

# 生活垃圾焚烧厂二恶英的产生与控制方法

何中华

四川省川工环院环保科技有限公司

DOI:10.12238/eep.v4i4.1415

**[摘要]** 本文揭示了二恶英的毒性与特性,生活垃圾焚烧中的二恶英的产生机理—高温气相反应与低温异相催化反应。应用垃圾分类分拣技术,减少氯源,降低垃圾中的催化剂量;应用“3T+E”原则,SNCR系统、SCR系统、袋式除尘器加活性炭注入等技术;应用余热锅炉的设计,使烟气500~250℃中快速通过,以达到抑制二恶英的生成,降低二恶英的排放。

**[关键词]** 垃圾焚烧; 二恶英; PCDD/Fs

**中图分类号:** Q914.5 **文献标识码:** A

## Production and control method of dioxin in domestic waste incineration plant

Zhonghua He

Sichuan Chuangong Industry Environmental Protection Technology Co., Ltd

**[Abstract]** In this paper, the toxicity and characteristics of dioxins and the generation mechanism of dioxins in MSW incineration, namely, high temperature gas reaction and low temperature heterogeneous catalytic reaction, were revealed. The application of garbage sorting technology, reduce the chlorine source, reduce and the catalytic dose of garbage. Application of "3T+E" principle, SNCR system, SCR system, bag filter plus activated carbon injection technology. The application of waste heat boiler design, make flue gas 500~250℃ through quickly, in order to achieve inhibition of the formation of dioxin and reduce the emission of dioxin.

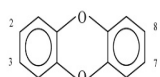
**[Key words]** waste incineration; dioxins; PCDD/Fs

### 引言

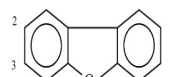
当前,传统的填埋方式已经无法满足生活垃圾量的日益增长,因此生活垃圾焚烧已经成为解决中国环境问题主要方式。但生活垃圾焚烧将会产生二恶英。二恶英是毒性最强的一种物质,据国际癌症研究机构早在1997年的认定:致癌风险度第一就是二恶英。那么,二恶英究竟在生活垃圾焚烧过程中是怎样产生的,应该怎样有效地进行控制与防范,本文就生活垃圾焚烧与二恶英的控制与防范作如下分析。

### 1 二恶英简介

二恶英英文是dioxin,是一些氯化多核芳香化合物的总称,分为多氯二苯并-对-二恶英(简称PCDDs)和多氯二苯并呋喃(简称PCDFs)。总的英文简称为PCDD/Fs,是一种含氯的强毒性有机化学物质,其毒性相当于氰化钾(KCN)的1000



多氯二苯并对二恶英  
简称PCDDs,共有75种同系物



多氯二苯并呋喃  
简称PCDFs,共有135种同系物

倍以上。暴露在含有二恶英的环境中,会对人体危害严重,并且有很强烈的致癌性、致畸性、致突变性,已被国际癌症研究中心列为人类一级致癌物。此外,PCDD/Fs还会对人类的皮肤产生痤疮、失眠、头痛、忧郁、失聪与新生儿畸形等,还有可能具有长期的效应,如对染色体产生伤害、导致心力衰竭与内分泌失调等。

以下是2,3,7,8-位氯取代的有毒PCDD/Fs,共有17种。

二恶英的理化特点是:无色晶体、化学性质稳定,在强酸强碱或氧化剂下不溶解;易溶于脂肪,易于在人体、动物体内积累,难以排除,并在环境中能长时间存在;不溶于水或大多数的有机物溶液;熔

点为130℃~305℃,分解温度>700℃,生成温度为180℃~400℃,反应速度与催化剂有关,常见的催化剂有铜、铁、铝、游离态碘。随着氯化程度的增强,二恶英的溶解度和挥发性减小。

### 2 二恶英的产生

二恶英的来源主要有三类,一类是自然界中森林、灌木火灾。另一类是农药、化工产品的生产过程中产生的,以氯或生成氯元素的化学品作为漂白剂的纸浆漂白过程中产生的。再者就是城市生活垃圾或工业垃圾、金属冶炼和汽车燃油、煤等焚烧产生的。

城市生活垃圾焚烧过程中二恶英产生途径可归纳为两个方面:一方面,氯源(如氯苯、聚氯乙烯塑料等)的存在、二

恶英前驱物和反应的催化剂(铜、铁等)的存在,当焚烧炉出口的温度低于850℃,或停留时间小于2秒时,部分有机物就会与Cl分子或Cl游离基反应生成二恶英(即高温气相生成);另一方面,烟气离开炉膛后,除了含有可能已经生成的PCDD/Fs以外,还携带有氯酚、氯苯或多氯联苯等芳香族化合物和炔烃、烯烃等脂肪族类有机物,同时还有未燃尽碳存在,以及一些过渡金属(如铁、铜等),这些物质从炉膛高温冷却后发生聚合反应,通过催化反应生成二恶英,反应温度区间一般在250~650℃,即所谓的低温异相催化反应。

### 3 焚烧过程中的控制

根据前述PCDD/Fs产生的机理,控制或降低生成PCDD/Fs的措施主要包括三类:(1)通过分拣,控制垃圾的成分,减少生成二恶英的催化剂的过渡金属;(2)在燃烧过程及燃后区域中,抑制二恶英的生成;(3)二恶英生成后,脱除或降低飞灰与尾气中二恶英的排放。

#### 3.1 垃圾预处理

垃圾预处理的目的就是减少对二恶英的生成会起作用的物质进入燃烧,首先通过前期分类、分拣的方法尽可能杜绝、减少生活垃圾中含氯元素的物质进入垃圾焚烧系统。比如尽量减少塑料、电子产品等高含氯的垃圾入炉;其次减少铜、铁、铝等对二恶英生成起催化作用的物质进入燃烧系统。另一方面采用含硫量高的煤与垃圾混合焚烧的方法,不但提高了垃圾热值,提高了燃烧的稳定性,而且所生成的SO<sub>2</sub>对PCDD/Fs的产生起抑制作用。

从2021年3月1日起,《成都市生活垃圾管理条例》已正式实施,将垃圾中可利用的金属类,塑料等进行了分拣回收,对于节约资源、降低垃圾焚烧中产生的二恶英有着重大的意义。

#### 3.2 焚烧过程中改进燃烧技术

##### 3.2.1 改进燃烧状况

改进燃烧工况,保证充分稳定的焚烧可以减少PCDD/Fs的生成。燃烧过程中的各种参数,如温度(Temperature)、停留时间(Time)、焚烧炉出口烟气的湍流

度(Turbulence)等对二恶英的形成有着很大的影响,为控制二恶英的排放,现代的垃圾焚烧炉设计中都会采用“3T+E原则”,即焚烧炉出口烟气温度在850℃(对危险废物达到1100℃以上)以上超过2s,在高温区喷入二次风(温度160~220℃),充分搅拌混合增强湍流度,并产生二次燃烧,以降低CO含量(锅炉出口处的CO含量控制在60mg/Nm<sup>3</sup>),均匀焚烧炉出口下游的烟气性质;并保持过量空气系数(Excess oxygen),烟气中的氧的浓度控制在6%~12%。使废物中原有二恶英在炉内充分分解,同时避免氯苯及氯酚等二恶英前驱物的生成。下图是国内500t/d的生活垃圾焚烧厂二次风注入设计示意图。

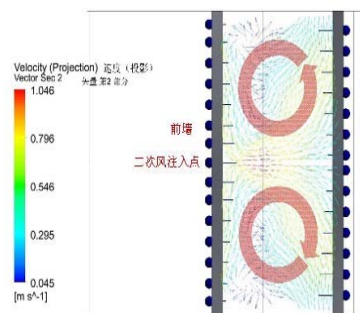


图1 二次风的注入形成湍流

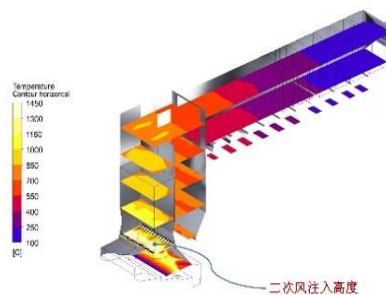


图2 形成湍流的二次风使烟气性质均匀化

余热锅炉设计时,应考虑如下原则(以4通道的锅炉为例):

(1)因重金属为二恶英再生的催化剂,所以需要使得一次风量占总风量比例尽可能低,以降低第1通中烟气中粉尘含量,使得烟气中重金属含量最小化。(2)粉尘在第2、3通道去除。(3)烟气快速通过第4通道的500~250℃的温度区,减少低温异相催化反应。(4)降低

烟温为500℃上游的流速,以加强第4通道中粉尘的去除。

控制燃烧的热灼减率(控制在<3%),降低不完全燃烧物,这是控制二恶英产生的关键手段。使用自动燃烧控系统(ACC系统),对燃烧进行控制,均匀投料,自动调节推料速度,自动调节一次风、二次风,使烟气性质稳定。燃烧的稳定性对二恶英的产生有着很大的影响,比如,焚烧炉在起炉和停炉时,烟气中的PCDD/Fs的含量要高于正常运行时的值。研究发现,一次起炉过程中,二恶英排放量占到全年二恶英排放量的30%以上。这是由于起停过程中,辅助燃烧器启动,产生炭黑颗粒,炭黑颗粒吸附在受热面表面,在受热面升温中,产生二恶英的前驱物。所以优化燃烧器,减少炭黑颗粒的产生,减少一次风,控制CO到最低深度水平,起炉过程启用烟气净化系统,并且有计划的停炉、人工起炉,严格按照标准执行,以降低起停过程中产生的二恶英。

#### 3.2.2 焚烧炉的燃烧后区域防止二恶英形成

通过控制余热锅炉中烟气与温度时间分布,可以有效的减少二恶英再生。研究证明二恶英的“从头合成(de novo synthesis反应)”是在焚烧炉的下游区域(余热锅炉)中形成,形成的温度范围在500~250℃之间,且生成量最大是在300℃~325℃区间,因此缩短这个温度窗口上的烟气的停留时间,将有利于减少二恶英的生成。主要方法是通过锅炉截面设计,受热面的布置,来实现预期的烟气速度。下图是国内500t/d的生活垃圾焚烧厂余热炉中烟气从500降到250℃的设计时间。

飞灰中的残余碳是PCDD/Fs低温合成的主要碳源,受热面上沉积的飞灰停留几个小时到几天,就会生成PCDD/Fs,这就是记忆效应:富含二恶英的飞灰沉积在烟道中,当烟气中二恶英浓度变低时能持续解吸析出至烟气中。因此,如果可以定期清除掉飞灰,也会降低二恶英的生成。目前,余热锅炉的清灰主要有喷淋清洁系统(主要用于第1、2垂直通道),机械振打系统(用于集箱式设计的

锅炉的水平烟道上)、激波吹灰、蒸汽吹灰,或是这些组合。清灰系统的使用大大提高了锅炉效率,也有利于降低二恶英的生成。

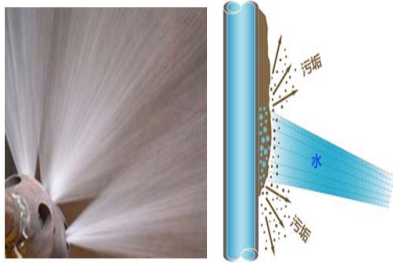
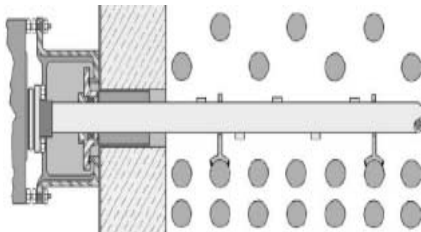
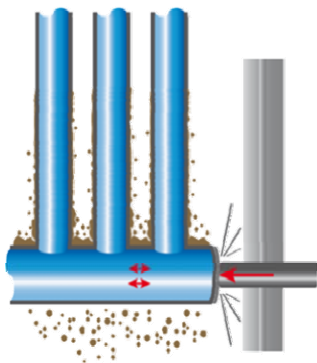


图3 典型喷淋清洁系统示意图



蒸汽吹灰器示意图



机械振打清灰示意图

图4 典型清灰系统示意图

### 3.2.3 添加抑制剂防止二恶英的生成

许多化合物都具有抑制PCDD/Fs生成的能力。一类为碱性化合物,如氧化钙(CaO)、氨(NH<sub>3</sub>)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)和碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)等可以改变飞灰表面的酸碱性质;另外一类抑制剂可以和金属结合,以降低二恶英生成所需的催化能力,如Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>S、CS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>和SO<sub>3</sub>等硫化物。

### 3.3 焚烧后处理(烟气净化)

焚烧过程中生成的PCDD/Fs,大部分是以固体形式附着在飞灰颗粒表面一固

## 选择高效除尘设备

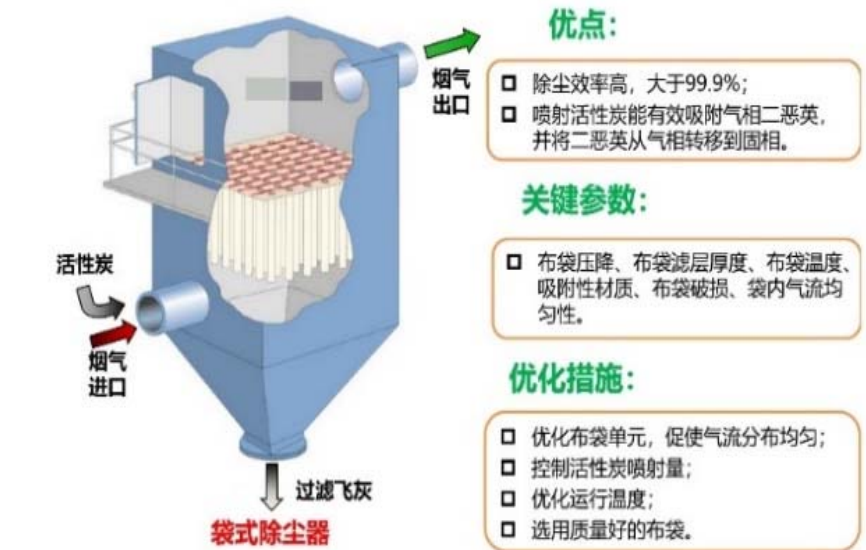


图5 焚烧后烟气净化系统示意图

相,小部分保留在烟气中一气相。因此,经焚烧后产生的二恶英处理要包括烟气处理(去除气相中的PCDD/Fs)和灰渣处理(去除固相中的PCDD/Fs)两方面。目前国内通常使用的烟气处理工艺为:SNCR+半干法+干法(NaHCO<sub>3</sub>)+活性炭吸附+袋式除尘器+SCR。SNCR与SCR中喷入的氨水或尿素,不仅可以去除NO<sub>x</sub>,还可以抑制二恶英的生成。活性炭喷射能有效吸附烟气中二恶英,袋式除尘器也可以滤除二恶英,使它从气相转为固相并收集。



图5 焚烧后烟气净化系统示意图

### 3.3.1 袋式除尘器、SNCR与SCR技术

袋式除尘器可截留烟气中的固体颗粒,与之前喷入的活性炭结合,可以有效去除气相与固相PCDD/Fs,且进入袋式除尘器的烟温一般在200℃以下,不会导致二恶英再生。

SNCR系统是在烟气温度850~1050℃

时(锅炉第1通道内)喷入氨水(或是尿素),去除NO<sub>x</sub>的同时,在高温有O<sub>2</sub>的条件下,这些碱性化合物与Cl生成的氯酸盐,不仅这些碱性物又可与金属反应生成稳定的化合物,使其催化能力降低,抑制二恶英生成,还可以氧化破坏已经生成的二恶英。目前,SNCR系统已是生活垃圾焚烧厂的常见设施。

SCR系统是在烟气温度170~300℃时,将烟气通过催化剂(通常为2-3层)与喷入的氨水(或尿素)进行化学反去除NO<sub>x</sub>,可以将二恶英分解为小分子或者生成二氧化碳和水。这就可以彻底解决气相二恶英的污染问题。催化剂通常采用活性物V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>加载体TiO<sub>2</sub>。由于SCR只能去除气相的PCDD/Fs,所以往往是布置在布袋除尘器(除尘,去固相二恶英)之后,以增加催化剂的寿命。

### 3.3.2 焚烧后灰渣处理

灰渣处理的方法常用的有煅烧热处理法、紫外光降解法等。

灰渣热处理法:飞灰中的二恶英在一定的条件下通过加热进行分解。在有氧情况下,加热温度至600℃并维持2小时,飞灰中95%二恶英可以脱除;如果在低于600℃则二恶英会再生;如果惰性气体环境下,加热温度至300℃并维持2小时,大约会有90%的二恶英被分解。加热温度、停留时间与环境氛围,三者间对热



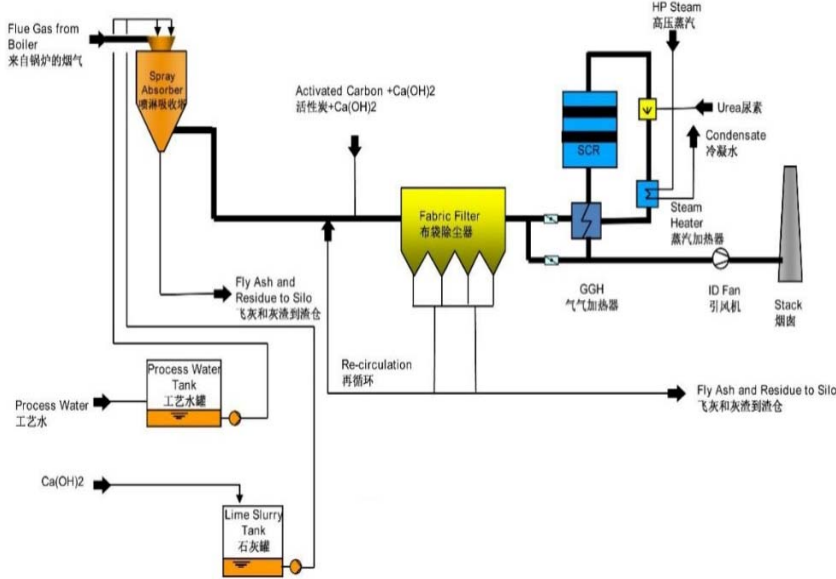


图6 烟气净化工艺流程图

解灰渣中的二恶英存在着一定的关系。在惰性气体环境下可以降低加热温度;但在有氧环境下煅烧则需要比较高的加热温度;当温度高于 $1000^{\circ}\text{C}$ 时,只有维持很短的时间就可以去除二恶英。通过煅烧(热解)灰渣的方式,95%以上的二恶英可以被分解。

紫外光降解法:光降解是解决环境中存在PCCD/Fs的主要途径。它吸收太阳光中的近紫外光,然后发生光化学反

应,实际应用中,为加快反应速度,可以人为的加入催化剂、光敏剂等物质。目前研究的方向主要有:飞灰的直接降解、二恶英转从飞灰移到有机溶剂中的光解;重点是结合其它催化氧化方法,比如结合 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 等催化氧化剂,使其达到更好的降解目的。

#### 4 结论

由于二恶英的毒性大,因此只有在项目设计阶段对工艺的充分考虑并实施,

在焚烧前,对垃圾进行分选,做到源头阻滞;燃烧中控制“3T+E”,做到过程阻滞,抑制再合成;燃烧后,进行脱除降解;并对整个过程进行监测反馈控制,多途径耦合,才能做到二恶英接近零排放。

#### [参考文献]

[1]付双立.垃圾焚烧烟气中二恶英类物质的控制[J].环境卫生工程,2005,13(3):55-56.

[2]张益,赵由才.生活垃圾焚烧技术[M].北京:化学工业出版社,2000.

[3]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.

[4]张洪波,陈广超.城市生活垃圾焚烧与二恶英的产生及控制[J].连云港化工高等专科学校学报,2001,(02):17-20.

[5]张建强,杨红薇,程新.垃圾焚烧与二恶英的产生及控制[J].四川环境,2003,(01):44-45+54.

[6]黄蕾,李晓东,陆胜勇,等.城市生活垃圾焚烧产生的二恶英的防治措施[J].电站系统工程,2005,(02):5-7.

#### 作者简介:

何中华(1986--),男,四川眉山人,本科,西南交通大学环境工程专业,研究方向:环境影响评价。