

【文章编号】 1004-1540(2009)04-0332-06

二恶英发生源的建立及其性能分析

纪莎莎¹, 徐旭¹, 柯子斌¹, 陈彤², 李晓东²

(1. 中国计量学院 计量测试工程学院, 浙江 杭州 310018;

2. 浙江大学 机械与能源工程学院, 浙江 杭州 310027)

【摘要】 针对如何在臭氧紫外光-滑动弧系统中建立稳定的二恶英发生源用于降解二恶英的实验系统. 该发生源以医疗垃圾飞灰为对象, 通过加热飞灰本身和飞灰索提液的方式使其中的二恶英在一段时间内连续挥发. 结果表明, 290 °C时在飞灰发生源系统中, 二恶英初始阶段挥发速率极快, 后续的挥发速率急剧减小并趋于稳定, 总挥发量仅为总量的10%, 且难以再提高. 相对而言索提液发生源系统挥发出的二恶英更多更稳定, 但其挥发量受温度和注射速度的影响较大: 当注射速度为 $1 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 在 300 °C、400 °C、500 °C 三个不同温度段分别为 2.78%、7.88% 和 9.56%; 当温度为 500 °C, 注射速度为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 其挥发率提高到 48.7%. 研究还发现, 注射针头与管壁的残余量是影响挥发效率的两个重要因素, 当温度为 500 °C, 载气为 $1000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 注射速度为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 连续进样 1 h 后, 两者的残余量分别占注射总量的 40.0% 和 16.7%.

【关键词】 二恶英; 飞灰; 发生源; 注射速度

【中图分类号】 X505 **【文献标识码】** A

Establishment of a dioxin generating system and its performance analysis

JI Sha-sha¹, XU Xu¹, KE Zi-bin¹, CHEN Tong², LI Xiao-dong²

(1. College of Metrology and Measurement Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China;

2. College of Mechanical and Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A stable dioxin generating system has been constructed for the O_3 /UV/Gliding Arc system, and this system could be used to degrade PCDD/Fs. The medical waste fly ash was investigated as a material of the dioxin generating system. By heating fly ash or PCDD/Fs stock solution, dioxins evaporated. The results indicate that fly ash (1.0 g) is heated in oil at 290 °C, at first 15 min PCDD/Fs generated very fast, after 15 min the speed of generating slow down and become stable, but only 10% PCDD/Fs is generated, but it is hard to enhance. Compared with fly ash heating by oil, PCDD/Fs stock solution evaporating is better. It can generate more PCDD/Fs and is more stable. Temperature and feeding flow rate influence PCDD/Fs evaporation. When feeding flow rate is $1 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, at 300 °C, 400 °C, 500 °C, PCDD/Fs can evaporate 2.78%, 7.88% and 9.56%. At 500 °C, when feeding flow rate is $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, PCDD/Fs can evaporate

【收稿日期】 2009-09-24

【基金项目】 国家高技术研究发展计划(863计划)重点项目(No. 2007AA061302)

【作者简介】 纪莎莎(1985-), 女, 江苏徐州人, 硕士研究生. 主要研究方向为二恶英降解处理技术.

48.7%。The results also indicate that, remains contained in inject and in tube also influence the generating of PCDD/Fs. When tube is heated at 500 °C, N₂ gas flow rate is 1 000 mL · min⁻¹, feeding flow rate is 0.2 mL/min, solution evaporate 1 h, 40% and 16.7% PCDD/Fs is in inject and tube.

Key words: PCDD/Fs; fly ash; Dioxin generating system; inject speed

二恶英(Dioxins)是多氯二苯并二恶英(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs)和多氯二苯并呋喃(Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)的统称,具有致突变性、致癌性和致畸性等特性,被国际癌症研究中心列为人类一级致癌物,并且其很难通过化学降解和生物降解,具有热稳定性、低挥发性、脂溶性和环境稳定性等特点^[1,2]。因此,关于二恶英在环境中的来源、归宿及对人体健康潜在危害的研究成为当今国际环境界和公众最关注的热点之一。目前在废弃物焚烧过程中,对飞灰中含有的二恶英研究较多,具体方法包括热脱附、紫外光降解、超声波降解、催化降解等^[3]。而对气相或液态微粒二恶英降解的研究涉及较少^[4-7],其中一个主要原因是由于二恶英的复杂性和多样性,很难获得连续、稳定、较高浓度释放的二恶英发生源系统。这种情况限制了对气相或液态微粒二恶英降解规律的研究,也相应限制了焚烧炉尾部烟道二恶英降解技术的开发;除此之外,二恶英属于痕量污染物,其采样纯化步骤繁琐、分析价格昂贵,因此研究一个稳定而又可靠的发生源对于二恶英的研究具有重要的指导意义。其建立可为后续研究各种二恶英的降解方法提供基础,并大大简化了采样纯化的步骤,不受外界环境影响,具有稳定、可靠等优点。浙江大学的黄蕾通过加热五氯酚来产生二恶英,但是无法控制单位时间内生成的二恶英量^[7];横滨国立大学的Urano等人通过对焚烧烟气的收集和可控释放建立二恶英发生源,其可控范围为10⁻¹²~10⁻¹g/m³;其中做得较好的是我国台湾的“国立中央大学”的张木斌教授的研究小组,他们利用加热飞灰索提液的方法建立了较为稳定的发生源,其二恶英生成的可控范围为1.0 ng TEQ/Nm³~100 ng TEQ/Nm³^[8,9]。

本研究通过对油浴加热飞灰挥发二恶英和加热飞灰索提液两种产生挥发态二恶英的发生源系统进行实验研究,对其稳定性、挥发量以及相关影

响因素进行讨论,试图建立稳定的二恶英发生源系统,用于对气相或液态微粒二恶英降解规律的研究,为进一步开展焚烧炉烟气中二恶英降解寻找实验依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验系统

1.1.1 飞灰二恶英发生源系统 图1为油浴加热飞灰二恶英发生源系统,包含气源(空气)、流量计、油浴及油浴加热装置、二恶英发生装置(三通U形管)和气体回收装置。飞灰样品取自某工业和医疗废弃物流化床焚烧炉布袋除尘器。空气流量保持400 mL · min⁻¹时,当油浴温度达到290 °C时装入1 g飞灰,采用XAD-2树脂吸附飞灰挥发的二恶英。有关飞灰二恶英发生源系统的工况详见表1。

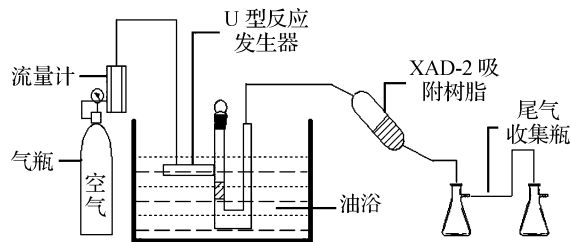


图1 飞灰二恶英发生源系统

Figure 1 Fly ash Dioxin generation system

表1 飞灰发生源系统的实验工况

Table 1 Experimental conditions of Oil-heating fly ash generation system

飞灰质量 /g	二恶英总量 /pg	反应时间 /min	加热温度 /°C	气流量 /mL · min ⁻¹
1	42 378.6	15	290	400

1.1.2 索提液二恶英发生源系统 图2为索提液二恶英发生源系统,包含气源(N₂)、流量计、微量进样器、蠕动泵、二恶英发生装置和气体回

收装置. 将 30 g 飞灰用 250 mL 甲苯索氏抽提 24 小时浓缩至 1~2 mL, 定容 10 mL, 取 20 μL 用于定量分析, 剩余部分用于实验. 实验时保持载气流量 1 000 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 加热石英管达到设定温度后, 通过微量进样器按一定速度将索提液注入石英管内, XAD-2 树脂吸附挥发的二恶英用于后续分析. 有关索提液二恶英发生源系统的工况详见表 2.

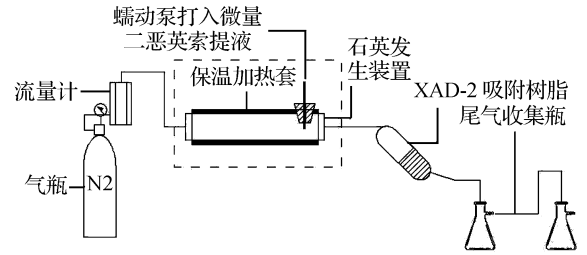


图 2 索提液二恶英发生源系统

Figure 2 Dioxin-containing gas stream generation system

表 2 索提液发生源系统的实验工况

Table 2 Experimental conditions of Dioxin-containing gas stream generation system

序号	管壁温度 / $^{\circ}\text{C}$	采样时间 / min	注射速度 / $(\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	注射质量浓度 / $(\text{pg} \cdot \mu\text{L}^{-1})$	注射当量浓度 / $(\text{pg TEQ} \cdot \mu\text{L}^{-1})$	注射总量 / pg	注射总的毒性当量 / pg I-TEQ
1	300	20	1	557	59.6	11 400	1 190
2	400	20	1	557	59.6	11 400	1 190
3	500	20	1	557	59.6	11 400	1 190
4	500	20	200	2.79	0.30	11 400	1 190
5	500	60	200	2.79	0.30	34 200	3 570

1.2 样品的处理和分折

1.2.1 试剂与仪器 本研究采用的试剂和标准物质有以下几种: 二氯甲烷, 正己烷, 甲苯、丙酮均为农残级(美国 TEDIA); 无水硫酸钠(分析纯, 400 $^{\circ}\text{C}$ 至少烘 3 h); 氧化铝(Aluminium Oxide 90 active neutral, 63~200 目, 600 $^{\circ}\text{C}$ 下烘 24 h); 硅胶(Silica gel 60 63~200, 70-230 目, 600 $^{\circ}\text{C}$ 烘至少 12 h); PCDD/Fs 标准样品均购于美国同位素实验室(Cambridge Isotope Laboratories Inc). 预处理所用仪器包括氮吹浓缩仪(美国 Organomation); 全自动旋转蒸发器(瑞士, Buchi), 分析仪器为日本 JEOL 公司生产的 JMS800D 高分辨色质联用仪(Agilent 6890, USA; JMS-800D JEOL, Japan).

1.2.2 样品处理 根据 EPA1613 方法对样品进行预处理. 样品加入 5 μL EPA1613-LCS1(含有 15 种标记的 2,3,7,8 氯取代 PCDD/Fs) 标样后用 250 mL 的甲苯索氏提取 24 h, 旋转蒸发浓缩至 1~2 mL 后转移至 10 mL 离心管. 取其中一半浓缩液进行多级硅胶柱和氧化铝柱纯化, 纯化前加入净化标样(^{37}Cl -2378- T_4CDD) 5 μL , 浓缩至近干. 进样前, 加入 ^{13}C -1,2,3,4-TCDD 和 ^{13}C -1,2,3,7,8,9-HxCDD 各 1 000 pg 后涡轮混匀, 待分析.

1.2.3 仪器分析条件 使用日本 JEOL 公司的高分辨气相色谱与高分辨质谱联用仪对样品中的

二恶英进行分析. PCDD/Fs 分析色谱条件: 色谱柱为 DB-5(60 m \times 0.25 mm I. D., 0.25 μm film thickness); 无分流进样, 进样量为 1 μL ; 载气(氮气)流速为 1.2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 程序升温: 初始温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 25 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升到 190 $^{\circ}\text{C}$, 然后以 3 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升到 280 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 20 min. 高分辨质谱仪为电离方式为电子轰击源(EI), 电子能量为 38 eV; 测定的质谱调谐参数为: 分辨率 \geq 10 000. PCDD/Fs 的定量通过检测含有不同氯原子数 PCDD/Fs 所对应的 M 和(M+2) 或(M+4) 的质谱峰及对应的同位素质谱峰得到, 采用的毒性当量因子为国际毒性当量因子(I-TEF).

1.2.4 质量控制与保证 对索提前加入预处理样品中的 15 种 ^{13}C 内标化合物进行回收率测定, 测得的回收率都在 70%~130% 之间, 满足美国 EPA1613 方法的要求.

2 结果

2.1 灰发生源系统的二恶英释放特性

图 3 为油浴温度 290 $^{\circ}\text{C}$ 时每隔 15 min 取样得到的飞灰发生源系统挥发的 17 种 2,3,7,8 取代二恶英, 共取了四组样品. 从图可见在加热的初始阶段飞灰中的二恶英挥发量(即通过发生源之后检测到的可用于后续试验的二恶英含量, 下同)

明显高于后续阶段,而后续 3 个时间段的释放速度相对稳定.图 4 为 2,3,7,8 取代二恶英在不同时间段的挥发速率,同样初始阶段的二恶英挥发速率远远高于其他阶段,15 min 后加热飞灰释放的二恶英毒性当量也较为稳定,且浓度高于可测标准一个数量级以上,可以作为发生源.但用其作为发生源存在许多缺陷,首先其在不同时间段挥发出的二恶英量有明显差异,分析原因可能是二恶英主要吸附在飞灰表面孔隙,当通入热气氛后表面二恶英迅速挥发,经过一段时间后飞灰表面的二恶英含量减少,从而使挥发速度逐渐趋于稳定.本实验采用 15 min 作为时间间隔,得出上述结论,但事实上并不能准确得出二恶英迅速挥发的时间段;其次,此系统的二恶英的挥发率(即二恶英挥发量与二恶英投入总量之比,下同)仅为 10%,不能很好的满足试验要求;最后油浴本身升温有限,成为了限制飞灰中二恶英挥发量的重要因素,因此不建议采用加热飞灰来作为二恶英发生源系统.

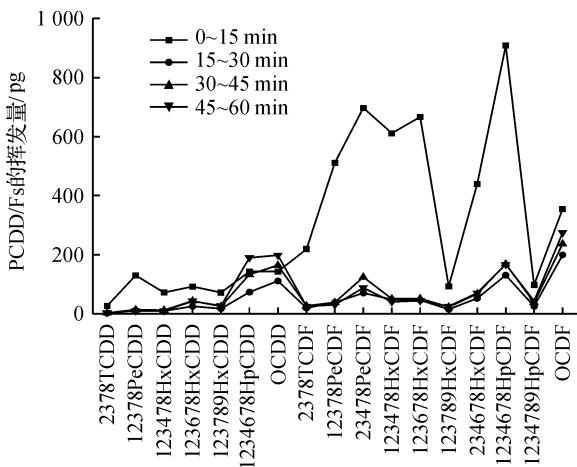


图 3 不同时间段飞灰发生源系统二恶英同系物挥发量
Figure 3 Evaporation of PCDD/Fs by Oil—heating fly ash in an hour

2.2 索提液发生源系统的释放特性

2.2.1 二恶英释放的稳定性 图 5 给出了注射速率 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时索提液发生源系统的二恶英挥发特性与时间的关系.由图可见随时间二恶英挥发量变化较小,各采样时间段基本维持在总量的 16%左右,总挥发率为 48.7%,即二恶英挥发速度几乎与时间无关.索提液中二恶英分布均

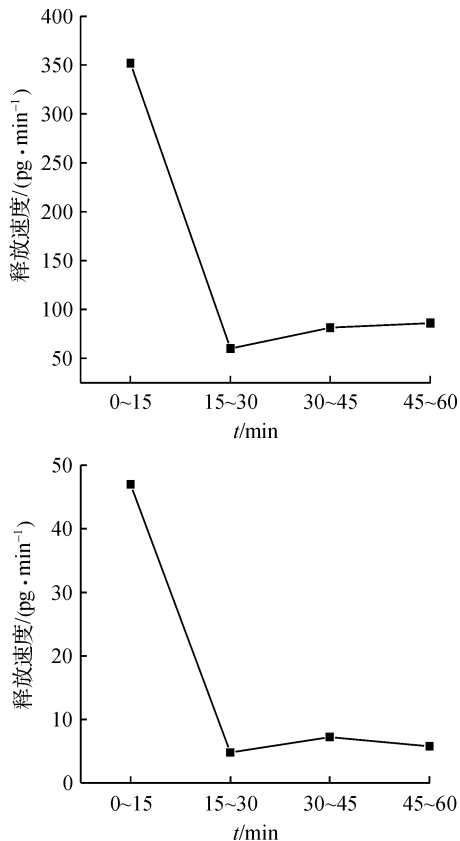


图 4 不同时间段二恶英的释放速度
Figure 4 Evaporation speed of PCDD/Fs by Oil—heating fly ash in an hour

匀,而飞灰中二恶英分布不确定;索提液的注入速率可控,而飞灰中二恶英挥发速度与时间呈非线性关系,为不可控因子,影响二恶英发生的稳定性.可以说索提液发生源系统在稳定性方面优于飞灰发生源系统.

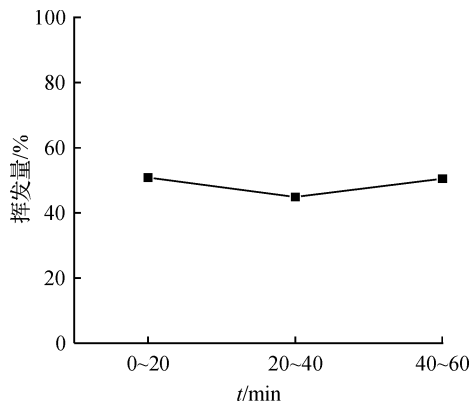


图 5 二恶英挥发率与时间的关系
Figure 5 Relationship between evaporation and time

2.2.2 温度对二恶英挥发率的影响 图6为注射速率为 $1 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,管内温度对索提液产生二恶英的影响.由图可见随着温度的增加,加热索提液系统产生的二恶英量有所增加.当温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,生成二恶英总量分别为 34.2 pg I-TEQ 、 93.88 pg I-TEQ 和 113.88 pg I-TEQ ,分别占总量的 2.78% 、 7.88% 和 9.56% .图7给出了温度对索提液二恶英各同系物释放的影响,随着温度增加二恶英各同系物的释放量均有所增加,分析其原因可能与其的理化特性有关:二恶英的物理化学特性相当稳定且熔沸点较高,以 $2,3,7,8\text{-TCDD}$ 为例,其熔融点为 $303 \text{ }^\circ\text{C} \sim 306 \text{ }^\circ\text{C}$;沸点为 $421.2 \text{ }^\circ\text{C} \sim 446.5 \text{ }^\circ\text{C}$ [10].随着管内温度的升高,二恶英可能会由固态转为熔融态,再转为气态,当其其为气态时,其随着载气进入发生系统的可能性高于固态或者是熔融态,所以随着温度的升高,二恶英的释放量会有所增加.尤其是对于一些熔沸点较高的同系物来说表现更为明显,如 $1,2,3,4,6,7,8,9\text{-OCDF}$,其熔融点已经达到 $444.8 \text{ }^\circ\text{C}$,其在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的释放量是 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 14.6 倍,是 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 2.3 倍;而对于熔沸点较低的同系物来说,如 $2,3,7,8\text{-TCDD}$,其熔点为 $227 \text{ }^\circ\text{C}$,其在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的释放量是 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 1.6 倍,是 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 1.4 倍,挥发量提高不明显.

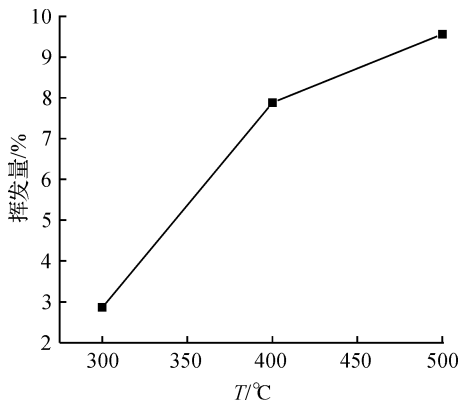


图6 二恶英挥发率与温度的关系

Figure 6 Relationship between evaporation and temperature

2.2.3 注射速度对二恶英挥发率的影响 图8给出了 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,注射速度对索提液二恶英挥发的影响.注射速度为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时二恶英各类同系物的挥发量明显高于注射速度为

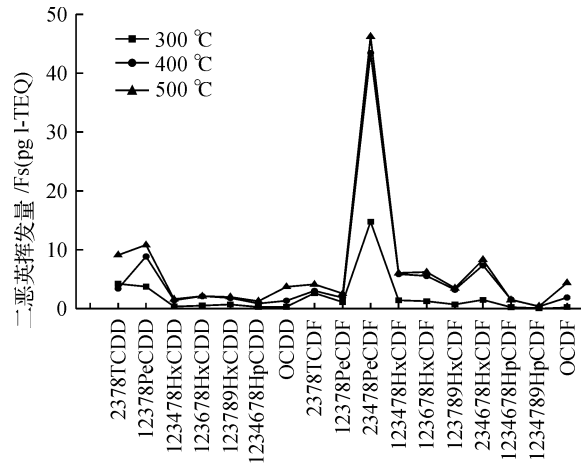


图7 温度对二恶英各同系物挥发的影响

Figure 7 Effect of temperature on Volatile of PCDD/Fs

$1 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.分析其原因可能是由于正己烷的沸点仅为 $68.7 \text{ }^\circ\text{C}$,随着温度提高其在进样器针头内挥发速度加快,从而使更多的二恶英在还未随着正己烷被注射到石英管时就已滞留在针头中无法被载气带出.当注射速度为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,挥发的二恶英占索提液二恶英总量的 45% 左右,随着注射速度的加快,缩短了索提液在针头中的停留时间,从而使更多含有二恶英的正己烷通过载气进入系统.

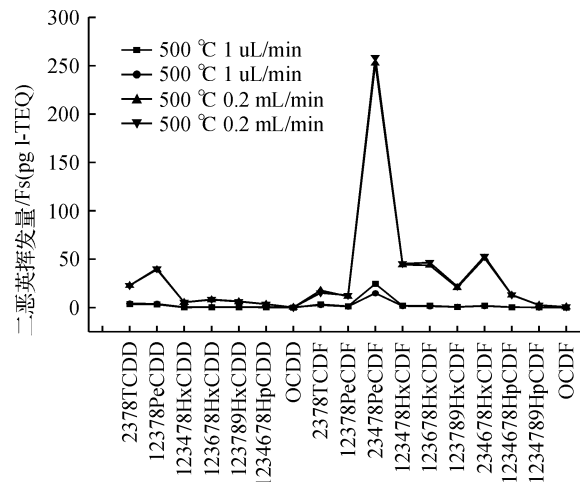


图8 注射速度对二恶英各同系物挥发的影响

Figure 8 Effect of inject speed on Volatile of PCDD/Fs

2.2.4 索提液二恶英发生源系统的质量平衡 温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$,注射速度为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时二恶英发生源工作状况较佳,但是挥发率仍停留在 50% 左右.分析其原因可能与针头残余量以及系

统管壁残余量有关,通过质量平衡的方法进行分析.按上述实验条件发生源连续运行1 h,分别计算挥发的二恶英以及针头和系统管壁残留,结果如表3所示.挥发二恶英为1571.2 pg I-TEQ,针头残留1438.5 pg I-TEQ,管壁残留585.9 pg I-TEQ,总量为3517.6 pg I-TEQ,误差1.6%,质量基本平衡.分析表明针头残余二恶英占总量40%,是影响二恶英挥发的重要因素.虽然通过增加注射速度减少了二恶英在针头中的残留,但仍无法避免,主要还是与针头温度过高有关,可以尝试对针头进行单独的隔热或降温处理.而壁面残留则是影响二恶英挥发的另一个因素,注射出的二恶英索提液碰到管壁,由于石英管壁面温度较高正己烷溶液迅速挥发,二恶英残留于管壁,影响了二恶英的挥发.

表3 飞灰索提液发生源系统的二恶英质量平衡

Table 3 Mass balance of PCDD/Fs in generating system

二恶英总量 /(pg I-TEQ)	二恶英挥发量 /(pg I-TEQ)	针头淋洗液 /(pg I-TEQ)	管壁淋洗液 /(pg I-TEQ)	误差 /%
3 575	1 493	1 439	586	1.6

3 结 论

1)油浴加热飞灰发生源系统中二恶英挥发的稳定性与时间有关,经过15 min后其挥发出的二恶英量趋于稳定,但其挥发率较低,仅为二恶英总量的10%,且受油浴加热温度限制无法再提高.加热飞灰索提液生成二恶英具有较强的稳定性,并具有可知可控等优点,可以满足长时间的连续型实验.

2)在加热飞灰索提液生成二恶英的发生源中,温度和速度是决定挥发率的重要因素.由于二恶英具有较高的熔沸点,因此随着加热温度的提高,二恶英的挥发率有较为显著的提高,分别为2.78%、7.88%和9.56%;而当注射速度为0.2 mL·min⁻¹时挥发率达到近50%,远远高于注射速度为1 μL·min⁻¹时的挥发率,可能是由于通过

稀释溶液加快注射速度减少了二恶英在针头中的残留量.

3)针头与管壁的残余量是影响飞灰索提液挥发的重要因素,由于管内温度较高,作为二恶英载液的正己烷沸点较低,挥发过快,从而导致二恶英在针头与管壁上的残留量增加.

4)实验证明,管内温度为500℃,注射速度为0.2 mL·min⁻¹,载气流量为1 000 mL·min⁻¹时,发生源较为稳定且可以保证较高的挥发率,可以为以后挥发态二恶英降解研究提供较为可靠的发生源.

【参 考 文 献】

- [1] 任剑璋,全浩,狄一安. 污泥中潜在的二恶英污染物[J]. 环境科学研究,1998,11(3):11-14.
- [2] 田洪海,全浩. 固体废物焚烧处理中的二恶英排放[J]. 环境科学研究,1998,11(3):5-7.
- [3] BUEKENS A, HUANG H. Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration[J]. Journal of Hazardous Materials, 1998,62:1-33.
- [4] CROSBY D G, WONG A S, PLIMMER J R, et al. Photodecomposition of chlorinated dibenzo-p-dioxins [J]. Science, 1979,173:748-749.
- [5] WU C H, NG H Y. Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans: Direct photolysis and photocatalysis processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,151:507-514.
- [6] WANG H C, CHANG S H, HUNG P C, et al. Catalytic oxidation of gaseous PCDD/Fs with ozone over iron oxide catalysts[J]. Chemosphere, 2008,71(2):388-397.
- [7] 黄蕾. 垃圾焚烧过程中二恶英低温热处理及紫外光降解试验研究[D]. 杭州:浙江大学,2005.
- [8] YANG C C, CHANG S H, HONG B Z, et al. Innovative PCDD/F-containing gas stream generating system applied in catalytic decomposition of gaseous dioxins over V₂O₅-WO₃/TiO₂-based catalysts[J]. Chemosphere, 2008,73(6):890-895.
- [9] WANG H C, CHANG S H, HUNG P C, et al. Synergistic effect of transition metal oxides and ozone on PCDD/F destruction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,164(2,3):1452-1459.
- [10] 徐旭. 燃烧过程中二恶英的生成及排放特性的研究[D]. 杭州:浙江大学,2002.