

垃圾焚烧与二噁英

二噁英的结构

- 通常所说的二噁英实际是指二噁英（Dioxins&Furam）物质，它们是多氯代二苯并二噁英(PCDDs)和多氯代二苯并呋喃（PCDFs）的总称。
- PCDD 和PCDF 的分子结构分别为由2个和1个氧原子连接被氯取代的苯环。
- 每个苯环上可以取代(1-4)个氯原子所以共有75 个PCDD 异构体和135 个PCDF 异构体

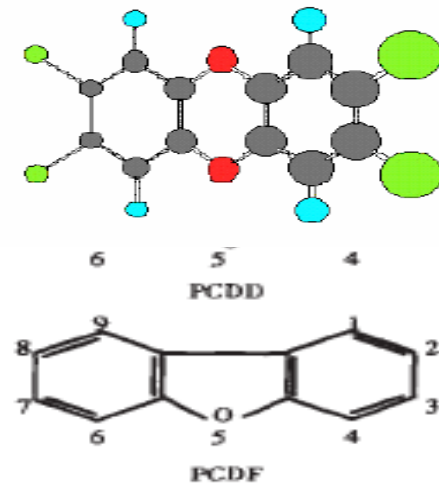
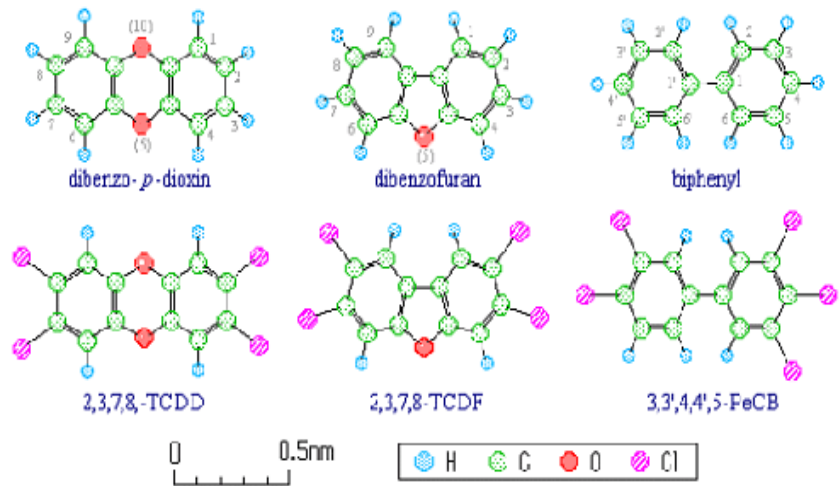


图 1 二噁英分子结构



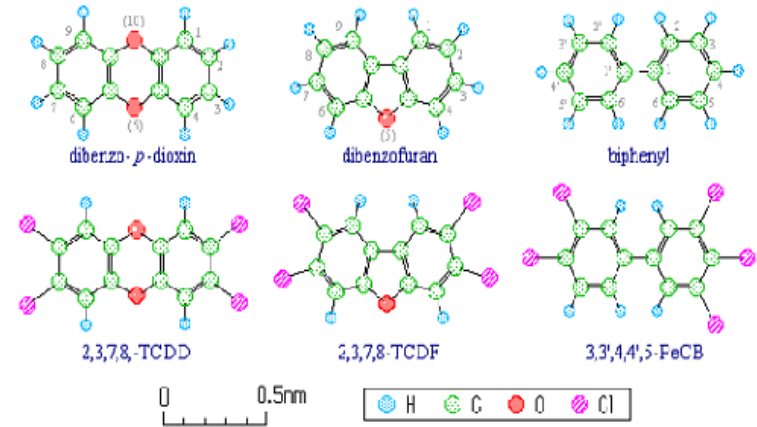
二噁英的性质

- 二噁英一般为白色结晶体，熔点**302—305°C**，**500°C**时开始分解，**800°C**时在**2s**以上完全分解。
- 它没有极性，难溶于水，具有相对稳定的芳香环，在环境中具有稳定性、亲脂性、热稳定性，同时耐酸、碱、氧化剂和还原剂；
- 其抵抗能力随分子中卤素含量增加而增强，自然环境中的微生物降解水解以及光分解作用对其分子结构的影响均很小，因而分布于空气水和土壤中，二可能以数百年的时间存在，具有高度持久性。

二噁英危害

各种二噁英同族异构体的毒性因所含氯原子数及其取代位置的不同而有所差异,尤其是**PCDDs** 四氯化物**2、3、7、8**位置带氯的物质为剧毒,被称为地球上毒性最强的物质,毒性比氰化物大**1000**倍。

其它各种二噁英类异构体的毒性均与**2,3,7,8—TCDD**相比较,称为毒性当量因子(**Toxic Equivalents Factor**,简称**TEF**),用**I—TEF**表示,毒性最大的**2,3,7,8—TCDD**毒性当量因子为**1**,其它二噁英类异构体的毒性当量均小于**1**。



二噁英危害

- 越南战争期间，美国在越南施放了**40万L**落叶剂，含有大量的**PCDD**，引起了的生育缺陷；
- 在日本和台湾分别发生了有名的“米糠油”事件，在受害者体内的血液、脂肪和肝脏中发现了**PCDD**，受害者表现的病症为：皮肤病、慢性支气管炎免疫力下降、肝脏转氨酶增生、新生儿体重减轻及头盖骨非正常钙化、神经症状、癌症等。

二噁英类物质对人体毒性作用

帅哥变丑男



乌克兰反对派总统
候选人尤先科为二
恶英中毒。

二噁英类物质对人体毒性作用

- 氯痤疮：1897年第一次描述了因二噁英发生氯痤疮的病例。30年代，成为制药厂制造多氯联苯农药工人的职业病，60年代才予以确证。
- 病人皮肤出疹，出现囊泡、小脓泡，重者全身疼痛，可持续数年。实验动物研究显示，当二噁英量达到23ng/kg-13900ng/kg时，就发生氯痤疮，人则仅需96-3000ng/kg才发病。

二恶英类物质对人体毒性作用

- 癌症：二恶英被列为国际癌研究所致力研究的强致癌物质之一，被列为一类致癌物，也是一种致命的致癌物质。
- 1988年，美国发表了全球第一个二恶英危险评价公报，指出一万个癌症病人中，就有一个是因二恶英引起的。1995年，该报告的第二版将这个数值修定为1/1000。5份回顾性研究结果显示，人生活在二恶英污染的环境中，易发生癌症，其原因是偶然污染或食物原因。某些特定的人群中，当二恶英达到109ng/kg时，易发癌症，超过8倍时，发生率就更高。

二恶英类物质对人体毒性作用

- 影响行为和学习紊乱：

狨猴实验证实，幼猴的学习能力降低，当积蓄量达到美国人平均值时，学习紊乱。处于正常值范围的人，尚未发现中枢神经紊乱症。

二恶英类物质对人体毒性作用

- 雄性激素减少：

职业工人的血液中残留二恶英时，睾丸酮量减少，其它性激素也减少。人的敏感度是鼠为**28**倍，职业工人中的积蓄量是平均值的**13**倍。

10例正常范围值内的人的调查，未发现其病因性。睾丸酮量虽减少，但仍在正常范围内。

二恶英类物质对人体毒性作用

- 糖尿病：

研究报告证实因污染二恶英而发生糖尿病，美国空军的研究也得到同样的结果。体内积蓄达到99-140ng/kg时糖尿病的发生率增加。对糖的调节机能降低。

二恶英类物质对人体毒性作用

- 免疫毒性作用：

狨猴积蓄量为10ng kg时，其免疫力发生变化，易导致病毒的易感性增加。即使摄取极少量，也足以导致人类的免疫机能衰退。

二恶英类物质对人体毒性作用

- 精子活力降低和子宫内膜炎：雌性罗猴二恶英高于平均值**5**倍时，子宫内膜炎增加。雄鼠在同样浓度时，精子活力降低。

孕妇胎儿的泌尿生殖系统受损。还可通过人奶传递给下一代。大量吸入便可致死。

近**50**年来，男性的精子数量降低**50%**，睾丸癌增加**3**倍，前列腺癌增加**2**倍。以前，美国妇女很少发生子宫内膜炎，现大约有**500**万患病。**1960**年，乳腺癌发生率为**1/20**，现增至**1/8**。

二恶英类物质对人体毒性作用

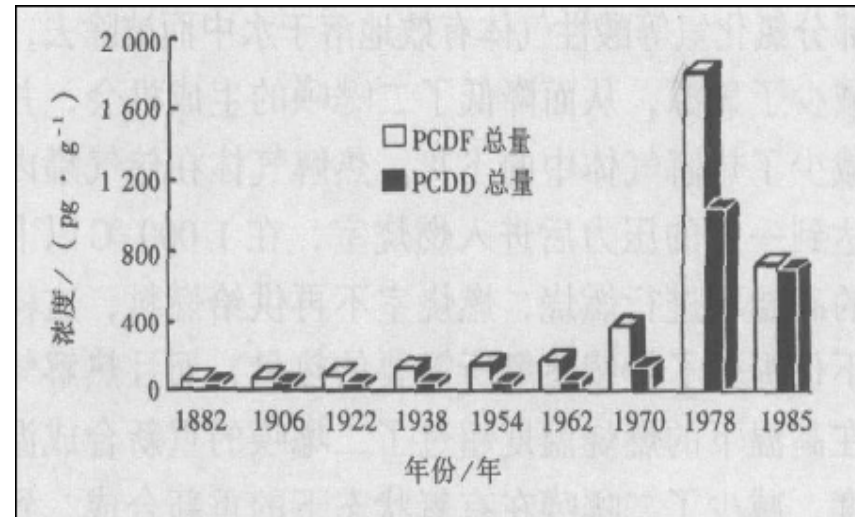
- 致畸胎作用：

二恶英对人的致畸胎作用尚未得到证实，但在小鼠已经证明二恶英及其类似物可以引起腭裂、肾盂积水、先天性输尿管阻塞等。



二噁英类化合物的来源

- 在自然界中，二噁英广泛存在，其来源有自然过程和人类生产活动。而生态环境中自然产生的二噁英是痕量的，主要是在工业化生产活动中产生的。
- 美国环保局对二噁英的重新评价报告指出，古代人体组织样本中二噁英的含量比现代人低得多。图为距瑞典海岸75km的波罗的海P18监测站132m深处所取沉积物样品中1882-1985年二噁英的含量。



不同地质年代沉积物样品中二噁英的总量

二噁英类化合物的来源

- 天然来源:

森林和灌木起火是环境中二噁英的一个重要来源，另一种纯天然来源是——由氯酚经自然水体和土壤中的微生物作用而成。

二噁英类化合物的来源

- 工业生产过程：二苯并二恶英/呋喃可通过氯化自然界存在的酚类物质（如存在于木浆中酚）而形成。因此在造纸工业中由于使用氯漂白纸浆，从而会形成二苯并二恶英/呋喃，并且存在于纸张和生产废弃物中。

化工生产过程：二苯并二恶英/呋喃是某些化工产品生产过程的副产品。这些化工产品包括氯和一些氯化物如：氯酚（如五氯酚），多氯联苯，苯氧基除草剂（如2, 4, 5-T），氯苯，脂肪族氯化物，氯化的催化剂，卤代二苯乙醚。虽然氯酚及多氯联苯已于八十年代在美国禁止生产，但世界其它各地生产仍旧进行。

二噁英类化合物的来源

- 燃烧和焚化过程：当存在含氯原料时，各种燃烧过程均可产生和释放二苯并二恶英/呋喃。这些过程包括垃圾焚化如：地方的固体垃圾，排污管道淤泥，医源性和危险性废物；冶金过程如：高温炼钢，熔铁，废旧金属回炉；还有如：煤，木材，石油产品等的供热燃烧。

“蓄积库”来源：由于二苯并二恶英/呋喃不易降解及水溶性小的性质，因此导致它们积聚于土壤，底泥和有机物中，并且在垃圾填埋场中持续存在。这些存在于“蓄积库”的二苯并二恶英/呋喃可由于灰尘或底泥的重新悬浮等，而发生再分布产生二次污染。例如，底泥可由于挥发或挖泥等而再分布。空气中含有二苯并二恶英/呋喃的飘尘沉积并蓄积于树叶后可由于森林火灾或树叶堆肥而进行再分布。对全球范围而言，这种再分布并不会产生污染，但对具体的某个范围而言，则可能是其主要的污染来源。

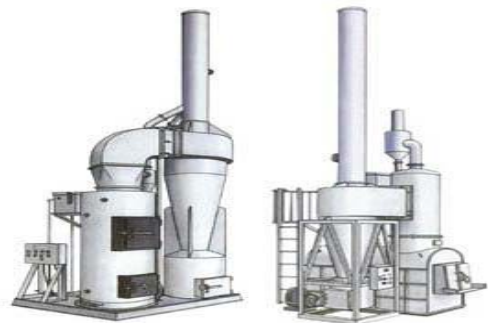
二噁英类化合物的来源

- 二噁英对环境的污染现在已成为世界上最敏感的问题，有关学者认为城市垃圾焚烧是可能向环境中排放二噁英类物质的最大污染源之一。
- 美国环保局对二噁英的重新评价显示，垃圾在燃烧过程中生成的二噁英占已知二噁英生成源生成总量的**95%**，这些二噁英主要产生于医院临床废弃物燃烧和城市生活垃圾焚烧。1990年日本的二噁英排放量为**3940-8450g**，其中由垃圾焚烧排放出来的二噁英**3100-7400g**，占二噁英总排放量的**80-90%**。
- 而近几年来，在日本和欧洲，城市垃圾的填埋处置已日益被焚烧处理所取代，我国城市垃圾也正在逐步采用焚烧处理方式，所以我们不但要注重废气中的烟尘、重金属尘粒、**HCl**和**SO_x**等的污染，更要将垃圾焚烧炉排放的二类物质的防治作为重点研究对象。



垃圾焚烧过程中二噁英的主要来源

- 炉内生成：垃圾中含氯元素成分较多，其中的聚氯乙烯、氯代苯、五氯苯酚等都是二噁英的前驱体，在垃圾焚烧过程中，通过分子重组、自由基缩合、脱氯等复杂的热化学反应，由前驱体转化成二噁英。
- 炉外生成：已分解的二噁英在一定条件下重新生成。一般认为，这些已被分解的物质在**250-400°C**的温度下，遇到适量的触媒物质如氧化铜、铝化铁、碳等，就会重新合成二噁英。
- 垃圾自身含有的微量二噁英。



- 浦东生活垃圾焚烧厂从2001年底试运行，2002年7月1日正式运行

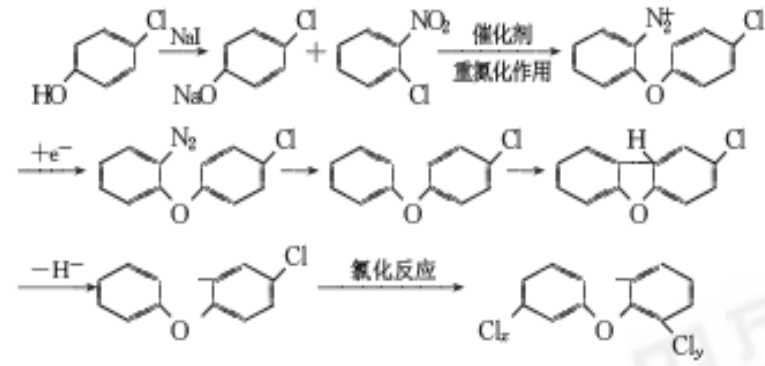
二噁英类物质焚烧生成机理

- 垃圾在焚烧过程中二噁英的生成机理相当复杂，迄今为止国内外的研究成果还不足以完全能够解释此问题，已知的生成途径可能有以下几方面：

1 前驱物的异相催化反应。

氯酚类化合物作为生成PCDD/Fs的前驱体

在金属催化剂(如NaI、 SnCl_2 、 CuSO_4 、 CuO 、 FeSO_4)的存在下氯酚、多氯联苯醚、苯氧基苯酚等可在较短的时间内，通过重氮化反应生成PCDF。例如"对于氯酚生成PCDF的具体机理如图所示



PCDF的生成过程

二噁英类物质焚烧生成机理

- 1 前驱物的异相催化反应—聚氯乙烯前驱体
- 由于聚氯乙烯（PVC）塑料现今已广泛应用于各个领域，所以由此而产生的各种垃圾的数量随之增加，在垃圾焚烧炉中的含量已占到总质量的0.5-1%。在高温状况下PVC所释放出的HCl可与各种有机烃类化合物发生作用，产生各种氯代化合物，被认为是产生PCDD/Fs的一种重要的前驱体化合物。
- 单独的PVC在高温下进行燃烧时，只能产生极少量的PCDD/Fs。当在燃烧过程中加入CuCl₂催化剂时PCDD/Fs产量增加；随着CuCl₂加入量的增大，生成PCDD/Fs的量随之变大，且高氯代PCDD/Fs含量也随之升高。
- 从以上可看出PVC的燃烧过程中，CuCl₂对生成PCDD/Fs有着重要的作用，这主要由于CuCl₂可把PVC释放出来的一部分HCl转化为Cl₂，为高温情况下PCDD/Fs的生成提供了良好的氯源。形成PCDD/Fs的基本反应方程式可表示为：
PVC-----HCl+有机化合物(一般为芳香环结构)
- 由以上反应所生成的Cl₂为苯、联苯等的氯化作用提供了良好的氯源，促成了PVC和其他芳香烃化合物转化为PCDD/Fs。在垃圾焚烧过程中可能还有许多类化合物可作为PCDD/Fs生成的前驱体，需要进一步的研究来证实它们产生二英的具体机理。

二噁英类物质焚烧生成机理

2 重新合成(De Nove)反应

飞灰中的碳颗粒在**300—500°C**的温度下，大分子碳可以被氧化成一氧化碳和二氧化碳，也可以通过裂解反应产生芳香族化合物。

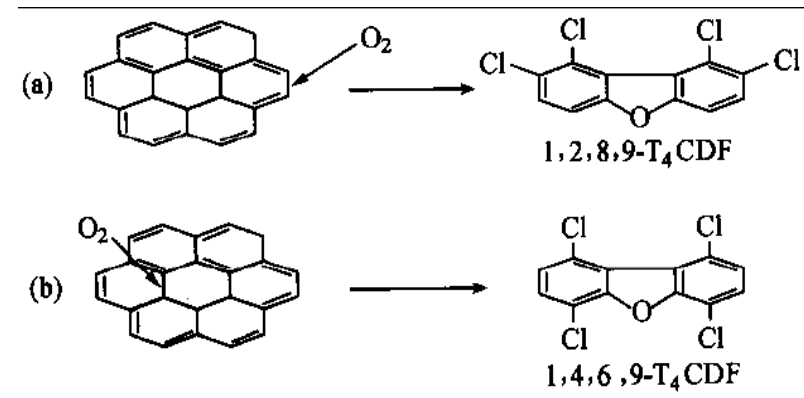
在有机氯或无机氯存在的情况下，其中极少部分的一氧化碳和二氧化碳在催化剂的作用下转化为脂肪族的前驱物，如果有氧化铝存在，脂肪族前驱物还可以发生催化反应，生成芳香族的前驱物；芳香族化合物发生氯代反应产生芳香族前驱物，这些前驱物在过渡金属(主要是铜)作催化剂的条件下反应生成二噁英。

二噁英类物质焚烧生成机理

- 经过人们对新型和老式流化床垃圾焚烧炉的比较，老式的由于燃烧过程中的不稳定性，产生了许多**PAH**化合物，而新型的焚烧炉因为燃烧效果好，产生**PAH**的量较少，但是现今应用较多的还是一些老式的焚烧炉。
- 通过对老式的焚烧炉的考察发现，在**200-700°C**下烟气排出口下游处**PAH**的浓度急剧减少，而**PCDD/Fs**在此阶段生成的量较多。对此进行了研究，认为**PAH**可能是生成二噁英的碳核，同时得出在生成的**PCDD/Fs**化合物中**PCDF**的含量较多。

二噁英类物质焚烧生成机理

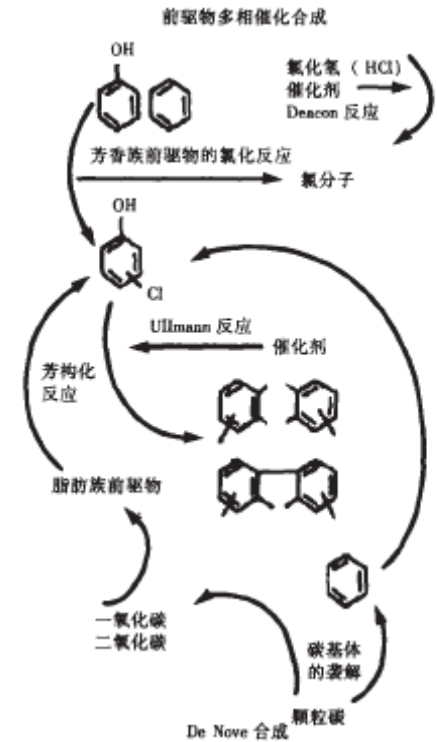
- 由PAH生成PCDF的过程包括三个步骤: PAH/烟灰的降解,发生氯化作用和分子中氧原子的嵌入。
- 但实际过程中, 以上三个步骤的顺序有所变化。在所有的PAH中, 分子对称的化合物可通过两种机理来生成不同的PCDF, 例如晕苯可同时生成1, 2, 8, 9-T₄CDF和1, 4, 6, 9-T₄CDF两种化合物。反应机理如图所示:



晕苯生成PCDF的两种途径

二噁英类物质焚烧生成机理

- 以上几种反应方式的路线可以简要的用图表示。这几种方式对二噁英的生成量的影响是不同的，一般说来，按照影响从大到小的次序依次为前驱物的异相催化反应、重新合成(De Nove)反应和高湿生成反应。
- 在固体废弃物焚烧二噁英形成过程中，以上几种途径都可能起作用，但哪种途径影响最大则取决于具体的炉形、工作状态和燃烧条件。由此可看出，在垃圾焚烧过程中杜绝二噁英的产生根本不可能，只能通过加强垃圾的源头管理、提高废物回收利用率、控制焚烧炉的燃烧条件、加强垃圾焚烧烟气及灰渣处理等措施，才有可能降低到可以忽略的水平。



抑制二噁英生成的基本条件

- 国外对减少二噁英的产生和排放进行了大量的研究和实践，总结出抑制其生成的条件：
 - 1 温度：保持炉内 850°C 以上高温。二噁英及其前驱体在 450°C 左右生成量最高随温度升高逐渐被分解， 7000°C 左右分解量最大。
 - 2 时间：烟气在 850°C 上高温停留的时间应大于 2s 。研究表明：二噁英在 850°C 以上高温区域内分解率达到 99.99% 的停留时间为 1.7s 。
 - 3 涡流：烟气在炉内高温区域充分混合均匀。
 - 4 过剩空气：一般认为空气过剩系数为 $1.5-2.2$ 。 CO 与二噁英的生成有一定的相关性，合理的过剩空气才能使燃烧更加充分。

垃圾填埋与二口恶英

- 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。
- 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。
- 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。因此，渗滤液不仅自身在一定条件下可合成二口恶英类，而且也易溶于其它途径形成的二口恶英类。

二恶英类物质的环境转归及分布

- 二恶英类化学物质的环境转归及分布目前还不完全清楚。对二苯并二恶英/呋喃而言，在土壤，底泥，水体和空气（可能）的二苯并二恶英/呋喃由于它们的高脂溶性和低水溶性，主要与微粒或有机物结合。
- 它们一旦与微粒发生结合，就很少发生挥发或被过滤除去。高氯代同系物（如六和七氯代物）主要分布于微粒相；而低氯代同系物（如四和五氯代物）则更显著地分布于气相（虽然不为主要）。
- 它们在环境中唯一发生的显著转化过程，就是那些在气相或土-气或水-气交界面的未与微粒结合的物质发生的光解反应。溴代物能更显著的发生光解。进入大气的二苯并二恶英/呋喃或者通过光解去除，或者发生干或湿沉降。
- 虽然在土壤中的氯代二苯并二恶英/呋喃有小部分会挥发，但它们主要的转归还是或者吸附于土壤存在于接近土壤表层的部位，或者由于土壤层的破坏而进入水体，或者吸附于微粒重新悬浮于空气。进入水体的氯代二苯并二恶英/呋喃主要吸附沉积于底泥中。环境中氯代二苯并二恶英/呋喃的最终归宿是水体底泥。

二恶英类物质的环境转归及分布

- 关于类二恶英多氯联苯的环境转归资料目前还不多，但根据类二恶英多氯联苯的理化性质及它们在环境中广泛持续存在的资料，表明多氯联苯可能主要与土壤和底泥结合，并且对热和化学反应十分稳定。
- 在土壤和水体中的多氯联苯可通过挥发而进入空气，并且通过气体的运动而进行迁移。大气中的多氯联苯随后会再次沉积回土壤或水体。在水体中的多氯联苯可通过底泥的运输而发生扩散。
- 这些过程虽然进行缓慢，但能解释多氯联苯在环境中的广泛存在。光降解为低氯代同系物后，进行缓慢的需氧或厌氧生物降解是多氯联苯转化的主要途径。多溴联苯环境分布及转归与多氯联苯类似。

上海市老港垃圾填埋场汞污染及其迁移转化研究

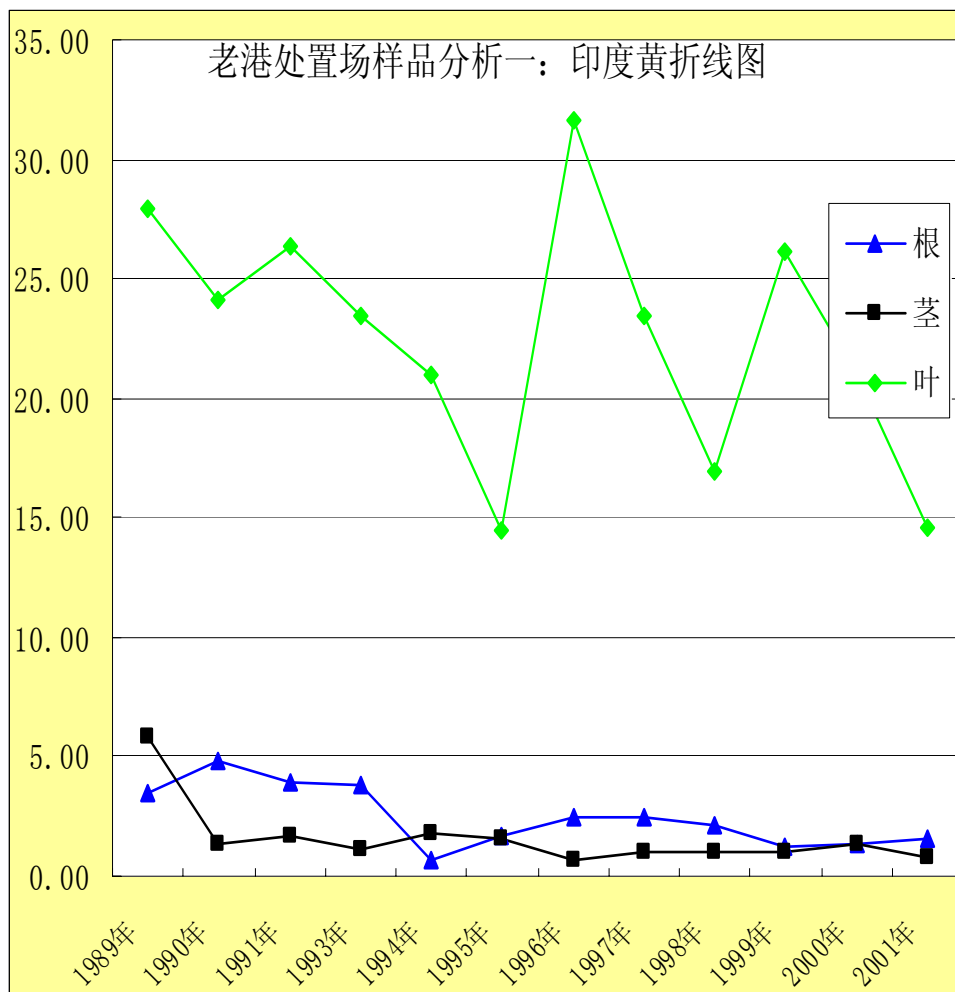
- 上海市固体废弃物老港填埋场位于上海市南汇县境内，是目前国内最大的滩涂型城市生活垃圾填埋场。
- 从1989年开始分区分单元作业，每个单元均为400m×125m。至今已处置各类垃圾总计千万吨，填埋单元近60个。

土壤样品的理化性质分析

填埋年份 (单元)	含水率	PH值	总有机质 (g/kg)	总汞浓度 (μ g/kg)	结合态汞	气态汞浓度
1989(01)	3.05%	8.14	21.13	71.97	54.00	17.97
1990(32)	1.87%	8.22	12.18	47.18	30.88	16.30
1991(16)	1.69%	8.26	13.05	58.37	36.12	22.25
1992(04)	1.09%	8.76	5.05	23.55	15.55	8.00
1993(31)	0.82%	9.66	2.99	22.88	20.67	2.21
1994(15)	3.13%	8.15	29.48	261.5	193.63	67.87
1995(28)	1.19%	9.28	6.25	25.64	22.66	2.98
1996(12)	1.67%	8.24	12.57	31.75	21.56	10.19
1997(42)	2.69%	8.49	19.86	252.8	201.03	51.80
1998(23)	2.55%	8.34	3.84	18.26	12.74	5.52
1999(21)	1.82%	8.75	6.45	28.39	24.53	3.86
2000(05)	1.14%	8.81	12.9	35.10	31.98	3.12
2001(54)	1.63%	8.38	6.84	52.01	34.65	17.36

- ▶ 13个表层土壤pH值在8~10之间，平均值为8.58；总有机质含量在8.5g/kg~22g/kg之间，平均值13.33；土壤总汞浓度在18 μ g/kg~75 μ g/kg范围内；
- ▶ 不同填埋时间单元表层土壤汞浓度与填埋时间有一定关系

不同年份填埋单元代表植物—印度黄分析结果

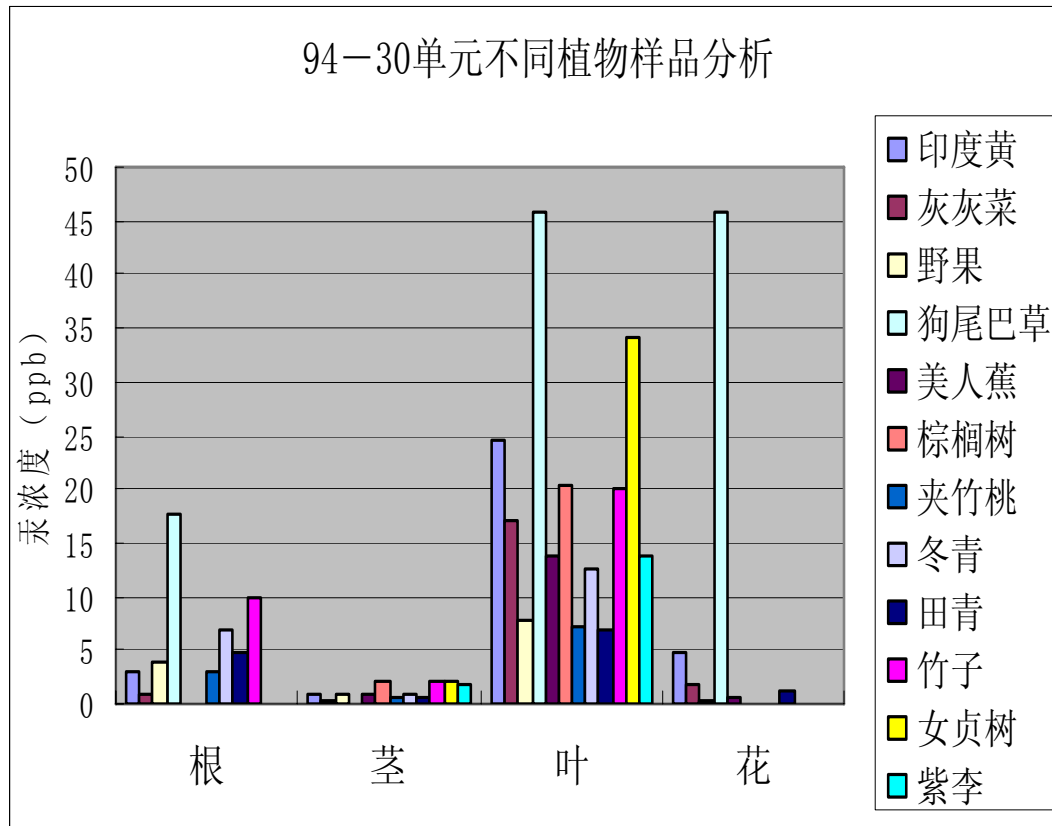


▶植物体内汞的分布特点：

叶汞>根汞>茎汞

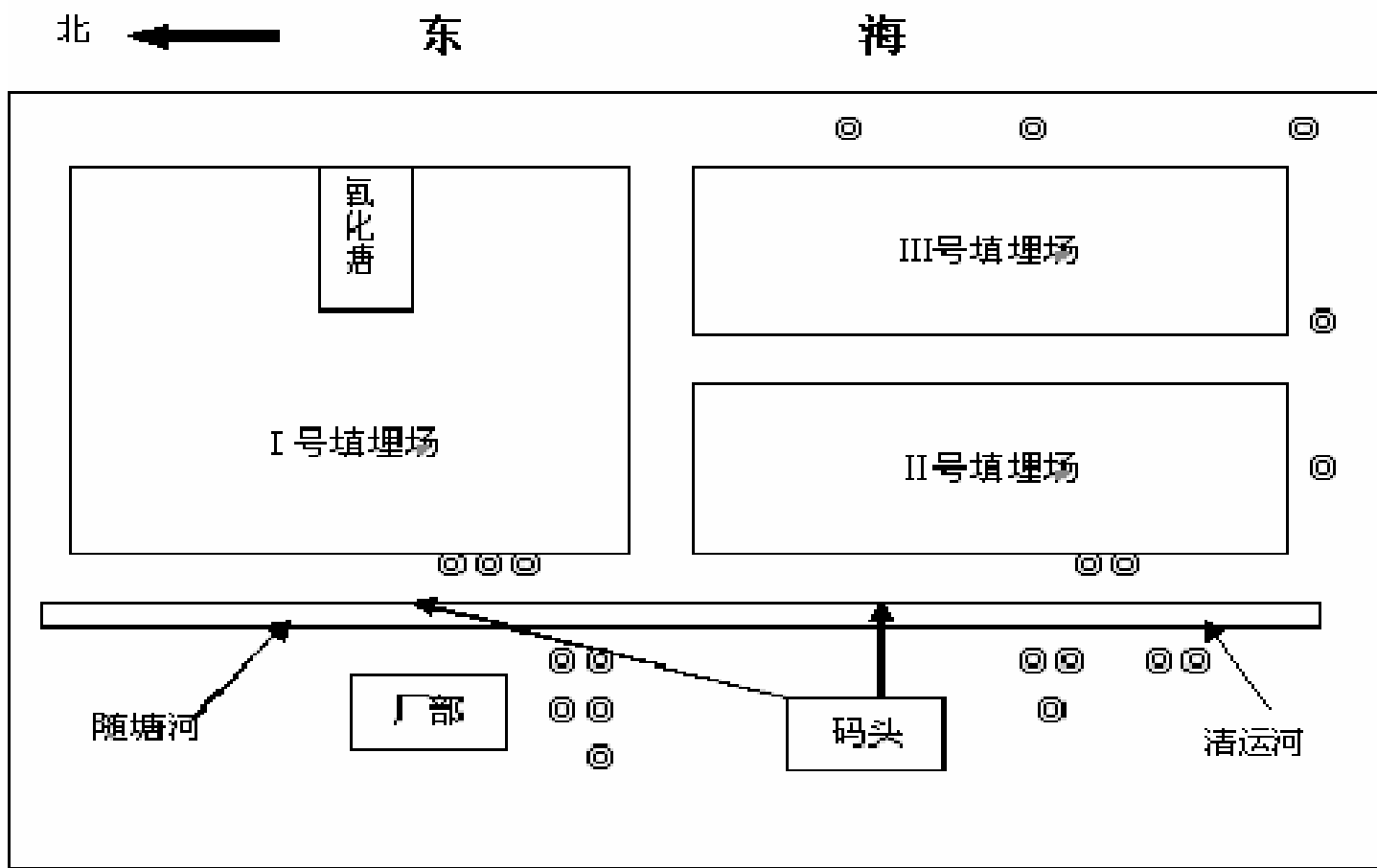
▶叶汞的浓度高说明大气汞浓度的异常，垃圾在填埋熟化过程中向周围环境和大气中释放出较高浓度的汞

不同植物对汞的富集能力研究



结果显示：各种植物中叶汞浓度均为最高，而木本植物如竹子、女贞和棕榈树的茎汞要比草本植物高2~8倍，竹子的根汞同样比草本植物如印度黄、灰灰菜和狗尾巴草高，说明竹子、紫李和棕榈树等木本植物更容易富集汞。

垃圾填埋场水系汞污染调查与研究



- **渗滤液中汞大部分以颗粒态形式存在，平均占总汞的61.2%，其中大部分颗粒态汞随着颗粒物的沉降而沉积在底泥中。渗滤液浊度与各种形态汞均有很好的相关性，相关系数分别为0.939、0.939和0.924；**
- **污水处理工艺流程中的厌氧-兼氧和好氧部分对颗粒态汞的除去有一定作用，去除率为51.5%，但对可溶态汞作用不大，去除率仅为18.1%，芦苇湿地可以显著地使各种形态汞降低；**
- **对地下水调查显示，地下水符合地下水水质（GB/T 14848-93）Ⅱ类标准，基本没有受到明显汞污染；**
- **对地表水调查显示，地表水水质超过Ⅲ类标准，受到一定程度的汞污染。**

生活垃圾转化生物有机肥简介

1. 生活垃圾灭菌工艺
2. 发酵原理
3. 工艺参数
4. 动力学分析
5. 堆肥温度与微生物关系