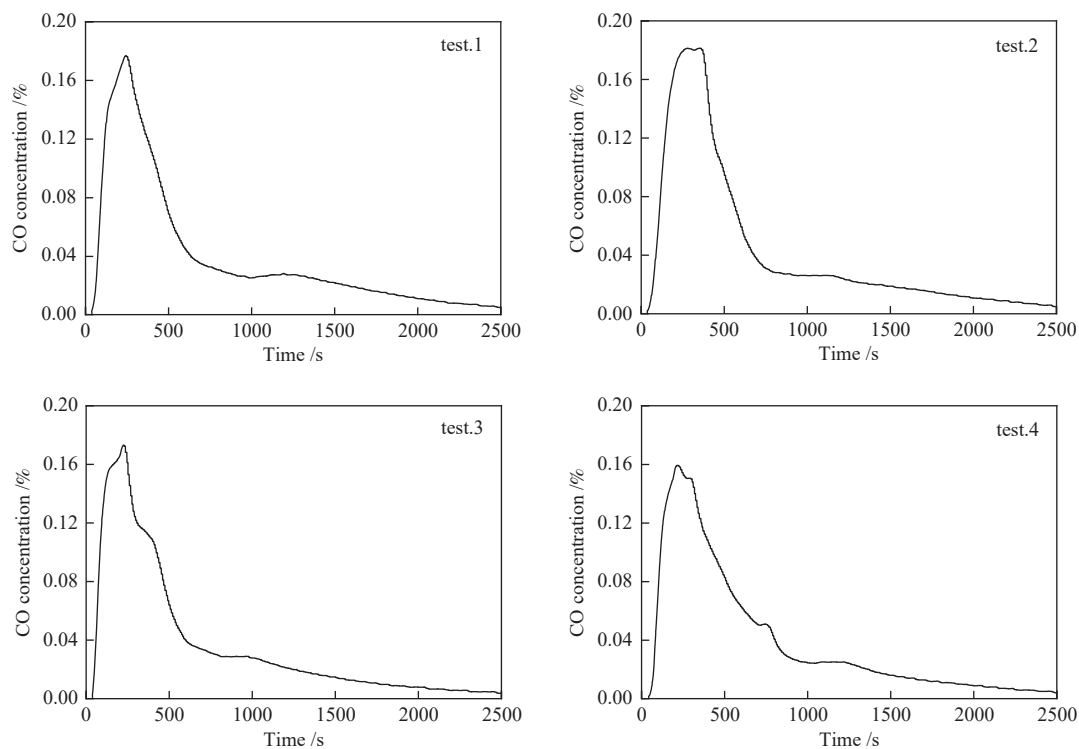


图 5 尾气中 CO 摩尔分数随反应时间的变化
Figure 5 Change of CO concentration in exhaust gas

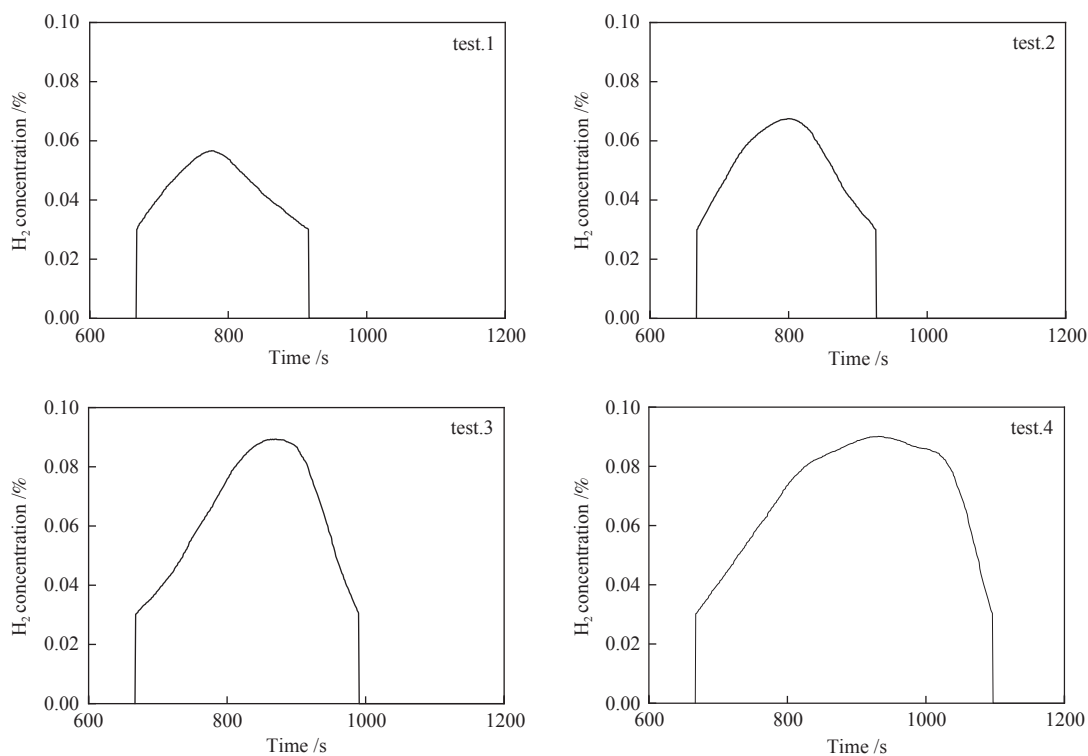


图 6 尾气中 H_2 摩尔分数随反应时间的变化
Figure 6 Change of H_2 concentration in exhaust gas

2.4 吸收液二噁英分析

表 1 为吸收液中多氯代苯并对二噁英和多氯代苯并呋喃质量浓度。由表 1 可以看出,在不同焚烧条

件下均生成了 17 种二噁英同系物,并且在垃圾焚烧过程中水、镍基催化剂的加入对不同的多氯代苯并对二噁英和多氯代苯并呋喃的抑制作用不尽相同。

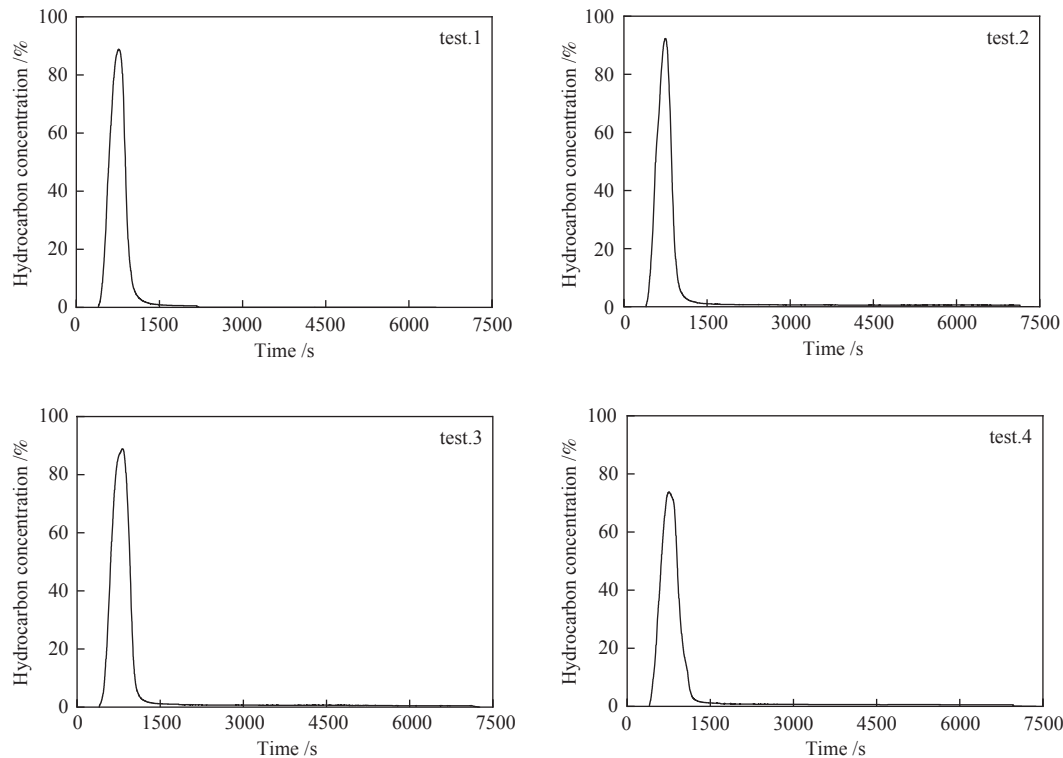


图 7 尾气中烃类摩尔分数随反应时间的变化
Figure 7 Change of hydrocarbon concentration in exhaust gas

表 1 多氯代二苯并对二噁英和多氯代二苯并呋喃质量浓度表
Table 1 PCDDs and PCDFs concentration distribution

PCDDs and PCDFs	Measured concentration/(pg·L ⁻¹)			
	test.1	test.2	test.3	test.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	2.2×10^5	2.42×10^5	2.22×10^4	3.97×10^3
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1.87×10^4	1.99×10^4	1.85×10^3	4.14×10^2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3.24×10^4	3.35×10^4	2.36×10^3	4.27×10^2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.43×10^4	1.18×10^4	1.38×10^3	3.84×10^2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	7.10×10^3	4.75×10^3	6.01×10^2	1.41×10^2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	8.72×10^3	2.42×10^5	7.05×10^2	1.76×10^2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.64×10^3	1.99×10^4	2.29×10^2	2.67×10^2
1,2,3,4,5,6,7,8-H ₇ CDF	4.97×10^3	3.15×10^4	2.17×10^2	7.63×10^2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	8.34×10^2	1.18×10^4	3.76×10^2	2.83×10^2
O ₈ CDF	1.48×10^3	8.01×10^2	2.01×10^3	1.08×10^2
2,3,7,8-T ₄ CDD	2.51×10^3	3.11×10^3	4.00×10^2	4.80×10^2
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.09×10^3	2.34×10^3	3.96×10^2	1.26×10^2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	4.16×10^2	2.54×10^2	2.07×10^2	1.45×10^2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	7.20×10^2	7.02×10^2	3.71×10^2	2.54×10^2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	9.91×10^2	1.36×10^3	1.40×10^2	1.53×10^2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	2.26×10^3	1.52×10^3	2.26×10^2	1.37×10^3
O ₈ CDD	2.21×10^3	8.42×10^2	2.50×10^2	8.63×10^2

表 2 为不同燃烧条件下吸收液中多氯代苯并对二噁英和多氯代苯并呋喃的抑制情况。由表 2 可以看出,在实验 2 中催化剂的加入对四氯代苯并对二噁英和四氯代苯并呋喃、五氯代苯并对二噁英和五氯代苯并呋喃起促进生成作用。在实验 3 中水的加入虽然促进了八氯代苯并对二噁英的生成,但对其他多氯代苯并对二噁英和多氯代苯并呋喃的

生成均有很好的抑制作用。在实验 4 中水和催化剂共同作用对检测的 17 种多氯代苯并对二噁英和多氯代苯并呋喃的生成均有抑制作用,二噁英总抑制率可达 80.7%,多氯代二苯并对二噁英平均抑制率可达到 91.51%,其中,2,3,4,7,8-P₅CDF 抑制率高达 98.7%。对多氯代二苯并呋喃平均抑制率可达到 69.9%,其中,对 1,2,3,7,8-P₅CDD 抑制率高达 94.0%。

表 2 多氯代二苯并对二噁英和多氯代二苯并呋喃抑制率

Table 2 Suppression ratio of PCDDs and PCDFs

PCDDs and PCDFs	Suppression ratio/%		
	test.2	test.3	test.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	-10.0	89.9	98.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	-6.4	90.1	97.8
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	-3.4	92.7	98.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	17.5	90.3	97.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	33.1	91.5	98.0
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	14.0	91.9	98.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	60.2	86.0	83.7
1,2,3,4,5,6,7,8-H ₇ CDF	36.6	95.6	84.6
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	60.0	54.9	66.1
O ₈ CDF	45.9	-35.8	92.7
2,3,7,8-T ₄ CDD	-23.9	84.1	80.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	-12.0	81.1	94.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	38.9	49.8	65.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2.5	48.5	64.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	-37.2	85.9	84.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	32.7	90.0	39.4
O ₈ CDD	61.9	88.7	60.9

2.5 二噁英当量毒性分析

图 8 为二噁英类物质总当量毒性图。由图 8 可见,在实验 2 中 Ni/Al₂O₃ 催化剂的加入会使总当量毒性升高 4.3%,这是由于实验 2 促进了毒性强的四氯代二噁英及四氯代呋喃的生成,因此,总毒性当量较实验 1 有所增加。在实验 3 中水加入会使总毒性当量降低 90%,在实验 4 中催化剂和水共同作用下对二噁英类物质总毒性当量降低最为显著可达 98%。

图 9 为各类二噁英和呋喃毒性当量图。从图 9 可以看出,水的添加对毒性较强的二噁英和呋喃的毒性当量均减少。Ni/Al₂O₃ 催化剂的添加对七、八氯代苯并对二噁英和七、八氯代苯并呋喃的毒性有降解作用,但对其他多氯代苯并对二噁英和多氯代苯并呋喃毒性均有促进作用。催化剂和水共同作用降解毒性效果明显,尤其对毒性高的四氯代二噁英和呋喃都降低了 98% 左右。由于二噁英具有较为复杂的形成机理,本研究发现催化剂的加入,特别是水的加入能够显著抑制二噁

英的生成。主要是因为含在水气氛下,可能会发生气相中间碳氢化合物的重整反应,形成还原性气体,从而减少了二噁英的生成。课题组先前的研究也表明,还原性气氛有助于抑制二噁英的生成^[20];在该反应过程中,反应的速控步骤应该是水蒸气和碳氢化合物的水蒸气重整反应,催化剂的加入能够加速这一反应。这就是催化剂和水蒸气的协同效应,而单独加入催化剂对反应的促进作用有限。

2.6 吸收液有机物分析

图 10、图 11 为吸收液中含碳有机物分布。通过质谱定性分析发现, Ni/Al₂O₃ 催化剂和水蒸气共同作用促进大分子有机物转化为小分子有机物, C10 以上的大分子物质完全消失, C8 和 C9 分子被断开, C4 和 C5 明显增多,检测出的烃类种类也减少一半。水的加入促进了 C6 以上的大分子物质向小分子物质的转化,其中, C6 和 C8 的转化效果最为显著。催化剂的加入促进了 C6、C7、C8 等大分子有机物的降解。

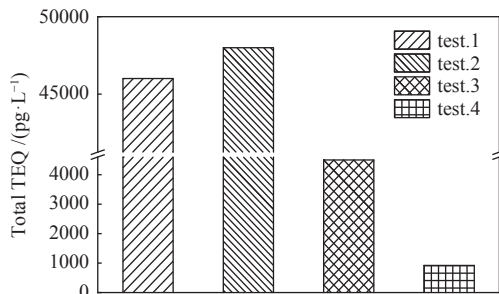


图 8 总毒性当量图

Figure 8 Total toxicity equivalent graph

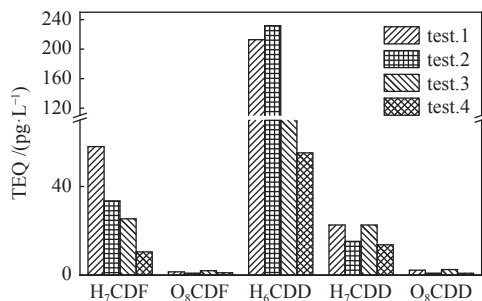
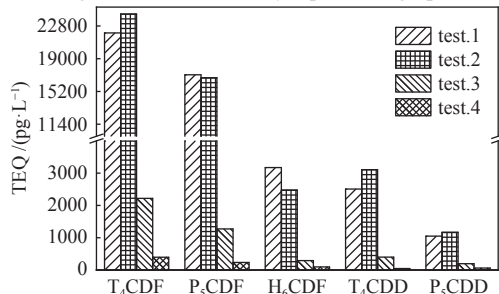


图 9 各类二噁英和呋喃毒性当量图

Figure 9 Toxic equivalent graphs of various dioxins and furans

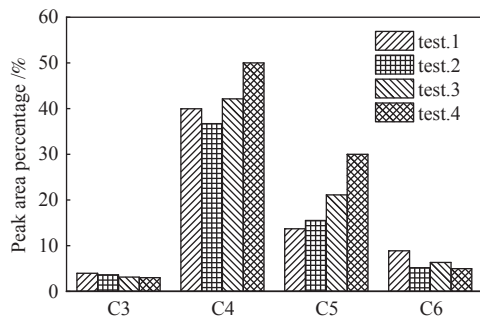


图 10 吸收液中 C3-C6 有机物的分布

Figure 10 Concentration of C3-C6 organic matter in absorbent

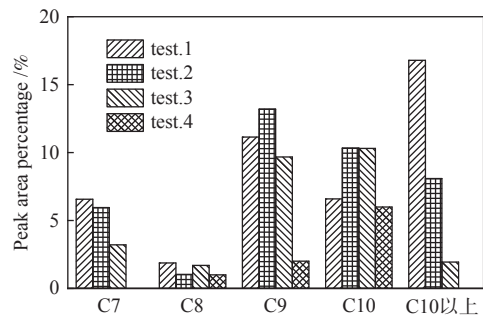


图 11 吸收液中 C6 以上有机物的分布

Figure 11 Concentration of organic matter above C6 in absorbent

3 结 论

通过改变模拟城市生活垃圾焚烧实验的焚烧条件(加入镍催化剂、水),分析反应温度、焚烧尾气流量、尾气组分、吸收液二噁英含量、二噁英当量毒性、吸收液有机物分布的变化,探究不同燃烧条件对生活垃圾焚烧副产二噁英生成的影响。结果表明:

焚烧过程中加入水和镍催化剂可以有效抑制 17 种二噁英类物质的生成,二噁英生成总抑制率达到 80.7%。对生成的二噁英总当量毒性降低 98%。

焚烧过程中加入水和镍催化剂促进了生活垃圾的完全燃烧,焚烧尾气 H_2 增加,CO 降低,促进了焚烧过程中大分子烃类裂解为小分子烃类,从而减少了二噁英前驱物的生成。

不同于现有有关二噁英的研究,常采用氯酚、氯苯等化合物通过前驱物合成二噁英并探究其抑制方法。笔者通过前期对所在城市生活垃圾进行取样分析,模拟出与生活垃圾元素含量相同的模拟生活垃圾,将其进行焚烧处理并在焚烧过程中探究二噁英抑制方法,期望使抑制方法更具可实现性。

参考文献

- [1] LU M, WANG G X, ZHANG Z Z, SU Y M. Characterization and inventory of PCDD/F emissions from the ceramic industry in China[J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(7): 4159-4165.
- [2] 李海英, 张书廷, 赵新华. 城市生活垃圾焚烧产物中二噁英检测方法[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(3): 379-384.
(LI Hai-ying, ZHANG Shu-ting, ZHAO Xin-hua. Detection methods of dioxins emitted from municipal solid waste incinerator[J]. J Fuel Chem Technol, 2005, 33(3): 379-384.)
- [3] LEE C C, SHIH T S, CHEN H L. Distribution of air and serum PCDD/F levels of electric arc furnaces and secondary aluminum and copper smelters[J]. J Hazard Mater, 2009, 172(2): 1351-1356.
- [4] 陈彤, 李晓东, 严建华, 陆胜勇, 金余其, 岑可法. 垃圾焚烧炉飞灰中二噁英的分布特性[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(1): 59-64.
(CHEN Tong, LI Xiao-dong, YAN Jian-hua, LU Sheng-yong, JIN Yu-qi, CHEN Ke-fa. Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans(PCDD/Fs) in fly ashes from municipal solid waste incinerators[J]. J Fuel Chem Technol, 2004, 32(1): 59-64.)

- [5] LI Y C, YANG Y, Yu G, HUANG J. Emission of unintentionally produced persistent organic pollutants (UPOPs) from municipal waste incinerators in China[J]. *Chemosphere*, 2016, **158**: 17–23.
- [6] ZHANG J J, ZHANG S G, LIU B. Degradation technologies and mechanisms of dioxins in municipal solid waste incineration fly ash: A review[J]. *J Cleaner Prod*, 2020, **250**(20): 119507(1–15).
- [7] 高正阳, 韩文涛, 丁艺, 孙尧, 李明辉. 苯为前驱物形成二噁英的反应机理[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(1): 59–66.
(GAO Zheng-yang, HAN Wen-tao, DING Yi, SUN Yao, LI Ming-hui. Reaction mechanism of dioxin formation with benzene as precursor[J]. *China Environ Sci*, 2018, **38**(1): 59–66.)
- [8] 詹明秀, 陈彤, 付建英, 侯霞丽, 李晓东, 严建华. 飞灰酸碱性对二噁英从头合成的影响[J]. *化工学报*, 2015, **66**(12): 4972–4979.
(ZHAN Ming-xiu, CHEN Tong, FU Jian-ying, HOU Xia-li, LI Xiao-dong, YAN Jian-hua. Effects of acidity and alkaline of fly ash on de novo synthesis of dioxins[J]. *CIESC J*, 2015, **66**(12): 4972–4979.)
- [9] 毕文卓, 赵瑞东, 陈天举, 武景丽, 吴晋沪. PVC化学链燃烧过程中二噁英生成研究[J]. *燃料化学学报*, 2015, **43**(7): 884–889.
(BI Wen-zhuo, ZHAO Rui-dong, CHEN Tian-ju, WU Jing-li, WU Jin-hu. Study on the formation of PCDD/Fs in PVC chemical looping combustion[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2015, **43**(7): 884–889.)
- [10] CHRISTELLE B, SHAWN R, DENNIS T, ABDERRAHMANE T, BRIAN K G. Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans from a mixture of chlorophenols over fly ash: influence of water vapor[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(3): 850–856.
- [11] YU M F, LI X D, REN Y, CHEN T, LU S Y, YAN J H. Low temperature oxidation of PCDD/Fs by TiO₂ - based V₂O₅/WO₃ catalyst[J]. *Environ Prog Sustainable Energy*, 2016, **35**(5): 1265–1273.
- [12] 严密, 杨杰, 李晓东, 胡艳军, 严建华. 硫酸铵和尿素抑制飞灰合成二噁英[J]. *化工学报*, 2013, **64**(11): 4196–4202.
(YAN Mi, YANG Jie, LI Xiao-dong, HU Yan-jun, YAN Jian-hua. Inhibition of PCDD/Fs formation from fly ash by ammonium sulfate and urea[J]. *CIESC J*, 2013, **64**(11): 4196–4202.)
- [13] 王天娇. 生活垃圾焚烧过程中二噁英及其关联物氯苯的特性研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2018.
(WANG Tian-jiao. Characteristics of PCDD/Fs related to chlorobenzenes in municipal solid waste incineration[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2018.)
- [14] 殷仁豪. 生活垃圾气化产气燃烧过程中二噁英和NO_x协同控制的实验研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
(YIN Ren-hao. Experimental Study on the cooperative control of dioxins and NO_x during MSW Gasification Gas Combustion Process[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2017.)
- [15] LU S Y, XIANG Y F, CHEN Z L, CHEN T, LIN X Q, ZHANG W F, LI X D, YAN J H. Development of phosphorus-based inhibitors for PCDD/Fs suppression[J]. *Waste Manage*, 2021, **119**: 82–90.
- [16] STANMORE B R. The formation of dioxins in combustion systems[J]. *Combust Flame*, 2004, **136**(3): 398–427.
- [17] 李雁, 郭昌胜, 侯嵩, 高建峰, 徐建. 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): 746–759.
(LI Yan, GUO Chang-sheng, HOU Song, GAO Jian-feng, XU Jian. The formation mechanisms and emission of dioxin during the solid waste incineration process[J]. *Environ Chem*, 2019, **38**(4): 746–759.)
- [18] 孔丝纺, 刘惠, 曾辉, 刘阳生. 垃圾焚烧过程中二噁英污染物的形成机制及影响因素[J]. *环境工程*, 2012, **30**(S2): 249–254+279.
(KONG Si-fang, LIU Hui, ZENG Hui, LIU Yan-sheng. The mechanism and influence factors of dioxin formation during waste incineration[J]. *Environ Eng*, 2012, **30**(S2): 249–254+279.)
- [19] 陈彤. 城市生活垃圾焚烧过程中二噁英的形成机理及控制技术研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2006.
(CHEN Tong. Mechanism and experimental study on PCDD/Fs formation and control during municipal solid wastes incineration[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2006.)
- [20] 任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军. SCR装置对焦炉煤气燃烧废气中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的协同脱除[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 143–148.
(REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, XU Liang, ZHANG Ning, ZHANG Xue-ping, CHEN Ji-ping, ZHANG Hai-jun. Simultaneous removal of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans, polychlorinated biphenyls, and polychlorinated naphthalenes from flues gases from coke gas burning using selective catalytic reduction equipment[J]. *Environ Sci*, 2019, **40**(1): 143–148.)