

用 GC/MS 进行废物焚烧炉效率的研究*

王维国 陈代线

(北京市环境保护监测中心 北京 100044)

[摘要] 焚烧是处理废物的一种较理想方法。为评价废物焚烧炉的性能,作者利用 GC/MS 对其待烧物、烟气、烟尘和炉渣进行分析测定,建立了一套行之有效的评定焚烧效率的程序。通过对一种型号焚烧炉的具体测试,详细介绍了评定程序的全过程和采样、前处理、GC/MS 分析及焚烧效率计算的方法和特点。

关键词: 废物焚烧炉 有机物破除效率 GC/MS 分析

有害废物处理是当今环境保护的重大研究课题之一,尤其工厂排放的有害废物往往含有多种有毒物质,污染土壤及地下水,将对生态环境和人体健康构成严重威胁。固体废物的处理,目前国内多采用堆放和填埋,但此法占地多,污染物只被局限在某一地区,没有彻底解决问题。一些发达国家逐渐发展起来的焚烧技术,将固体(或液体)有害废物经过燃烧分解或氧化成无毒物质,从根本上解决废物对环境的污染。近几年我国已经引进一些焚烧炉,但由于炉型不同,技术指标各异,是否能达到对有机废物的破除效率,尚无一种可行的评定办法。我们利用 GC/MS 对其待烧物、烟气、炉渣等进行分析测定,建立起一套行之有效的评定焚烧效率的程序。经对几种不同型号进口焚烧炉测试,证明此种方法具有适应性广、测试快速、定性定量可靠的优点。本文就某污水净化厂引进的日本生产的 MEK-513 型回转窑式焚烧炉的测试实例进行探讨。

1 测试方案及实施程序

为测定焚烧炉的焚烧效率,需从两方面比较,即待烧物所含有有机污染物的种类在焚烧过程中的变化和主要有毒污染物在含量上的变化,而 GC/MS 正是完成这两项任务的最佳手段。由于在定量分析中需要大量标样,目前在尚有许多困难,参照国外有关的法定测试方法,我们选择 3~5 个代表性污染物(定性鉴定后确定)进行定量分析来计算有机物破除效率。图 1 为测试方案的程序方框图。

从图看出,焚烧后排放物为炉渣和烟道气,而烟道气又分为纯气相烟气和烟尘两种。将待烧物的有机物种类和炉渣、烟气、烟尘中有机物种类总和进行比较,以确定有哪些污染物被烧掉,是否生成新的有毒污染物,再由其中选出部分代表性有机污染物,测定其含

1994 年 7 月 20 日收

* 第 6 届全国 F 四极质谱学术会议论文

量,按相同时间内计算被烧掉的量及排放的量,用来确定有机物破除效率。由上述两项指标来评价焚烧炉的焚烧效果。

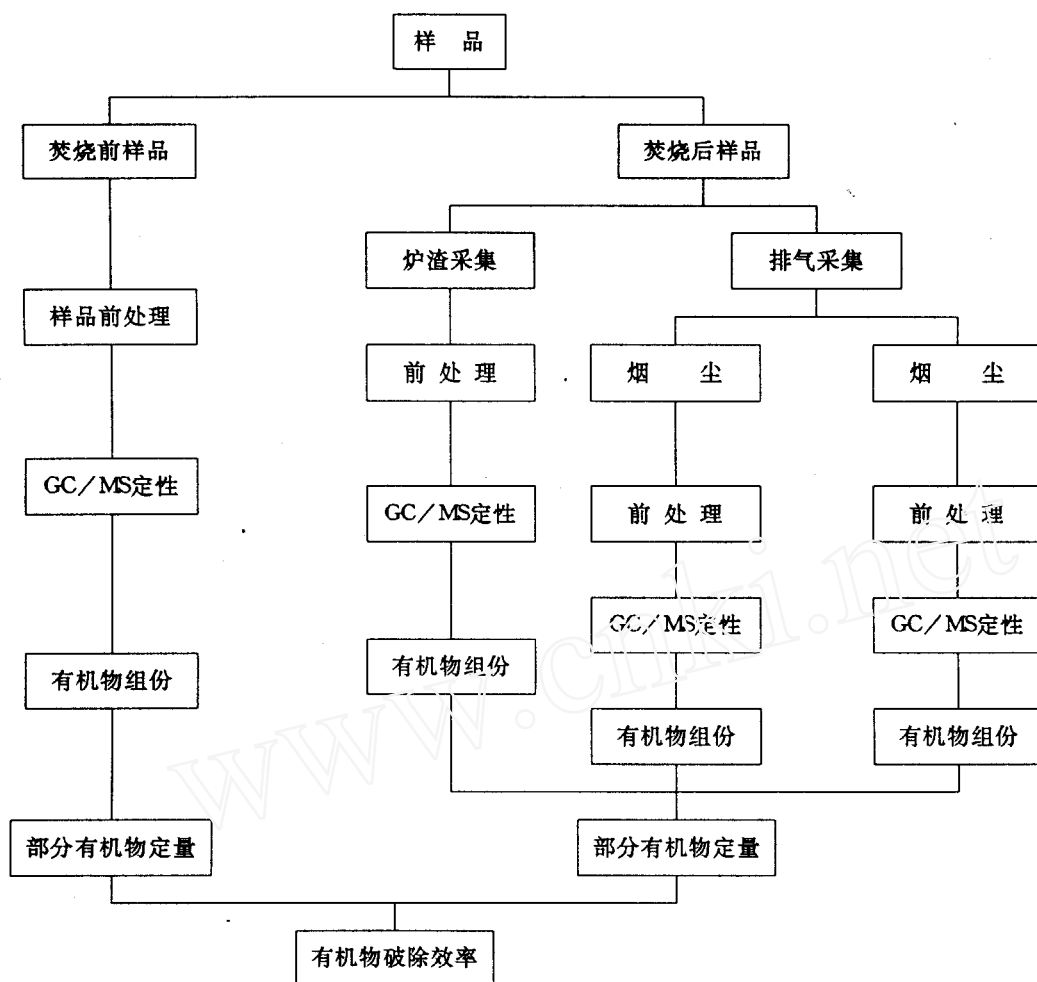


图 1 测试项目及程序方框图

2 样品的采集和前处理

2.1 采样

2.1.1 固体样品采集:包括待烧物和炉渣。焚烧物为该污水净化厂的 API 底泥和 DAF 浮渣,底泥为含油性黑色污泥(含水量~15%),用广口磨口瓶采集。烧后炉渣为灰白色颗粒,在焚烧炉出料口处采集,装入相同磨口瓶中。注意采样过程中不要使用有机物(如塑料等)制品做为工具。

2.1.2 烟道气中烟尘的采集:在焚烧炉烟囱 20m 高处开一采样孔,用大流量采样器(KB-120)以 120L/min 的流量,玻璃纤维滤筒采集约 2 小时。

2.1.3 烟道气中纯气相有机物的采集:在烟囱同一采样孔用小流量采样器(CH-4 型)

以 0.5L/min 活性碳管采集 4 小时。

2.2 样品前处理

2.2.1 焚烧前样品:分成 A、B 两份。A 份在实验室阴干,称取 1g,用二氯甲烷(分析纯,使用前重蒸,下同)浸泡一夜(50mL),K-D 浓缩器浓缩至 1mL 待分析。B 份称取 1g 样品于磨口瓶中,加甲醇(优级纯,下同)10mL,浸泡 8 小时,取浸泡液 0.5mL 置于 10mL 不含有机物的水中,按挥发性有机物 GC/MS 方法分析。烧后炉渣也按上述方法处理。

2.2.2 烟尘:将采烟尘的玻璃纤维滤筒采样前后称重(平行两个样),计算出尘量。将滤筒剪成小条,放入小烧瓶中,分别用甲醇和二氯甲烷浸取,按挥发性和半挥发性 GC/MS 方法分析。

2.2.3 纯气相样品:将平行采集的两个活性碳吸附管分别用二氯甲烷、甲醇洗脱(各 1mL),二氯甲烷洗脱液按半挥发性 GC/MS 分析,甲醇洗脱液加 10mL 不含有机物的水后按挥发性 GC/MS 方法分析。

3 样品分析

3.1 仪器设备

Tekmar 公司 LSC- I 型液体样品浓缩器, Finnigan 4510 GC/MS/DS 联用仪。

3.2 操作条件

3.2.1 挥发性有机污染物分析

LSC: Purge, 12 min (室温, 氮流量 20mL/min); Desorb, 5 min (180°C); Bake, 20 min (225°C, 氮流量 20mL/min)。

GC: 载气 He, 流量 20mL/min, 色谱柱为 0.2% Carbowax 1500 涂于 Carbopak C (80~100 目) 2m 填充柱, 柱温 50°C (3min) - 8°C/min - 140°C (30min), 注样口温度 150°C, 分离器温度 140°C。

MS: EI 源, 电子能量 70eV, 发射电流 0.25mA, 倍增器电压 1.2KV, 扫描范围 35~400u/s, 离子源温度 150°C, 歧管温度 80°C。

3.2.2 半挥发性有机物分析

GC: 载气 He, 柱前压, 10psi, 进样量 1μL, 分流比 20:1, SE-54 30m × 0.25mm × 0.25μm, 柱温 50°C (3min) - 8°C/min - 270°C (40min), 注样口温度 270°C, 接口温度 270°C。

MS: EI 源, 电子能量 70eV, 发射电流 0.25mA, 倍增器电压 1.1KV, 扫描范围 45~650u/s, 离子源温度 150°C, 歧管温度 80°C。

定性分析主要采用谱库检索、典型污染物的保留时间及部分化合物的标样。定量分析采用特征离子峰面积与浓度做校准曲线的外标法。

4 结果与讨论

采用上述方法对原始样品、烧后炉渣、烟道气等进行分析鉴定, 结果如下:

4.1 被烧物(API 底泥和 DAF 浮渣)中鉴定出有机污染物 61 种(表 1)。图 2、图 3 分别示出挥发性和半挥发性有机物的总离子流色谱图。

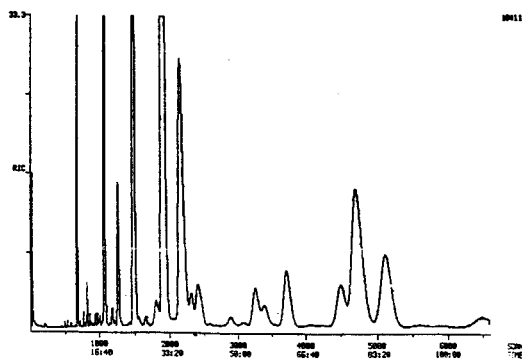


图2 被烧物中挥发性有机污染物

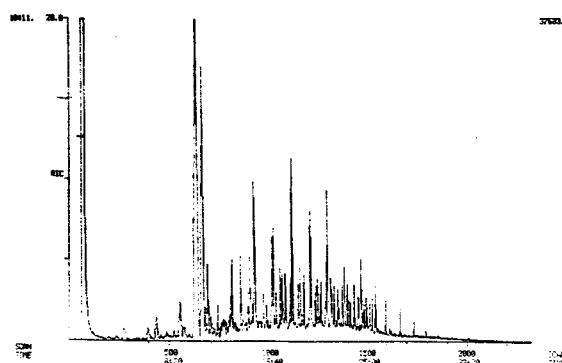


图3 被烧物中半挥发性有机污染物

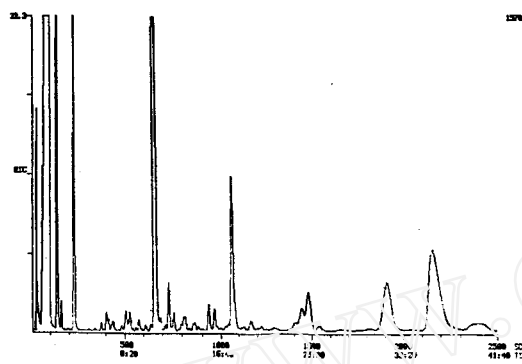


图4 烟气中挥发性有机污染物

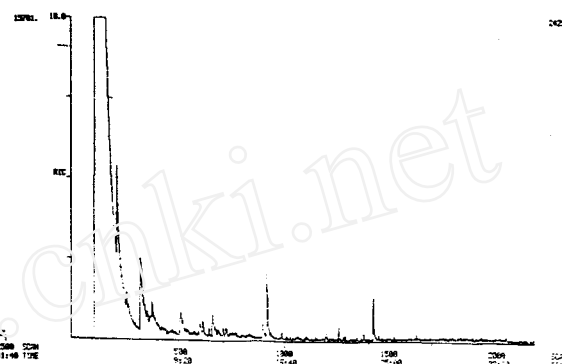


图5 烟气中半挥发性有机污染物

表1 被烧物中有机物组份

序号	化合物名称	分子式	序号	化合物名称	分子式
1	环己烷	C ₆ H ₁₂	13	3-甲基己醇	C ₇ H ₁₆ O
2	丙基环丙烷	C ₆ H ₁₂	14	乙基环己烷	C ₈ H ₁₆
3	苯	C ₆ H ₆	15	乙苯	C ₈ H ₁₀
4	正己烷	C ₆ H ₁₄	16	1-甲基双环[2,2,1]庚-2-烯	C ₈ H ₁₂
5	甲基-1,3-环戊二烯	C ₆ H ₈	17	1,3,5,7-环辛四烯	C ₈ H ₈
6	甲基环己烷	C ₇ H ₁₄	18	二甲苯	C ₈ H ₁₀
7	丁基环丙烷	C ₇ H ₁₄	19	2,2,4-三甲基戊烷	C ₈ H ₁₈
8	3-甲基己烷	C ₇ H ₁₆	20	3-环己烯醇乙酸酯	C ₈ H ₁₂ O ₂
9	2-甲基己烷	C ₇ H ₁₆	21	(1-甲基乙基)苯	C ₉ H ₁₂
10	5-甲基-2-己烯	C ₇ H ₁₄	22	壬烷	C ₉ H ₂₀
11	甲苯	C ₇ H ₈	23	3A,4,7,7A-四氢-4,7-亚甲基-1H-茚	C ₁₀ H ₁₂
12	甲酚	C ₇ H ₈ O	24	(1-甲基丙基)苯	C ₁₀ H ₁₄

序号	化合物名称	分子式	序号	化合物名称	分子式
25	1-甲基-3-(1-甲基乙基)苯	C ₁₀ H ₁₄	44	(1-乙基壬基)苯	C ₁₇ H ₂₆
26	癸烷	C ₁₀ H ₂₂	45	2-甲基十六烷醇	C ₁₇ H ₃₆ O
27	2-乙基-1,4-二甲基苯	C ₁₀ H ₁₄	46	(1-丙基壬基)苯	C ₁₈ H ₃₀
28	丁苯	C ₁₀ H ₁₄	47	(1-丁基辛基)苯	C ₁₈ H ₃₀
29	1-乙基-4-(1-甲基乙基)苯	C ₁₁ H ₁₆	48	(1-乙基癸基)苯	C ₁₈ H ₃₀
30	1,3-二(1-甲基乙基)苯	C ₁₂ H ₁₈	49	(1,3,3-三甲基壬基)苯	C ₁₈ H ₃₀
31	1,4-二(1-甲基乙基)苯	C ₁₂ H ₁₈	50	(1-戊基辛基)苯	C ₁₉ H ₃₂
32	十二烷	C ₁₂ H ₂₆	51	(1-丁基壬基)苯	C ₁₉ H ₃₂
33	5-甲基十一烷	C ₁₂ H ₂₆	52	(1-丙基癸基)苯	C ₁₉ H ₃₂
34	1,1'-苯醚	C ₁₂ H ₁₀ O	53	(1-乙基十一烷基)苯	C ₁₉ H ₃₂
35	1,2,3,4-四甲基-5-(1-甲基乙基)苯	C ₁₃ H ₂₀	54	(1-己基辛基)苯	C ₂₀ H ₃₄
36	2-甲基十二醇	C ₁₃ H ₂₈ O	55	(1-甲基十三烷基)苯	C ₂₀ H ₃₄
37	1,3,5-三(1-甲基乙基)苯	C ₁₅ H ₂₄	56	2,6,10,15-四甲基十七烷	C ₂₁ H ₄₄
38	十五烷	C ₁₅ H ₃₂	57	6-苯基十五烷	C ₂₁ H ₃₆
39	2,6-双(1,1-二甲ethyl基)-4-甲基酚	C ₁₅ H ₁₄ O	58	3-苯基十五烷	C ₂₁ H ₃₆
40	(1-丁基己基)苯	C ₁₆ H ₂₆	59	二十一烷	C ₂₁ H ₄₄
41	(1-丙基庚基)苯	C ₁₆ H ₂₆	60	2-苯基十五烷	C ₂₁ H ₃₆
42	(1-乙基辛基)苯	C ₁₆ H ₂₆	61	(1-甲基十五烷基)苯	C ₂₂ H ₃₈
43	(1-丁基庚基)苯	C ₁₇ H ₂₈			

4.2 烟道气的纯气相中鉴定出 38 种有机物, 结果示于表 2, 图 4、图 5 为挥发性和半挥发性有机物的总离子流色谱图。

表 2 烟气中有机物组份

序号	化合物名称	分子式	序号	化合物名称	分子式
1	1-氮杂环丙烷	C ₃ H ₅ N	20	苯甲醛	C ₇ H ₆ O
2	丙烯腈	C ₃ H ₃ N	21	2H-环戊[O]吡嗪	C ₇ H ₆ N
3	2-甲基-2-丙烯醛	C ₄ H ₆ O	22	乙苯	C ₈ H ₁₀
4	2-丁酮	C ₄ H ₈ O	23	2-甲基庚烷	C ₈ H ₁₈
5	3-丁烯-2-酮	C ₄ H ₈ O	24	1,3,5,7-环辛四烯	C ₈ H ₈
6	戊烯	C ₅ H ₁₀	25	苯乙酮	C ₈ H ₈ O
7	(1-甲基乙基)环氧乙烷	C ₅ H ₁₀ O	26	(1-甲基乙基)苯	C ₉ H ₁₂
8	1-环丙基乙酮	C ₅ H ₈ O	27	1,1,3-三甲基环己烷	C ₉ H ₁₈
9	丙基环氧乙烷	C ₅ H ₁₀ O	28	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯	C ₁₀ H ₁₆
10	2,3,4,5-四羟基吡啶	C ₅ H ₅ N	29	萘	C ₁₀ H ₈
11	1-(乙氧氧基)-2-甲基丙烷	C ₆ H ₁₂ O	30	1-(2,4-二甲基苯基)乙酮	C ₁₀ H ₁₂ O
12	环己烷	C ₆ H ₁₂	31	1,4-二甲基-2-丙基苯	C ₁₁ H ₁₆
13	苯	C ₆ H ₆	32	1,3-二(1-甲基乙基)苯	C ₁₂ H ₁₈
14	1-己烷	C ₆ H ₁₂	33	1,2,4-三甲基-5-(1-甲基乙基)苯	C ₁₂ H ₁₈
15	己烷	C ₆ H ₁₄	34	1-(1-甲基乙基)-3-(1-甲基乙基)苯	C ₁₂ H ₁₈
16	甲基环己烷	C ₇ H ₁₄	35	1,1'-联苯	C ₁₂ H ₁₀
17	3-甲基己烷	C ₇ H ₁₆	36	1,1'-苯醚	C ₁₂ H ₁₀ O
18	2-甲基己烷	C ₇ H ₁₆	37	2,6-双(1,1-二甲ethyl基)-4-甲酚	C ₁₆ H ₂₆ O
19	甲苯	C ₇ H ₈	38	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄

4.3 烟尘中和炉渣中经分析基本不含有机污染物,烟尘中只鉴定出 2,4,6-三甲基辛烷,炉渣中只鉴定出 2,4,6-三甲基辛烷和十四烷。

4.4 为考查焚烧炉的效率,除从焚烧前后所具有的有机物种类多少来评价外,还应有定量的估算。我们根据本次焚烧物的组成,选择了苯、甲苯、乙苯和(1-甲基乙基)苯做为计算有机物破除率的代表物质。苯系物为国家控制排放的有毒污染物,而本次焚烧中含大量烷基苯类化合物,选择(1-甲基乙基)苯为代表,由于没有标样,它的计算用峰面积比进行,其余几种均采用外标定量测出所采样品中的浓度,根据采样时间换算出固定时间内焚烧量及烧后剩余量(排放量),再计算出这几个化合物的破除率。

$$\text{有机物破除率 } \eta(\%) = \frac{Q_{\text{前}} - Q_{\text{后}}}{Q_{\text{前}}} \times 100\%$$

$$\text{焚烧前量 } Q_{\text{前}}(\text{mg}) = C_{\text{原}} \times m_{\text{原}}$$

$$\text{焚烧后量 } Q_{\text{后}}(\text{mg}) = C_{\text{烟}} \times V_{\text{烟}} + C_{\text{尘}} \times m_{\text{尘}} + C_{\text{渣}} \times m_{\text{渣}}$$

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{C_{\text{烟}} \times V_{\text{烟}} + C_{\text{尘}} \times m_{\text{尘}} + C_{\text{渣}} \times m_{\text{渣}}}{C_{\text{原}} \times m_{\text{原}}}\right) \times 100\%$$

计算结果列于表 3。

表 3 有机物破除率

化合物	苯	甲苯	乙苯	(1-甲基乙基)苯
$\eta(\%)$	>99.9999	>99.9999	>99.9999	>99.9999

4.5 从以上结果可以看出,日本生产的 MEK-513 型回转窑或焚烧炉对于该污水净化厂污泥的焚烧效率达 99.9999% 以上,与其设计指标相符,是一种效率高的炉型,适用于大型石化企业的污泥等废物焚烧。

4.6 从各采样点样品的定性鉴定可以看出,烧后排放的污染物主要在烟气中,炉渣和烟尘中基本没有。这是因为经高温焚烧,大分子量的有机物基本被烧掉,只有部份分子量小的化合物及分解物随烟气排出,由于烟尘是在烟囱中(20 米处)采出,采样处温度 200℃ 左右,这些小分子化合物基本呈气态而不在颗粒物上。另外,气相中检出一些新的燃烧产物,如丙烯腈、丙烯醛类污染物应引起注意,它们具有一定的毒性。估计为高温燃烧时有机物和空气中氮、氧反应所形成,对此反应机理及消除方法应加以研究。

总之,从各总离子流色谱图中可以看出,烧后排放的有机物的峰数和强度均比原料小很多,和几个化合物定量计算结果大致相同。

定性鉴定种类比较和定量计算破除效率,可以很全面的对焚烧炉进行评价,证明我们建立的基于 GC/MS 定性、定量分析的研究程序是一个比较好的评估废物焚烧炉焚烧效率的方法,对今后评价引进焚烧炉将起到积极的作用。

参 考 文 献

- 1 陈代线等. 质谱学杂志, 1984, 5(4): 23
- 2 王维国. 质谱学报, 1988, 9(增刊): 66
- 3 美国环保局. 固体废弃物实验分析手册, 中国环境科学出版社, 1992, 624—644
- 4 王维国. 质谱学报, 1993, 14(2): 43
- 5 《Interlaboratory Validation of USEPA Method 1625A Addendum Report》, SRI International, Prepared for Analysis and Evaluation Division (WH-557), USEPA 401M Ae, SW, Washington DC 20460 1985
- 6 王维国, 李新中. 中国环境科学, 1986, 6(4): 70

Study on the Efficiency of Waste Burner by GC/MS

Wang Weiguo Chen Daixian

(Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100044, China)

Received 1994--07--20

Abstract

Burn is a ideal method of waste treatment. For evaluating the function of waste burner, we analysed primary sample, flue gas, flue dust and cinder by GC/MS. An effective program of assess to efficiency of the burn was developed. The paper has detailed all process of an assess program and method, characteristics of sampling, treat sample before analysis, identification and quantity of GC/MS as well as calculate of burning efficiency.

Key Words: waste burner, GC/MS analysis, efficiency of get rid of organic compounds.