

生活垃圾与危险废物焚烧二噁英类排放特征研究

王玉祥¹, 杨文武¹, 王厚俊¹, 董圆媛^{2*}

(1. 江苏省泰州环境监测中心, 江苏 泰州 210000; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210019)

摘要:对某省 52 家焚烧企业(21 家生活垃圾和 31 家危险废物)排放烟气数据进行了分析, 结果表明, 两类焚烧企业二噁英类 17 种单体分布有所不同, 生活垃圾焚烧烟气中浓度较高的是 O₈CDD 和 O₈CDF; 危险废物焚烧烟气中较大的是 2,3,4,7,8-P₅CDF, 2,3,7,8-T₄CDD 和 1,2,3,7,8-P₅CDD; 两类焚烧企业二噁英类单体对 I-TEQ 贡献最高的都是 2,3,4,7,8-P₅CDF, 贡献率分别为 0.7%~45% 和 10%~67%; 两者的 17 种二噁英类与 I-TEQ 的相关性分析表明, 1,2,3,7,8-P₅CDF 在 2 类焚烧炉中与 I-TEQ 均存在较高的相关性, 其相关系数分别 0.932 和 0.927, 可以作为潜在的测定指示物。

关键词:生活垃圾焚烧; 危险废物焚烧; 二噁英类; 排放特征

中图分类号: X592; X705

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2019)06-0014-04

Study on Emission Characteristics of Dioxins from Domestic Waste and Hazardous Waste Incineration

WANG Yu-xiang¹, YANG Wen-wu¹, WANG Hou-jun¹, DONG Yuan-yuan^{2*}

(*Jiangsu Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Jiangsu 210000, China; 2. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210019, China*)

Abstract: The emission data of flue gas from 52 incineration (21 domestic waste and 31 hazardous waste) in a province were analyzed, we found that the distribution of 17 monomers of dioxins in the two types of incineration enterprises was different, O₈CDD and O₈CDF showed higher concentrations in the flue gas produced by incineration of domestic waste, while the larger ones in the hazardous waste incineration flue gas were 2,3,4,7,8-P₅CDF, 2,3,7,8-T₄CDD and 1,2,3,7,8-P₅CDD. Regardless of whether it is domestic waste or hazardous waste incineration, the dioxin monomer 2,3,4,7,8-P₅CDF contributed the highest to I-TEQ, with the contribution rates of 0.7% to 45% and 10% to 67%, respectively. The correlation analysis between the 17 dioxins and I-TEQ of the two showed that 1,2,3,7,8-P₅CDF had a high correlation with I-TEQ in the 2 incinerators, and the correlation coefficients were 0.932 and 0.927, respectively, showing that it can be used as a potential indicator of measurement.

Key words: Domestic waste incineration; Hazardous waste incineration; PCDD/Fs; Emission characteristics

二噁英类(PCDD/Fs)是多氯代二苯并对二噁英(PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(PCDFs)的总称,是毒性最大的一类持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs),特点是低挥发性、脂溶性和环境稳定性^[1],对人体有“三致”毒性^[2]。废弃物焚烧是 PCDD/Fs 的主要来源之一^[3],约占 PCDD/Fs 排放总量的 17.2%^[4]。以往对废弃物的传统处理大多以填埋为主,随着中国城市化进程的加快,生活垃圾产量日益增加,填埋已

经不能满足现实需要。焚烧垃圾可以减容减量,已逐渐成为主要的废弃物处理方式,由于焚烧技术和工艺条件的限制,焚烧过程会产生一定量的二噁英。国外学者对生活垃圾^[5]和危险废物^[6-8]焚烧行业二噁英排放源和排放现状的研究开展较早,国内学者对其研究^[9-10]也陆续展开。现通过现场采样和实验室分析,研究了某省 52 家焚烧企业(21 家生活垃圾和 31 家危险废物)焚烧烟气中 PCDD/Fs 排放特性和单体与毒性当量(I-TEQ)相关性,

收稿日期:2019-01-03;修订日期:2019-06-11

基金项目:江苏省环保科研计划基金资助项目(2014013;2017011)

作者简介:王玉祥(1986—),男,工程师,硕士,主要从事环境监测和现场采样工作。

* 通讯作者:董圆媛 E-mail: dyy-nj@163.com

找出部分化合物可作为 PCDD/Fs 的指示物。

1 研究方法

1.1 样品采集

在焚烧及净化设施均处于正常运行状态下,焚烧炉运行负荷均 $> 75\%$, 依据《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397—2007), 采集 52 家焚烧企业焚烧炉中排放的烟气样品。

1.2 仪器与试剂

高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪(HRGC-HRMS)(DFS, Thermo Corporation USA); 色谱柱 DB-5MS(J&W Scientific USA)。二噁英类标准品: 采样内标 EPA23 SS, 提取内标 EPA23 IS, 进样内标 EPA23RS(Weillington Laboratories CNA); 甲苯、丙酮、二氯甲烷、正己烷(农残级, J. T. Baker, USA); 壬烷(优级纯, XAD-2)树脂(Sigma Aldrich, USA); 实验用水为超纯水等。

1.3 样品分析

样品在 4°C 以及避光条件下运输到实验室, 分析方法采用《环境空气和废气二噁英类的测定》(HJ 77.2—2008)^[11]。采样体积均以 O_2 (干气) 体积分数为 11% 作为基准换算。

1.4 二噁英总毒性当量(I-TEQ)计算

样品涉及的 PCDD/Fs 包括 PCDDs 和 PCDFs 两大类共 17 种异构体, 其 I-TEQ 是通过各异构体实测值同国际毒性当量因子(I-TEF)相乘, 换算得到相应异构体 I-TEQ 后加和, 计算得到样品总的 I-TEQ。低于样品检出限的测定结果用 $1/2$ 样品检出限计算^[11]。

2 结果与讨论

2.1 52 家焚烧企业焚烧烟气中二噁英类 17 种单体分布特征及对 I-TEQ 贡献率

2.1.1 二噁英 17 种单体分布特点

图 1 为 52 家焚烧企业焚烧后废气中检出的二噁英 17 种单体浓度平均占比。17 种单体均在两类焚烧企业焚烧后废气中检出, 分布有所不同。生活垃圾焚烧产生的二噁英单体浓度平均占比最大的是 O_8CDD , 为 $1.7\% \sim 89.8\%$, 其次是 O_8CDF , 为 $1.9\% \sim 53.6\%$; 危险废物焚烧产生的二噁英单体占比最大的 $2,3,4,7,8-\text{P}_5\text{CDF}$, 为 $12.9\% \sim 49.3\%$, 其次是 $2,3,7,8-\text{T}_4\text{CDD}$, 为 $3.0\% \sim 59.3\%$; $1,2,3,7,8-\text{P}_5\text{CDD}$ 占比为 $2.8\% \sim$

27.8% 。

生活垃圾的组成为厨余类 $39.8\% \sim 53.3\%$, 橡塑类 $16.5\% \sim 33.4\%$, 纸类 $5.61\% \sim 7.95\%$, 纺织类 $1.14\% \sim 5.16\%$ ^[12], 氯元素来源比较丰富, 导致生活废弃物焚烧排放的 PCDD/Fs 平均氯化度非常高, 可达到 7.31 ^[13], 更容易产生的高氯代 PCDD/Fs, 这就是生活垃圾焚烧烟气中 O_8CDD 与 O_8CDF 占据主要部分的缘故。

一般 4~5 氯代的二噁英主要由气相催化反应或者非催化火焰反应合成得到, 而 6~8 氯代产物主要通过从飞灰表面进行的从头合成反应生成^[14]。危险废弃物中含有的废弃金属、废旧电池以及高含量的金属氯化物充当催化剂, 有利于二噁英类催化合成, 可根据二噁英类单体的氯化度, 来说明两种烟气合成过程, 生活垃圾焚烧产生二噁英类很有可能属于从焚烧炉焚烧开始反应得到; 而危险废物焚烧产生的二噁英类可能属于催化或者非催化火焰反应得到。

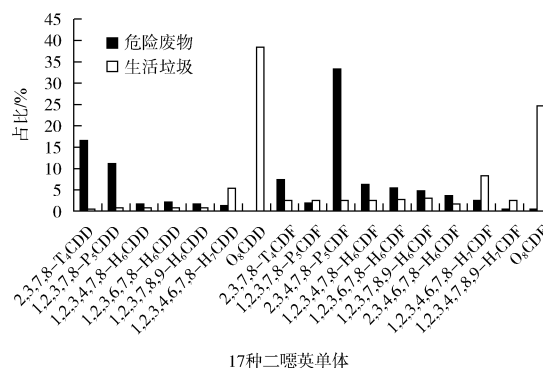


图 1 52 家焚烧企业焚烧烟气中 17 种二噁英单体浓度平均占比

2.1.2 二噁英 17 种单体对 I-TEQ 贡献率

PCDD/Fs 同系物分布在不同的垃圾焚烧设备中有差异, 但不同的 PCDD/Fs 单体对 I-TEQ 的贡献率在不同的垃圾焚烧设备中却十分相似。

图 2 为生活垃圾焚烧和危险废物焚烧烟气中 17 种二噁英类单体对 I-TEQ 的平均贡献率。由图 2 可见, 危险废物焚烧产生的二噁英类 17 种单体中, 对 I-TEQ 的贡献较大的是 $2,3,4,7,8-\text{P}_5\text{CDF}$ 、 $2,3,7,8-\text{T}_4\text{CDD}$ 和 $1,2,3,7,8-\text{P}_5\text{CDD}$, 平均贡献值分别为 42% 、 36% 和 13% ; 而生活垃圾焚烧产生烟气中的对 I-TEQ 的贡献值最大为 $2,3,4,7,8-\text{P}_5\text{CDF}$, 平均占比为 15% , 其他单体平

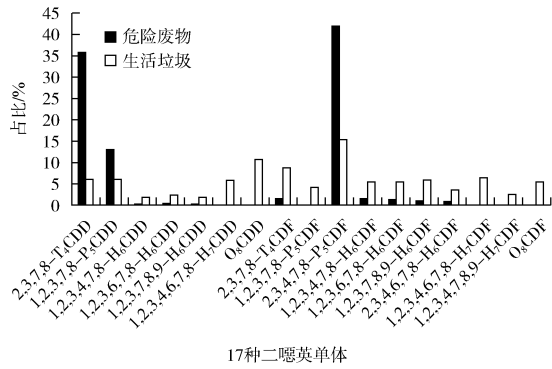


图 2 生活垃圾和危险废物焚烧烟气中 17 种二噁英单体浓度对 I-TEQ 的贡献率

均贡献值为 1.8% ~ 10%, 分布比较均匀, 整体波动范围不大。不管是生活垃圾还是危险废物的焚烧, 其 I-TEQ 为 2,3,4,7,8-P₅CDF 的贡献最大, 这与文献[9,14-17]得出的 2,3,4,7,8-P₅CDF 贡献率为 33.1% ~ 34.5% 和 >30% 结论相似。主要因为 I-TEQ 等于 PCDD/Fs 单体质量浓度乘以 I-TEF, 生活垃圾焚烧废气中 2,3,4,7,8-P₅CDF 平均占比约 2.5%, 远低于 O₈CDD 的 38.3% 和 O₈CDF 的 24.7%, 但其毒性当量因子

(TEF = 0.5) 却是 O₈CDD (TEF = 0.001) 与 O₈CDF (TEF = 0.001) 500 倍; 危险废物焚烧烟气中 2,3,4,7,8-P₅CDF 平均占比为 33.2%, 2,3,7,8-T₄CDD 为 16.4%, 两者之比 >2 倍关系, 而 2,3,4,7,8-P₅CDF 的 TEF 仅为 2,3,7,8-T₄CDD 二分之一倍; 由此可见, 两种焚烧烟气对 I-TEQ 的贡献最大的是 2,3,4,7,8-P₅CDF。

2.2 不同的 PCDD/Fs 单体与 I-TEQ 的相关性分析及有效性检验

使用最小二乘法, 分别计算 2 种垃圾焚烧产生的 17 种二噁英单体与 I-TEQ 回归方程和线性相关系数(R), 结果见表 1。采用相关系数检验法, 验证各个单体与 I-TEQ 的相关性, 算出的 R 再与其临界值作比较, 若 R > 临界值, 则认为该二噁英单体与 I-TEQ 存在相关性。查阅相关资料, 在 99.9% 置信水平下, 生活垃圾和危险废物的 R 临界值分别为 0.665 2 和 0.518 9。由表 1 可见, 有 9 种二噁英类单体与 I-TEQ 存在相关性, 其中 1,2,3,7,8-P₅CDF 相关性最高, 其相关系数分别为 0.932 和 0.927, 远大于临界值, 结果表明, 1,2,3,7,8-P₅CDF 与 I-TEQ 存在较好的相关性。

表 1 2 类焚烧炉中 17 种 PCDD/Fs 单体与 I-TEQ 的相关系数及相关性

二噁英类 17 种单体	生活垃圾		危险废物		相关性
	线性方程	R ²	线性方程	R ²	
2,3,7,8-T ₄ CDD	y = 17.1 x	0.457	y = 2.4 x	0.778	是
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	y = 11.9 x	0.685	y = 8.8 x	0.811	是
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	y = 60.1 x	0.742	y = 255 x	0.506	是
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	y = 46.4 x	0.662	y = 197 x	0.631	是
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	y = 58.1 x	0.760	y = 192 x	0.330	是
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	y = 10.4 x	0.078	y = 1 692 x	0.046	否
O ₈ CDD	y = 3.5 x	0.429	y = 231 255 x	0.324	否
2,3,7,8-T ₄ CDF	y = 7.8 x	0.489	y = 44.0 x	0.645	是
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	y = 19.6 x	0.869	y = 291 x	0.859	是
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	y = 16.0 x	0.025	y = 1.9 x	0.860	否
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	y = 14.6 x	0.735	y = 56.0 x	0.722	是
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	y = 9.9 x	0.575	y = 67.7 x	0.713	是
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	y = 8.6 x	0.425	y = 77.1 x	0.687	否
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	y = 17.3 x	0.664	y = 52.8 x	0.014	否
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	y = 10.3 x	0.159	y = 692 x	0.041	否
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	y = 14.8 x	0.003	y = 4 571 x	0.027	否
O ₈ CDF	y = 8.4 x	0.622	y = 127 185 x	0.002	否

3 结论

(1) 对某省生活垃圾和危险废物 2 种不同的垃圾焚烧设备中 PCDD/Fs 的同系物的分布进行了分析研究, 得到了不同垃圾焚烧设备中 PCDD/Fs

17 种单体分布特征, 在不同垃圾焚烧设备中, PCDD/Fs 的分布有所差异, 2 种垃圾焚烧设备中 PCDD/Fs 单体浓度平均占比最大的分别为 O₈CDD 和 2,3,4,7,8-P₅CDF。

(2) 危险废物焚烧产生的 17 种 PCDD/Fs 单体中,对 I-TEQ 的贡献是 2,3,4,7,8-P₅CDF、2,3,7,8-T₄CDD 和 1,2,3,7,8-P₅CDD,平均贡献值分别为 42%、36% 和 13%;而生活垃圾焚烧产生烟气中的对 I-TEQ 的贡献值最大为 2,3,4,7,8-P₅CDF,平均占比为 15%,其余单体占比为 1.8%~10%。

(3) 通过一元线性回归,计算 PCDD/Fs 17 种单体与 I-TEQ 的相关系数及判断其相关性,结果表明 1,2,3,7,8-P₅CDF 和 I-TEQ 的相关性最好,可作为 PCDD/Fs 潜在的测定指示物。

[参考文献]

- [1] VAN D B M, BIRNBAUM L S, DENISON M, et al. The 2005 world health organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds [J]. *Toxicological Sciences*, 2006, 93(2): 223-241.
- [2] EVERAERT K, BAEYENS J. The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(3): 439-448.
- [3] FIEDLER H. National PCDD/PCDF release inventories under the stockholm convention on persistent organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2007, 67(9): 96-108.
- [4] ZHENG M H, SUN Y Z, LIU W B. Study of China dioxin persistent organic pollutant emission inventory [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008.
- [5] RAO Q Q, WANG H, XU F X. Study on monitoring and sampling of dioxin in exhaust gas from pollution sources [J]. *Environmental Science and Management*, 2017, 42(7): 116-120.
- [6] VERMEULEN I, CANEGHEM J V, VANDECASTEELE C. Indication of PCDD/F formation through precursor condensation in a full-scale hazardous waste incinerator [J]. *Journal of Material Cycles & Waste Management*, 2014, 16(1): 167-171.
- [7] KARADEMIR A. Health risk assessment of PCDD/F emissions from a hazardous and medical waste incinerator in Turkey [J]. *Environment International*, 2004, 30(8): 1027-1038.
- [8] FABRELLAS B, SANZ P, ABAD E, et al. The spanish dioxin inventory Part I: incineration as municipal waste management system [J]. *Chemosphere*, 2001, 43(4): 683-688.
- [9] 高洪才, 倪余文, 张海军, 等. 不同垃圾焚烧设备中二噁英的排放特征和 I-TEQ 指示物的研究 [J]. *环境科学*, 2009, 30(5): 1545-1550.
- [10] 陈佳, 陈彤, 王奇, 等. 中国危险废物和医疗废物焚烧处置行业二噁英排放水平研究 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(4): 973-979.
- [11] 环境保护部. 环境空气和废气二噁英类的测定同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法: HJ 77.2-2008 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [12] 张海龙, 李祥平, 齐剑英, 等. 华南某市生活垃圾组成特征分析 [J]. *环境科学*, 2015, 36(1): 325-332.
- [13] 唐娜, 李馥琪, 罗伟铿, 等. 废物焚烧及工业金属冶炼烟气中二噁英的排放水平及同系物分布 [J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(4): 1496-1502.
- [14] 岳昌盛, 彭霖, 张艺伯, 等. 冶金烧结工序二噁英减排技术研究进展 [J]. *环境工程*, 2015, 33(12): 155-158, 162.
- [15] 李艳静, 张素坤, 冯桂贤, 等. 两种典型生活垃圾焚烧炉烟气中二噁英相态分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2011, 31(10): 1632-1636.
- [16] 胡晓兰. 上海市危险废物焚烧行业二噁英排放特征研究 [J]. *环境监测管理与技术*, 2014, 26(5): 15-18, 60.
- [17] 苏海英, 黎玉清, 张漫雯, 等. 废物焚烧厂烟气中 PCDD/Fs 和 PCNs 的排放特征 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(2): 499-507.

栏目编辑 李文峻

· 征订启事 ·

欢迎订阅 2020 年度《环境监测管理与技术》

《环境监测管理与技术》是由江苏省生态环境厅主管,江苏省环境监测中心和江苏省南京环境监测中心联合主办的集学术性与实用性于一体的环境科技双月刊。本刊为全国中文核心期刊(2004)、中国科技核心期刊、中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊,江苏省一级期刊。国内统一刊号:CN 32-1418/X,国际标准刊号:ISSN 1006-2009。

本刊以从事环境管理、环境监测、环境监察和环境教学的专业技术人员、管理干部、教师及其他环境科技工作者为服务对象,从多角度向读者介绍国内外环境保护的新成果、新技术、新动态和新经验。常设栏目有:管理与改革、专论与综述、研究报告、调查与评价、监测技术、争鸣与探索等。

本刊邮发代号:28-341,全国各地邮局均可订阅。本刊逢双月 25 日出版,定价为 15.00 元/期,全年定价 90.00 元,热忱欢迎新、老订户订阅。

联系电话:(025)83701931

电子信箱:HJJS@chinajournal.net.cn