

文章编号: 1005—8893 (2001) 02—0061—04

固体废物处理与环境中二噁英污染^{*}

李定龙, 王凯全

(江苏石油化工学院 环境与安全工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 依据国内外对环境中二噁英的研究成果, 介绍了二噁英的特性、组成以及环境中二噁英的来源和生成机制, 着重分析了固体废物处理(填埋、焚烧、堆肥)与二噁英形成的关系, 最后提出了相应的控制对策。

关键词: 固体废物; 处理; 二噁英; 控制对策

中图分类号: X 703; X 705

文献标识码: A

目前, 我国固体废物(以下简称固废)处理主要方式为填埋、焚烧和堆肥。限于技术和资金条件, 这 3 种方式均存在人们关注的二次污染问题。其中的“焦点”、“难点”就是二噁英的污染与控制。二噁英有何特性? 环境中的二噁英从何而来? 固废处理对环境中二噁英污染有多大影响? 又如何进行控制? 本文着重对此作一介绍和讨论。

1 认识二噁英

1.1 二噁英的种类和分子结构^[1]

二噁英(Dioxin)又名奥克辛。它包括多氯二苯并二噁英(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, 简称 PCDDs)和多氯二苯并呋喃(Polychlorinated dibenzofurans, 简称 PCDFs), 一般通称为二噁英类, 是氯代三环(二个氧键连接二个苯环)

芳香族有机化合物。由于苯环被氯原子取代的数目(可以有 1~4 个)和位置不同(图 1), 因而构成了 75 种 PCDDs、135 种 PCDFs 异构体。

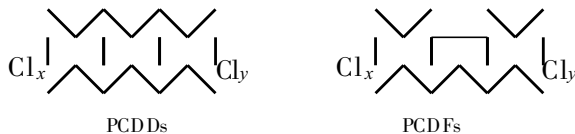


图 1 二噁英分子结构示意图

1.2 二噁英的物理化学特性^[1, 2]

二噁英在常温下为固态, 熔点较高, 没有极性, 难挥发、难溶于水, 易溶于脂肪, 在强酸、强碱中仍稳定。因此, 二噁英在自然环境中不易降解(微生物降解、水解、光解等对其影响很小), 但易在生物体内聚集。表 1 为环境中 2 种典型二噁英——剧毒的 2, 3, 7, 8-四氯二苯并二噁英(2, 3, 7, 8-T₄CDD)和毒性较低的八氯二噁英(O₈CDD)主要理化特性。

表 1 2, 3, 7, 8-T₄CDD 和 O₈CDD 的理化性质^[2]

分子量	熔点/℃	分解温度/℃	溶解度/(g/L)							化学稳定性	
			对氯二苯	氯代苯	氯仿	甲醇	丙酮	水		酸	碱
322	305	> 700	1.40	0.72	0.37	0.01	0.11	7.2×10 ⁻⁹		稳定	稳定
456	130	> 700	1.83	1.73	0.56	—	0.38	—		稳定	可分解

1.3 二噁英的毒性及其度量^[1~4]

二噁英是人类目前所知的最为剧毒的有机化

合物之一。其毒性因所含氯原子数及其取代位置不同而有较大差异。研究表明, 在 210 种二噁英异构体中, 有 17 种(2, 3, 7, 8 位被氯原子取代

* 收稿日期: 2001—02—28

作者简介: 李定龙(1963—), 男, 安徽全椒人, 博士, 副教授, 现主要从事环境工程等方面的教学与科研工作。

的)二噁英类毒性最强,相当于氰化钾的 1 000 倍,被认为是“地球上毒性最强的毒物”。二噁英的剧毒性和在自然环境中的难降解性,决定了环境中微量的二噁英就可以对生态环境和人体健康产生显著持久性不良影响^[5]。

环境中的二噁英类物质主要以混合物存在,由于不同种的二噁英的毒性有所差异,对其毒性的评价是通过将其中的不同组分折算成相当于(最毒的)2,3,7,8-TCDD 的量来表示,称为毒性当量(Toxic Equivalents,简称 TEQ);对单个二噁英异构体,其毒性由它在基质中的浓度与其毒性当量因子(Toxic Equivalents Factor,简称 TEF)的乘积表示。

2 环境中二噁英的来源

近年来,国内外许多学者对环境中二噁英的来源进行了探讨^[2~8],概括起来即是天然和人为两种方式。

自然环境中二噁英的天然生成方式主要为:①森林和灌木起火。实验证明,木材在燃烧过程中会生成 10^{-9} 级的二噁英类。世界上每年发生森林火灾约 20 万起,过火面积超过 4 000 km²,因此,森林火灾是环境中二噁英的一个重要来源。生态环境中的二噁英自古有之。②微生物作用。实验表明,辣梗过氧化物酶可将氯酚转化成 10^{-9} 级的 PCDD/Fs。由此人们推测二噁英类可由氯酚经自然水体和土壤中的微生物作用而成。

环境中人类活动引起的二噁英生成途径主要有:①化工制药生产过程。二噁英往往作为副产品以杂质的形式存在于多种化工产品中,如用于防腐剂、除草剂和杀虫剂的五氯酚(PCP)(其在日光下可转化成 OCDD,转化率可达 0.15%),用于油漆添加剂、增塑剂、粘合剂和润滑剂的多氯联苯(PCBs)等。②纸浆漂白生产过程。纸浆含氯漂白废水中含有大量氯代有机物。80 年代中期,人们发现纸浆漂白可生成二噁英类。为此,许多发达国家通过改进漂白工艺对二噁英的生成进行控制。③金属冶炼过程。据报道,瑞典一钢厂粉尘中二噁英含量为 800 pg TEQ/g (1986),一废钢铁熔炼炉排放烟中二噁英的含量为 110 ng TEQ/m³ (1989);美国钢铁厂和金属冶炼厂年均排放二噁英为 (50~150) g TEQ (1991)。④焚烧过程。研究表明,许多焚烧过程都可以产生二噁英类物质,

主要为:固体废物的焚烧处理过程;工业燃烧及冶炼过程;机动车辆燃料的燃烧过程。

3 固体废物处理与环境中的二噁英

目前,城市生活垃圾和污泥是我国固体废物处理中最为迫切和棘手的问题,同时也是人们最为关注的与环境中二噁英污染关系最为密切的问题。

3.1 城市生活垃圾处理与环境中的二噁英

3.1.1 垃圾焚烧与二噁英

自 1977 年 Olie 等人在荷兰阿姆斯特丹市废弃物焚烧炉排放的飞灰和烟道气中检测出二噁英后^[4],许多研究均表明城市生活垃圾焚烧炉是环境中二噁英的重要生成源。

垃圾焚烧产生的二噁英主要来源于对含氯和金属有机物的燃烧。有机物的不完全燃烧产生二噁英的前驱物(PCB、PCP 等)。它们吸附在粉尘表面并在粉尘中金属(主要是 Cu)的催化作用下与氯形成二噁英类。城市生活垃圾中含有大量无机氯化物(NaCl)和有机氯化物(塑料),当低温(300℃左右)焚烧时生成大量二噁英类物质。其生成机理一般有 3 种方式^[2,3]:①高温合成。垃圾中有机氯化物在氧过剩、局部温度过高时生成二噁英;②低温合成。焚烧温度在 205℃~350℃,大分子碳与粉尘基质中的有机或无机氯生成二噁英;③前驱物合成。垃圾中有机氯化物在不完全燃烧时生成的二噁英前驱物,燃烧后合成二噁英。3 种方式的共同特点是反应均有氯化过程,并与焚烧条件(温度及其梯度、氧气含量、混合条件等)和垃圾成分密切相关。

3.1.2 垃圾填埋与二噁英

垃圾填埋场实际上是一座庞大的生物反应器。垃圾气和渗滤液即是这座反应器所产生的最重要的二次污染物。

填埋过程中,垃圾中有机质在细菌作用下降解,并产生大量气体。其中挥发性有机物(VOCs)即占有一定比例。研究表明,填埋场周围的大气中均可检测出氯代烃类、苯系物、氯代苯类等 36 种氯代化合物^[9~11]。由于我国城市垃圾大部分采用露天堆放和简易填埋(卫生填埋量不足 15%)方式处置,没有设置气体导排系统,大量沼气(1 t 垃圾可产生 100 m³ 以上沼气,主要是甲烷)处于无组织排放状态,成为引起爆炸和火灾的隐患^[12]。

如 1994 年至 1995 年, 我国重庆、北京、湖南岳阳及浙江嘉义等垃圾场均发生了突发性爆炸和火灾事故。此外, 垃圾填埋场的人为和天然燃烧, 以及多数(准)卫生填埋场的引气燃烧, 均为二噁英的生成提供了有利条件。

渗滤液是一种高浓度有机废水, 组成十分复杂。检测表明, 渗滤液中有机污染物达 77 种, 其中芳烃类 29 种、烯烃类 18 种、酸类 8 种、脂类 5 种^[13, 14]。因此, 渗滤液不仅自身在一定条件下可合成二噁英类, 而且也易溶于其它途径形成的二噁英类^[13]。

3.1.3 垃圾堆肥与二噁英

我国的垃圾堆肥处理量约占总量的 20%。90 年代后, 为了缩短堆肥周期、提高肥效, 目前国内大部分堆肥工艺都采用高温发酵技术, 如四川宜宾的高温好氧-厌氧发酵、江苏常州的间歇式动态好氧堆肥技术等。它们的一次发酵最佳温度均在 65℃左右, 而这一温度既有利于有机物降解产生挥发性有机污染物, 同时也是形成二噁英的下限温度。尽管未见国内外有关垃圾堆肥所产生的 VOCs 检测报道, 但可以相信它们存在的可能性很大。

3.2 污泥与环境中的二噁英

根据来源, 污泥大体可分为生活污水污泥、工业废水污泥和给水污泥 3 类。研究表明, 上述各种来源的二噁英类, 其“主要份额”将归宿于污泥或底泥中^[4]。如各种焚烧过程排放的二噁英, 首先以烟气的形式进入大气, 并随风向、风力大小而沉降于某一地表面上, 之后随地表径流和城市雨水管道系统进入附近水系而沉淀于底泥中, 或通过城市给水厂、污水厂(合流制排水)的净化、处理而归宿于沉淀污泥或生物污泥中。因此, 污泥中普遍存在二噁英, 是环境中二噁英的重要组成部分。近年来, 欧美学者通过对污泥中的二噁英研究^[4]基本得出了以下共识: ①市政废水和工业污水的污泥中普遍检测出二噁英类, 但含量变化大(20~65 000 ng/kg); ②城市污废水污泥中二噁英含量高于乡村。

4 二噁英污染的控制对策

4.1 加强各类二噁英污染源的监测

制定二噁英排放标准

限于检测手段和检测费用, 我国的焚烧设施大多没有开展二噁英的检测, 亟待加强。虽然我国在 2000 年制定了《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GWKB3-2000)并规定二噁英限值为 1.0 ng/m³ TEQ (比日本低 80 倍, 目前在上海、北京、广州和深圳试行, 2003 年在 233 个城市试行), 但我国二噁英的检测仪器设备少、手段落后, 也缺乏统一的监测技术方法, 不仅二噁英的实测数据少, 而且数据的可靠性和可比性降低, 我国二噁英排放标准的制定只能参照国外同类标准和实测数据。为此, 国家应加大研究经费支持和二噁英污染源的监测力度, 制定并实施符合我国国情的二噁英排放标准及其在环境中限额。

4.2 强化固体废物处理过程的二噁英污染的源头控制

根据上述二噁英的来源及我国目前和今后产生二噁英污染的可能主要途径, 要减少环境中的二噁英污染, 笔者认为主要需控制好垃圾、污泥处理过程中向环境中的二噁英排放量。由于污泥中的二噁英生成来源很大程度上依赖于焚烧过程的二噁英排放量, 因此对垃圾处理过程中的二噁英控制就显得尤为重要。

(1) 源头控制垃圾中的有(无)机氯化物含量是根本。上述表明, 垃圾焚烧、填埋和堆肥过程产生的二噁英均与垃圾中的氯化物有关。我国目前城市生活垃圾的袋装化收集进一步增加了垃圾中氯化物量。因此, 摒弃垃圾袋装化, 逐步推行垃圾分类收集, 不仅是垃圾减量化、资源化的需要, 更是从源头控制二噁英产生的重要措施, 须尽快推广施行。

(2) 强化垃圾焚烧过程的二噁英防治。垃圾焚烧是二噁英产生的重要途径, 而这一处理技术是我国今后垃圾处理的主要发展方向。由于垃圾分类收集在我国的推广施行还有相当的路程, 因此对混合垃圾焚烧过程的二噁英控制是目前的重要课题。根据焚烧过程二噁英的生成机理, 主要可从以下两方面进行防治: ①改进焚烧炉的设计工艺, 严格控制燃烧条件。研究表明, 只要燃烧过程中温度大于 850℃、气体在炉体中的停留时间大于 2 s, 保持较低的含氧量(出口氧浓度 6%~12%), 就可以大大减少有机污染物的排放量。②改进烟气处理技术, 降低烟气冷却过程中的二噁英发生量。

研究表明,袋式除尘要比旋风、水幕和静电除尘技术更能有效地控制二噁英类物质的生成。此外,急冷、催化降解等技术方法也可有效来控制烟气中二噁英排放。

(3) 严格执行垃圾卫生填埋标准,改进垃圾堆肥工艺。我国《城市生活垃圾卫生填埋技术标准》(CJJ—88)和《生活垃圾填埋污染控制标准》(GB16889—1997)对垃圾气和渗滤液收集与处理排放均做了严格要求。但针对二噁英污染防治,目前存在的主要问题是:①垃圾简易填埋的多,卫生填埋的少(不足总量的15%),而真正达到卫生填埋标准的更少,应大力推行。②我国已建的垃圾卫生填埋场对垃圾气收集后大都没有采取有效的处理利用措施,为无组织自然排放;由于渗滤液处理难度大,能达标排放的甚少,而对剩余污泥的处理大都返还填埋。因此,对垃圾气处理利用和渗滤液处理工艺应加大研究力度。③加强填埋场二噁英监测,制定填埋场垃圾气和渗滤液的二噁英排放标准。对于垃圾堆肥过程可能产生的二噁英的防治,除了在堆肥工艺上进行温度控制外,加强堆肥过程的恶臭、渗滤液治理及其二噁英监测工作也是重要的方面。

参考文献:

- [1] 毕振明,高忠爱,祁梦兰,等.固体废物的处理与处置[M].北京:高等教育出版社,1993.1—21,120—122,180—183.
- [2] 田洪海,全洁.固体废物焚烧处理中的二噁英排放[J].环境科学研究,1998,11(3):3—7.
- [3] 全洁,黄业茹.垃圾焚烧与二噁英[J].环境科学研究,

1998,11(3):8—10.

- [4] 任剑峰,全洁,狄一安.污泥中潜在的二噁英污染物质[J].环境科学研究,1998,11(3):11—14.
- [5] 郑明辉,刘鹏岩,包志成,等.二噁英的生成及降解研究进展[J].科学通报,1999,44(5):455—461.
- [6] Eliarrat E, Caixach J, Rivera J. Effectsof Sewage Sludges Contaminated with Polychlorinated Dibenzo—p—dioxins, Dibenofurans and Biphenyls on Agricultural Soils[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(10): 2 765—2 776.
- [7] 钱斌.城市垃圾焚烧炉中二噁英的污染与控制[J].城市环境与城市生态,2000(2):23—26.
- [8] 陈元彩,肖锦,唐怀宇,等.化学絮凝对造纸废水有机氯化物的作用研究[J].环境科学学报,2000,20(7):660—662.
- [9] 邹世春,李攻科,张淑娟,等.广州大田山垃圾填埋场空气中微量挥发有机污染物组成[J].环境科学学报,2000,20(6):804—806.
- [10] 陈鲁言,李顺成,覃佛山.市垃圾填埋场地下废气组成与产量研究[J].环境科学,1997,8(1):30—34.
- [11] Theison G H, Vigil S A. Integrated Solid Waste Management, Engineering Principles and Management Issues[M]. New York: McGraw—Hill, 1993. 381—417.
- [12] 赵由才,朱青山.城市生活垃圾卫生填埋场技术与管理手册[M].北京:化学工业出版社,1999.29—52.
- [13] 郑曼英,李丽桃.垃圾渗滤液中有机物初探[J].重庆环境科学,1996,18(4):41—43.
- [14] 王宗平,陶涛,金儒霖.垃圾填埋场渗滤液处理研究进展[J].环境科学进展,1999,7(3):32—38.
- [15] K Rao Gurijala, Joseph M Sufflita. Environmental Factors Influencing Methanogenesis from Refuse in Landfill Samples[J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(6): 1 176—1 181.
- [16] 孟庆昱,毕新慧,储少岗,等.污染区大气中多氯联苯的表征与分布研究初探[J].环境化学,2000,19(6):501—506.
- [17] 陈静,何祝英,徐衍美.应注意垃圾焚烧产生的二噁英污染[J].环境与开发,1999,14(3):39.

Solid Waste Disposals and Environmental Dioxins

LI Ding—long, WANG Kai—quan

(Department of Environment and Safety Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: Based on the results of the research on environmental polychlorinated dibenzo—p—dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofuran (PCDFs), this paper introduced the characters, constituents of dioxins, and the sources, production mechanisms in environmental dioxins, discussed mainly the relations between solid waste disposals (landfill, incineration, composting) and dioxin production. Finally the control countermeasures of environmental dioxin pollution were proposed.

Key words: solid waste; disposal; dioxins; control countermeasures