



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202106028 中图分类号 X592 文献标识码 A

罗国鹏, 张凯, 王进进, 等. 垃圾焚烧炉二恶英排放的控制策略及催化塔的记忆效应[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2241-2248. [LUO Guopeng, ZHANG Kai, WANG Jinjin, et al. Dioxin emission control of waste incinerator and memory effect of catalytic tower[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2241-2248.]

垃圾焚烧炉二恶英排放的控制策略及催化塔的记忆效应

罗国鹏^{1,2}, 张凯¹, 王进进², 彭亚旗^{1,✉}, 黄群星¹, 陆胜勇¹

1. 浙江大学热能工程研究所, 杭州 310027; 2. 光大环保(中国)有限公司, 深圳 518033

摘要 针对某生活垃圾焚烧炉在稳定燃烧工况下, 在燃后区及烟气净化系统不同点位采样并分析了烟气及飞灰中二恶英的排放浓度, 分析全过程二恶英生成与控制机理, 并针对催化塔的记忆效应进行了研究。结果表明: 烟气中的不完全燃烧组分在过热器、省煤器发生异相催化合成反应, 省煤器出口烟气中二恶英毒性当量质量浓度为 $1.227 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 省煤器飞灰中二恶英毒性当量质量分数为 $0.756 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中 2,3,4,7,8-P5CDF 对毒性当量贡献最大。焚烧炉布袋除尘器对烟气中二恶英具有较高的脱除效率, 达到 98.0%。SCR 催化塔存在吸附型记忆效应, 导致烟囱排放的二恶英质量浓度升高, 通过系统吹扫后, 催化塔恢复正常, 对烟气二恶英催化降解效率达到 64.7%。本研究通过对不同点位烟气及飞灰中二恶英的分析, 以掌握二恶英在焚烧炉中的变化特征, 可为垃圾焚烧烟气的控制与管理提供参考。

关键词 二恶英; 焚烧烟气; 飞灰; 催化塔; 记忆效应

根据国家统计局发布的《中国统计年鉴-2020》, 2019 年中国城市生活垃圾清运量已达 $2.42 \times 10^9 \text{ t}$, 其中焚烧处置占比达到 50.3%。垃圾焚烧处置技术在减量化、无害化和资源化方面具有明显优势, 然而, 由此产生的二恶英会带来“邻避效应”等问题。目前, 垃圾焚烧电厂执行《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB18485-2014), 焚烧烟气中二恶英排放限值(以毒性当量(TEQ)质量浓度计, 以下称为“毒性当量质量浓度”)为 $0.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。为实现焚烧烟气达标排放, 电厂会采用多种烟气净化设置。烟气处理的相关技术包括选择性非催化还原^[1]、抑制技术^[2]、半干法或者干法^[3]、活性炭喷射与布袋联用^[4]等, 相关设备包括催化塔^[5]、湿塔^[5]等。

垃圾焚烧过程中的异相催化反应亦会导致二恶英生成。BUEKENS^[6]进行了大量的实际焚烧炉测量和模拟研究, 分析了二恶英在不同焚烧过程中的生成状况, 发现从头合成是实际焚烧炉二恶英生成的主要途径。多氯代二苯并二恶英(Polychlorinated dibenzo dioxins, PCDDs)与多氯代二苯并呋喃(Polychlorinated dibenzofuran, PCDFs)之比被用来判别二恶英的生成途径。若该比值小于 1, 通常认为二恶英由从头合成反应生成^[7]。LILJELIND 等^[8]发现钒钨钛催化剂在 230℃ 时对二恶英具有 98% 以上的脱除效率, 故催化塔对二恶英的控制效果明显。

本研究以浙江省某生活垃圾焚烧电厂为例, 对垃圾焚烧炉燃后区及烟气净化系统不同点位的

收稿日期: 2021-06-07; 录用日期: 2021-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51976192)

第一作者: 罗国鹏(1973—), 男, 博士研究生, 高级工程师, luogp@cebenvironment.com.cn; ✉通信作者: 彭亚旗(1992—), 男, 博士, 助理研究员, pengyaqi@zju.edu.cn

烟气和飞灰中二恶英浓度及同系物分布进行分析, 特别考察烟气净化系统中催化塔的记忆效应对二恶英排放的影响, 以期确定为最佳焚烧系统工艺条件提供参考。

1 材料与方法

1.1 垃圾焚烧炉和采样点

本研究实验所在的焚烧炉与采样点布置示意图如图1。焚烧炉的处置规模为 $300\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$, 垃圾在储仓内发酵至少7 d后, 送入垃圾焚烧炉进行燃烧。烟气净化系统由如下几个净化系统组成: 炉内SNCR、半干法系统、活性炭与布袋联用除尘系统和SCR催化塔。对焚烧垃圾进行元素分析和工业分析发现, 垃圾中水分质量分数为68.5%, 高于一般城市生活垃圾的水分质量分数。这主要是由于该焚烧电厂处理的生活垃圾来自山区城市, 其中雨水量多。经检测得到, 此类垃圾干基高位热值约为 $16\,479\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中灰分质量分数为17.2%, 挥发分质量分数为67.4%, 固定碳质量分数为12.7%, 硫质量分数为0.4%。

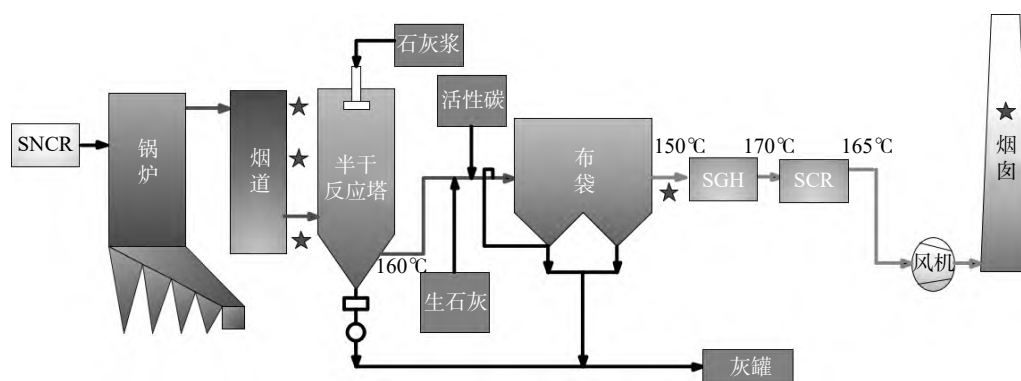


图1 垃圾焚烧系统及采样点示意图

Fig. 1 Schematic diagram of waste incineration system and sampling points

在炉膛出口($\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)、低温过热器出口($\sim 370\text{ }^{\circ}\text{C}$)、省煤器出口($\sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$)、布袋除尘器出口($\sim 145\text{ }^{\circ}\text{C}$)、烟囱设置采样点, 采样得到烟气中二恶英含量以毒性当量质量浓度($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)计。同时, 采集炉渣、过热器飞灰、省煤器飞灰、半干脱酸塔飞灰和布袋飞灰, 用于飞灰中二恶英质量分数($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和指纹分布分析。为保证二恶英数据的准确性, 在采样阶段焚烧炉保持焚烧稳定进行。

1.2 采样和分析方法

二恶英采样依据《环境空气和废气 二恶英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法(HJ77.2-2008)》, 采样仪器为固定源烟气采样仪(Model KNJ23, Korea)。由采样泵将烟气抽入采样装置, 采样管带有加热装置使得烟气温度保持在 $105\sim 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当烟气温度大于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 使用带冷却水套的采样管, 将废气温度降至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。烟气中的固相二恶英由纤维滤膜捕集, 气相二恶英通过XAD-2树脂进行吸附。使用高分辨气相色谱/高分辨质谱联机系统分析预处理后的样品中的二恶英, 其分析条件为: 色谱柱为DB-5 ms($60\text{ m}\times 0.25\text{ mm I.D.}, 0.25\text{ }\mu\text{m}$); 样品进样量为 $1\text{ }\mu\text{L}$, 不分流进样, 载气流速为 $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 色谱柱在初始温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持1 min, 以 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度升至 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度升至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并保持20 min。高分辨质谱仪采用EI源, 电子能量为 38 eV 。二恶英的检测采用内标法, 标样回收率为70%~130%, 以满足检测标准要求。二恶英的毒性当量质量浓度计算参照国际毒性当量因子(I-TEF), 每个采样点进行2次连续采样, 并以2次平均值计算。

2 结果与讨论

2.1 焚烧炉烟气中二恶英变化过程分析

在稳定燃烧工况下,分析焚烧炉全过程中烟气二恶英的毒性当量质量浓度,如表1所示。在焚烧过程中,二恶英产生途径有3种:原生垃圾中含有的二恶英;在炉膛高温段(500~800℃)通过高温气相合成;燃后区发生异相催化合成(200~450℃)产生,分为从头合成与前驱物合成。炉膛出口的二恶英毒性当量质量浓度仅0.158 ng·m⁻³。这可能是由于设计的新型炉排和良好的燃烧工况满足“3T+E”原则,即满足焚烧温度(temperature)大于850℃、

二燃室停留时间(time)超过2s、较大湍流(turbulence)程度以及过量空气量(excess oxygen),故有效控制了炉膛内二恶英的生成。低温过热器出口的二恶英毒性当量质量浓度为0.639 ng·m⁻³。这些二恶英主要由高温气相反应和低温异相催化合成产生。省煤器出口二恶英的毒性当量质量浓度继续增至1.227 ng·m⁻³。这表明温度为230~370℃时,在飞灰表面的催化作用下,二恶英的毒性当量质量浓度会快速增加。

在经过半干法系统、活性炭与布袋除尘系统后,焚烧烟气中二恶英的毒性当量质量浓度降至0.025 ng·m⁻³,远低于国家标准规定的限值。此时,二恶英脱除率达到98.0%。王天娇^[9]发现,在半干法系统之前的烟气中,固相二恶英占总烟气的86%,气相部分较低,因此,除了活性炭对气相二恶英的强吸附作用外,布袋除尘器还可将烟气中的飞灰高效率脱除,使系统保持较高的二恶英脱除效率。

为使出口NO_x达到排放要求,该垃圾焚烧电厂安装了SCR系统。在SCR进口烟气中NO_x平均质量浓度为144.6 mg·m⁻³,出口质量浓度为47.5 mg·m⁻³,明显低于国家标准(日均值250 mg·m⁻³),也低于个别发达城市的地方标准(如深圳市地方标准80 mg·m⁻³),故安装SCR系统对脱除NO_x效果明显。SCR系统还对PCDD/Fs(二恶英类)具有降解作用^[10]。然而,该焚烧炉烟囱中二恶英的毒性当量质量浓度达到0.083 ng·m⁻³,数值明显升高。这表明烟气经过催化塔后发生了二恶英生成反应。王天娇^[9]和ZHONG等^[11]分别在垃圾焚烧、垃圾与污泥掺烧焚烧炉中发现了相同情况,这可能是由于该电厂催化塔存在记忆效应造成。

2.2 焚烧烟气中17种PCDD/F质量浓度的变化

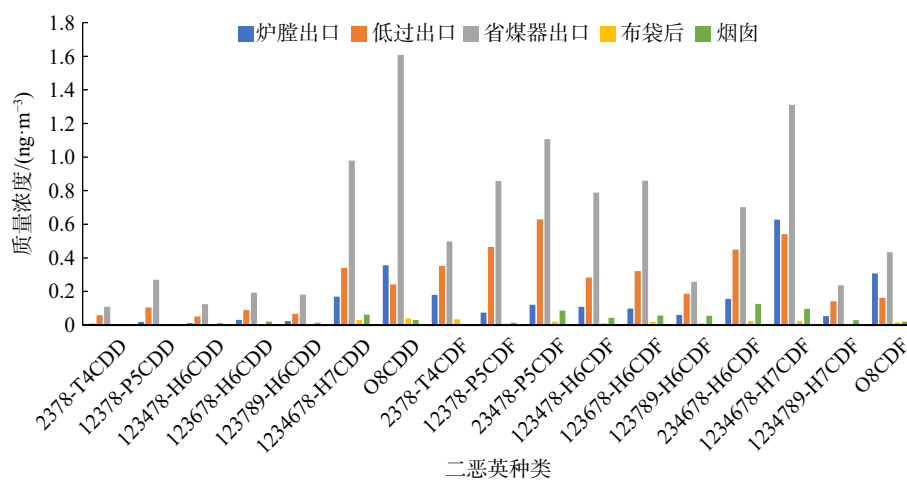
如图2所示,燃后区烟气中17种PCDD/F在不同采样位点指纹特性发生明显变化。在焚烧炉温度大于850℃、停留时间大于2s时,二恶英的分解率超过99.9%^[12]。然而,在炉膛出口烟气中仍存在一些不完全燃烧产物,如芳香烃、乙烯及氯酚等;燃后区烟气温度降至800℃以下时,这些不完全燃烧产物发生一系列缩合与取代反应,生成二恶英^[6]。结果表明,炉膛出口二恶英质量浓度和毒性当量质量浓度分别为2.387 ng·m⁻³和0.158 ng·m⁻³。其中,以1,2,3,4,6,7,8-H7CDF、OCDD和OCDF为主,这些物质分别占到总质量浓度的26.1%、14.8%和12.8%;而2,3,4,7,8-P5CDF对二恶英毒性当量质量浓度贡献最大,占到40.0%。

随着燃后区烟气温度的下降,烟气中二恶英毒性当量质量浓度由炉膛出口的0.158 ng·m⁻³增至低温过热器出口的0.639 ng·m⁻³,质量浓度由2.404 ng·m⁻³增至4.486 ng·m⁻³。而随着烟气温度继续下降,省煤器出口二恶英毒性当量质量浓度和质量浓度快速增至1.227 ng·m⁻³和10.513 ng·m⁻³。省煤

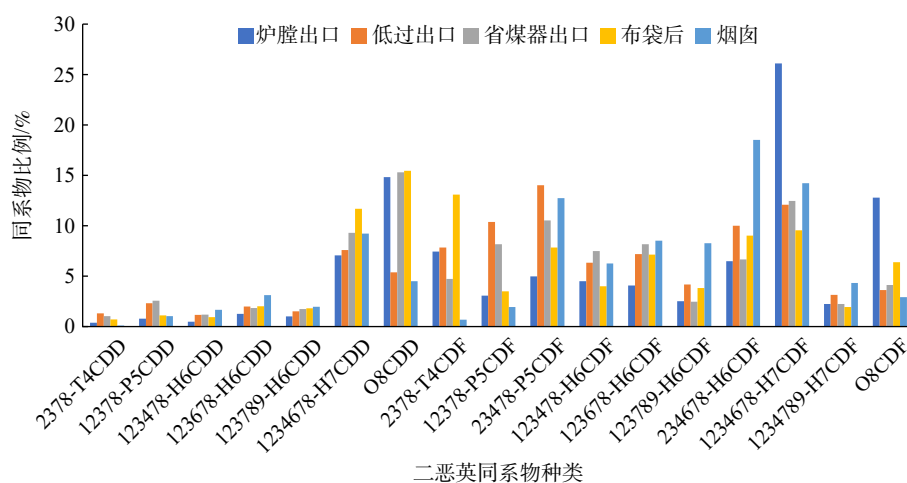
表1 焚烧炉中不同采样点二恶英的毒性当量质量浓度

Table 1 Toxic equivalent mass concentrations of dioxins at different sampling points in incinerators

采样点	PCDDs/ (ng·m ⁻³)	PCDFs/ (ng·m ⁻³)	PCDDs: PCDFs	PCDD/Fs (ng·m ⁻³)
炉膛出口	0.027	0.131	0.21	0.158
低过出口	0.135	0.504	0.27	0.639
省煤器出口	0.304	0.923	0.33	1.227
布袋出口	0.005	0.021	0.24	0.025
烟囱	0.033	0.260	0.13	0.083



(a) 17种二恶英在不同采样点的质量浓度



(b) 17种二恶英同系物在不同采样点的占比

图2 17种有毒二恶英在不同采样点的分布情况

Fig. 2 Distribution of 17 toxic dioxins in different sampling points

器出口以 OCDD、1,2,3,4,6,7,8-H7CDF 和 2,3,4,7,8-P5CDF 为主，占比分别为 15.29%、12.47% 和 10.53%。二恶英平均氯化度由炉膛出口的 6.66 降至省煤器出口的 6.30。这主要是由于 1,2,3,4,6,7,8-H7CDF 和 OCDF 的比例下降，以及 P5CDF 和 H6CDF 的比例上升。PCDDs 与 PCDFs 的比值往往被用来鉴别二恶英的生成途径，炉膛出口、过热器出口和省煤器出口烟气中比值均小于 1，最高值为省煤器出口的 0.33。这表明二恶英质量浓度的升高主要是由于发生了从头合成反应^[13]。

活性炭具有较强的吸附效果，且成本低廉，已被广泛应用在工业中。活性炭对二恶英的吸附包括 2 个过程：气相二恶英与活性炭充分混合接触，被活性炭中的中孔及微孔吸附；烟气中的颗粒物与活性炭被布袋拦截形成滤饼，滤饼又会对二恶英等污染物进行再次吸附。PCDD/Fs 烟气净化前后浓度变化较大，质量浓度和毒性当量质量浓度脱除效率分别为 97.5% 和 98.0%。其中，OCDD、1,2,3,4,6,7,8-H7CDF 和 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD 的质量浓度脱除率最大，且均为包含 7 个和 8 个氯原子的高氯代二恶英，去除率分别为 97.5%、98.1% 和 97.0%。经过布袋后，2,3,7,8-T4CDF 占比由 4.73% 增至 13.09%。这可能是由于低氯代的二恶英分子饱和蒸气压较大，与高氯代二恶英相比不易附着在活性炭表面，从而表现出较低的脱除效率，因此除 2,3,7,8-T4CDF 脱除效率为 93.2% 外，其他单体脱除效率均在 96.2% 以上。本研究系统对二恶英的脱除效率与王玉祥等^[4]、青

宪等^[15]的结果一致。

2.3 焚烧炉沿程飞灰中二恶英的分布

无论是前驱物合成还是从头合成，金属的催化作用在二恶英低温异相合成中均至关重要^[6]。换热器表面与烟气中的飞灰表面存在多种活性较强的催化金属，如铜、镍、铁等。这些金属为二恶英合成提供了活性位点，导致飞灰表面生成并吸附了大量二恶英。如图3所示，炉渣、过热器飞灰、省煤器飞灰中二恶英质量分数分别为3.862、1.886、57.962 ng·g⁻¹，其毒性当量质量浓度为0.308、0.099、0.756 ng·g⁻¹。而底渣及过热器飞灰中二恶英质量分数较低，这是由于焚烧炉的炉膛温度较高，垃圾充分燃烧降低了二恶英的生成量所致。与之相反，在省煤器飞灰中二恶英的质量分数明显升高。这是由于省煤器温度约为230℃，处于二恶英从头合成的最佳温度区间。分析5种飞灰中的17种有毒氯代二恶英的分布情况发现，OCDD所占比例最高，在炉渣、过热器飞灰、省煤器飞灰中的占比分别为23.32%、33.35%、65.34%，其次为1,2,3,4,6,7,8-H7CDD，占比分别为15.08%、17.49%、23.88%。计算3种飞灰的平均氯化度分别为6.72、7.01和7.58。以上结果表明，随着烟气温度下降，飞灰表面的二恶英发生了氯化反应，低氯代二恶英向高氯代二恶英发生了转化^[13]。PCDDs与PCDFs的比值从炉渣中的0.25增至省煤器飞灰中的1.39，而省煤器烟气中PCDDs与PCDFs的比值为0.33。PCDDs与PCDFs在飞灰和烟气中分布不同说明PCDDs相比于PCDFs更易吸附于飞灰表面。这是由于PCDDs具有更低的挥发性和饱和蒸气压，更易被吸附在飞灰表面^[9]。此外，PCDD和PCDF的脱附焓分别为80和64 kJ·mol⁻¹，故PCDDs更高的脱附焓导致其难以从飞灰表面脱附^[16]。

在半干法脱酸塔飞灰和布袋飞灰中，二恶英毒性当量质量分数分别为0.083和0.848 ng·g⁻¹。其中，半干法飞灰中二恶英毒性当量质量分数明显下降，这是由于其工作温度约为190℃，不在产生二恶英的温度区间，且半干法脱酸塔中的氢氧化钙溶液具有脱氯和稀释含氯有机污染物(如二恶英)的作用^[17]。在布袋飞灰中二恶英的质量分数明显升高，是由于烟气中的二恶英被活性炭吸附与颗粒物中的二恶英共同导致飞灰中二恶英含量增加。这与布袋系统对烟气中二恶英脱除效率较高的结果相一致，亦与ABAD等^[18]的结果相一致。

2.4 催化塔记忆效应对二恶英脱除效果的影响

SCR系统被广泛应用于NO_x的控制中，对氯代有机污染物也有明显降解效果。KIM等^[19]研究了垃圾焚烧电厂不同烟气净化系统对污染物的脱除作用，发现在不同的温度条件下催化塔对二恶英的脱除率为21%~97%。CHANG等^[20]认为催化塔对二恶英的降解机制是气相二恶英在催化剂表面发生了氧化反应，由于高氯代二恶英挥发性低，在催化剂表面停留时间更长，故具有更高的降解效率。近年来，还有研究结果表明，SCR系统出口的二恶英质量分数有上升趋势^[3, 11, 21]。ZHONG等^[11]将其归结于采样过程中出现的操作问题；WEI等^[21]在分析二恶英的同系物分布时发现，二恶英的毒性当量质量分数升高是由于无毒二恶英脱氯后转化为了有毒二恶英。

图4表明，经过催化塔后，烟气中的二恶英质量浓度由0.259增至0.676 ng·m⁻³，毒性当量质量

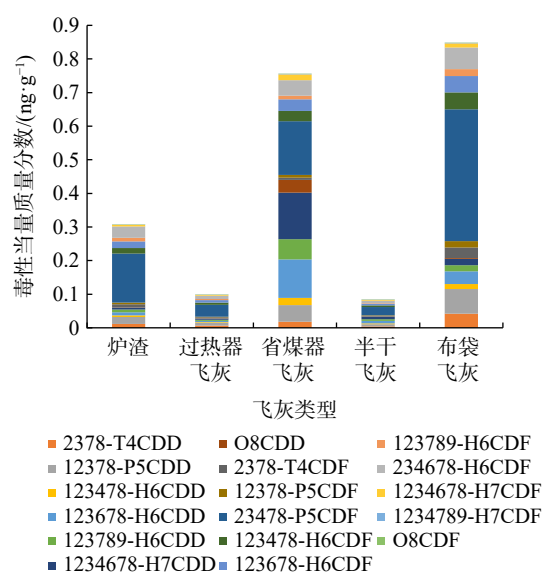


图3 飞灰中二恶英毒性当量质量分数

Fig. 3 Toxic equivalent mass fraction of dioxin in fly ash

浓度由 0.025 增至 $0.083 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。二恶英在催化剂表面质量浓度的增加可能是由于 SCR 系统的记忆效应^[22-23]。二恶英的记忆效应分 2 种：一是从头合成型的记忆效应；二是吸附型的记忆效应^[23]。从头合成型的记忆效应主要发生在焚烧炉启炉阶段^[24]和不完全燃烧^[25]条件下。在这 2 种过程中，焚烧炉内壁吸附了不完全燃烧生成的炭黑颗粒，而炭黑可为二恶英从头合成提供碳源。吸附型的记忆效应则是运行工况调整导致吸附在催化塔内壁上的二恶英发生脱附，导致烟气中二恶英质量浓度增加。本团队在前期对烟气净化系统的研究中发现，湿塔对二恶英存在明显记忆效应^[26]。该记忆效应不仅会提高烟气中低氯代二恶英的占比，还会提高 PCDFs 比例，将其归为吸附型记忆效应。本研究结果表明，SCR 催化塔也存在记忆效应。数据显示 4~6 氯代的二恶英比例从 55.0% 提高至 64.8%，且 PCDFs 比例由 66.2% 提高至 78.4%。这与本团队前期对湿法记忆效应的研究相一致，亦表明该焚烧炉 SCR 催化塔存在吸附型记忆效应。分析 17 种二恶英同系物的分布发现，PCDFs 质量浓度的增加占到二恶英毒性当量质量浓度增加总量的 89.3%。其中，2,3,4,7,8-P5CDF 增加最为明显，由 $0.012 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 增至 $0.043 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ，在 PCDD/Fs 中的占比由 40% 提高至 52%。这表明催化剂表面吸附大量的 PCDF 会脱附至烟气中，从而提高烟气中二恶英的质量浓度。

为进一步验证 SCR 催化塔记忆效应的影响，本研究在焚烧炉停炉阶段，对催化塔内部进行全面喷气吹扫，待焚烧炉稳定运行一周后再次在催化塔进出口采样。结果表明，布袋后烟气二恶英毒性当量质量浓度为 $0.034 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ，与催化塔吹扫前布袋后烟气毒性当量质量浓度 $0.025 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 相差不大。这说明该焚烧炉能在较长时间范围内保持稳定焚烧。烟囱二恶英毒性当量质量浓度由催化塔吹扫前的 $0.083 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 降至 $0.012 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ，催化塔对二恶英的降解效率为 64.7%。这表明系统的吹扫消除了催化塔的记忆效应。分析 17 种氯代二恶英分布情况发现，SCR 系统对 PCDFs 的降解效率可达 73.5%，而对 PCDDs 的降解效率仅为 17.0%。同时，随着氯代程度的增加，二恶英的降解效率呈现降低趋势，H7CDD/F 和 OCDD/F 的降解效率明显低于 4~6 氯代二恶英。2,3,7,8-T4CDF、2,3,4,7,8-P5CDF 和 1,2,3,7,8,9-H6CDF 的降解效率均在 80% 以上，而 2,3,7,8-T4CDF 降解效率更高达 92.3%。这是由于高氯代的二恶英饱和蒸气压更低，更容易吸附在催化剂表面，但氯代数越高，催化氧化需要更高的氧化电势，使得降解效率下降。综上所述，在垃圾焚烧炉的实际运行中，需定期对催化塔系统进行吹扫，以减少催化塔记忆效应对二恶英排放的影响，从而有利于实现二恶英的长期达标排放。

3 结论

1) 垃圾焚烧炉烟气中二恶英由从头合成生成。随着焚烧炉沿程中烟气温度的下降，二恶英质量浓度逐渐升高，但高氯代二恶英比例下降，低氯代二恶英质量浓度上升，烟气氯化度下降。在焚烧炉沿程飞灰中，二恶英质量浓度表现出与烟气中二恶英质量浓度相同的上升趋势。布袋除尘器对烟气中气固相二恶英脱除效率较高。与焚烧炉沿程其他位置飞灰相比，布袋飞灰中二恶英质

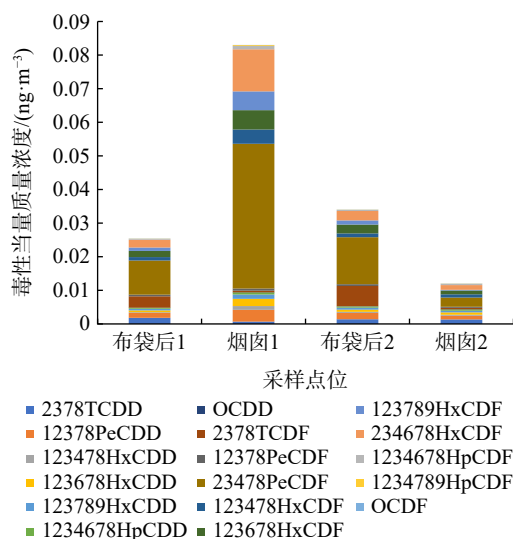


图 4 系统吹扫前后催化塔进出口烟气中的二恶英毒性当量质量浓度

Fig. 4 Toxic equivalent mass concentration of dioxins in flue gas of catalytic tower before and after purge

量浓度达到最高。

2) 烟气净化系统中 SCR 催化塔存在吸附型记忆效应, 导致烟囱排放的二恶英质量浓度远高于布袋后烟气中二恶英的质量浓度。通过对催化塔系统吹扫后, 催化塔恢复正常, 对烟气二恶英具有明显降解作用。

参 考 文 献

- [1] KUZUHARA S, SATO H, TSUBOUCHI N, et al. Effect of nitrogen-containing compounds on polychlorinated dibenzo-p-dioxin/dibenzofuran formation through de novo synthesis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(3): 795-799.
- [2] LIN X Q, MA Y F, CHEN Z L, et al. Effect of different air pollution control devices on the gas/solid-phase distribution of PCDD/F in a full-scale municipal solid waste incinerator [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265(Pt B): 114888.
- [3] CHEN T, SUN C, WANG T J, et al. Removal of PCDD/Fs and CBzs by different air pollution control devices in MSWIs[J]. *Aerosol And Air Quality Research*, 2020, 20(10): 2260-2272.
- [4] CHI K H, CHANG S H, CHANG M B. Reduction of dioxin-like compound emissions from a Waelz plant with adsorbent injection and a dual baghouse filter system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(6): 2111-2117.
- [5] WEVERS M, DE FRÉ R, RYMEN T, et al. Reduction of dioxin emission from a municipal waste incinerator by wet gas scrubbing[J]. *Chemosphere*, 1992, 25(7/8/9/10): 1435-1439.
- [6] BUEKENS A, HUANG H. Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 62(1): 1-33.
- [7] 黄建新. 碳在二恶英类有机物从头合成过程中转化的试验研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [8] LILJELIND P, UNSWORTH J, MAASKANT O, et al. Removal of dioxins and related aromatic hydrocarbons from flue gas streams by adsorption and catalytic destruction[J]. *Chemosphere*, 2001, 42(5/6/7): 615-623.
- [9] 王天娇. 生活垃圾焚烧过程中二恶英及其关联物氯苯的特性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [10] PENG Y Q, CHEN J H, LU S Y, et al. Chlorophenols in municipal solid waste incineration: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 292: 398-414.
- [11] ZHONG R G, WANG C, ZHANG Z T, et al. PCDD/F levels and phase distributions in a full-scale municipal solid waste incinerator with co-incinerating sewage sludge[J]. *Waste Management*, 2020, 106: 110-119.
- [12] 钱原吉, 吴占松. 生活垃圾焚烧炉中二恶英的生成和计算方法[J]. *动力工程*, 2007, 27(4): 616-619.
- [13] ZHANG M M, BUEKENS A, LI X D. Characterising boiler ash from a circulating fluidised bed municipal solid waste incinerator and distribution of PCDD/F and PCB[J]. *Environmental Science And Pollution Research*, 2018, 25(23): 1-15.
- [14] 王玉祥, 倪刘建, 苏文鹏, 等. 某典型生活垃圾焚烧企业烟气中二恶英类变化特征[J]. *干旱环境监测*, 2020, 34(1): 20-24.
- [15] 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): 1677-1682.
- [16] ZHANG M M, BUEKENS A. De novo synthesis in iron ore sintering[J]. *International Journal Of Environment And Pollution*, 2016, 60(1/2/3/4): 111-135.
- [17] LIN Y S, CHEN K S, LIN Y C, et al. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans distributions in ash from different units in a municipal solid waste incinerator[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/2/3): 954-962.
- [18] ABAD E, CAIXACH J, RIVERA J. Improvements in dioxin abatement strategies at a municipal waste management plant in Barcelona[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(9): 1175-1182.
- [19] SAM-CWAN K, HWAN J S, IL-ROK J, et al. Removal efficiencies of PCDDs/PCDFs by air pollution control devices in municipal solid waste incinerators[J]. *Chemosphere*, 2001, 43(4/5/6/7): 773-776.
- [20] CHANG M B, CHI K H, CHANG-CHIEN G P. Evaluation of PCDD/F congener distributions in MWI flue gas treated with SCR catalysts[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(11): 1457-1467.
- [21] WEI J X, LI H, LIU J G. Phase distribution of PCDD/Fs in flue gas from municipal solid waste incinerator with ultra-low emission control in China[J]. *Chemosphere*, 2021, 276(9/10/11): 130-166.
- [22] LÖTHGREN C-J, VAN BAVEL B. Dioxin emissions after installation of a polishing wet scrubber in a hazardous waste incineration facility[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(3): 405-412.
- [23] WEBER R, SAKURAI T, UENO S, et al. Correlation of PCDD/PCDF and CO values in a MSW incinerator—indication of memory effects in the high temperature/cooling section[J]. *Chemosphere*, 2002, 49(2): 127-134.
- [24] WANG L C, HSI H C, CHANG J E, et al. Influence of start-up on PCDD/F emission of incinerators[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(7): 1346-1353.
- [25] ZIMMERMANN R, BLUMENSTOCK M, HEGER H, 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): 1019-1030.

[26] MA Y F, LIN X Q, CHEN Z L, et al. Influence factors and mass balance of memory effect on PCDD/F emissions from the full-scale municipal solid waste incineration in China[J]. Chemosphere, 2020, 239: 124614.

(责任编辑: 靳炜)

Dioxin emission control of waste incinerator and memory effect of catalytic tower

LUO Guopeng^{1,2}, ZHANG Kai¹, WANG Jinjin², PENG Yaqi^{1,*}, HUANG Qunxing¹, LU Shengyong¹

1. Institute for thermal power engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China; 2. Everbright Environment Co., Shenzhen, 518033, China

*Corresponding author, E-mail: pengyaqi@zju.edu.cn

Abstract The formation and control mechanism of dioxins in the whole combustion process and the memory effect of the catalytic tower were studied by sampling and analyzing the emission concentration of dioxins in the flue gas and fly ash at different points in the post-combustion zone and the air pollution control system of a municipal solid waste incinerator under stable burning condition. The results showed that the incomplete combustion components in the flue gas had heterogeneous catalytic synthesis reactions in the superheater and economizer. The dioxin concentration in the flue gas and the fly ash at the outlet of the economizer reached $1.227 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ and $0.756 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. In addition, 2,3,4,7,8-P5CDF contributed the most to the toxicity equivalent. The bag filter had a high removal efficiency of dioxins in the flue gas, which reached 98.0%. The SCR catalytic tower had an adsorption-type memory effect, which led to the increase of the mass concentration of dioxins emitted by the chimney. After the system purge, the catalytic tower returned to normal, and the catalytic degradation efficiency of dioxins in the flue gas reached 64.7%. In this study, the variation characteristics of dioxins in incinerators were analyzed by the study of dioxins in flue gas and fly ash at different locations, which can provide reference for the control and management of waste incineration flue gas.

Keywords dioxins; flue gas; fly ash; catalytic tower; memory effect