

北京市典型废弃物焚烧源 2010—2017 年二噁英排放特征和减排效果分析

李常亮¹ 程刚² 李金香² 张战平² 刘国瑞¹ 刘文彬¹

1.中国科学院生态环境研究中心,北京 100085

2.北京市环境保护监测中心,北京 100048

摘要:分析 2010—2017 年北京市三类典型废弃物焚烧源的废气二噁英排放监测数据,计算排放因子和排放量,评估减排政策成效,并分析不同排放源达标排放时同类物分布特征异同和变化规律,探讨影响排放的重要因素。结果表明:5 家焚烧源平均排放浓度为 0.008~0.069 ng/m³(以 TEQ 计,下同),废气二噁英排放因子为 0.027~1.7 μg/t,2016 年向空气中排放的二噁英量为 0.002 5~0.058 g;生活垃圾、危险废物和医疗废物焚烧源的低、高氯代同类物质量分数比的平均值分别为接近于 0.5、大于 0.5 和小于 0.5,危险废物焚烧源的 ΣPCDFs、ΣPCDDs 质量分数比的平均值大于 2;123478-HxCDF 和 123678-HxCDF 质量浓度接近且线性相关,具有相近的生成机理和去除效率;I-TEQ 变化趋势与 ΣPCDFs 质量分数的变化趋势基本一致,活性炭喷射和布袋除尘的去除效率是影响二噁英排放的重要因素之一;危险废物焚烧源 HWI1 随运行时间增加排放浓度增加,而及时更换烟道管壁有助于消除“记忆效应”的不良影响。

关键词:二噁英;废弃物焚烧;排放因子;排放量;同类物分布;记忆效应

中图分类号: X823 文献标志码: A 文章编号: 1002-6002(2019)06-0048-09

DOI: 10.19316/j.issn.1002-6002.2019.06.07

Characteristics and Reduction Effectiveness of PCDD/Fs Emission from Typical Waste Incinerations in Beijing During 2010-2017

LI Changliang¹, CHENG Gang², LI Jinxiang², ZHANG Zhanping², LIU Guorui¹, LIU Wenbin¹

1. Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China

Abstract: Based on PCDD/Fs emission data of three typical types of waste incinerations in Beijing from 2010 to 2017, the emission factors and emission amounts of PCDD/Fs were calculated to evaluate the effectiveness of emission reduction policies. Furthermore, the similarities and differences of congener distribution characteristics among waste incinerations, which achieved standard discharge, were analyzed, and then the influencing factors of emission were discussed. It was indicated that the average emission concentrations of five waste incinerators were 0.008-0.069 ng/m³(as TEQ) and the PCDD/Fs emission factors with flue gas were 0.027-1.7 μg/t. In 2016, five waste incinerators emitted 0.0025-0.058 g to the atmosphere. The average mass fraction ratios of low/highly chlorinated substances congeners were close to 0.5 for municipal solid waste incinerators, more than 0.5 for hazardous waste incinerators and less than 0.5 for medical waste incinerator, while the average mass ratios of ΣPCDFs/ΣPCDDs were more than 2 for hazardous waste incinerators. The formation mechanism and removal efficiency were similar for 123478-HxCDF and 123678-HxCDF, whose mass concentrations were close and linearly correlated. Moreover, the variation tendency of I-TEQ was basically consistent with mass fraction of ΣPCDFs, which indicated that the removal efficiency of activated carbon injection and bag filter was very important for PCDD/Fs emission reduction. The emission concentration of HWI1 increased with the increase of operation time, while timely replacement of flue pipe wall was useful to eliminate the memory effect.

Keywords: dioxins; waste incineration; emission factor; emission amount; congener distribution; memory effect

二噁英是多氯代二苯并-对-二噁英(PCDDs) 种,其中 17 种在 2,3,7,8 位置都有氯原子的同类和多氯代二苯并呋喃(PCDFs)的总称,共有 210 物,具有高毒性、长期残留性、生物蓄积性和半挥

收稿日期: 2018-12-10; 修订日期: 2019-03-14

基金项目: 科技部大气专项(2017YFC0209903)

第一作者简介: 李常亮(1982-),男,河北邯郸人,硕士,高级工程师。

通讯作者: 李金香

发性,被首批列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》优先控制的持久性有机污染物名单。2007 年中国公布各类源向空气排放的二噁英总量为 5.0 kg(以 TEQ 计,下同),废弃物焚烧作为重点排放行业之一,其排放量占 12.1%^[1]。2010 年 10 月国家九部委联合发布了《关于加强二噁英污染防治的指导意见》(以下简称《指导意见》),提出到 2015 年重点行业二噁英排放强度降低 10%和基本控制二噁英排放增长趋势等具体减排目标。

为促进废弃物焚烧行业二噁英减排,北京市自 2008 年起在全国率先实施了严于国标的控制要求,排放限值为 0.1 ng/m^3 ^[2-3],在业内起到了引领和示范作用。北京市废弃物焚烧行业近年来发展迅速,2016 年生活垃圾、医疗废物的焚烧量分别达到 272.5、1.89 万 t,危险废物处置量(主要通过焚烧)也达到了 6.98 万 t,废弃物焚烧总量比 2006 年增加了 14.8 倍^[4-7]。二噁英排放总量的增长趋势是否得到控制,减排政策是否有效,亟需通过实测数据进行科学评价。

二噁英排放浓度、排放因子和同类物指纹分布是焚烧源的 3 项重要排放特征^[8]。前两者既是计算二噁英排放量的重要依据,也是判断减排能力的重要指标。而同类物指纹分布则可作为研究同类物生成和去除机理的重要手段^[9]。就国内已开展的焚烧源废气二噁英同类物分布特征研究^[8,10-11]而言,大多是在一次或几次监测基础上进行的,由于监测次数少,无法避免偶然因素或工

况波动带来的影响,所得结果并不能完全代表该排放源的长期排放特征。目前有关同一排放源的多年研究报道不多,不同类型排放源间多年比较研究就更少。而分析同一排放源排放特征的变化,探讨不同排放源排放特征的差别,有助于深入认识二噁英的生成和去除规律,对确保稳定达标排放具有一定指导意义。

北京市自 2010 年起对辖区内主要废弃物焚烧源持续开展二噁英排放监测,为相关分析研究提供了良好的数据基础。笔者基于连续多年的监测数据,分别从排放浓度、排放因子、同类物分布、年际变化趋势等方面开展排放特征研究,进而分析多年来减排成效,探讨影响排放的原因,以期为二噁英减排管理提供支撑。

1 研究内容

1.1 典型焚烧源信息

研究共对 2 家生活垃圾焚烧企业(MSWI1 和 MSWI2)、2 家危险废物焚烧企业(HWI1 和 HWI2)、1 家医疗废物焚烧企业(MWI1)历年的废气二噁英排放监测数据进行分析研究。其中,MSWI1、HWI1 和 HWI2 的数据为连续 8 年(2010—2017 年)的监测数据;MSWI2 的数据为连续 3 年(2015—2017 年)的监测数据;MWI1 的数据为连续 5 年(2013—2017 年)的监测数据。各企业的炉型、产能、污染治理设施如表 1 所示。

表 1 北京市典型废弃物焚烧企业信息
Table 1 Information of typical waste incineration plants in Beijing

序号	企业	炉型	产能/(t/d)	污染治理设施
1	MSWI1	炉排炉	2×800	SNCR 脱硝+干法脱酸+活性炭喷射+布袋除尘
2	MSWI2	炉排炉	4×750	SNCR 脱硝+半干法脱酸+干法脱酸+活性炭喷射+布袋除尘+SCR 脱硝
3	HWI1	回转窑	30	沉降+急冷+干法脱酸+活性炭喷射+布袋除尘+湿法脱酸
4	HWI2	水泥窑 (协同处置)	300	SNCR 脱硝+布袋除尘
5	MWI1	回转窑	2×22.5	降温+热交换+急冷+旋风除尘+活性炭喷射+布袋除尘+湿法脱酸

2016 年,全市共有 5 家在运行的生活垃圾焚烧企业,全部配置炉型为 500 t/d 以上的大型炉排炉,其中 MSWI1 和 MSWI2 的设计产能占生活垃圾焚烧总设计产能的 50%;共有 3 家在运行的危险废物焚烧企业,HWI1 和 HWI2 的设计产能占危险废物焚烧总设计产能的 92%,而焚烧的医疗废物全部通过 MWI1 进行处置。监测期间 HWI1 焚烧的危险废物类别包括 HW02、HW03、

HW06、HW08、HW09、HW12、HW13、HW16、HW49 等,HWI2 焚烧的危险废物类别包括 HW08、HW09、HW12、HW13、HW17、HW35、HW49 等。

1.2 监测方法和监测频次

所采用的采样和分析方法参照《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)执行。按照标准要求进行合理布点,通过等速采样采集废气。

每个样品主要包括滤筒(收集颗粒物)、冷凝液和XAD-2树脂等。经过提取、净化、浓缩,采用高分辨气相色谱-高分辨质谱仪在分辨率大于10 000的条件下进样测试。在采样、提取、进样前分别添加¹³C同位素标记的采样内标、提取内标和进样内标,用于定性、定量及考察回收率,并采取空白和检出限等其他措施进行质量控制和质量保证。检测17种高毒性PCDD/Fs的质量浓度,经废气含氧量换算后,依据国际毒性当量因子(I-TEF),计算毒性当量浓度(I-TEQ)。

每家企业的年度监测频次如表2所示,生活垃圾焚烧源每季度最少开展1台次的监测;危险废物/医疗废物焚烧源每半年最少开展1台次的监测。随着季节的变化,北京生活垃圾的物

理组分和热值差异明显^[12],可能对生活垃圾焚烧设施的运行和排放产生影响。而2家生活垃圾焚烧企业分别具有2条和4条生产规模和工艺流程均相同的生产线。为考察不同季节生活垃圾焚烧设施的二噁英排放情况,2016、2017年增加了对MSW11和MSW12的监测频次。除个别生产线因检修停产而未能监测外,2年内对每条生产线开展6~8次分季度的监测。自2010年起的所有监测均在焚烧温度达到设计要求、焚烧负荷为设计产能75%以上时进行。每台次监测采集3个废气样品,分别进行二噁英的测试,得到3个测定结果,采用其算术平均值来判断达标与否。二噁英的地标排放限值为0.1 ng/m³。

表2 年度监测频次或台次
Table 2 Annual monitoring frequency

序号	企业	2010年	2011年	2012年	2013年	2014年	2015年	2016年	2017年
1	MSW11	4	4	4	4	4	4	7 ^①	8 ^①
2	MSW12	—	—	—	—	—	3	9 ^②	15 ^③
3	HW11	2	2	2	2	2	2	2	2
4	HW12	3	2	2	2	2	2	2	2
5	MW11	—	—	—	2	3	3	3	2 ^④

注:①表示每季度监测1~2条生产线;②表示每季度监测2~3条生产线;③表示每季度监测3~4条生产线;④表示监测时为2条线同时生产,且共用排气筒。“—”表示未进行监测。

1.3 排放因子和排放量计算方法

二噁英的废气排放因子采用公式(1)计算:

$$EF_{\text{废气}} = C \times V / (I \times 1000) \quad (1)$$

式中: $EF_{\text{废气}}$ 为二噁英的废气排放因子,即每焚烧处置1 t废弃物通过废气排放的二噁英的量, $\mu\text{g}/\text{t}$; C 为废气中二噁英的毒性当量浓度, ng/m^3 ; V 为标准状态下排放干废气的流量, m^3/h ; I 为焚烧源的平均生产效率,即单位时间废弃物焚烧量, t/h 。

分别根据各企业每台次二噁英监测结果以及当次的废气流量和废弃物焚烧处置量,计算当次的废气排放因子,然后求得多次计算的排放因子的平均值,作为该企业排放因子。在此基础上,将排放因子与年度焚烧处置量相乘,计算得到各企业向空气中排放的二噁英量。

2 结果与讨论

2.1 排放浓度与达标情况分析

从全国范围看,近年来废弃物焚烧行业发展很不平衡,排放浓度差异也很大。严密等^[13]调研

发现国内仅有43.5%的生活垃圾焚烧炉能达到0.1 ng/m³的排放要求。有些小型焚烧炉二噁英排放难以有效控制,危险废物和医疗废物焚烧炉二噁英超标排放的问题也比较突出。陈佳等^[10]调查了31家危险废物和41家医疗废物焚烧设施,仅分别有74.2%和43.9%满足国标要求。

北京市主要废弃物焚烧企业的二噁英多年排放浓度如图1所示。整体来看,MSW11、MSW12、HW11、HW12、MW11的多年平均排放浓度依次为0.038、0.008、0.077、0.036、0.069 ng/m³,均能满足当时所适用的国标要求,地标(0.1 ng/m³)达标率分别为97.4%、100%、93.8%、94.1%和92.3%,达标情况优于文献^[10,13]报道的全国平均水平。可见,严格的地标要求,充分发挥了标准的引导和倒逼作用,推动了相关企业的二噁英减排工作。另外,各企业均存在1台次排放浓度异常点高于其他台次的现象。对于MSW12的排放浓度异常点,该次监测有1个样品的颗粒物含量高于其他样品,二噁英浓度也高于其他样品,可能是有少量管道积灰进入废气中造成的。MSW11、HW11、HW12的超标均发生在2010年,当时3家

企业在有效控制二噁英排放达到地标要求方面的经验尚不充分,对二噁英减排措施落实不够严格。医疗废物具有组分复杂且氯含量高的特点,而氯含量直接影响焚烧时二噁英的生成和控制^[10,14],增加了 MWI1 二噁英稳定排放的难度。建议今后适当加大对 MWI1 的监测频次,促进其稳定排放。

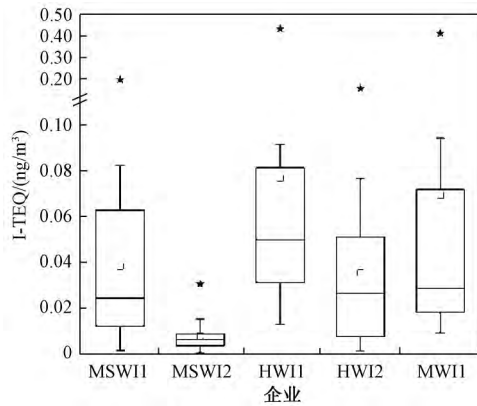


图1 废弃物焚烧企业废气二噁英多年排放浓度
Fig.1 PCDD/Fs emission levels in flue gases from waste incineration plants

生活垃圾焚烧企业 MSWI2 的排放浓度除 1 台次外,全部小于 0.03 ng/m^3 ; MSWI2 的排放浓度整体低于 MSWI1。MSWI2 的设计与建成时间均晚于 MSWI1,整体工艺水平略优于 MSWI1。一方面 MSWI2 的半干法脱酸和选择性使用干法脱

酸,可以确保废气中 HCl 等污染物的去除;另一方面有别于 MSWI1,MSWI2 安装有 SCR 装置。研究表明,SCR 催化剂在实验室条件下对二噁英的去除率超过 98%^[15],而应用于生活垃圾焚烧工程时其去除率也达到 80%以上,保证达标甚至超低排放^[16]。这是 MSWI2 监测数值整体低于 MSWI1 的主要原因之一。

2.2 排放因子与排放量比较

利用 2016—2017 年的监测数据,计算得到主要废弃物焚烧源向空气排放二噁英的排放因子,结合焚烧处置量计算 2016 年的排放量。各企业排放因子分别为 0.054、0.027、0.33、0.93、 $1.7 \mu\text{g/t}$ 如表 3 所示。根据学者调查,生活垃圾和医疗废物焚烧废气二噁英排放因子分别为 $0.169 \sim 10.72 \mu\text{g/t}$ 和 $0.78 \sim 473.97 \mu\text{g/t}$ ^[11]。按照孙焱婧等^[17]基于对沿海发达地区废弃物焚烧设施研究提出的排放因子,MSWI1、MSWI2、HWI1、HWI2 和 MWI1 分别对应 0.6、0.6、4.2、0.4、 $4.2 \mu\text{g/t}$ 。而与 2007 版全国排放因子相比,北京市各企业的实际排放因子降低 53%~99%,同时也比相关学者提出的排放因子低。研究中三类典型排放源所代表的先进工艺技术、成熟管理手段和有效环境监管,大幅降低了废弃物焚烧源的二噁英排放强度。在重新修订全国排放因子时应充分考虑该研究中相关企业所代表的低浓度排放源。

表 3 废气二噁英排放因子与排放量

Table 3 Emission factors and annual emission amount of PCDD/Fs to the atmosphere

序号	企业名称	全国排放因子(2007 版) /($\mu\text{g/t}$)	北京排放因子 /($\mu\text{g/t}$)	2016 年排放量 /g
1	MSWI1	0.6	0.054(0.003 9~0.15)	0.039
2	MSWI2	0.6	0.027(0.006 4~0.11)	0.032
3	HWI1	30	0.33(0.22~0.44)	0.002 5
4	HWI2	2	0.93(0.092~2.8)	0.058
5	MWI1	30	1.7(0.15~7.5)	0.033

注:括号内数据为北京排放因子范围。

北京市 2006 年焚烧生活垃圾 9.8 万 t、医疗废物 1.19 万 t,处置(主要通过焚烧)危险废物 6.77 万 t^[4-5],由于缺乏 2006 年的监测数据,排放因子分别采用 2007 版中经验值 6、30、 $2 \mu\text{g/t}$,估算 2006 年向空气排放的二噁英共为 1.08 g。5 家废弃物焚烧企业 2016 年二噁英排放量是基于年实际焚烧量计算而得,依次为 0.039、0.032、0.002 5、0.058、0.033 g。研究中的 2 家生活垃圾焚烧企业占全市设计产能的 50%,而

北京其他 3 家生活垃圾焚烧企业的污染治理流程与 MSWI2 基本相同。鉴于大型生活垃圾焚烧企业工艺先进性和 MSWI1、MSWI2 稳定排放的经验,可以推测北京其他大型生活垃圾焚烧炉在稳定运行情况下,也会保持较低的排放因子和排放量。在无新增废弃物焚烧源情况下,初步估算北京市废弃物焚烧行业向空气排放的二噁英为 0.22 g 左右。北京市废弃物焚烧行业在排放强度方面实现了《指导意见》中提出的阶段

性减排目标,排放量也应能维持在相对稳定的水平。

对于排放因子, $MW11 > HW12 > HW11 > MSW11 > MSW12$, $MW11$ 的排放因子平均值为 $1.7 \mu\text{g}/\text{t}$, 比 $MSW12$ 高近 62 倍。对于排放量, $HW12 > MSW11 > MW11 > MSW12 > HW11$, 排放量最高的是 $HW12$, 其排放因子仅比 $MW11$ 低。 $HW12$ 仅有布袋除尘(BF)而无活性炭喷射(ACI)等废气净化措施。对于水泥窑协同处置固废,在无 ACI 的情况下 BF 对气相部分 PCDD/Fs 的去除

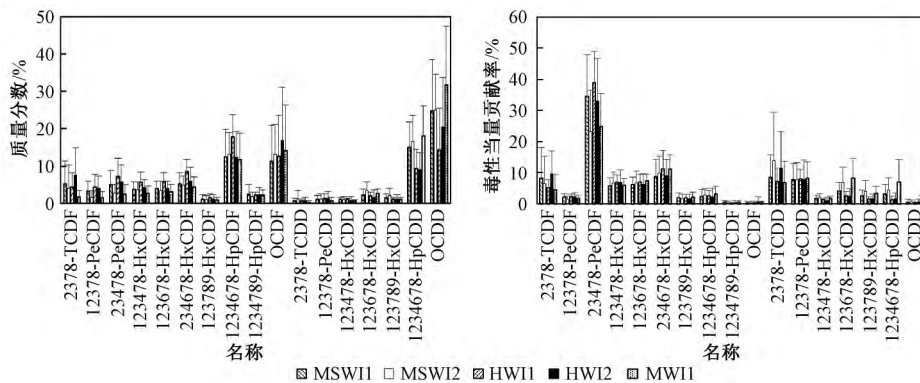


图2 同类物质量浓度和毒性当量贡献指纹特征

Fig.2 Distribution characteristics of PCDD/Fs congeners

由于各企业均有较高的达标率,该特征基本反映了各企业在满足达标的正常操作条件下同类物的指纹特征,每家企业均具有相对稳定的指纹特征,同时也存在一定的波动。

5家企业所呈现的统计学特征具有一定的相似性,1234678-HpCDF、OCDF、1234678-HpCDD、OCDD的质量分数较高;23478-PeCDF的毒性当量贡献率最高,PCDFs的质量分数和毒性当量贡献均高于PCDDs。以MSW11为例,1234678-HpCDF、OCDF、1234678-HpCDD、OCDD的平均质量分数依次为12.3%、11.3%、15.1%、24.8%,23478-PeCDF的平均毒性当量贡献率为34.5%,PCDFs的平均毒性当量贡献率为71.1%。一般认为,废弃物焚烧过程中,PCDDs和PCDFs的生成机理不完全相同,PCDDs主要由前躯体反应生成,而PCDFs主要由从头合成反应(de novo)生成;当从头合成占主导时 Σ PCDFs和 Σ PCDDs质量分数比值大于1,而由前躯体生成占主导时其比值远小于1^[19]。从这个角度分析,各焚烧源均为从头合成起主导作用。

聚类分析^[20]等手段可以更直观地反映同类物分布特征的异同。对各企业的同类物分布开展

率仅为81%^[18],这是HW12排放因子较高的原因之一,也表明其仍具有减排潜力。单纯从减少二噁英排放总量的角度分析,建议将HW12列为下一阶段减排工作中的重点污染源,强化对其二噁英排放的监控(如适当加大监测频次),并督促其通过改进生产工艺等措施进一步提升减排能力。

2.3 同类物分布统计学特征分析

各焚烧源多年来呈现的同类物分布统计学特征如图2所示。

聚类分析,如图3所示。

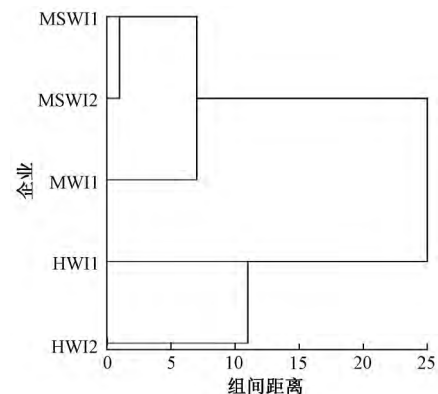


图3 同类物指纹特征聚类分析结果

Fig.3 HCA dendrogram of congener distribution

2家生活垃圾焚烧企业的同类物指纹特征最为接近,2家危险废物焚烧企业的同类物指纹特征也比较接近。对于 Σ PCDFs和 Σ PCDDs质量分数比的平均值,HW11和HW12大于2,且高于其他3家企业;对于4~6氯代(以下称低氯代)同类物和7~8氯代(以下称高氯代)同类物质量分数比的平均值,MSW11和MSW12接近于0.5,

HWI1 和 HWI2 大于 0.5, 而 MWI1 小于 0.5 (图 4)。同类物分布特征体现了行业差异, 而这些差异主要是由废弃物种类和生产工艺引起的。

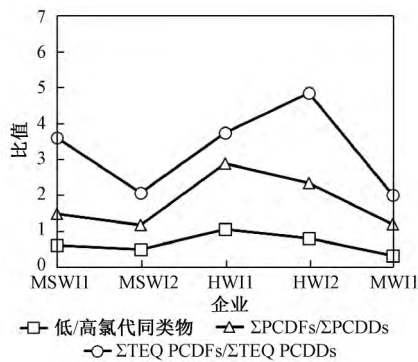


图 4 同类物质量分数及毒性当量贡献比的平均值

Fig.4 Average ratio of congener mass fraction and TEQ fraction

2.4 排放浓度年际变化及同类物间相关性分析

鉴于 HWI1 仅 1 条生产线且排放浓度稳定性相对差一些, 重点考察其排放浓度历年变化情况, 如图 5 所示。

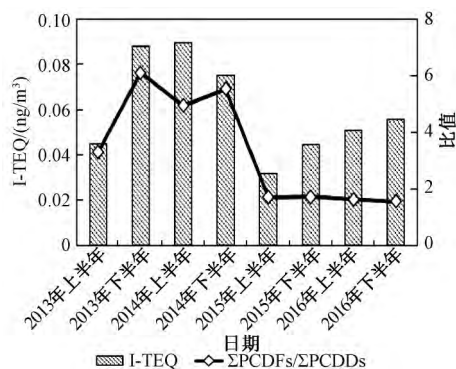


图 5 HWI1 历年排放浓度和 ΣPCDFs/ΣPCDDs 值变化情况(2013—2016 年)

Fig.5 Variation of emission concentration and ΣPCDFs/ΣPCDDs from HWI1 during 2013-2016

由图 5 可见, 其排放浓度在 2013 年下半年比上半年上升 96%, 2014 年 2 次监测数据保持在较高数值, 2014 年下半年监测时因有 1 个样品数值较低造成平均值低于 0.08 ng/m^3 , 整体来看 2013—2014 年呈现逐渐接近地标排放限值的趋势。2015 年上半年监测前, 该企业更换了烟道管壁等, 更换后的监测结果比 2014 年下半年降低 58%, 之后又呈缓慢上升的趋势。可见, 在管壁更换前后, 均存在排放浓度随运行时间增加而升高

的现象, 推测可能是积灰造成的“记忆效应”的影响。研究表明, 沉积在烟道底部或黏附在管壁的飞灰, 由于携带大量的残碳分子和催化金属, 可以在适当的条件下与废气中的 HCl 或 Cl_2 发生从头合成反应, 之后积灰吸附的二噁英会脱附到废气中, 使二噁英排放浓度增加 1~2 个数量级, 导致二噁英去除效率降低^[21-22], 而经常清洗管壁积灰能降低二噁英的排放^[22]。更换烟道管壁起到与清洗管壁积灰相同的效果, 有效降低了“记忆效应”的不良影响。

HWI1 排放浓度的变化趋势与 ΣPCDFs/ΣPCDDs 值的变化趋势基本一致, 这一特征与 MI 等^[23]研究的台湾一家生活垃圾焚烧企业 (MSWI N) 类似, 表明 ΣPCDFs 质量分数增加导致 I-TEQ 升高, 并且 PCDFs 和 PCDDs 的相对增减速率不一致。而有关 I-TEQ 与 17 种同类物质量浓度相关性的研究发现, 拟合直线的相关系数差别很大^[8], 也表明各同类物的相对增减速率不同。二噁英同类物排放浓度受生成量、污染治理设施的去除效率等因素影响。通过皮尔森相关性分析^[24], 分别考察同类物质量浓度间的相关关系以及 I-TEQ、同类物质量分数相关关系, 将有助于探讨生成机理和去除效率。

开展同类物质量浓度的皮尔森相关性分析时发现, 123478-HxCDF 和 123678-HxCDF 显著正相关, 且相关系数均大于 0.9。进行线性回归分析, 如图 6 所示, 123478-HxCDF 和 123678-HxCDF 的质量浓度基本一致, 线性相关系数为 0.93~0.97。而 ACI 和 BF 联用对两者的去除效率接近^[25-26], 表明两者具有相近的生成机理。PCDF 同系物间会发生低氯代同系物加氯和高氯代同系物脱氯反应^[27-28]。ZHAO 等^[29]研究 PCDFs 逐级加氯的等键反应吉布斯自由能变 (ΔG) 发现, 123478-HxCDF 和 123678-HxCDF 的 ΔG 非常接近, 结合其在颗粒物中的质量浓度, 证明水泥窑协同处置固废时, 加氯反应是 123478-HxCDF 和 123678-HxCDF 的重要生成途径。同样, 可以推测加氯反应也是其他焚烧源 123478-HxCDF 和 123678-HxCDF 的生成途径之一。

如表 4 所示, MSWI1、HWI1、HWI2、MWI1 达标排放时 I-TEQ 值与 ΣPCDFs 质量分数均为正相关, 与 OCDD 质量分数却均为负相关, 另外也发现 I-TEQ 值基本与低氯代 PCDF 同类物质量分数正相关。即 I-TEQ 值越小时, ΣPCDFs 质

量分数越小,而 OCDD 质量分数越大。这一现象主要受同类物 TEF、生成量和去除效率等因素的影响。由于 TEF 不同,低氯代同类物的质量浓度变化对 TEQ 影响大于高氯代同类物。而二噁英去除效率方面,ACI 和 BF 联用时可达 95% 以上(以 TEQ 计)^[9],一般 PCDDs(特别是 OCDD)的去除效率低于 PCDFs,低氯代同类物去除效率接近,在个别运行条件下,PCDFs 去

率可达 94.6% 以上,但 OCDD 的去除效率仅为 83.3%^[25-26]。无 ACI、仅有 BF 时二噁英的去除效率可达 75% 以上^[18-30],PCDDs 的去除效率也低于 PCDFs^[18]。同类物去除效率的差异会对废气中同类物分布特征产生较大影响。因此,通过优化运行条件,确保 ACI 和 BF 对 PCDFs(特别是低氯代 PCDFs)的去除效率,对稳定达标排放非常重要。

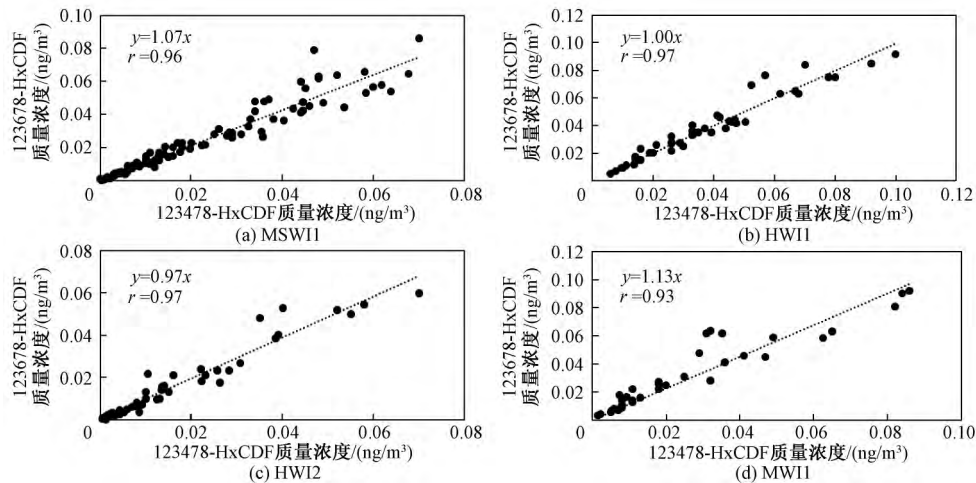


图 6 123478-HxCDF 和 123678-HxCDF 的线性回归分析

Fig.6 Linear regression analysis between 123478-HxCDF and 123678-HxCDF

表 4 I-TEQ 与同类物质量分数的皮尔森相关系数($P < 0.01$)

Table 4 Pearson coefficient of correlation between I-TEQ and congener mass fraction($P < 0.01$)

同类物名称	MSW1	HW1	HW12	MW1
OCDD	-0.54	-0.41	-0.47	-0.84
Σ PCDFs	0.57	0.46	0.46	0.80

3 结论

1) 2010—2017 年北京市 2 家生活垃圾焚烧源、2 家危险废物焚烧源、1 家医疗废物焚烧源的二噁英平均排放浓度分别为 0.038、0.008、0.077、0.036、0.069 ng/m^3 ,地标达标率为 92.3%~100%。

2) 废气二噁英排放因子依次为 0.054、0.027、0.33、0.93、1.7 $\mu\text{g}/\text{t}$,比国家 2007 年公布的排放因子低 53%~99%。2016 年 5 家焚烧源向空气中排放的二噁英量依次为 0.039、0.032、0.002 5、0.058、0.033 g。

3) 三类典型焚烧源二噁英同类物统计学分布特征存在行业差别,生活垃圾、危险废物、医疗废物焚烧源的低、高氯代同类物质量分数比

的平均值分别为接近于 0.5、大于 0.5 和小于 0.5。危险废物焚烧源的 Σ PCDFs/ Σ PCDDs 平均值大于 2。123478-HxCDF 和 123678-HxCDF 的质量浓度接近,线性相关系数为 0.93~0.97,具有相近的生成机理和去除效率。毒性当量浓度变化趋势与 Σ PCDFs 质量分数的变化趋势基本一致。

4) 通过优化活性炭喷射和布袋除尘的运行条件,确保 PCDFs(特别是低氯代 PCDFs)的去除效率,对稳定达标排放非常重要。危险废物焚烧源 HW1 的排放浓度随运行时间增加而上升,及时更换烟道管壁有助于消除“记忆效应”的不良影响。

参考文献(References):

- [1] 刘国瑞,郑明辉.非故意产生的持久性有机污染物的生成和排放研究进展[J].中国科学:化学,2013,43(3):265-278.
LIU Guorui,ZHENG Minghui. Research Progress on the Generation and Emission of Unintentional Persistent Organic Pollutants [J]. Chinese Science: Chemistry, 2013, 43(3): 265-278.

- [2] 北京市环境保护局. 危险废物焚烧大气污染物排放标准: DB 11/503—2007 [S/OL]. (2010-06-08) [2016-06-08]. <http://www.bjepb.gov.cn/eportal/fileDir/oldfile/bjepb/resource/cms/2015/05/危险废物焚烧大气污染物排放标准 DB 11-503—2007.pdf>.
- [3] 北京市环境保护局. 生活垃圾焚烧大气污染物排放标准: DB 11/502—2008 [S/OL]. (2012-11-13) [2016-06-08]. http://www.bjmemc.com.cn/download_loadFile.action?downloadUrl=/Portals/0/download/DB 11/502—2008 生活垃圾焚烧大气污染物排放标准.pdf.
- [4] 北京市环境保护局. 关于发布北京市 2006 年固体废物污染环境防治信息的公告 [EB/OL]. (2007-06-26) [2018-07-26]. <http://www.bjepb.gov.cn/bjhrb/xxgk/fgwj/qtwj/tzgg/607146/index.html>.
- [5] 国家统计局. 中国统计年鉴 2007 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2007.
- [6] 北京市环境保护局. 北京市环境保护局关于发布北京市 2016 年固体废物污染环境防治信息的公告 [EB/OL]. (2017-06-05) [2018-07-26]. <http://www.bjepb.gov.cn/bjhrb/xxgk/ywdt/hjzlk/hjzkgb65/gfwrfgzb/815231/index.html>.
- [7] 国家统计局. 中国统计年鉴 2017 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2017.
- [8] LI J, LV Z, DU L, et al. Emission Characteristic of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDD/Fs) from Medical Waste Incinerators (MWIs) in China in 2016: A Comparison Between Higher Emission Levels of MWIs and Lower Emission Levels of MWIs [J]. *Environmental Pollution* 2017, 221: 437-444.
- [9] CHI K H, CHANG M B. Evaluation of PCDD/F Congener Partition in Vapor/Solid Phases Waste Incinerator Flue Gases [J]. *Environmental Science & Technology* 2005, 39: 8 023-8 031.
- [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.
CHEN Jia, CHEN Tong, WANG Qi, et al. PCDD/Fs Emission Levels of Hazardous and Medical Waste Incineration in China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 2014, 34(4): 973-979.
- [11] 俞明锋, 付建英, 詹明秀, 等. 生活废弃物焚烧处置烟气中二噁英排放特性研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(5): 1 983-1 988.
YU Mingfeng, FU Jianying, ZHAN Mingxiu, et al. The Research of PCDD/Fs Emission Characteristics in Flue Gas from Municipal Solid Waste Incinerations [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 2018, 38(5): 1 983-1 988.
- [12] 段怡彤. 北京生活垃圾特征分析与臭气源垃圾源头减量技术 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2012.
- [13] 严密, 熊祖鸿, 李晓东, 等. 中美城市生活垃圾焚烧处置现状和发展趋势 [J]. *环境工程*, 2014(3): 87-91.
YAN Mi, XIONG Zuhong, LI Xiaodong, et al. Development Trend and Present Status of Municipal Solid Waste Incineration in China and US [J]. *Environmental Engineering* 2014(3): 87-91.
- [14] 严密. 医疗废物焚烧过程二噁英生成抑制和焚烧炉环境影响研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [15] WEBER R, SAKURAI T, HAGENMAIER H. Low Temperature Decomposition of PCDD/PCDF, Chlorobenzenes and PAHs by TiO₂-based V₂O₅-WO₃ Catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 20: 249-256.
- [16] 吴爽, 康君波. V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂在垃圾焚烧 SCR 工程中的应用 [J]. *中国高新技术企业*, 2017(3): 81-85.
WU Shuang, KANG Junbo. Application of V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalysts in SCR Engineering [J]. *China High Technology Enterprises* 2017(3): 81-85.
- [17] 孙焱婧, 孙毅, 王大为. 废弃物焚烧行业二噁英废气排放因子修正研究 [J]. *环境科学与管理*, 2016, 41(3): 98-101.
SUN Yanjing, SUN Yi, WANG Dawei. Research on Revision of Dioxin Exhaust Emission Factor from Waste Incineration Industry [J]. *Environmental Science and Management* 2016, 41(3): 98-101.
- [18] LI Y Q, ZHAN M X, CHEN T, et al. Formation, Reduction and Emission Behaviors of CBzs and PCDD/Fs from Cement Plants [J]. *Aerosol and Air Quality Research* 2016, 16(8): 1 942-1 953.
- [19] 韩娇, 郭璐璐, 柯钊跃, 等. 医疗废物焚烧烟气中二噁英排放特征研究 [J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(8): 153-158.
HAN Jiao, GUO Lulu, KE Zhaoyue, et al. PCDD/Fs Emission Characteristics of Medical Waste Incineration in Flue Gas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(8): 153-158.
- [20] 巩宏平, 朱国华, 周欣, 等. 杭州城区环境空气中二噁英浓度状况研究 [J]. *中国环境监测*, 2016, 32(4): 74-78.
GONG Hongping, ZHU Guohua, ZHOU Xin, et al. Study on PCDD/Fs in the Ambient Air of Hangzhou City, China [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2016, 32(4): 74-78.

- [21] ZIMMERMANN R ,BLUMENSTOCK M ,HEGER H J , et al. Emission of Nonchlorinated and Chlorinated Aromatics in the Flue Gas of Incineration Plants During and After Transient Disturbances of Combustion Conditions: Delayed Emission Effects [J]. Environmental Science & Technology ,2001 ,35 (6) : 1 019-1 030.
- [22] TRIVEDI J ,MAJUMDAR D. Memory Effect Driven Emissions of Persistent Organic Pollutants from Industrial Thermal Processes ,Their Implications and Management: A Review [J].Journal of Environmental Management 2013 ,119: 111-120.
- [23] MI H H ,WANG W J ,LIN S L ,et al. Long - Term Monitoring and Modeling of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans from Municipal Solid Waste Incinerators and Surrounding Area in Northern Taiwan [J]. Environmental Science and Pollution Research , 2014 ,21(18) : 10 751-10 764.
- [24] 刘国瑞 ,郑明辉 ,胡吉成 ,等. 典型工业过程中产生的多氯萘与二噁英类的相关性 [J]. 科学通报 , 2013 ,58(26) : 2 657-2 663.
LIU Guorui ,ZHENG Minghui ,HU Jicheng , et al. Correlation Analysis of Unintentional Polychlorinated Naphthalenes with Polychlorinated Dibenzo - p-Dioxins and Dibenzofurans Produced During Industrial Processes [J]. Chinese Science Bulletin , 2013 , 58 (26) : 2 657-2 663.
- [25] LI H W ,LEE W J , TSAI P J , et al. A Novel Method to Enhance Polychlorinated Dibenzo - p-Dioxins and Dibenzofurans Removal by Adding Bio-solution in EAF Dust Treatment Plant [J]. Journal of Hazardous Materials 2008 ,150(1) : 83-91.
- [26] 青宪 ,黄蓉 ,黄锦琼 ,等. 2 种活性炭协同布袋除尘对垃圾焚烧厂烟气中二恶英的去除 [J].环境工程学报 2017 ,11(3) : 1 677-1 682.
QING X ,HUANG R ,HUANG J Q ,et al. Removal of Dioxins in Flue Gas from a MSWI Using Two Kinds of Activated Carbons with Baghouse Filtration [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering 2017 ,11 (3) : 1 677-1 682.
- [27] IINO F ,IMAGAWA T ,GULLETT B. Dechlorination - Controlled Polychlorinated Dibenzofuran Isomer Patterns from Municipal Waste Incinerators [J]. Environmental Science & Technology ,2000 ,34: 3 143-3 147.
- [28] LIU W ,TIAN Z ,LI H ,et al. Mono- to Octa-chlorinated PCDD/Fs in Stack Gas from Typical Waste Incinerators and Their Implications on Emission [J].Environmental Science & Technology 2013 ,47(17) : 9 774-9 780.
- [29] ZHAO Y ,ZHAN J ,LIU G ,et al. Field Study and Theoretical Evidence for the Profiles and Underlying Mechanisms of PCDD/F Formation in Cement Kilns Co-incinerating Municipal Solid Waste and Sewage Sludge [J].Waste Management 2017 ,61: 337-344.
- [30] 周旭健 ,李晓东 ,徐帅玺 ,等. 多孔碳材料对二噁英吸附性能的研究评述及展望 [J].环境污染与防治 , 2016 ,38(1) : 76-81.
ZHOU Xujian ,LI Xiaodong ,XU Shuaixi ,et al. Dioxins Adsorption on Porous Carbon Materials: A Review [J]. Environmental Pollution & Control 2016 ,38(1) : 76-81.