

燃油式火化机排放烟气中二噁英类污染水平和排放特征

任 玥¹, 田洪海¹, 李 楠¹, 周志广¹, 刘爱民¹, 杜 兵¹, 李玲玲¹, 陆 勇²

1. 国家环境分析测试中心, 国家环境保护二噁英污染控制重点实验室, 北京 100029

2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

摘要: 对国内6台燃油式火化机排放烟气中的二噁英类污染水平和排放特征进行了初步研究. 结果表明: 烟气样品中 ρ (二噁英类)为9.2~120.0 ng/m³ [273.15 K, 101.325 kPa, φ (O₂)为11%换算值], 毒性当量(TEQ)浓度为1.0~8.1 ng/m³; 所有烟气样品中二噁英类同类物分布相似, 17种2,3,7,8-氯代二噁英类同类物被全部检出, 其中2,3,4,7,8-P₅CDF对毒性当量浓度的贡献最大; ρ (PCDFs)高于 ρ (PCDDs), ρ (T₄CDFs)在PCDFs中最高; 燃烧控制和烟气处理措施是影响燃油式火化机二噁英类生成和排放的重要因素.

关键词: 二噁英类; 火化机; 烟气

中图分类号: X51, X327

文献标志码: A

文章编号: 1001-6929(2009)11-1245-06

Concentrations and Congener Profiles of PCDDs/PCDFs in Flue Gas Samples from Oil Type Crematories

REN Yue¹, TIAN Hong-hai¹, LI Nan¹, ZHOU Zhi-guang¹, LIU Ai-min¹, DU Bing¹, LI Ling-ling¹, LU Yong²

1. State Environmental Protection Key Laboratory of Dioxin Pollution Control, National Research Center for Environmental Analysis and Measurement, Beijing 100029, China

2. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract: Concentrations and congener profiles of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in flue gas samples emitted from six oil type crematories in China were studied. Total concentrations of PCDDs/PCDFs in these samples ranged from 9.2 to 120.0 ng/m³ (273.15 K, 101.325 kPa, at 11% O₂), while their TEQ values were 1.0 to 8.1 ng/m³ with similar congener profiles. The 17 types of 2,3,7,8-substituted isomers were detected in all flue gas samples, while 2,3,4,7,8-P₅CDF was the most important contributor to total TEQ concentration. The sum of PCDFs was higher than that of PCDDs, and the concentration of T₄CDFs was the highest among PCDFs. Combustion conditions and air pollution control measures were considered to be the dominant factors for PCDDs/PCDFs formation and emission from crematories.

Key words: PCDDs/PCDFs; crematory; flue gas

二噁英类(Dioxins)是多氯代二苯并-对-二噁英(Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)的统称,共有210种同类物. 该类化合物在自然条件下难以分解,能长距离迁移,易在生物体内富集,可通过食物链放大并进入人体^[1]. 二噁英类具有急性致死毒性、高致癌、致畸、致突变、内分泌干扰效应

以及生殖和发育毒性^[2-4],对人体健康构成潜在威胁. 二噁英类作为《关于持久性有机污染物(POPs)的斯德哥尔摩公约》中首批控制对象,已得到国际社会的广泛关注^[5]. 联合国环境规划署编制的《二噁英和呋喃排放识别和量化标准工具包》^[6]将二噁英类的主要源类别分为10大类,遗体火化作为其他来源中的一项子类别,已被列入其中.

火化是我国大力倡导且普遍采用的处理遗体的方式. 据民政部公布的2007年《民政事业发展统计报告》^[7]显示,截至2007年底,全国共有火化机4838台,全年火化遗体442.1×10⁴具,比2006年增加11.9×10⁴具,火化率48.4%,比2006年上升0.2%.

收稿日期: 2009-04-06

修订日期: 2009-05-21

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2009CB421602)

作者简介: 任玥(1981-),女,北京人,助理工程师,主要从事环境介质中二噁英类监测分析及污染控制研究, usepa1613@163.com.

大中城市、经济发达地区火化率普遍更高。火化机是用来焚化遗体的设备,其基本原理是在具有负压和一定温度、一定容积的炉膛内,依靠不断供应的燃料和给氧空气的助燃,使遗体焚烧灰化。火化机按所用燃料可分燃煤式、燃油式和燃气式3类。燃煤式火化机已经落后,现多分布在边远、穷困地区;燃油式火化机以轻质柴油为燃料,是一种普及面很广的主流火化机^[8];燃气式火化机主要以城市煤气、天然气和液化石油气为燃料,适用于大、中城市或气体燃料丰富的地区,目前在我国使用较少。对于在我国应用最为广泛的燃油式火化机,其大气污染物排放执行《燃油式火化机污染物排放限值及监测方法》(GB13801—1992)。研究^[9]表明,某些地区燃油式火化机烟气排放存在严重超标现象。但GB13801—1992并未对二噁英类的排放限值作出规定。笔者选择6台燃油式火化机为研究对象,以初步探讨排放烟气中二噁英类污染水平和排放特征,分析该类设施二噁英类生成及排放的主要影响因素,并提出控制措施和建议。

1 材料与方法

1.1 样品采集

1.1.1 研究对象的选择

以目前在我国应用较为普遍的燃油式火化机为研究对象。根据主燃烧炉炉膛结构的不同,火化机又分平板式和台车式2类。平板式火化机炉膛底部是带有2条突筋的耐火材料平板预制件,使用寿命长,便于更换维修,但可能造成混骨灰;台车式火化机最大的特点是可以实现一车一炉一具遗体,不会混骨灰,但与平板式火化机相比,其热损失大,燃烧时间长,燃料消耗多。选择2类燃油式火化机各3台进行排放烟气分析。

1.1.2 烟气样品采集

被监测的6台燃油式火化机的工作流程大体相同,遗体及尸棺或尸袋经由遗体运送系统送入主燃烧炉进行焚化。焚化过程中使用0#轻质柴油和给氧空气助燃,6台燃油式火化机都没有配备烟气净化处理设施,产生的烟尘及烟气经烟囱直接排放。此外,平板式火化机A和C及台车式火化机F设有二燃室。

烟气样品采集:以遗体及尸棺或尸袋进入主燃烧炉内开始焚烧时采样,至火化过程完成骨灰被送出主燃烧炉时停止。平板式燃油火化机火化时间为40 min左右,台车式为60 min左右,这与2类火化机

炉膛结构的不同特点有关。考虑到方法检出限等因素,为保证一定量的采样体积,每个烟气样品的采集时间包括2~3具成人遗体火化的过程。采样的同时,记录死者年龄、性别、棺木材质和随葬品情况等基本信息。

烟气样品的采集依据《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ77.2—2008)进行。采样前向树脂中添加采样内标(EPA-1613CSS, Wellington Laboratories)。采样点位于烟囱上,每台火化机每个采样点连续采集3个样品,共采集烟气样品18个。

1.2 样品的处理与分析

样品的测定方法依据HJ77.2—2008进行。使用2 mol/L的盐酸对石英纤维滤筒进行处理,然后分别用正己烷洗净水、甲醇冲洗石英纤维滤筒、滤筒托架及烟枪内壁,将处理过的石英纤维滤筒同XAD-2树脂一起干燥。将冲洗液同烟气样品的冷凝水合并,使用二氯甲烷进行液液萃取。萃取液浓缩后加入300 mL甲苯,与充分干燥的石英纤维滤筒和树脂一起进行索氏提取,提取时间19 h以上。样品提取液经硫酸处理后定容至100 mL,分取50%作为样品溶液用于进一步净化分析。向样品溶液中添加5 μ L净化内标(EPA-1613LCS, Wellington Laboratories),进行多层硅胶柱净化、活性炭柱净化,氮气吹扫,添加5 μ L进样内标(EPA-1613ISS, Wellington Laboratories),45 μ L癸烷定容至50 μ L,转入进样瓶,使用高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪(HRGC-HRMS, Agilent 6890N/ Waters Autospec Ultimate NT)进行分析。

色谱柱型号DB-5MS,柱长60 m,内径0.25 mm,膜厚0.25 μ m,采用不分流进样,进样1 μ L。进样口温度270 $^{\circ}$ C,载气流量1.5 mL/min,设定适当的升温程序。质谱方面:气相色谱-质谱接口温度270 $^{\circ}$ C,离子源温度250 $^{\circ}$ C,离子化电流600 μ A,离子加速电压8 kV, SIM模式检测,分析过程中动态分辨率大于10 000。

试验过程严格遵守质量保证/质量控制(QA/QC)程序,所有样品的采样内标回收率为70%~130%,净化内标的回收率为40%~130%。

2 结果与讨论

2.1 二噁英类排放水平

燃油式火化机烟气样品中二噁英类分析结果见表1。由表1可见,烟气样品中 ρ (二噁英类)为

表 1 烟气中二噁英类排放水平

Table 1 Mass concentrations of PCDDs/PCDFs in flue gas samples

火化机	样品号	ρ (二噁英类)	毒性当量浓度 ng/m ³	
			实测值	平均值
A	1	38.0	4.3	5.1
	2	63.0	6.4	
	3	39.0	4.7	
平板式	1	26.0	4.0	3.7
	2	32.0	4.7	
	3	14.0	2.3	
C	1	28.0	4.4	3.3
	2	19.0	3.2	
	3	15.0	2.3	
D	1	120.0	7.9	3.4
	2	13.0	1.0	
	3	13.0	1.2	
台车式	1	32.0	4.1	6.0
	2	62.0	8.1	
	3	39.0	5.9	
F	1	29.0	4.8	2.9
	2	9.2	1.6	
	3	19.0	2.4	

9.2~120.0 ng/m³ [273.15 K, 101.325 kPa, φ (O₂)为 11% 下的换算值,全文同],毒性当量浓度为 1.0~

8.1 ng/m³. 与其他国家同类排放源相比较(见表 2), 该研究结果与日本 1999 年火化机烟气二噁英类排放水平^[10]相当,但低于泰国^[11].

表 2 火化机二噁英类排放水平国内外比较

Table 2 Comparison of PCDDs/PCDFs in flue gas samples from crematories in China and in other countries

国家	时间	毒性当量浓度/(ng/m ³)	文献
中国	2008 年	1.0~8.1	该研究
日本	1999 年	0.009 9~6.500 0 ^[1]	[10]
泰国	1997—2000 年	6.3~28.6	[11]

1)在 273.15 K, 101.325 kPa, φ (O₂)为 12% 下的换算值.

2.2 烟气样品中二噁英类同类物的分布

图 1 比较了燃油式火化机排放烟气中 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类同类物的所占比例. 因这 17 种二噁英类同类物的所占比例同排放源类型有一定关系,又被称为指纹图谱. 由图 1 可知,6 台燃油式火化机排放烟气中二噁英类同类物的分布十分相似,17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类同类物均全部检出,2,3,4,7,8-P₅CDF 对毒性当量浓度的贡献最大(37%~50%),毒性当量因子最大的 2,3,7,8-T₄CDD 对毒性当量浓度的贡献为 3.3%~14.0%.

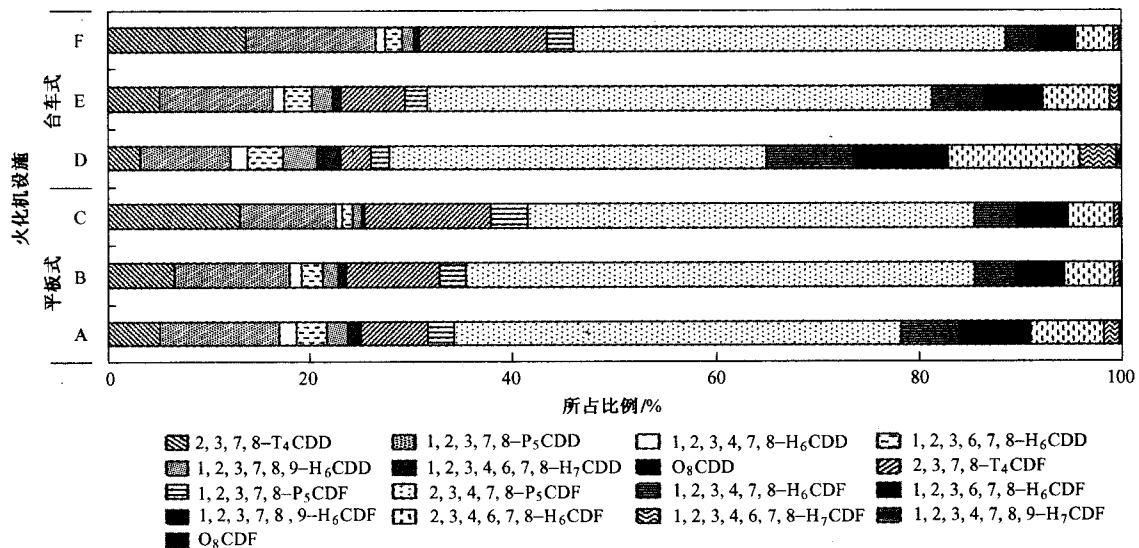


图 1 2,3,7,8-氯代二噁英类同类物的毒性当量浓度分布

Fig.1 Congener profiles of TEQ of 2,3,7,8-substituted PCDDs/PCDFs in flue gas samples

图 2 给出了 2 类燃油式火化机四~八氯代二噁英类同类物的质量浓度分布. 由图 2 可知, ρ (PCDFs)高于 ρ (PCDDs),且 ρ (PCDFs)/ ρ (PCDDs)远大于 1,因此可推测从头合成反应(*de novo synthesis*) 在燃油式火化机二噁英类生成机理方面占据主导地位^[4]. 除台车式火化机 D 第 1 次监测数据可能受到

燃烧工况变化的影响外,其余数据规律均较一致,即在 PCDFs 中四氯代二苯并呋喃(T₄CDFs)的质量浓度最高,且随着氯原子取代数量的增加,质量浓度呈降低趋势. ρ (PCDDs)分布具有以下特点:①呈山形,即质量浓度先随氯原子取代数的增加而升高,在 P₃CDDs 处达到最高,尔后随着氯原子取代数量的增

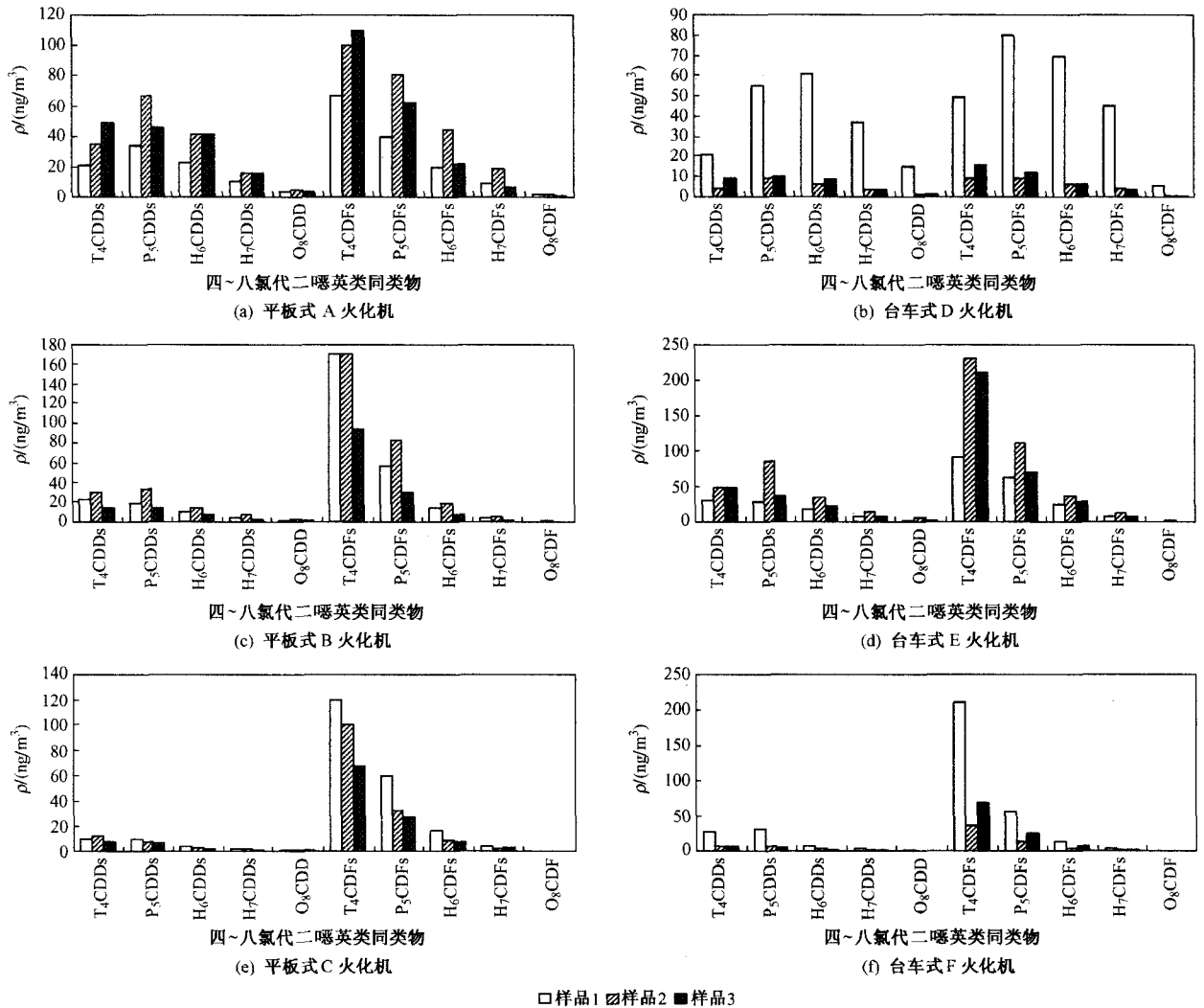


图 2 烟气样品中四~八氯代二噁英类同类物的质量浓度分布

Fig.2 Homologue patterns of tetra-through octachlorinated PCDDs/PCDFs mass concentration in flue gas samples

加呈降低趋势;②T₄CDDs 在 PCDDs 中的质量浓度最高. 上述二噁英类质量浓度分布规律与 1999 年日本 10 台火化机烟气二噁英类排放规律^[10]相一致.

2.3 影响因素分析

2.3.1 主燃烧炉的炉膛结构

平板式燃油火化机烟气中 ρ (二噁英类) 为 14.0~63.0 ng/m³, 毒性当量浓度为 2.3~6.4 ng/m³; 台车式燃油火化机烟气中 ρ (二噁英类) 为 9.2~120.0 ng/m³, 毒性当量浓度为 1.0~8.1 ng/m³. 单纯比较 2 类燃油式火化机烟气毒性当量浓度平均值 (见图 3), 并不能得出哪类火化机在二噁英类的生成及排放控制方面占有优势.

主燃烧炉的起炉温度普遍较低, 尤其是最初运行时, 温度仅为 260~390 °C; 基于火化机的运行特点, 其火化流程为不连续燃烧, 而且在等待下次遗体

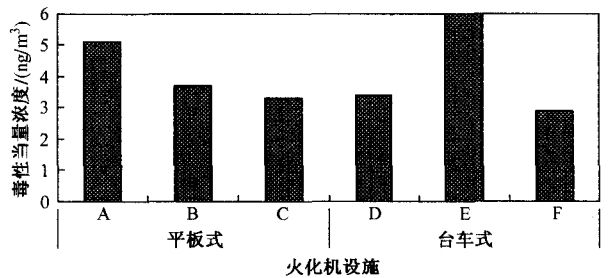


图 3 燃油式火化机烟气二噁英类毒性当量浓度平均值比较

Fig.3 Mean TEQ concentrations of PCDDs/PCDFs for each crematory

焚化期间, 主燃烧炉仅通过保温材料保温. 在这 2 种因素的共同作用下, 主燃烧炉运行温度不能稳定在较高的温度区间, 且变幅较大. 研究^[12-14]表明, 主燃烧炉的炉膛温度应持续稳定在 850 °C 以上, 再送

人遗体或尸棺,有助于达到良好的燃烧控制状态。

2.3.2 二燃室的设计

尽管 2 台平板式火化机(A,C)和 1 台台车式火化机(F)均设有二燃室,但烟气二噁英类排放水平较其他火化机并无显著降低趋势。主要是因为这 3 台火化机的二燃室内未设置燃烧器,烟气进入二燃室后并不能实现二次燃烧。

2.3.3 其他影响因素

遗体火化作为一类焚烧过程,其二噁英类的生成和排放与遗体进入火化机的情况、燃料燃烧状况、烟气净化处理设施以及运行管理规范程度等诸多因素相关。火化机的焚烧主体相同,火化过程复杂程度不高,因此,尸棺、随葬品差异并不是影响二噁英类生成和排放的重要因素。但遗体在火化过程的各阶段均需供应燃料和给氧空气助燃,以使其尽可能达到完全燃烧,且燃料和给氧空气的供给量和供给时机由工作人员手工操作,较随意,操作不规范;同时,火化机燃烧工况不连续。这些因素最终会影响火化机主燃烧炉内的燃烧控制水平,可认为是影响二噁英类生成的重要因素之一。

监测的 6 台燃油式火化机均无烟气净化处理设施,而合理的配套烟气净化处理装置也是二噁英类减排的重要措施。研究^[15-16]表明,采用合理的烟气净化处理措施,如烟气急冷设施、活性炭吸附、布袋除尘器除尘等二噁英类污染控制技术,能够达到良好的减排效果。

SANTARSIERO 等^[14]对意大利 1 台设有二燃室的燃气式火化机进行的烟气二噁英类分析表明,该火化机烟气从二燃室排出后由急冷装置冷却至 200 ℃,经活性炭吸附,再经布袋除尘器等烟气净化处理设施处理后排放,2 次监测毒性当量浓度分别为 (1.128 ± 0.106) 和 (1.102 ± 0.105) ng/m³,高于预期限值(0.1 ng/m³)。该结果再次说明二噁英类的生成与排放是多种影响因素共同作用的结果,同时遵从“短板效应”。

2.4 污染控制措施建议

火化机二噁英类的污染控制应主要从减少二噁英类生成和加强末端烟气净化处理两方面进行。遗体火化也是一类焚烧过程,因此遵循减少焚烧过程中二噁英类生成的“3T”原则(即保持较高的燃烧温度,保持燃烧气体充分滞留时间,使燃烧气体形成湍流,以实现完全燃烧)而采取的技术措施同样也适用于火化机。当火化机主燃烧炉的炉膛温度预热至

850 ℃以上再将遗体送入,并在遗体焚化过程中保持炉温在 850 ℃以上,可减少二噁英类的生成。对于未燃尽的烟气应采取二次燃烧措施。建议有条件时采用烟气急冷设施使高温烟气快速降温,使之迅速通过适宜二噁英类生成的温度区间,以减少和避免二噁英类的二次生成。配备合理的烟气净化处理设施,如活性炭吸附、催化分解、布袋除尘等,也可显著减少烟气中的二噁英类排放^[17]。

在遗体火化过程中大量陪葬品(如衣物、鲜花和假花等)的引入不利于主燃烧炉保持平稳的燃烧工况,建议另外焚烧处理。在遗体火化的过程中,为保证完全燃烧,需要实时对燃料和给氧空气的供应量进行调节,建议采用自动调节控制措施,以最大限度地避免人为因素对燃烧状态的影响。

3 结论

a. 对 2 类 6 台燃油式火化机进行烟气二噁英类监测, ρ (二噁英类)为 9.2 ~ 120.0 ng/m³ [273.15 K, 101.325 kPa, $\varphi(\text{O}_2)$ 为 11% 换算值],毒性当量浓度为 1.0 ~ 8.1 ng/m³。

b. 在烟气样品中,17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类同类物全部检出,且分布模式十分相似,其中 2,3,4,7,8-P₅CDF 对毒性当量浓度的贡献最大(占 37% ~ 50%)。

c. ρ (PCDFs) 高于 ρ (PCDDs)。在 PCDFs 中 ρ (T₄CDFs) 最高,随着氯原子取代数量的增加 ρ (PCDFs) 呈降低趋势。从头合成反应(*de novo synthesis*) 在燃油式火化机二噁英类生成机理方面占主导地位。

d. 平板式和台车式 2 类燃油式火化机的二噁英类的生成及排放无显著差异。

e. 燃烧控制和烟气净化处理措施是影响燃油式火化机二噁英类生成和排放的重要因素。建议火化机的设计建造适当增加污染控制措施,同时尽快完善相关污染控制标准,加强对火化机烟气二噁英类排放的监控和管理。

参考文献(References):

- [1] 陆小成,陈露洪,徐泉,等.污染土壤电动修复增强方法研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2005,1(1):14-22.
- [2] 杨永滨,郑明辉,刘征涛.二噁英类毒理学研究新进展[J].生态毒理学报,2006,1(2):105-115.
- [3] 彭亚拉,靳敏,杨昌举.二噁英对环境的污染及对人类的危害[J].环境与健康,2000,1(1):42-44.
- [4] EVERAERT K, BAEYENS J. The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes[J]. Chemosphere, 2002, 46(3): 439-

- 448.
- [5] 蔡震霄,黄俊,张清,等.二噁英类减排的国际动向和我国的战略构想[J].环境化学,2006,25(3):277-282.
- [6] UNEP Chemicals. Standardized toolkit for identification and quantification of dioxin and furan releases[R]. Geneva Switzerland: UNEP Chemicals,2005.
- [7] 民政部.2007年民政事业发展统计报告[R].北京:民政部,2007:19-20.
- [8] 王玮,肖成龙.全国殡葬行业环境污染现状调查与评价[J].中国环境监测,2004,20(5):58-61.
- [9] 杨碧波,张力军.火化场焚烧污染现状及存在问题[J].环境保护科学,2007,33(4):11-12.
- [10] NOBUO T, MASAKI T, TAKESHI F, *et al.* PCDDs/Fs emissions from crematories in Japan[J]. Chemosphere,2000,40:575-586.
- [11] HEIDELORE F. Thailand dioxin sampling and analysis program[R]. Geneva: UNEP Chemicals,2001:6-12.
- [12] Expert Group on Best Available Techniques (BAT), Best Environmental Practices (BEP). Guidelines on best available techniques and provisional guidance on the best environmental practices relevant to article 5 and annex c of the stockholm convention on persistent organic pollutants[R]. Geneva: UNEP,2004:279-286.
- [13] SIMON J B, HOWARD K E, PATRICK D. New Zealand inventory of dioxin emissions to air, land and water, and reservoir sources[R]. Wellington: Ministry for the Environment,2000:31-32.
- [14] SANTARSIERO A, TREVISAN G, CAPPIELLO G, *et al.* Urban crematoria emissions as they stand with current practice[J]. Elsevier, 2005:299-306.
- [15] 王玮,肖成龙,姜思朋,等.火化过程中二噁英类污染物减排技术[J].环境污染与防治,2006,28(10):786-795.
- [16] 周志广,田洪海,李楠,等.小型焚烧设施烟气中二噁英类的排放和控制[J].环境污染与防治,2007,29(3):226-228.
- [17] 陆勇,田洪海,周志广,等.电弧炉炼钢过程中二噁英类的排放浓度和同类物分布[J].环境科学研究,2009,22(3):304-308.
- (责任编辑:孙彩萍)