

文章编号：1005-006X(2006)01-0038-03

城市垃圾焚烧过程中主要污染物的生成和控制*

高宁博^{1,2} 李爱民^{1,2} 陈茗³

(1.大连理工大学环境与生命学院, 2.大连理工大学动力系, 3.沈阳航空工业学院)

摘 要：介绍了城市垃圾焚烧过程中产生的主要污染物如二恶英、酸性气体、CO、颗粒物以及重金属的排放特性。分析和探讨各种污染物的生成机理，并提出了相应的防治措施。

关键词：城市生活垃圾；焚烧；产生机理

中图分类号：X705 **文献标识码：**A

Prevention and Controlling of Pollutants from Incineration of Municipal Solid Waste GAO Ning-bo, LI Ai-min, CHEN Ming

Abstract: Many pollutants produced from incineration process of MSW, such as PCDD/Fs, acid gases, CO, particulate, carbon monoxide and heavy metals, were presented. The producing and control mechanism are analyzed respectively.

Key words: municipal solid waste (MSW); incineration; producing and control mechanism

1 引 言

当前，每年产生的数量巨大的城市生活垃圾（MSW）对环境管理和污染控制形成了严重挑战，目前世界垃圾正以快于经济增长速度 2.5~3 倍的速度增长，年平均增长速度为 8.24%。有的发展中国家，增速已达 10% 以上。我国城市垃圾年产量已达 1.4 亿 t 以上，且仍以每年 8%~10% 的速度增长。城市生活垃圾存量约为 60 多亿 t，全国已有 200 多个城市被垃圾包围。

直接填埋法、堆肥法以及焚烧法是处理城市垃圾的主要方式。由于土地资源紧张以及填埋带来的负面影响，欧美国国家对 MSW 的卫生填埋处理呈现逐步下降的趋势。根据美国环境保护署（EPA）的统计，美国填埋场的数量从 1986 年至的 6034 个下降到 1993 年的 4482 个，而且有望继续减少到不到 4000 个^[1]，这就有必要改进 MSW 的处理方式。我国虽然当前填埋法仍为垃圾处理的主要方式，但随着城市用地日趋紧张，填埋方式必然逐渐减少，这就需要探求更有效的替换方法。由于堆肥技术存在效率低下，堆肥过程无法控制，对周围环境污染大等缺点这使得焚烧技术处理城市垃圾越来越受到重视。焚烧法处理城市垃圾可以实现垃圾的无害化、资源化以及减容化的目的，是城市垃圾处理的一个重要方向。然而，垃圾焚烧会对大气造成二次污染，随着环境科学技术的发展以及人们对环境质量要求的提高，已开始对煤焚烧所带来的环境问题进行研究。

城市垃圾按化学成分分为有机物和无机物，其可燃成分含有氯、氯化物以及氮、硫等物质。在垃圾的焚烧过程中会生成 SO₂、NO_x、H₂S、HCl、重金属、飞灰及有机氯等污染物，如氯化二苯并二恶英、氯化二苯并呋喃等剧毒物质。特

别是后两种物质，虽含量很少，但却能对环境造成致命威胁。

2 主要污染物的产生与防治

2.1 二恶英的产生与控制

二恶英（Doxin）主要由多氯二苯并恶英（PCDDs）和多氯代二苯并呋喃（PCDFs）组成。每个苯环上可取代 1-4 个氯原子，共有 75 个 PCDDs 异构体和 136 个 PCDF 异构体（图）。氯原子的数目和相对位置决定了其分子特性。其中毒性最强的是 2、3、7、8-TCDD 其毒性为马钱子碱的 500 倍、氰化物的 1000 倍，这种物质常温时为无色晶体，微溶于水及大多数有机溶液。容易在生物体内积累并难以排除。

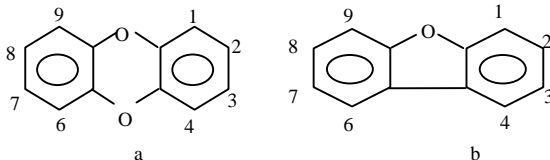


图 二恶英主要化学结构

二恶英的产生主要有两个途径：一是混入垃圾中的二恶英物质；二是垃圾焚烧过程中形式的二恶英物质。含氯物质在低温下的不完全燃烧可能形成了最初的 PCDD/Fs。研究表明，在底灰颗粒中，像 Cu、Fe 等金属物质在 PCDD/Fs 的形成过程中起着催化剂的作用，很小的有机分子能够吸附在飞灰颗粒表面最终转化为 PCDD/Fs，氯化物在 PCDD/Fs 的形成过程中起着关键作用，由于 PCDD/Fs 结构稳定且生成量较小，因此和对尾气中的 PCDD/Fs 捕捉或者破坏其结构相比，在焚烧过程中阻止其生成是一个更有效的方法^[2,3]。

城市生活垃圾处理过程中二恶英类的生成一般按以下 3 种方式进行：

第一种方式为高温合成，在高温气相生成。在焚烧炉中控制炉膛和二次燃烧室温度不低于 850℃，且烟气在炉膛和二次燃烧室的停留时间不小于 2 s，氧气的浓度不低于 6%，并合理控制助燃空气量以及注入位置，可实现 PCDD/Fs

收稿日期：2005-08-16

高宁博(1978-)，男，博士生。动力系，116024

*中国博士后科学基金资助项目；辽宁省自然科学基金资助项目(01101014)；沈阳市科学技术计划项目(SK0105)

的直接分解。减少烟气在低温区(300~500)的停留时间,降低焚烧炉尾气排烟温度(小于200左右)。

第二种方式为从头合成反应。在250~350分子氯、氯游离基等前体物以及过渡金属(Ca、Ni、Fe)存在条件下,大分子碳与飞灰基质中的有机或无机氯生成PCDD/PCDF;而且飞灰中碳的气化率越高,PCDD生成量越大。

第三种方式是前体物合成反应。主要是焚烧过程中的不完全燃烧产物(PIC)的类前驱物聚氯乙烯、氯苯、多氯苯、二氯丁稀、环戊稀等以及氯酚类前驱物五氯苯酚、二苯醚和多氯二酚等,通过分子重排脱氯、自由基缩合或其他反应等过程生成。呔喃的生成机理同二恶英类似。

二恶英在人体内积蓄,能引起皮肤痤疮、头痛、失聪、忧郁、失眠等症状,它也是一种致癌物质,影响人类的生育和发育,损害人类的免疫系统,影响人类正常的内分泌。二恶英的控制技术有:改善燃料条件,使炉内燃料达到能完全控制二恶英的燃烧状态,采用3T技术。即控制炉膛温度,延长气体在炉内高温区滞留时间,增加湍流度等;控制烟气温度。当燃烧烟气从余热锅炉中排出后,采用急冷技术使烟气在0.2s内急速冷却至200以下,以越过二恶英易形成的温度区;在烟气中喷入活性炭或多孔性吸附剂,可吸附二恶英,再用除尘器捕集。

2.2 HCl的生成与控制

2.2.1 HCl的生成

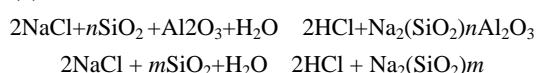
HCl在常温下为无色、有刺激性气体,极易溶于水而形成盐酸,对人、动植物危害很大。排入大气后可形成酸雨,而燃烧过程中产生的HCl会造成受热面的高温腐蚀损毁和尾部受热面的低温腐蚀。烟气中HCl主要有以下几种途径:

有机氯化物如PVC,塑料等的燃烧所产生的;垃圾中的无机氯如NaCl。一般认为城市固体废弃物中的NaCl与其他物质反应生成HCl是垃圾焚烧烟气HCl的一个主要来源。HCl生成机理如下:

(1) 有机氯化物(以PVC为例)生成HCl的总反应为

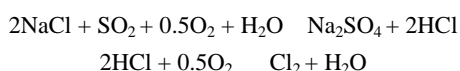
$$C_xH_yCl_z + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + HCl + \text{不完全燃烧物}$$

(2) 无机氯化物生成HCl的反应式为:



式中 $n=4$, $m=4$ 或 2 。

当垃圾中的NaCl、N、S、水分含量较高时,HCl的生成机理为:



2.2.2 HCl的控制

研究表明,在850~1050的炉温范围内向炉内喷入干粉Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、醋酸钙等碱性物质作为吸附剂,可减少HCl的生成量。其次在烟气处理过程中可采用以下3种方式进行处理。

(1) 干式系统。采用石灰乳或碱液在吸收塔内反应脱除HCl,反应为:



(2) 半干式系统。在喷雾吸收塔内,被雾化了的石灰

浆与热烟气体相接触,经过复杂的传质、传热反应过程,HCl被脱除。但其成本较高。

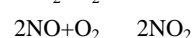
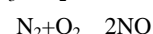
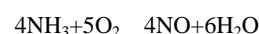
(3) 湿式系统。烟气先经过喷雾干燥塔初洗,通过除尘器后再进入湿法洗涤吸收塔洗涤,其HCl的脱除效率最高,但成本也最高。

应指出,在炉内添加碱性氧化物不仅可达到对HCl的脱除目的,也对二恶英的生成具有抑制作用。通过石灰石或碱性氧化物对HCl的吸收,从而阻止HCl的进一步分解,可有效地降低氯源,起到抑制二恶英生成的作用^[4,5]。

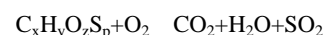
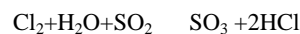
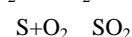
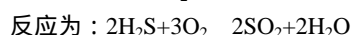
2.3 NO_x和SO₂的产生与控制

2.3.1 NO_x、SO₂的产生

NO_x可分为燃料型NO_x和热力型NO_x。燃料型NO_x是指氧和燃料中的氮发生反应生成。而热力型NO_x是指空气中的N₂和O₂在高温下直接反应的生成物。相关反应为:



SO₂通常是垃圾中的含硫化合物焚烧氧化产生。另外,在垃圾的焚烧过程中,有的需要混掺煤粉,这也是生成SO₂的一个原因。SO₂对环境的危害比较大,是形成酸雨的主要来源之一。在还原气氛条件下,垃圾中的H₂S一般经由如下的动力学氧化成SO₂的:



2.3.2 NO_x与SO₂的控制

焚烧尾气中,对NO_x的控制措施有:

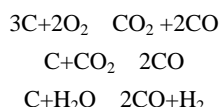
George Tchobanoglous等人研究认为,焚烧方式控制包括烟气循环方式和低过量空气运行。烟气循环方式指从焚烧炉中排出的部分尾气重新返回焚烧炉中,低过量空气操作是指适量控制输入焚烧炉的一次风和二次风,这样使得焚烧炉处于贫氧或气化状态,这时热力型NO_x的产生就会降低。另外,还可以采用低NO_x燃烧器,水蒸气喷射法,催化吸收和均相吸收等方法。燃烧过程中,NO_x和SO_x作为污染物被释放到大气中。Roesler J F和Glarborg P等人认为,SO_x会影响火焰中O、H、OH和HO₂等活性物质的成分比例^[6,7]。因此,高温燃烧中的NO_x、SO_x会和HCl、H₂O等会发生更复杂的相互作用,进而影响火焰特性和污染物的化学成分。

如果对烟气采用碱性物质如NaOH、Ca(OH)₂等液体或CaO固体作吸收剂,并配合适当的除尘措施,是可以使排烟在硫化物、氯化物、粉尘等项目上达标的。但其缺点主要是投资与运行费用太高。有研究表明,采用炉内固硫固氯技术,使焚烧炉中的温度范围及燃料与掺入的钙基类物质的停留时间长,均会给固硫反应创造有利条件。既可降低成本,又能取得良好的除掉酸性气体的效果。

2.4 CO的产生与控制

CO是由于生活垃圾中的可燃物不完全燃烧产生的,它

是碳氢燃料和氧发生的化学反应的中间产物。可燃物中的碳元素的大部分被氧化成 CO_2 , 但由于垃圾在燃烧气化过程中炉膛局部供氧不足或温度较低, 就会产生 CO 排放到周围环境中。当燃烧温度接近 1500 时, CO 转化成 CO_2 的平衡常数会降低, 造成 CO 浓度明显升高。另外, 有研究表明, 燃烧过程中 CO 的浓度和 PCDD/Fs 的浓度大小有一定关联, 在经常性的生产中大致可以借助 CO 的浓度指标控制监测 PCDD/Fs 的浓度。关于 CO 的主要反应有:



循环流化床技术使生活垃圾被包围在沸腾状的床砂中, 强化了炉内燃烧, 使物料能充分地跟氧反应。同时通过提高二次风压头, 保证其有很大的穿透深度, 使燃烧更充分完全, 从而降低 CO 的排放。

2.5 粒状物、重金属的产生与控制

2.5.1 粒状物的产生机理与控制

生活垃圾在焚烧过程中, 由于高温热分解、氧化的作用, 燃烧物及其产物的体积和粒度减小。其中的不可燃物大部分滞留在焚烧炉炉排上以炉渣的形式排出, 一部分质小体轻的物质在气流携带及热泳力的作用下, 与焚烧炉产生的高温气体一起在炉膛内上升, 经过与锅炉的热交换后从锅炉出口排出, 形成含有颗粒物即飞灰的烟气流。

垃圾焚烧的粒状物的控制主要有静电分离、过滤、离心沉降及湿法洗涤。常用的设备有布袋除尘器、静电除尘器及文丘里除尘器。布袋除尘器对粒径 $1\mu\text{m}$ 以下的颗粒物的除尘效果优于静电除尘器。对烟尘、重金属、二恶英等有机物类污染物有较好的除尘效果。国外研究表明, 静电除尘器可使颗粒物的浓度控制在 $45\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下; 文丘里除尘器虽然有很高的除尘效果, 但对其后续废水的处理费用过高。

2.5.2 重金属的排放与控制

重金属类污染物源于焚烧过程中生活垃圾所含重金属及其化合物的蒸发。主要有 As、Cd、Cr、Hg、Cu、Sb、Ge、Sn、Ni、Pb 及 Zn 等。重金属在高温下一部分以气态形式存在, 一部分被氧化后吸附在烟气中的颗粒物上。重金属不能被生物分解且能在生物体内富集或形成毒性更强的化合物, 通过食物链最终对人体造成危害。城市垃圾中垃圾成分复杂, 其所含重金属种类很多, 一般垃圾分类只能减少重金属的含量, 并不能完全去除重金属。经过焚烧处理后, 虽然经过垃圾分拣, 除去了明显易生成重金属污染的垃圾源, 但仍有大量目标重金属存在于底灰或者蒸发于尾气中^[8]。为达到排放标准, 有必要对焚烧过程中出现的重金属加以控制。

根据重金属的形成机理, 以下方法可以对其进行有效控制:

(1) 喷射诸如活性炭等粉末, 吸附重金属形成较大颗粒而被除尘设备捕集。向烟气中干喷活性炭吸附剂、采用循环流化床技术以及垃圾的气化熔融技术可以将炉内的重金属固定在炉渣中, 从而达到降低重金属的目的。如对汞的去除

法, 可向尾气中喷入粉末状的活性炭, 其吸附机理是气体分子向碳基体扩散, 由于分子间范德华力的作用, 使扩散来的分子保留在表面, 其汞的脱除的效率可达 90%。

(2) 降温使重金属自然凝聚成核或冷凝成粒状物后被除尘设备捕集; 重金属以固态、液态和气态的形式进入除尘器, 当烟气冷却时, 气态部分转变为可捕集的固态或液态。

(3) 将尾气通过湿式洗涤塔, 去除其中水溶性的重金属化合物。对挥发性较强的重金属如 Hg 的控制却相对较难。瑞典一个垃圾焚烧厂利用“湿法净化+静电除尘+后续冷却”的工艺使汞(固态+气态)的排放浓度降低为 $0.01\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

(4) 催化转变, 改变重金属种类, 使饱和温度低的重金属元素形成饱和温度高的且较易凝结的氧化物或络合物, 被除尘设备捕集。

3 结 论

(1) 城市垃圾成分复杂, 在其焚烧处理过程中会产生多种污染物, 不仅会产生 PCDDs/PCDFs 等对环境造成严重危害的微量污染物, 而且还会产生 HCl 、 NO_x 、 SO_2 、 CO 、粒状物、重金属等污染物。

(2) PCDDs/PCDFs 主要是由于城市垃圾中存在含氯化物所致。通过控制垃圾焚烧条件、尾气处理, 以及吸附固化等方法防治, 但二恶英类污染物的机理性的控制手段还未成熟。

(3) NO_x 、 SO_2 、以及颗粒物可以用较为成熟的烟气处理技术进行治理。重金属的控制主要是用除尘器或使用相应的吸附剂处理, 国外一些相关技术值得借鉴。

(4) 焚烧炉的焚烧方式、炉型的选择, 炉温和湍流度, 以及停留时间和除尘技术等因素对影响垃圾焚烧污染物的排放有重要影响。

参 考 文 献

- [1] Lin K, Pan W P, Riley J T. A study of chlorine behavior in a simulated fluidized bed combustion system [J]. *Fuel*, 2000, 79(9): 1115 ~ 1124.
- [2] 王华, 何方. 二恶英零排放化生活垃圾直接气化熔融焚烧技术[J]. *工业加热*, 2001(2): 6 ~ 10.
- [3] Sam-Cwan K, Hwan J S, Il-Rok J, et al. Removal efficiencies of PCDDs/PCDFs by air pollution control devices in municipal solid waste incinerators [J]. *Chemosphere*, 2001, 43(4-7): 773 ~ 776.
- [4] 张金成, 姚强, 吕子安. 垃圾焚烧二次污染物的形成与控制技术[J]. *环境保护*, 2001(5): 17 ~ 18.
- [5] 李斌, 池涌, 李水清. 流化床固体废气物焚烧的 HCl 排放特性[J]. *环境工程*, 1998, 16(3): 61 ~ 63.
- [6] Floyd Hasselriis, Anthony Licata. Analysis of heavy metal emission data from municipal waste combustion [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, 47(1-3, Special Issue): 77 ~ 102.
- [7] Roesler J F, Yetter R A, Dryer F L. Kinetic interactions of CO , NO_x and HCl emissions in Postcombustion gases [J]. *Combust Flame*, 1995, 100: 495 ~ 504.
- [8] Glarborg P, Kubel D, Dam-Johansen K, et al. Impact of SO_2 and NO on CO oxidation under post-flame conditions [J]. *Chem Kinet*, 1996, 28(10): 773 ~ 790.

编辑: 闻 彰