

述评与讨论

## 污泥焚烧无须顾虑尾气污染物

郝晓地, 陈 奇, 李 季, 江 瀚

(北京建筑大学城市雨水系统与水环境教育部重点实验室 中-荷污水处理  
技术研发中心, 北京 100044)

**摘 要:** 剩余污泥处理/处置目前我国似乎已成为比污水处理本身更为棘手的问题。为此,有关污泥处理/处置技术路线选择近年来成为热点话题。“扔”与“烧”两种极端处置方式因投资悬殊争议最大,但在“扔”已几近无路可走的情况下,污泥干化后焚烧不论是在能量平衡、基建投资还是运行费用等方面较其他选项已被确认为是一种终极选择。然而,国人“谈烧色变”,普遍认为除投资外,焚烧过程产生的二噁英、重金属以及 $\text{NO}_x$ 等尾气污染物可能危及环境与健康。对此,从二噁英等污染物在污泥焚烧过程产生原理出发,阐述它们的生成过程及其含量,论述对它们的控制与处理技术,并结合国内外排放标准审视国内污泥焚烧实例中尾气污染物排放浓度。最后,得出在焚烧过程中产生的二噁英等尾气污染物含量本来就不高,若辅以成熟的控制与处理技术,完全可以消除尾气泄漏以及健康威胁问题,并以发达国家相应技术报告作为佐证。

**关键词:** 污泥焚烧; 尾气; 二噁英; 重金属;  $\text{NO}_x$

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)10-0008-07

## Unnecessary Worry about Pollutants in Off-gases of Sludge Incineration

HAO Xiao-di, CHEN Qi, LI Ji, JIANG Han

(Sino-Dutch R & D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, Key Laboratory of  
Urban Stormwater System and Water Environment <Ministry of Education>, Beijing  
University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

**Abstract:** Disposal of excess sludge seems to have become a tougher problem than treating wastewater itself in China. For this reason, selecting routes of disposing sludge has been a hot topic in recent years. There are intense controversies in two extreme disposal measures of “throwing” and “burning” due to a big difference in investment. Under the condition where “throwing” approaches to a dead end, however, sludge incineration after drying have been identified as an ultimate option in terms of consideration of energy, investment and operation, compared to any other handling routes. Whatever, Chinese people are still terrified by such pollutants as dioxins, heavy metals and  $\text{NO}_x$  in off-gases generated from incineration, which might endanger the environment and human health. Based on the generating principles of these pollutants, their formed processes and generated contents were elucidated; corresponding control/treatment techniques were reviewed; emission concentrations of the pollutants in

off-gases were revealed, associated to the emission standards at home and abroad. After the review and discussion, the pollutants in off-gases could be thought to be small in their contents and could easily be controlled and/or removed by applied techniques, which should completely eliminate the excessively worry about leakage of off-gases and their threats on health, which was also proved by the developed countries corresponding technical reports about dioxins.

**Key words:** sludge incineration; off-gas; dioxins; heavy metals;  $\text{NO}_x$

剩余污泥是污水处理的副产物,长期以来在我国被看作一种企业的负担。目前,我国的剩余污泥年产量约为  $4\,400 \times 10^4 \text{ t}$  (80% 含水率);到2020年,年产量预计将达  $5\,100 \times 10^4 \text{ t}^{[1]}$ 。填埋与土地利用终将走向末日,干化后焚烧已被确认为一种终极选择<sup>[2]</sup>。然而,污泥焚烧通常被认为不仅成本高而且焚烧产生的尾气中有二噁英、重金属以及  $\text{NO}_x$  等污染物,会对环境以及人体健康构成危害。事实上,污泥脱水、干化后直接焚烧无论在能量平衡、基建投资还是运行费用方面并不比厌氧消化后再焚烧显得昂贵,污泥干化后直接焚烧作为综合处理/处置手段其实是一种能量、费用均较为节省的有效途径<sup>[2]</sup>。

污泥焚烧中所担心的二噁英、重金属以及  $\text{NO}_x$  等尾气污染物是否会成为阻碍污泥焚烧的绊脚石,对于这个问题确实需要从产生原理、潜在危害到控制/处理技术、成套设备等方面进行全面审视,以揭开这些尾气污染物的面纱,彻底消除人们“谈烧色变”的心理障碍,以推动污泥干化、焚烧的应用。

## 1 尾气污染物的生成

### 1.1 二噁英生成、危害及其影响因素

二噁英类物质是多氯代二苯并-对-二噁英(PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(PCDFs)的总称,属于氯代三环芳香族化合物。由于氯原子数目和位置的不同,可构成75种PCDDs和135种PCDFs;其中,17种二噁英(2,3,7,8位全部被氯原子取代)具有毒性。在发达国家,把具有209种异构体的共平面多氯联苯(PCBs)也看作二噁英,其中12种PCBs具有毒性。二噁英的毒性与异构体结构有很大关系,以毒性最强的2,3,7,8-四氯二苯并二噁英(2,3,7,8-TCDDs)作为毒性评价基准,利用2,3,7,8-TCDDs的毒性当量(TEQ)来表示各异构体的毒性,被称之为毒性当量因子;2,3,7,8-TCDDs毒性当量因子定义为1,其他衍生物毒性为其相对值,常用计量单位为  $\text{ng-TEQ/m}^3$  (烟气);所谓二噁英浓度,即为具有毒性的二噁英分子毒性当量之和。目前,

我国以及欧美等发达国家大多遵循欧盟规定的固体废物焚烧二噁英排放浓度标准: $0.1 \text{ ng-TEQ/m}^3$ 。

污泥焚烧过程中二噁英的生成机理非常复杂,目前国内外普遍接受的生成机理主要有两种:①高温气相反应生成;②低温异相催化反应生成。含有氯代芳香烃类物质(平均含量达  $12.45 \text{ g/tDS}$ )的剩余污泥在焚烧温度为  $500 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$  的烟气中会迅速( $0.1 \sim 0.2 \text{ s}$ )产生大量二噁英(高温气相反应)。然而,二噁英在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  时会开始分解,这对于燃烧温度  $\geq 850 \text{ }^\circ\text{C}$  的国内外焚烧炉来说,只要在此温度下保持  $2 \text{ s}$ ,氯代芳香烃类物质反应生成二噁英速度便远远小于其分解速度,分解率可达98%以上。在  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  高温下,剩余污泥中本身所含微量二噁英( $0 \sim 0.7 \text{ g/tDS}$ )亦可得到完全分解。所以,高温气相反应难以成为二噁英生成的主要途径。

焚烧产生的烟气离开高温燃烧区后进入低温冷却区。由于温度不断降低,存在二噁英再次生成的现象,这便是低温( $200 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ )异相催化反应生成途径,包括前驱物反应和从头反应。前驱物反应源自不完全燃烧或不含氯有机物经氯化反应后生成的前驱物,这些前驱物在固态颗粒物表面的金属元素铜(Cu)、铁(Fe)等催化下经过一系列反应合成二噁英。从头反应则源自巨分子碳结构物质与Cl、O、H元素,在固体颗粒物表面的金属元素Cu、Fe等催化下先形成氯代芳香烃类物质,进而合成二噁英。

二噁英一旦进入环境,它们可通过皮肤、呼吸道、消化道等途径进入人体,造成人体免疫功能降低、生殖和遗传功能改变、恶性肿瘤易发等健康问题,故被称为“世纪之毒”。然而,人体对二噁英的暴露途径主要为食物( $\geq 90\%$ )而并非大气<sup>[3]</sup>。目前,污泥焚烧排放大气的二噁英总量仅占我国各类二噁英污染源大气排放总量的  $0.14\%$ <sup>[4]</sup>。达标排放( $0.1 \text{ ng-TEQ/m}^3$ )的二噁英经大气扩散后,抵达人群呼吸范围的浓度已衰减至  $0.88 \times 10^{-9} \text{ ng-TEQ/m}^3$ ,几近为零,远小于世界卫生组织(WHO)的规定[人

类准吸入量为  $1 \sim 4 \text{ pg-TEQ}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ]; 况且, 它们对人体健康的影响甚至还不如一个人日常被动吸烟的摄入量  $[0.65 \text{ pg-TEQ}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]^{[3]}$ 。

上述分析表明, 污泥中氯元素对二噁英生成起着至关重要的作用。污水处理过程中无机絮凝剂(聚氯化铁、聚氯化铝)投加可能会增加污泥中氯元素的含量, 而有机絮凝剂(聚丙烯酰胺)因氨基存在可抑制二噁英生成, 主要是因为氨基形成的亚硝酸盐会使 Cu 表面活性降低, 从而抑制其在低温异相催化反应中的催化作用。所以, 污水处理过程中应尽量避免使用无机含氯絮凝剂<sup>[5]</sup>。

国内外在对垃圾焚烧尾气检测过程中发现, 城市生活垃圾加煤焚烧可有效抑制二噁英生成, 这是因为煤中硫(S)增大了 S/Cl 比, 从而抑制其生成。另外, 煤燃烧产生的  $\text{SO}_2$  可与  $\text{Cl}_2$  反应, 削弱低温异相从头合成反应生成二噁英的途径, 况且,  $\text{SO}_2$  可以使催化剂 Cu 中毒, 降低 Cu 的催化活性<sup>[6]</sup>, 亦可有效抑制二噁英再生。硫对二噁英生成的抑制机理同样适用于剩余污泥, 所以, 污泥中的 S/Cl 比成为抑制污泥焚烧二噁英类物质生成的一个重要因素。S/Cl = 1 ~ 5 时可大大降低二噁英生成; S/Cl = 10 时, 可抑制 90% 二噁英生成<sup>[7]</sup>。表 1 分别列出了剩余污泥和城市生活垃圾中主要元素构成所占比例(均值)<sup>[8]</sup>。污泥中 Cl 含量仅为 0.06%, 是生活垃圾的 1/10, 而 S 含量却占 1.2%, 是生活垃圾的 15 倍。计算可知, 垃圾与污泥中的 S/Cl 分别为 0.16 和 20。可见, 污泥焚烧无需掺混煤燃烧即可自身抑制 90% 以上二噁英生成。有试验表明, 污泥单独焚烧时二噁英排放浓度最高值仅为  $0.0917 \text{ ng-TEQ}/\text{m}^3$ , 在不对尾气进行任何处理的情况下, 二噁英排放浓度已低于欧盟规定的排放标准<sup>[8]</sup>。

表 1 剩余污泥与城市生活垃圾中主要元素比例(均值)

Tab. 1 Average percentages of major elements in excess sludge and household garbage %

项 目	C	O	N	H	S	Cl
剩余污泥(干基)	26.4	21.5	5.5	4.2	1.20	0.06
生活垃圾	15.9	8.3	0.4	2.1	0.08	0.50

## 1.2 重金属迁移、危害及影响因素

在污水处理过程中绝大多数重金属通过物理/生物吸附、化学沉淀等作用最终进入污泥, 存在形态主要包括氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硫酸盐以及有机络合物等, 其次为硫化物, 很少以自由离子

形式存在<sup>[9]</sup>。污泥中的重金属主要有 8 种, 按其在污泥中的含量依次排序为:  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Hg}$ , 表 2 列出了我国市政污泥主要重金属含量(均值)以及焚烧烟气重金属排放标准<sup>[9]</sup>。

表 2 污泥主要重金属含量均值及焚烧烟气排放标准

Tab. 2 Average contents of major heavy metals and their limited contents in off-gas of incineration

项目	均值/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{DS}$ )	中国排放标准/ ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	欧盟排放标准/ ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
Zn	789.8	Zn + Cu + Cr = 4.0	Zn + Cu + Cr + Pb + Ni + As = 0.5
Cu	339.0		
Cr	261.2		
Pb	131.0	1.0	
Ni	77.5	Ni + As = 1.0	
As	16.1		
Cd	3.0	0.1	0.05
Hg	2.8	0.1	0.05

污泥在焚烧过程中, 重金属因温度和挥发性不同其存在形式也不尽相同, 挥发性大小依次为:  $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$ 。污泥焚烧所需温度既要保证污泥燃烧充分和较高二噁英分解速率, 又要防止高温使重金属挥发而进入烟气。在  $850^\circ\text{C}$  下, Hg 会完全气化并以气态形式进入烟气中; Cd、Pb 则会有少量气化(约为 20%), 并在尾部烟道中富集而形成亚微米颗粒进入烟气中; As、Cr、Cu、Zn、Ni 在燃烧过程中几乎不会气化, 绝大部分仍然残留于炉渣之中。所以, 污泥焚烧过程中捕获的重金属并去除的主要是 Hg、Cd 及 Pb。事实上, 污泥中 Hg 与 Cd 含量很低, Pb 的含量也不是很高, 因此焚烧进入烟气中的这 3 种重金属含量很低。

污泥焚烧尾气中并不含致命的重金属, 它们大多进入了炉渣<sup>[10]</sup>。研究表明, 当烟气中重金属达标排放时, 经大气扩散至人类呼吸范围的重金属浓度已接近于零, 对人类的危害可以忽略不计<sup>[3]</sup>。

固体废物焚烧过程中氯的存在是导致重金属更易向烟气中迁移的主要原因, 氯特别对挥发性重金属(Hg、Pb、Cd)的影响最为明显, 这是因为氯的参与延迟了金属化合物的凝结过程, 且降低了露点温度。同时, 氯与重金属反应可生成金属氯化物; 而氯化态金属蒸发压力通常要高于氧化态, 且熔沸点也低于氧化态, 导致重金属元素挥发性增强。因剩余污泥中氯的含量很低, 这就意味着污泥自身就能很好地抑制重金属向烟气中迁移。有试验表明, 污泥焚烧

烟气中 Hg 含量  $< 0.05 \text{ mg/m}^3$ , Pb 与 Cd 含量分别为  $0.76 \text{ mg/m}^3$  和  $0.048 \text{ mg/m}^3$ 。在不对尾气进行任何处理的情况下,三种重金属含量均低于我国规定值<sup>[10]</sup>。

### 1.3 $\text{NO}_x$ 生成、危害及影响因素

污泥中氮元素主要有 2 种存在形态:挥发分 N (污泥燃烧初期随挥发分物质析出所带出的 N) 和焦炭 N (挥发分析出后底物中剩余的 N), 其中,挥发分 N 约占 60% ~ 80%, 其余为焦炭 N。污泥燃烧时生成的  $\text{NO}_x$  主要包括 NO 和  $\text{NO}_2$ , 并以 NO 为主 ( $\text{NO}_2$  含量很少)。挥发分 N 主要以芳香烃形式存在, 而焦炭 N 主要以胺的形式存在。当干化污泥进入炉膛被加热后, 随着炉膛温度升高, 挥发分 N 比例逐渐增大, 焦炭 N 比例相应减小。

$\text{NO}_x$  的生成主要与焚烧工况有关, 生成量随炉膛温度、过剩空气量增大而升高。我国固体废物焚烧  $\text{NO}_x$  排放标准为  $500 \text{ mg/m}^3$ , 欧盟排放标准更加严格, 限值为  $200 \text{ mg/m}^3$ <sup>[10]</sup>。试验表明, 污泥焚烧  $\text{NO}_x$  生成量为  $471.6 \text{ mg/m}^3$ , 在不对尾气进行任何处理的情况下,  $\text{NO}_x$  生成量已低于我国规定的排放标准<sup>[10]</sup>。

与二噁英和重金属类似, 已达标排放的烟气经大气扩散和稀释后, 进入人体内的  $\text{NO}_x$  含量微乎其微, 不足以影响人体健康<sup>[3]</sup>。

## 2 尾气污染物控制方法

污泥焚烧过程中减少二噁英生成与排放的主要方法是针对燃烧条件的控制, 以减少前驱物和二噁英的生成。焚烧过程中, 燃烧条件须实现“3T + E”控制原则: 3T 分别为燃烧温度 (Temperature)、停留时间 (Time)、紊流度 (Turbulence); E 为过剩控制 (Excess)。焚烧温度既要保证污泥燃烧充分, 避开高温气相生成二噁英之温度区域 ( $500 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 又要避免温度过高引起重金属挥发以及  $\text{NO}_x$  的生成, 最适宜的控制温度为  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  左右。污泥在炉膛内的燃烧停留时间  $> 2 \text{ s}$ 。在燃烧室中制造紊流, 使空气与燃料混合均匀, 紊流的雷诺数  $Re > 10\,000$ 。污泥焚烧对氧气需求量理论上为 3% ~ 6% (体积分数), 氧气量不足会导致污泥不能完全燃烧, 而过量充氧又会与 HCl 反应产生  $\text{Cl}_2$ , 促进二噁英的再生成<sup>[8]</sup>; 同时, 过量空气也会增大  $\text{NO}_x$  排放浓度。

满足上述控制方法须考虑焚烧炉类型和干化污泥形态。炉排型焚烧炉排放二噁英等污染物浓度

约为流化床焚烧炉的 10 倍<sup>[11]</sup>。流化床焚烧炉内始终存在大量粒度适宜的惰性床料, 污泥和惰性床料在炉膛内流化风的作用下呈充分流化状态; 干化污泥形态类似于煤颗粒, 质地均匀, 送入炉膛后易在处于流化状态的床料裹挟下迅速分散、快速升温, 实现持续、稳定燃烧; 更有大量物料通过中间上升和边壁下降的内部通道实现循环<sup>[11]</sup>。结果, 干化污泥的均质形态再加上流化床内的物料循环, 不仅可实现炉膛内温度均匀化, 而且又可保证污泥充分燃烧。

流化床焚烧炉炉温恒定在  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  左右, 温度均匀, 可保证燃烧烟气在高温区的停留时间。流化床还具有大的热容量和好的物料混合速率的特点, 导致过剩空气少, 污泥燃尽率高, 二噁英分解彻底, 同时可减少重金属向烟气转移以及  $\text{NO}_x$  生成<sup>[11]</sup>。

流化床焚烧炉除了易实现“3T + E”控制外, 在运行中为了将污泥焚烧过程中产生的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  等酸性气体脱除, 常常会投加生石灰 (CaO)、氢氧化钙  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  等碱性物质。有研究表明, CaO、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  对焚烧过程中主要前驱物五氯苯酚 (PCP) 和六氯苯酚 (HCB) 生成二噁英具有显著阻滞效果。此外, 焚烧过程中 CaO 投加可以捕获大量易挥发重金属<sup>[9]</sup>, 减少它们在烟气中的含量。

焚烧炉燃烧区产生的烟气 (温度  $> 850 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 进入低温冷却区过程中, 由于低温异相催化反应 ( $250 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 会再次合成二噁英。后燃烧区域温度和停留时间是影响二噁英再合成的重要因素参数; 在  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  下停留  $2.9 \text{ s}$  会得到最高的二噁英浓度; 而当烟气快速冷却至  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 则二噁英浓度最小。污泥焚烧可采用骤冷技术<sup>[12]</sup>, 以缩短烟气在此温度段的停留时间, 工程上大都通过热交换器及喷淋石灰水等手段, 使烟气温度迅速冷却至  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  以下, 以避开二噁英再生温度区间。为减少能耗和碳排放, 可以就近利用处理水中潜在热能, 以水源热泵方式交换冷量, 用于骤冷技术<sup>[13]</sup>。

## 3 尾气污染物处理技术及成套设备

为防止二噁英等尾气污染物进入环境, 尾气均会通过净化设备进行处理, 相应技术有洗涤除尘、活性炭吸附以及包括光解催化氧化、催化分解、催化过滤、电子束照射和低温等离子体等新型技术。其中, 洗涤除尘、活性炭吸附、光解催化氧化、催化分解以及催化过滤不仅可以实现对二噁英的去除, 也是去除烟气中重金属、 $\text{NO}_x$  最常用的方式。

### 3.1 洗涤除尘

洗涤除尘在减少焚烧烟气中二噁英、重金属排放方面已应用多年,主要设备是洗涤器+袋式过滤器或静电除尘器。洗涤除尘的目的是在烟气进入后燃烧区域前捕获或分离烟气中的固体颗粒,从而抑制烟气中二噁英、重金属排放。工程上常采用半干式洗涤器,吸收剂(石灰浆)首先在喷淋塔中被雾化,雾化的石灰浆与进入洗涤器的烟气混合反应,从而去除 HCl、Cl<sub>2</sub> 等为二噁英生成提供氯源的气体;袋式过滤器和静电除尘器则分别利用多孔过滤介质和高压电场产生的静电力分离捕捉烟气中的固体颗粒。半干式洗涤器+袋式过滤器或静电除尘器对二噁英的去除率近 90%~95%,对重金属的去除率亦达 90%。

### 3.2 活性炭吸附

活性炭吸附是国内外最早应用于去除烟气二噁英、重金属等污染物的净化技术。根据活性炭的投加方式可分为携流式、固定床式和移动床式等 3 种形式。携流式因投资少、效率高、设备简单而获得广泛应用。工程上常会将活性炭携流吸附设备与半干式洗涤器、袋式除尘器联合使用,半干式洗涤器+活性炭携流吸附设备+袋式除尘器工艺已成为国内外污泥焚烧去除烟气中二噁英、重金属最常用的工艺路线。该技术包括两个步骤:①烟气经过半干式洗涤器去除 HCl、Cl<sub>2</sub> 等氯源气体;②将活性炭注入烟气流中以吸附二噁英、重金属;随后,在烟气下游安置袋式除尘器去除使用后的活性炭和残余灰尘。该工艺对二噁英和重金属的去除率分别可达 96.6% 和 95%,但对活性炭的消耗量也相当可观(200 mg/m<sup>3</sup> 烟气)。此外,欧美等发达国家还开发了双布袋除尘系统(DPB),这种系统对活性炭利用效率提高了 3 倍,大大降低了运行成本。

### 3.3 光解催化氧化

在自然界中,二噁英主要依靠吸收自然光中的能量进行降解。因二噁英类物质结构稳定性极强,而自然光能量十分有限,所以其自然分解过程十分缓慢。二噁英光解催化氧化则是对二噁英分子在光照下吸收紫外线光能形成激发态;当激发态能量大于化学键能时会导致化学键断裂而破坏其分子结构;这一过程需要投加二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)作为光解反应的催化剂<sup>[14]</sup>。二噁英在 TiO<sub>2</sub> 催化作用下经紫外光的照射,降解率最高可达 99.5%<sup>[14]</sup>。TiO<sub>2</sub> 光解

催化氧化还可有效捕获烟气中的重金属,重金属吸附在有着大比表面积 TiO<sub>2</sub> 催化剂上;经紫外光照射,催化氧化将吸附的重金属转化为金属氧化物,进而与 TiO<sub>2</sub> 络合,以达到被捕获的目的。TiO<sub>2</sub> 光解催化氧化对重金属的去除率可达 96%。

### 3.4 催化分解

催化分解技术是以烟气脱硝选择性催化还原技术(SCR)为基础发展起来的,它不仅是迄今为止脱除烟气中 NO<sub>x</sub> 最为有效的方式,而且可有效去除二噁英。SCR 设备一般安装在半干式洗涤器和袋式除尘器之后使用。工程上一般采用钛(Ti)、钒(V)和钨(W)等氧化物作为催化剂,其中,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 对二噁英、NO<sub>x</sub> 同步去除率最高,且两者脱除反应所需温度一致(300~400℃)。在 SCR 设备中要通入氨气(NH<sub>3</sub>)作为还原剂;在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 作用下,有选择性地 NO<sub>x</sub> 还原为 N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O;以空气中氧气、臭氧等作为氧化剂,在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 作用下可将二噁英氧化为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、HCl。在 300℃ 时,二噁英、NO<sub>x</sub> 的同步去除效率可分别达 97% 和 90%。

### 3.5 催化过滤

催化过滤起源于美国的 Remedia 工艺,通过催化滤袋去除污泥焚烧中的二噁英。催化滤袋集成了催化过滤与表面过滤两种技术;覆有过滤薄膜的催化材料(纤维由聚四氟乙烯复合催化剂组成)可以将二噁英控制在一个低温状态(180~260℃)下通过催化反应进行彻底摧毁;同时,在催化介质表面将二噁英分解成 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等无毒小分子物质。目前这一方法已经在工程上得到成功应用,二噁英的去除率高达 98%,且催化剂活性可持续 5 年以上。这种技术实施非常简单,不需要改造已有机械设备,而且系统集成了极高粉尘捕集率、低过滤压降、长机械寿命等优势<sup>[15]</sup>。目前,Remedia 催化滤袋已实现对二噁英、NO<sub>x</sub> 的同步去除,并用于工程;常用的方法是将 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 等催化剂沉积在覆有过滤薄膜的蜂窝型载体或金属载体上,可以有效脱除 99% 的二噁英和 90% 的 NO<sub>x</sub>。

### 3.6 电子束照射

电子束照射技术采用加速器产生具有极高能量的高能电子束作用于焚烧烟气;绝大部分能量(>99%)被烟气中 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等成分吸收后产生活性极强的粒子,进而破坏二噁英类物质分子化学键,将其分解成小分子物质。电子束照射可以处理大量

烟气,且过程简单,可以在现有的焚烧炉上直接安装,具有良好发展前景。工程试验使用14 kGy(1 kg被辐照物质吸收1 J能量为1 Gy)电子束,在温度为200 ℃时可可将二噁英分解90%以上。

### 3.7 低温等离子体

等离子体由体系中正负电荷总数相等的正离子、负离子、电子和中性离子组成。当电子温度大于离子温度时,即为低温等离子体。对气体施加外电压,当达到气体放电电压时,气体被击穿,产生电子、正负离子、自由基等活性粒子;这些活性粒子形成低温等离子体能在极短时间内将二噁英氧化,使其完全分解。按照产生活性基方式的不同,低温等离子体技术可分为介质阻挡放电技术和脉冲电晕放电技术。介质阻挡放电技术分解二噁英类物质的效率取决于烟气中的水蒸气含量;水蒸气含量为20%时,可以去除82%的二噁英<sup>[16]</sup>。脉冲电晕放电技术分解二噁英类物质的效率在75%~84%<sup>[16]</sup>。

总之,不论是传统技术还是新型技术,均可以将污泥焚烧产生的少量二噁英、重金属以及NO<sub>x</sub>等污染物进一步去除,效率均可达90%以上。

## 4 国内外应用案例

就尾气污染物中毒性最强的二噁英来说,美国水环境联合会在正式出版的 *Wastewater Solid Incineration Systems* 一书中早已提及,没有必要为市政污泥焚烧系统设置二噁英排放标准,因为市政污泥焚烧产生的多环芳烃物质(不仅包括二噁英,还包括呋喃以及多氯联苯酚)的排放值很低。近15年来,德国、英国、西班牙等欧洲发达国家研究报告亦获得相似结论:没有证据表明污泥焚烧甚至生活垃圾焚烧尾气会对人类健康产生影响<sup>[3]</sup>。

从国际上近几十年污泥焚烧实践来看情况确实如此。加拿大 Lakeview 污泥处理厂污泥焚烧二噁英排放浓度仅为0.003 2 ng-TEQ/m<sup>3</sup><sup>[3-4]</sup>;日本横滨市、藤沢市等6大污泥焚烧处理厂均建在市中心,二噁英排放浓度只有0.01 ng-TEQ/m<sup>3</sup><sup>[17]</sup>;全球最大的污泥焚烧厂——香港 T·Park、国内深圳上洋污泥焚烧厂二噁英排放浓度均小于欧盟最严格的排放标准(0.1 ng-TEQ/m<sup>3</sup>)<sup>[3-4]</sup>。甚至连瑞士苏黎世、德国法兰克福、德国波恩、瑞典哥德堡、奥地利维也纳等城市的固体废物(垃圾、污泥)焚烧厂都建在市区,二噁英排放浓度均小于欧盟排放标准(0.1 ng-TEQ/m<sup>3</sup>)<sup>[3]</sup>。另外,这些实际工程案例中污泥焚

烧重金属、NO<sub>x</sub> 的排放浓度亦均都低于欧盟排放标准<sup>[3-4,17]</sup>。

## 5 结语

污泥焚烧反应原理显示,在800 ℃以上的燃烧温度,二噁英的分解速度远远大于其生成速度。这样,二噁英残留在尾气中的浓度一般不会很高,净产生浓度不经处理即可低于欧盟排放标准(0.1 ng-TEQ/m<sup>3</sup>)。再者,剩余污泥中的Cl含量仅有0.06%,致使S/Cl比高达20,可以有效抑制90%以上二噁英生成。

重金属在850 ℃焚烧温度下,仅可能会有含量很低的Hg、Cd、Pb进入尾气,适当处理后尾气中的重金属含量很容易达到排放标准。

污泥焚烧过程也会产生一定含量NO<sub>x</sub>,但其平均产生量(471.6 mg/m<sup>3</sup>)低于国家排放标准(500 mg/m<sup>3</sup>)。即使参考较为严格的欧盟排放标准(200 mg/m<sup>3</sup>),亦存在成熟应用技术,可轻松达标排放。

总之,二噁英等尾气污染物在焚烧过程中的生成浓度本来就不高,再加上成熟的控制与处理技术,不必过度担心这些尾气污染物的泄漏以及对人体健康的威胁。对此,美、欧等国家早已发布技术报告予以澄清,无需担心污泥焚烧二噁英的产生,它们的产生浓度不经处理直接排放浓度便已在控制标准(0.1 ng-TEQ/m<sup>3</sup>)以下。

## 参考文献:

- [1] 杭世珩,傅涛,戴晓虎,等. 污泥绿皮书:污泥的困境如何破? [EB/OL]. <http://www.h2o-china.com/news/285197.html>, 2018-12-21.  
Hang Shijun, Fu Tao, Dai Xiaohu, et al. Sludge green book: How is the dilemma of sludge broken? [EB/OL]. <http://www.h2o-china.com/news/285197.html>, 2018-12-21 (in Chinese).
- [2] 郝晓地,陈奇,李季,等. 污泥干化焚烧乃污泥处理/处置终极方式[J]. 中国给水排水, 2019, 35(4): 35-42.  
Hao Xiaodi, Chen Qi, Li Ji, et al. Ultimate approach to handle excess sludge: Incineration and drying[J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(4): 35-42 (in Chinese).
- [3] 王建军. 讨论二噁英的危害前,必须要先弄明白二噁英的含量[EB/OL]. [http://www.cn-hw.net/html/baike/201701/56546\\_3.html](http://www.cn-hw.net/html/baike/201701/56546_3.html), 2017-01-06.

- Wang Jianjun. Before discussing the harm of dioxins, we must first understand the content of dioxins [EB/OL]. [http://www.cn-hw.net/html/baike/201701/56546\\_3.html](http://www.cn-hw.net/html/baike/201701/56546_3.html), 2017-01-06 (in Chinese).
- [4] 郑明辉. 占总大气排放量小于1.4%的二噁英, 其实没必要谈虎色变 [EB/OL]. [http://www.sohu.com/a/162309304\\_804257](http://www.sohu.com/a/162309304_804257), 2017-08-04.
- Zheng Minghui. Unnecessary worry about dioxins that account for less than 1.4% of total atmospheric emissions [EB/OL]. [http://www.sohu.com/a/162309304\\_804257](http://www.sohu.com/a/162309304_804257), 2017-08-04 (in Chinese).
- [5] Lin X, Li X, Lu S, *et al.* Influence of organic and inorganic flocculants on the formation of PCDD/Fs during sewage sludge incineration [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2015, 22(19):14629-14636.
- [6] Zhou H, Meng A, Long Y, *et al.* A review of dioxin-related substances during municipal solid waste incineration [J]. *Waste Manage*, 2015, 36:106-118.
- [7] Zhan M X, Fu J Y, Chen T, *et al.* Suppression of dioxins by S-N inhibitors in pilot-scale experiments [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23(16):16463-16477.
- [8] 王飞, 朱小玲, 李博, 等. 污泥干化焚烧过程中污染物排放的研究 [J]. *给水排水*, 2011, 37(5):22-26.
- Wang Fei, Zhu Xiaoling, Li Bo, *et al.* Study on the pollutants emission in sludge drying and incineration [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2011, 37(5):22-26 (in Chinese).
- [9] 韩军. 下水道污泥焚烧过程中重金属元素的挥发与回收 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2005.
- Han Jun. Transformation of Heavy Metals during Sewage Sludge Incineration [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2005 (in Chinese).
- [10] 代永涛. 深圳污水处理厂污泥的干化与焚烧特性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- Dai Yongtao. Research on the Drying and Incineration Characteristics of Shenzhen Sewage Sludge [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011 (in Chinese).
- [11] 李云玉. 循环流化床一体化污泥焚烧工艺实验研究 [D]. 北京: 中国科学院, 2012.
- Li Yunyu. Experimental Study on Integrated Incineration Technique for Sewage Sludge in Circulating Fluidized Bed [D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2012 (in Chinese).
- [12] Lin X, Yan M, Dai A, *et al.* Simultaneous suppression of PCDD/F and  $\text{NO}_x$  during municipal solid waste incineration [J]. *Chemosphere*, 2015, 126:60-66.
- [13] 郝晓地, 方晓敏, 李季, 等. 污水碳中和运行潜能分析 [J]. *中国给水排水*, 2018, 34(10):11-16.
- Hao Xiaodi, Fang Xiaomin, Li Ji, *et al.* Analysis of potential in carbon-neutral operation of WWTPs [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(10):11-16 (in Chinese).
- [14] Ji S, Yu M, Ren Y, *et al.* Combined catalytic oxidation and activated carbon adsorption of dioxins [J]. *Environ Prog Sustain Energy*, 2015, 34(2):346-350.
- [15] 梁东东, 李大江, 郭持皓, 等. 垃圾焚烧烟气中二噁英脱除技术应用现状 [J]. *中国资源综合利用*, 2016, 34(10):41-46.
- Liang Dongdong, Li Dajiang, Guo Chihao, *et al.* The application status and development trends of dioxins removal technologies for waste incineration flue gas [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2016, 34(10):41-46 (in Chinese).
- [16] Hung P C, Chang S H, Chi K H, *et al.* Degradation of gaseous dioxin-like compounds with dielectric barrier discharges [J]. *J Hazard Mater*, 2010, 182(1/3):246-251.
- [17] 徐晓波, 孙卫东, 吕金明, 等. 日本的典型污泥焚烧工程案例及启示 [J]. *中国给水排水*, 2017, 33(12):135-138.
- Xu Xiaobo, Sun Weidong, Lü Jinming, *et al.* Enlightenment and cases study of typical sludge incineration project in Japan [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(12):135-138 (in Chinese).



**作者简介:** 郝晓地 (1960 - ), 男, 山西柳林人, 教授, 从事市政与环境工程专业教学与科研工作, 主要研究方向为污水生物脱氮除磷技术、污水处理数学模拟技术、可持续环境生物技术, 现为国际水协期刊《Water Research》区域主编 (Editor)。

**E-mail:** haoxiaodi@bucea.edu.cn

**收稿日期:** 2019-01-29