

摘 要

焚烧法处理城市固体废弃物具有显著的减容、减重以及可回收热能等优点，过去的二十多年内在国外得到广泛应用，目前我国正逐渐得到推广。然而焚烧法易产生二次污染，其中之一就是重金属的污染。由于重金属在焚烧过程中不能被生成和破坏，原生垃圾中所含的重金属在焚烧处理后将分布在底灰、飞灰和烟气中几乎以相同的总量排入环境，若处置不当就会对人类造成危害。

为了系统的开展研究工作，垃圾焚烧重金属污染物的研究被划分为五个阶段。为了准确、高效、简便的监测焚烧产物中的重金属污染物，文中首先参照国内外的常用方法和准则，建立了一套实验室固体废弃物的采样、制样和分析标准。在此基础上，收集了一些典型的城市垃圾组分，分别对其作了工业分析和元素分析，测定了其中重金属汞的含量，分析了我国垃圾中可能的重金属来源。

对垃圾焚烧后的灰中重金属分布特性进行研究。我们系统的采集了垃圾焚烧炉百叶窗飞灰、洗涤塔底灰、测定了灰中相应重金属的含量，并研究了灰的颗粒尺寸分布及其中的重金属分布特性。同时还比较分析了燃煤飞灰、垃圾焚烧飞灰以及煤与垃圾混烧飞灰等几种灰样中重金属的分布特性。

对余杭热电厂的垃圾焚烧工况进行监测，研究不同工况下重金属的分布特性，并通过添加吸附剂，研究对重金属分布特性的影响。结果表明，添加吸附剂可以降低重金属的排放。

我们利用实验室小型管式炉，研究了垃圾焚烧过程中温度、有机氯、无机氯对重金属分布特性的影响。结果表明随燃烧温度的增加以及垃圾中氯含量的增加，重金属及其化合物更易分布在飞灰或烟气中。

关键词：城市固体废弃物 焚烧 重金属 分布特性

ABSTRACT

Having the advantages of remarkable Volume-reduction, Weight-reduction and Energy-recovery, disposing of Municipal Solid Waste (MSW) by incinerations have been widely used abroad during the past twenty years. Nowadays this technology is being popularized gradually in our country. However, the adverse effect of this method is that it might cause secondary pollution, one of which is Heavy Metal. Because of the reason that Heavy Metal can neither created nor destroyed during incineration, the total amount summed from the final distribution of bottom ash, fly ash and flue gases is usually the same as that concentrated in raw refuse, therefore, if not be disposed properly, it will finally cause damage to environment.

Researches on Heavy Metal distribution from MSW incineration are scheduled to be processed with five periods, In order to determine the Heavy Metals concentrated in the final incineration products correctly, efficiently and conveniently, this paper first established a series of standard for Sampling, Preparing and Analyzing the MSW according to the methods and rules adopted by others. Based on these, some typical groups of MSW were collected and analyzed.

This paper analyzed the Heavy Metal concentrations, distributions and particle size effects on these ashes sampled systematically from No.1 Incinerators of Yuhang Power Plant such as band-pass collected ash, scrubber ash. Different distribution characteristics among the ashes from combustion of coal, MSW and co-firing MSW and coal were compared at the same time.

The distribution of heavy metals from MSW incinerators under different circumstances and effects of adding absorbents on the distribution had been researched. The results indicated that adding absorption can reduce the emissions of heavy metal elements.

Investigate the effects of temperature, organic chloride and inorganic chloride in waste on the partitioning of heavy metals during MSW incineration was studied using a laboratory tube furnace. The results indicated that an increase in the chloride content and combustion temperature might increase the volatility of heavy metals and/or their compounds in the wastes, thus, increasing metal partitioning in the fly ash or the flue gases.

Keywords: MSW Incineration Heavy Metal Distribution

第一章 绪论

生活垃圾伴随着人类生活而产生，无处不在；同时人又是生活垃圾的制造者。因此，生活垃圾“无人不有、无处不有、无时不有”。我国近 10 年来，城市生活垃圾问题日趋突出，对城市环境产生了巨大影响，制约了城市的发展。垃圾问题已逐步成为群众关心、新闻关注、对政府部门产生较大压力的社会问题^[1]。对城市建设与发展造成巨大的负担和压力。

第一节 前言

1.1 城市垃圾现状

随着国民经济的发展、城市化进程的加快和人民消费水平的提高。城市固体废弃物的产量及其年增长率与生产力发展水平成正比，发达国家垃圾产量高于发展中国家，在 80 年代，工业化国家、中等收入国家和低收入国家的人均日产垃圾量分别为 0.7~1.95Kg、0.5~0.9Kg 和 0.3~0.6Kg。美国 1991~1995 年垃圾的年增长率为 5~10%，欧共体垃圾年增长率为 5%，在韩国，由于其经济发展较快，垃圾年增长率曾达 11%。根据资料显示，世界各国生活垃圾的增长要比人口增长快 10 倍，1995 年全世界生产垃圾 450 亿吨，年平均增长 8.42%^[2,3]。随着我国经济的迅速发展和农村城市化、城市现代化进程的加快，城市固体废弃物产量亦大幅度提高，近几年我国城市生活垃圾的产生量平均每年以 10% 的速度增长。

根据 1998 年中国环境状况公报和《中国统计年鉴》，在全国设置的 668 个城市中，1998 年城市生活垃圾产生量为 1.4 亿吨。全国有 2/3 的城市陷于垃圾包围中，垃圾围城现象严重，白色污染问题突出。全国城市生活垃圾的存量，约为 60 亿吨。由此可见，历史积累成如此庞大的生活垃圾基数，而且每年又在继续增加，处理和控制在不当必将成为巨大的面源污染。为此，我国在 1995 年 10 月 31 日第八届人大常委会第十六次会议上通过了《中华人民共和国垃圾污染环境防治法》，表 1.1~1.4 为我国不同地域及类型城市人均垃圾产量的比较汇总^[4~9]。

垃圾处理缺乏资金，垃圾越来越多，需要投入的资金缺口越来越大；再次，垃圾管理法规不健全和垃圾减量化、资源化、无害化等问题还未引起足够的重视，这是导致城市处于垃圾包围之中的重要原因。按北京市规划，年处理垃圾的比例应是 86.8%，远不能满足要求。整体上，我国城市垃圾处理处置水平低，环境污染严重，处理能力与现实垃圾产生量之间矛盾尖锐，负担沉重，成为影响我国城市生活环境，制约城市发展的重要瓶颈之一。然而，垃圾的处置利用程度和深度还有赖于一定的技术、经济条件。现阶段的社会经济技术发展水平，只不过对垃

圾的利用和处理深度上存在较大的差异。面对生活垃圾仍将大量而长期存在的事实,而采取措施将其危害和影响控制在有限的范围内,尽其可能地将垃圾转化为资源纳入经济与生态循环之中。

表 1.1 部分省会城市人均垃圾产量统计 kg/(人·天)

年份	石家庄	太原	沈阳	长春	哈尔滨	南京	杭州	合肥	福州
1981	0.98	1.80	1.27	1.38	0.81	0.35	0.36	0.81	0.75
1992	1.12	1.62	1.46	1.63	1.79	0.90	1.24	1.07	0.81
1993	1.05	1.54	1.49	1.62	1.91	0.89	1.29	0.74	1.12
年份	南昌	济南	郑州	武汉	长沙	广州	海口	南宁	成都
1981	0.26	0.51	1.12	0.96	0.36	0.52	0.48	0.81	0.10
1992	0.59	1.07	1.22	1.40	1.00	1.14	1.47	0.72	1.34
1993	0.77	1.03	1.40	1.27	1.18	1.40	1.76	0.75	1.46
年份	贵阳	昆明	拉萨	西安	兰州	银川	西宁	平均值	
1981	0.70	0.19	0.10	0.52	0.51	0.97	0.24	0.67	
1992	1.60	1.04	0.51	0.89	1.11	1.61	1.76	1.20	
1993	1.60	0.80	0.71	0.88	1.66	1.56	1.66	1.27	

表 1.2 不同地域及类型城市人均垃圾产量与全国平均值的比较 kg/(人·天)

年份	南方	北方	沿海	特区	旅游	省会	平均值
1992	0.81	1.16	0.82	1.47	0.84	0.86	1.46

表 1.3 部分风景旅游城市人均垃圾产量统计 kg/(人·天)

年份	秦皇岛	大连	承德	无锡	苏州	扬州	杭州	九江	青岛
1981	1.30	0.86	0.92	0.40	0.89	0.94	0.36	0.37	1.05
1992	2.25	1.09	2.05	1.10	0.80	1.01	1.24	0.71	1.07
1993	1.93	1.01	2.02	1.09	1.01	1.13	1.29	0.70	1.14
年份	岳阳	桂林	贵阳	昆明	西安	咸阳	洛阳	乐山	平均值
1981	0.38	0.28	0.70	0.19	0.52	0.51	0.63	0.29	0.63
1992	0.88	0.79	1.60	1.04	0.89	0.82	1.52	0.61	1.15
1993	0.51	0.85	1.60	0.80	0.88	1.72	1.48	0.73	1.17

表 1.4 经济特区城市居民人均垃圾产量统计 kg/(人·天)

年份	深圳	珠海	汕头	厦门	平均
1981	1.22	0.79	1.15	0.47	0.88
1992	4.00	1.68	1.20	1.67	2.15
1993	-	1.93	1.14	1.35	2.04

1.2 城市垃圾处理现状和研究

随着我国经济的发展和人民生活水平的不断提高,城市生活垃圾产生量也不断地增加。据不完全统计,目前我国城市垃圾年产生量近亿 t,并以 10%的年增

长率递增, 历年累计堆存量已达 60 多亿 t, 侵占土地约 5 亿 m^2 , 约有 200 多座城市陷入垃圾包围之中^[10], 因此有效、合理的处理城市生活垃圾是个迫在眉睫的问题。目前我国在解决城市生活垃圾方面所采取的是填埋、堆肥和焚烧三种较为成熟的处理方法。

1. 填埋处理总的方法就是将垃圾倾倒在选定的场所, 填埋到一定厚度, 并用机器碾实后, 上面覆盖一层泥土。现代化的卫生填埋除了要对填埋场的底层作防渗处理、对渗出液进行收集处理、对地下水进行定期监测外, 还对垃圾厌氧发酵产生的沼气进行控制和资源化利用。美国曾多次发生由甲烷引起的爆炸和火灾, 因此无论从安全角度还是资源化的角度, 都应对产生的沼气进行控制和利用。填埋法主要优点是处理能力强, 投资少, 不受垃圾成分变化的影响。但垃圾填埋处理具有占地多、资源浪费、渗出液会造成二次污染等问题。

2. 堆肥化处理是指在人工控制条件下, 让垃圾中的有机物在微生物作用下降解转化为稳定的腐植质, 使其成为可施于农田的土壤改良剂。从发展趋势看, 堆肥被认为是解决城市垃圾、下水污泥出的一条值得重视的途径, 但其处理周期长, 规模不易太大, 通常与其它处理方法配合使用。目前, 国外采用堆肥化处理城市垃圾最多的国家是荷兰和法国。

3. 自 20 世纪 70 年代以来, 采用焚烧法处理城市固体废弃物在发达国家得到了较快的发展, 与其它处理方法相比, 焚烧法具有以下优点:

- a)、焚烧具有显著的减容、减重 (体积减少 90~95%, 重量减少 65~80%), 焚烧后体积骤减, 与填埋法配合可处理更多的固体废弃物;
- b)、可就地处理, 不需长距离运输, 占地面积小, 运行可靠;
- c)、处理速度快, 勿需长期存贮且由于焚烧炉温度为 850~950℃(>300℃), 能有效杀死垃圾中携带的大量病原体, 达到无害化;
- d)、可回收热能, 用于发电或供热, 具有资源性和经济价值;
- e)、除处理城市固体废弃物外, 还可以广泛用于包括工业垃圾、污泥生物质和造纸厂废渣等等。

由于以上诸多优点, 国外如法国、德国、日本等国已将垃圾焚烧发电作为开发新能源的一种途径。日本目前有垃圾焚烧发电厂 131 个, 美国从 80 年代起, 政府投资 70 亿美元, 兴建 90 座焚烧厂, 年总处理能力 3000 万 t。为了不产生二次污染, 需增加昂贵的废气净化装置, 同时焚烧炉本身一次投资也很大, 这些都造成了焚烧法投资大、技术复杂且运行费用也很昂贵的缺点。如深圳市日处理 400 t 垃圾的焚烧厂投资总额需要 3 亿元^[11]。

城市生活垃圾的处理方法与垃圾成分有很大关系, 而垃圾的成分则与燃料结构、消费水平、收集方式、地域和季节等多种因素有关。随着我国城市建设的发展和社会进步, 城市生活垃圾的构成已发生了质的变化, 有机物含量开始高于无

机物含量(表 1.5)^[12]。垃圾组成正由“多灰、多水、低热值”向“少灰、较高热值”的方向发展,而采用焚烧法的前提是垃圾的可燃成分含量高,这就给我国城市垃圾的焚烧处理奠定了基础。

表 1.5 国内外垃圾成分表

地区	有机类 (%)				无机类 (%)			
	动植厨 房垃圾	纸张	塑料 橡胶	破布	煤渣 土沙等	玻璃 陶瓷	金属	其它
美国	22.00	47.00	4.50	--	5.00	9.00	3.00	4.00
英国	23.00	33.00	1.50	3.55	19.00	5.00	10.00	--
日本	18.60	46.00	18.30	--	6.10	--	--	10.70
德国	16.00	31.00	4.00	2.00	22.00	13.00	5.20	7.00
法国	15.00	34.00	4.00	3.00	22.00	9.00	4.00	9.00
上海	42.70	1.63	0.40	0.47	53.79	0.43	0.53	--
北京	50.29	4.17	0.61	1.16	42.27	0.92	0.80	--
武汉	26.53	2.36	0.31	0.74	68.00	0.85	0.17	1.04
哈尔滨	16.62	3.60	1.46	0.50	74.71	2.22	0.88	--
南宁	14.57	1.83	0.56	0.60	81.50	0.64	0.47	--

有关研究表明,采用焚烧法处理垃圾其热值至少要达到 5000 kJ/kg。世界发达国家城市生活垃圾的可燃成分较高,采用焚烧法处理垃圾有良好的基础。表 1.6 列出了部分国家和城市的生活垃圾发热值^[13]。从表 1.5 和 1.6 中可以看出,虽然我国部分城市和地区的垃圾热值总体已可满足焚烧的要求,但垃圾中的可燃物主要是厨余类垃圾,塑料、废纸等高热值垃圾的含量较少,与国外相比垃圾热值仍然较低。由于厨余类垃圾含量及其含水量的季节性波动大,导致垃圾热值季节性的变幅较大和垃圾含水量较高。

表 1.6 部分国家和城市的生活垃圾的发热值(kJ/kg)

美国	英国	日本	香港	巴黎	慕尼黑	德黑兰	北京	深圳
11669-13976	12142-13188	11723-12560	10048	7752	7752	5070	4350-6560	5066

1991 年,我国建设部就指出“有条件的地方垃圾处理应逐步走焚烧化道路”。深圳从日本引进三菱重工成套设备(焚烧炉采用马丁逆向往复炉排),建成的第一座垃圾焚烧厂,开创了我国垃圾焚烧处理的新局面,日处理量 450 吨。在焚烧技术国产化方面,浙江大学与杭州锦江集团联合建设的“垃圾焚烧发电示范工程”经过三年多的实际运行(日处理量 150 吨)也取得可喜的成绩,目前已推广到 10 多个省市地区。此外已有不少城市将建设生活垃圾焚烧厂提到了议事和办事日程,正在规划和筹建中的城市有上海(日处理量 2000 吨)、北京、湖南、广州、山东、安徽、江苏等,预计到 2010 年,各类垃圾能源工厂将达到数百座^[13,14]。

第二节 垃圾焚烧过程中二次污染物的产生和危害

焚烧法处理城市生活垃圾因其减容量大、可以回收热能、处理及时等一系列优点而倍受关注,已成为很多国家处理垃圾的主要方式。焚烧处理技术的核心是燃烧的合理组织和二次污染的防治。由于垃圾成分的复杂性,垃圾焚烧生成污染物更多、更复杂、毒性更大。焚烧垃圾时也产生 SO_x 、 NO_x 、 CO 、 CO_2 和粉尘等大气污染物以及灰渣等固体污染物,但这类污染物与其它燃料燃烧产生的污染相比并不严重,通过现有的较为成熟的污染控制手段可对其进行有效控制。然而垃圾焚烧处理会产生其它燃料燃烧少有的污染物,如 HCl 、重金属污染物和有机污染物 PCDD/Fs 。这些污染物由于垃圾成分的多样性、易变性、焚烧过程影响因素的复杂性等,现阶段仍缺乏对其生成和控制机理的了解。因而这些污染物很有可能重新进入环境,经过地质、生化作用,最终危害人类。表 1.7 和 1.8 列出了国外典型垃圾焚烧炉出口处污染物排放值和垃圾焚烧炉污染物排放标准^[15]。 SO_x 、 NO_x 的生成机理和危害与燃煤锅炉类似,这里就不赘述,下面重点介绍 HCl 和有机污染物的生成机理和危害,重金属污染物将在下一节中详细介绍。

表 1.7 国外典型垃圾焚烧炉出口处污染物排放值

炉型	PCDD/F (ng/m^3)	HCl ($\times 10^{-6}$)	CO ($\times 10^{-6}$)	NO_x ($\times 10^{-6}$)
炉排炉	5000	800	50	400
流化床炉	17.4	5.6	—	114

表 1.8 发达国家的垃圾焚烧炉污染物排放标准 ($\text{O}_2 \leq 11\%$)

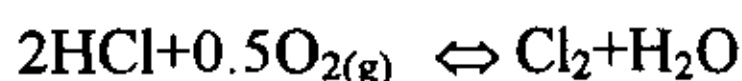
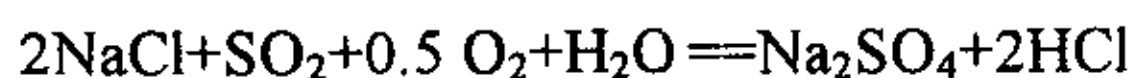
国家	德国	奥地利	瑞士	荷兰	美国
PCDD/Fs (ng/m^3)	0.1	0.1	—	0.1	0.14-0.21
HCl(mg/m^3)	10	15	30	10	15
$\text{SO}_x(\text{mg}/\text{m}^3)$	50	50	500	40	50
$\text{NO}_x(\text{mg}/\text{m}^3)$	200	200	500	70	200

2.1 氯化氢的生成机理和危害

现阶段的研究表明,当垃圾中有含氯塑料或其它含氯有机物和无机物时,焚烧后会产生氯气、氯化氢等有毒物质。 HCl 对人体的危害很严重,能腐蚀皮肤和粘膜,致使声音嘶哑,鼻粘膜溃疡,眼角膜混浊,咳嗽直至咳血,严重者出现肺水肿以至死亡。对于植物, HCl 会导致叶子褪绿,进而出现变黄、棕、红至黑色

的坏死现象。在坏死区域的边缘可能出现白色或乳白色，在叶子的上表面出现斑块或斑点和穿孔。HCl 对焚烧设备的危害也很大，会造成炉膛受热面的高温腐蚀损毁和尾部受热面的低温腐蚀，例如深圳市环卫厂的焚烧炉过热器有时只运行 100 天即被 HCl 高温腐蚀损毁。

垃圾焚烧炉烟气中 HCl 的来源有两个：①垃圾中的有机氯化物如 PVC 塑料、橡胶、皮革等燃烧生成 HCl；②垃圾中的无机氯化物如 NaCl 与其它物质反应生成 HCl。有人认为固体废弃物中的无机氯化物如 NaCl 不仅数量大而且是垃圾焚烧炉烟气中 HCl 的一个主要来源，文献报道，当垃圾中 NaCl、N、S、水分含量较高时，HCl 的生成机理为^[15]：



2.2 有机污染物的生成机理和危害

焚烧过程中除产生常规气体以及氯化氢外，产生的有机污染物主要有二恶英（PCDD/Fs）、多环芳烃（PAC）、多环碳氢化合物（PAH）等。这里主要介绍二恶英。

二恶英指多氯二苯并二恶英（PCDD）和多氯二苯并呋喃（PCDFs），分别由 75 个和 135 个同族体构成，两者均为剧毒污染物，其中 2,3,7,8-TCDD 为最毒，其毒性比氰化物大 10000 倍，比马钱子碱大 1000 倍。环境中的二恶英大部分都是由废物燃烧所致。现阶段的研究表明 PCDD/Fs 最佳生成温度介于 280~450℃，因而 PCDD/Fs 的生成不限于在热回收设备和空气污染防治设备中，也可能在后燃烧室或是烟道壁附着的飞灰上。大量的动物实验表明很低浓度的二恶英就对动物表现出致死效应^[16]。从职业暴露和工业事故的受害者身上可以得到一些二恶英对人体的毒性效应数据。PCDD 和 PCDF 暴露可以引起皮肤痤疮、头痛、失聪、忧郁、失眠等症，并可能具有长期效应，如染色体损伤、心力衰竭、癌症等^[17-18]。

二恶英的认为来源大致有：①农药生产过程中以副产品或杂质的形成生成；②对含氯有机物进行焚烧时形成；③纸浆的氯气漂白过程中形成。另外，含铅汽油的使用以及烟草燃烧也有可能生成二恶英。在固体废弃物焚烧过程中，二恶英的生成机理可能有：

a. 固体废物中含有痕量的二恶英，由于二恶英具有热稳定性，所以能在燃烧之后排放出来。

b. 在燃烧过程中含氯前驱物生成二恶英。前驱物包括聚氯乙烯（PCB）、氯代苯、五氯苯酚等，在燃烧前体物分子通过重排、自由基缩合、脱氯或其它分子

反应等过程生成 PCDD 和 PCDF^[19], 生成温度为 300-800℃^[20]。

c. 碳、氢、氧和氯等元素通过基元反应生成二恶英, 称为 PCDD 和 PCDF 的“从头合成 (De Novo Synthesis)”

上述三个途径在固体废弃物焚烧炉的二恶英形成中都可能起作用, 各种途径的重要性则取决于具体的炉型、工作状态和燃烧条件。由于各焚烧炉的处理量差别很大, 而且工艺设计和操作条件各异, 所以几乎每个焚烧炉的二恶英排放都会有所不同^[21]。表 1.9 为我国于 2000 年 3 月公布的生活垃圾焚烧污染控制标准^[22]。

表 1.9 焚烧炉大气污染排放限值 * (GWKB3-2000)

项目	单位	数值含义	限值
烟尘	mg/m ³	测定均值	80
烟气黑度	林格曼黑度, 级	测定值**	1
一氧化碳	mg/m ³	小时均值	150
氮氧化物	mg/m ³	小时均值	400
二氧化硫	mg/m ³	小时均值	260
氯化氢	mg/m ³	小时均值	75
汞	mg/m ³	测定均值	0.2
镉	mg/m ³	测定均值	0.1
铅	mg/m ³	测定均值	1.6
二恶英类	TEQng/m ³	测定均值	1.0

*本表规定的各项标准限值, 均以标准状态下含 11%O₂ 的干烟气为参考值换算;

**烟气最高黑度时间, 在任何 1h 内累计不得超过 5min。

第三节 垃圾焚烧过程中重金属污染物的研究

美国环境保护协会报道: “燃烧装置中排放的大气污染物中最重要的是: 有害的有机物成分 (如苯并芘)、硫氧化物、氮氧化物、未燃尽可燃物以及重金属, 其中尤以亚微米量级颗粒形式存在的重金属排放物具有最大的威胁性。”而恰恰在垃圾焚烧产生的众多污染物中, 人们对重金属的排放规律和抑制机理的探索 and 认识最为粗浅, 在我国就更是如此了。重金属及其化合物, 即使在浓度很低的情况下, 也具有相当大的毒性, 对生态环境会造成严重的污染, 包括对水、大气以及土壤的污染, 而最重要的是对人体的直接伤害。现在有关痕量重金属排放已经成为燃烧污染中的一个新兴而前沿的领域, 成为愈来愈关切的热点。

3.1 重金属的危害

近年来, 发达国家主要关注废物和垃圾焚烧过程中所造成的重金属污染, 其目的是为了避开焚烧带来的二次污染。在垃圾焚烧过程中, 重金属元素会分解释

放出来,并富集在飞灰(尤其是亚微米的细小颗粒)上,它们在大气中有很大的驻留时间,不为微生物降解,可以在人体内积累,并转化为毒性很大的重金属化合物。因而继 SO_x 、 NO_x 和 CO_2 等污染物之后,垃圾焚烧过程中重金属污染问题在世界范围内引起了广泛的关注。而我国在此领域的研究才刚刚开始。在环境污染中最受关注的重金属元素有 Hg、Cd、Pb、Cr、As 等,此外 Zn、Cu、Ni、Co、Sn 等也有较大的毒性。

由于垃圾中均会含有微量重金属元素,这些微量重金属元素在垃圾焚烧过程中会发生迁移和转化,挥发态的重金属及其化合物(如氯化态)随烟气离开焚烧区域后将经历冷凝过程,通常情形下所形成的颗粒直径很小,尤其是金属的同类核化,直径通常 $<1\mu\text{m}$,常规的颗粒捕集设备对其捕集效率甚低,这些富集了有毒金属的细小颗粒将被排放到大气中最终被人类所呼吸;而且这些细微颗粒一般不容易沉降,它们将长时间停留在大气中,不仅影响大气可见度,还会随着雨水对水源进行污染;另一方面,这些富集了重金属的细微颗粒,对大气中气体污染物如 SO_2 、 NO_x 等的氧化起催化作用,因而对大气酸雨的形成产生影响。另外焚烧炉底灰、除尘设备飞灰、炉壁残留灰以及洗涤塔后所产生的污水都有可能含有重金属,若直接填埋或作建筑用材,由于重金属的渗滤特性,在一定的条件下势必会重新进入环境而造成二次污染。

重金属的危害在于它不能被微生物分解且能在生物体内富集(生物累积效应)或形成其它毒性更强的化合物。环境中的重金属将经历地质和生化双重循环迁移转化,最终通过大气、饮水、食物等渠道为人体所摄取而造成危害。重金属对人体产生负面效应,对人体的组织器官产生致变、致癌作用。通常人们研究最多的为汞、铅、镉等几种重金属,这是因为焚烧中汞的排放主要是气态,进入大气中的汞,有较长的半衰期,通常以二价(Hg^{2+})的离子形态沉降,易被微生物甲基化为甲基汞,通过食物链进入人体后,而造成一连串的不可医治的转变,如损坏中枢神经,造成儿童畸形、成长损伤等;而铅镉在焚烧中通常以气固态出现,进入环境后易渗滤到地下水中而危害人类,研究表明铅镉对人体的损伤同样持久和不可医治,即使是小剂量的累积都可造成神经末梢、肾等功能损害^[23,24]。随着人民生活水平的提高,人们越来越重视生态自然环境的改善,从垃圾焚烧工业兴起至今,许多国家相继对焚烧炉烟气中重金属等的排放作了严格的限制,且要求越来越严格。表 1.10 为现今国内外垃圾焚烧烟气排放重金属含量比较^[22,24,25]。

垃圾焚烧处理后,最终的产物除烟气外就是焚烧灰,由于烟气净化设备的作用,焚烧灰将是重金属及其化合物的主要载体。垃圾焚烧灰的最终处理是填埋或者作为建筑用材,然而其负面的影响是灰中的重金属尤其是离开焚烧炉的极易沉降在灰颗粒上的挥发态重金属,在自然环境下经历风化、侵蚀后,易渗滤出来重新进入环境、污染地下水源而危害人类。Vogg^[26]等人研究后指出焚烧飞灰由于

其过多的碱性,在短时期内其中的重金属不易滤出,但在经历较长的时间后,由于酸雨等因素的影响,酸性环境下重金属将逐渐淋滤出来。表 1.11 为我国于 2000 年 3 月公布的生活垃圾焚烧污染控制标准^[27]。

表 1.10 各国生活垃圾焚烧重金属污染物排放标准 (mg/Nm³)

国家	德国 (11%O ₂)	美国 (7%O ₂)	瑞典 (10%C O ₂)	英国 (11%O ₂)	中国 (11%O ₂)
Hg	0.05	0.1	0.05	0.21~0.3 9	0.2
Cd	0.026	0.01	0.002	<0.1~3.5	0.1
Pb	0.358	0.1	0.06	0.1~50	1.6

表 1.11 固体废弃物浸出毒性

项目	浸出液的最高允许浓度 (mg/L)
有机汞	不得检出
汞及其无机化合物 (按 Hg 计)	0.05
铅及其无机化合物 (按铅计)	3.0
镉及其化合物 (按 Cd 计)	0.3
砷及其无机化合物 (按 As 计)	1.5
六价铬化合物 (按 Cr ⁶⁺ 计)	1.5
铜及其化合物 (按铜计)	50
锌及其化合物 (按 Zn 计)	50
镍及其化合物 (按 Ni 计)	25
铍及其化合物 (按 Be 计)	0.1
氟化物 (按 F 计)	50

3.2 重金属控制技术的发展

近几年来,有关垃圾焚烧过程中重金属的污染已经成为一个新兴而前沿的领域,成为愈来愈关切的热点。国外的研究工作者对垃圾焚烧中出现的重金属进行了大量的研究,从垃圾的来源、分类,垃圾焚烧过程中重金属的转变、分布特性、影响因素到焚烧烟气和焚烧灰的特性,焚烧过程中重金属的控制,焚烧最终产物的处理以及重金属的采样、制样、监测和分析方法等等方面都做了系统的分析和研究,都至今也得出了很多结论,而我国在此领域的研究才刚刚开始。现阶段去除重金属的污染机理主要有:①降温使重金属自然凝聚成核或冷凝成粒状物后被除尘设备捕集;②将尾气通过湿式洗涤塔,除去其中水溶性的重金属化合物;③催化转变,改变重金属种类,使饱和温度低的重金属元素形成饱和温度高的且较易凝结的氧化物或络合物,被除尘设备捕集;④喷射诸如活性炭等粉末,吸附重

金属形成较大颗粒而被除尘设备捕集。

近几年,我国对煤燃烧过程中重金属的控制进行了一系列的研究,不仅研究了不同吸附剂捕获重金属总量的变化,而且着重研究了加入吸附剂前后重金属形态的变化。采用逐级分离法研究了煤燃烧过程中加入硫酸钙、氧化钙、铝土矿等吸附剂前后的煤灰中 Cd、Pb、Co、Cu 和 Ni 五种痕量重金属元素的不同形态变化。结果表明,添加吸附剂后,在细微灰粒中,多数重金属残渣态的含量较原煤有不同程度的增加,使活性较大的形态有所减少,证明添加固体吸附剂的方法对重金属污染有一定控制能力。而吸附效率与吸附剂种类,粒径大小等因素有关。研究表明,几种吸附剂对重金属元素的吸附既有物理吸附,又有吸附剂与重金属之间的化学反应,生成了既不溶于水也不溶于强酸的十分稳定的化合物,尤以加入铝土矿、硫酸钙吸附剂较为明显^[28]。对于煤燃烧过程中重金属的污染已经开展了全面、系统、深入研究,填补了我国此领域的空白,其一些成果对于垃圾焚烧过程中重金属污染物的研究提供了科学依据,具有重要意义。

常规的净化设备要去除汞可采用降温或者喷入特殊化学试剂两种方法:对于干法工艺,将烟气温度降至 120~140℃,易造成布袋纤维过滤器堵塞;半干法工艺通过喷入雾化悬浮的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,使烟气温度降至 120℃,汞的去除率小于 70%,通常又不能满足排放要求;对于湿法除尘工艺,使温度降至 70℃,能有效捕集 ($\geq 90\%$),但易造成废水的二次污染,运行费用高^[29,30]。目前应用较多的方法就是向烟气中喷入特殊试剂,如(在 130~150℃时)向烟气中逆喷 Na_2S 形成 HgS ,因其不溶,颗粒大而较易捕获,汞去除率达 60-90%。另外一种就是向烟气中喷射基于碳的吸附剂,这也是目前工业中较为成熟,应用最多的控制技术,它用来去除汞、酸性气体 (HCl 、 SO_2) 及二恶英等污染物^[31]。

向烟气中喷入粉末状或颗粒状的活性炭(活性炭被认为是一种多孔性结构吸附剂),其吸附机理通常认为是气体分子向碳基体扩散,由于分子间范德华力的作用,而将这些扩散来的分子保留在表面,其脱除汞的效率可达 90%^[32]。过去的研究表明,影响活性炭吸附能力的因素有很多,如气体温度、碳的类型、表面积、进入的汞量及其种类以及接触时间等。目前使用的活性炭可分为热力活性炭和化学活性炭两种。热力活性炭即为表面经过活化处理的碳,而化学活性炭因其表面含有 I_2 , Cl_2 , S 等元素,在室温下都能发生物理和化学吸附,因而比热力活性炭有更高的捕集效率(95%),热力活性炭随温度上升,汞的捕集率急剧下降,而化学活性炭则没有此现象^[30]。活性炭吸附剂在脱除重金属尤其是汞方面有着很高的效率,但其价格昂贵。因而许多研究工作又围绕寻找廉价高效的替代物展开。SAGRARIO MENDIOROZ^[33]等人通过以海泡石作吸附剂进行了研究。

研究工作者在对焚烧过程中汞控制机理行研究的同时,还对焚烧中出现的铅、镉控制进行了研究,通过比较硅石、钒土、高岭土、铁矾土、石灰石在热重

量反应器中对铅和镉的捕获效率后得出其去除机理不在于物理吸附,而在于化学吸附或者反应吸附^[34]。Scotte^[24]等人在此基础上将结果应用于焚烧炉中,同样得出了这一结论。并通过研究得出 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Ti_2O_3 等化合物易与 Pb, Hg, As, Cr 等重金属形成金属络合物。PRATIM BISWAS^[35]等通过研究找到了现场固化重金属铅的方法,即向燃烧环境中喷入气相硅石的前驱体,现场氧化生成 SiO_2 颗粒吸附铅。

从 20 世纪 70 年代末 80 年代初开始至今,这二十多年来国外的研究工作者对垃圾焚烧中出现的重金属开展了大量的研究,而我国在此领域的研究则刚刚开始,拓宽了我国燃烧学科的前沿领域,为控制重金属对环境的污染和今后制定我国垃圾焚烧污染物关于重金属的排放标准提供了科学依据。

第四节 本论文选题背景和主要内容

城市垃圾的焚烧处置法由于减容量大、可以回收热能、处理及时等一系列优点而倍受关注,已成为发达国家处理垃圾的主要方式。随着生活水平的提高,垃圾中可燃成分逐年增加,另外我国大多数城市土地资源紧张,政府也非常重视包括环保、环卫在内的基础建设。这些都为焚烧处理城市垃圾提供了可能性。

但实际应用中也存在一些问题。垃圾焚烧是一个复杂多变的不确定的物理化学过程,由于其易产生二次污染,因此发达国家垃圾焚烧处理关注的重点已经从过去的焚烧炉转向二次污染控制。许多研究工作者对垃圾焚烧产生的二次污染物尤其是重金属污染物作了大量的研究,至今也提出了许多较为成熟的控制技术。然而由于垃圾组成的复杂、多样和易变性,目前仍然缺乏对焚烧炉中重金属迁移和分布机理的了解。

垃圾焚烧重金属污染物可研究的内容很多,而前一阶段的研究主要是针对重金属的来源(焚烧前)以及焚烧产物(焚烧后)进行监测和特性研究,比较了焚烧灰不同颗粒尺寸对重金属分布的影响,同时也对灰中重金属的渗滤特性进行了研究和分析。本文将围绕垃圾焚烧过程中重金属的迁移和分布规律进行研究,为今后控制技术的进一步发展奠定基础。

本文的研究工作将包括如下几个方面的内容:

- 1)、建立一套完善的焚烧产物中重金属监测的采样、制样和分析方法。
- 2)、对垃圾焚烧后的飞灰和底渣中重金属分布特性进行研究。
- 3)、对余杭热电厂的垃圾焚烧工况进行监测,研究不同工况下重金属的分布特性。
- 4)、开展焚烧中重金属控制技术及其机理的研究,通过添加吸附剂研究对重

金属分布和排放特性的影响。

- 5)、利用实验室小型管式炉,研究焚烧温度对重金属分布特性的影响以及氯的存在对重金属分布特性的影响。

参考文献

1. 吴怀民,我国生活垃圾的现状、态势及其控制对策,环境与开发,2000年,第15卷第2期,42-43
2. 北京市环境卫生科学研究所编著,国外城市废弃物处理,第一集,北京:中国环境科学出版社,1989
3. A.K.Gupta, Thermal destruction of Solid Waste, Journal of Energy Resources Technology,118(1996): 187-192
4. Management of Solid Wastes and Comprehensive Utilization of Resources in china. 第四届北京国际固体废弃物处理及处置博览会资料
5. 中华人民共和国固体废弃物污染环境防治法。(1995年10月30日第八届全国人大常委会第十六次会议通过)
6. 方创琳,中国垃圾资源的基本特征,环境导报,1997,第一期,44
7. 张无敌,刘士清,周旭东,城市固体废弃物及其资源潜力,环境与开发,1996,第4期:19-24
8. 杨殿海,宁乐平,上海市城市垃圾处理现状,环境导报,1996,第二期:7-9
9. 陈海滨,杨伦全,垃圾处理技术发展预测时两个不可忽略的因素-----城市地域和类别的差异,环境与开发,(2)11(1996):21-23
10. 韩怀芬等,适合我国国情的城市生活垃圾处理方法,环境污染与防治,2000年12月,第22卷第6期
11. 管建春,城市生活垃圾焚烧处理技术现状,能源工程,1999年,第3期,15-17
12. 孙正艺,城市生活垃圾处理,《化学工程师》1/1999,总第70期
13. 聂永丰,刘富强,王进军,我国城市垃圾焚烧技术发展方向探讨,环境科学研究,2000年,第13卷第3期
14. 张益,赵由才主编,生活垃圾焚烧技术,化学工业出版社,2000年8月
15. 冯立斌,张衍国等,城市生活垃圾焚烧中的气体污染与防治,环境保护,1999,2,16-18
16. Baker P.G. Toxicity of dioxins. Anal Proc, 1981, 18: 478
17. Hay A W M. Impact on the environment. In: Hutzinger O, eds. Chlorinated dioxins and related compounds. Oxford: Pergamon Press, 1982
18. Commoner B, et al. Dioxins and their impact on the human health. Waste Manage Res, 1987, 5: 203
19. Hagenmaier H, et al, Production of dioxins during combustion, In: Brown A, eds, Energy recovery through waste combustion. Essex: Elsevier Applied Science, 1988
20. Williams P T, Pollutants from incineration; An overview, In: Hester R E, Harrison R M, ed, Waste Incineration and the environment. Bath: Bath Press, 1994
21. Woodfield M J, et al, Plant-dependence of PCDDs emission from municipal waste incineration. In: Dean R B, ed. Incineration of municipal waste. London: Academic Press, 1988
22. 生活垃圾焚烧污染控制标准,国家环境保护总局文件,环发[2000]46号,2000.3.1

23. WILLIAM P.LINAK and JOST O.L.WENDT. METAL EMISSIONS FROM INCINERATION : MECHANISMS AND CONTROL[J]. Prog.Energy.Combusti.Sci, 1993,19: 145-185
24. 陈尚兵等, 城市垃圾焚烧处理中重金属和有机氯化物的二次污染与防治, 环境导报, 1998 年第 6 期
25. 宋宝增, 城市生活垃圾焚烧发电, 四川环境, 1998 (17) 4: 17-22
26. H.Vogg, H.Braun, M.Metzger,etc , The Specific Role of Cadmium and Mercury In Municipal Solid Waste Incineration, Waste Management&Research(1986)4,65-74
27. GB/T15555.1—15555.11—1995 固体废物, 浸出毒性测定方法
28. 张智慧, 胡俊玲等, 用固体吸附剂控制燃煤重金属排放及其对 SO₂、NO_x 的影响, 燃料化学学报, 1998, 12, 第 26 卷第 6 期, 486-491
29. Thomas D. Brown, Dennis N.Smith, Richard A.Hargis, etc. Mercury Measurement and Its Control: What We Know,Have Learned,and Need to Further Investigate. Journal of the Air&Waste Management Association, 1999, 49: 628-640
30. L.Liberti, M.Notarnicola, V.Amicarelli . Mercury removal with powdered activated carbon from flue gases at the Coriano municipal s solid waste incineration plant. Waste Manage Res, 1998,(16)2: 183-189
31. Walter M.Shaub. Mercury emission from MSW incinerators:An assessment of the current situation in the United States and forest of future emissions. Resources,Conservation and Recucling, 1993,9: 31-59
32. Franks B.Meserole, Ramsay Chang, Todd R.Carey. Modeling Mercury Removal by Sorbent Injection. Journal of the Air&Waste Management Association, 1999,49: 694-704
33. SAGRARIO MENDIOTOZ , M.ISABEL GUIJARRO , VICENTA MUNOZ. Mercury retrieval from Flue Gas by Monolithic Afsorbents Based on Sulfurized Sepiolite. Environ.Sci.Technol, 1999,33: 1697-1702
34. Uberoi .M, W.A.PUNJAK, F.SHADMAN, The kinetics and mechanism of alkali removal from flue gases by solid sorbents. Prog.Energy.Combust.Sci, 1990, 16: 205-211
35. PRATIM BISWAS AND MICHAEL R. ZACHARIAH. In Situ Immobilization of Lead Species in Combustion Environments by Injection of Gas Phase Silica Sorbent Precursors. Enviorn Sci.Techno, 1997, (31) 9: 2455-2463

第二章 灰中重金属分布特性的研究

近些年来,垃圾焚烧技术在国内外得到迅速发展,已成为很多国家处理城市生活垃圾的主要方式之一。然而另一方面焚烧法易造成二次污染,垃圾的焚烧处理最终将产生烟气、焚烧底灰以及飞灰,这些焚烧产物中都含有一定量的有害物质,其中之一就是重金属污染物^[1]。垃圾中的有机污染物在良好的焚烧氛围下能够被消除,然而重金属在焚烧过程中却不能被生成和破坏,垃圾中所含的重金属在焚烧处理后几乎以相同的数量排入环境,同时,焚烧改变了金属的种类,使其转变为更易迁移的形式^[2]。垃圾焚烧处理后,最终需要处理的是焚烧灰,焚烧灰是重金属及其化合物的载体。研究垃圾焚烧灰的特性,将有助于我们弄清楚重金属在焚烧过程中的迁移和转变机理,改进烟气净化设备提高对重金属的捕集效率,发展适宜的灰处理技术,减少对环境的二次污染。

第一节 灰样采集分析

1.1 采样

实验中为了研究灰中重金属分布特性,我们于2000年7月系统的采集了余杭热电厂1#垃圾焚烧炉百叶窗飞灰和烟气洗涤塔灰,其采集点如图2.1所示。余杭热电厂1#炉是垃圾焚烧炉,可与煤配比焚烧发电,它采用的是浙江大学热能工程研究所开发的异重流化床焚烧技术,日处理垃圾量150t/d,烟气处理采用燃烧过程中加钙基吸收剂和尾部烟气增湿吸收洗涤^[3]。百叶窗飞灰和烟气洗涤塔灰为焚烧过程中工况稳定时收集的飞灰,在样品的采集过程中,我们利用了简单随机采样方法(即从总体中随机抽取某一个体作为第一个采样单元,然后从第一个采样单元起按一定的顺序和间隔确定其他采样单元采取样品,这种方法适用于连续产生或排放的废物、较大数量件装容器存放的废物以及散状堆积的废物或渣山采用^[4, 5]),在工况稳定的情形下,从第一次采样开始,每隔15分钟采一次样,每一小时至一小时半为一组(视实际情形定),然后混合均匀备制样品。

1.2 制备和预处理

为了研究焚烧灰的颗粒尺寸分布及其对重金属分布的影响,实验中我们分别对焚烧灰作了筛分和酸溶,为了避免筛分过程中的交叉污染,我们使用自制的相同尺寸和目数的尼龙筛网筛分。灰被筛分为 $<37\mu\text{m}$ (400目)、 $37\sim 53\mu\text{m}$ (270目)、 $53\sim 74\mu\text{m}$ (200目)、 $74\sim 125\mu\text{m}$ (120目)、 $125\sim 177\mu\text{m}$ (80目)、 $177\sim 250\mu\text{m}$ (60目)、

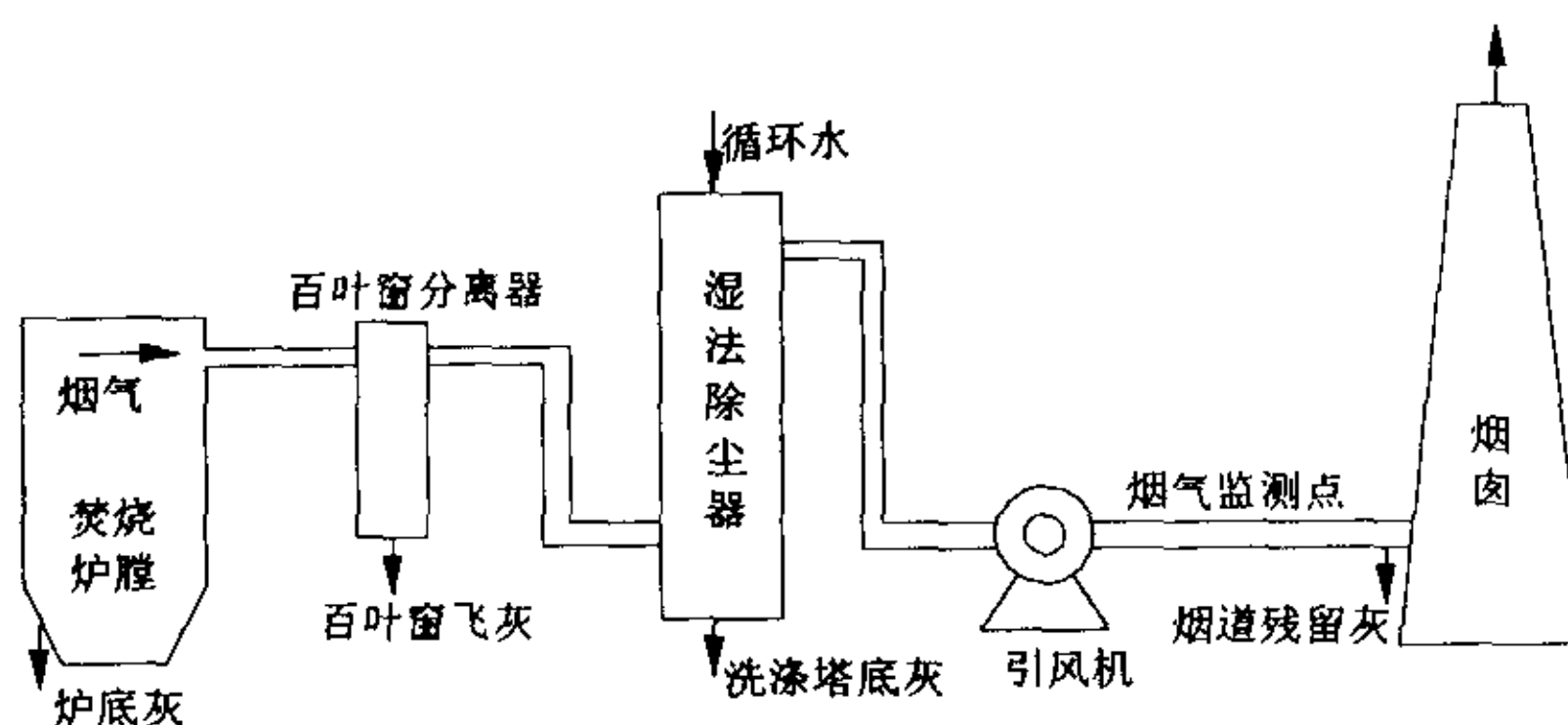


图 2.1 采样示意图

>250 μm 七段。

样品制备完成后，必须进行预处理，同时要使用空白样，以确保排除样品的交叉污染，增加实验结果的可信度。实验中样品的预处理需要经历酸溶阶段。酸溶的目的是为了将固体废弃物中的待测金属转为离子态的形式，酸溶的方法标准因所测金属种类的不同而不同，具体方法如下：

Hg:

$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ 分解法：准确称取样品 0.5~2.0g 于 150ml 三角瓶中，依次加入 V_2O_5 50mg, 浓硝酸 25ml, 浓硫酸 5ml, 玻璃珠 2-3 粒。在电热板上加热分解至试液温度为 135~140 $^{\circ}\text{C}$ 。取下稍冷，加水至 20ml, 继续加热至 135~140 $^{\circ}\text{C}$, 取下冷却、加水定容至 100ml。

Pb、Cd、Cu、Zn:

$\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 法：称约 0.5g 样品，置于聚四氟乙烯烧杯中，加浓硝酸 10ml, 待激烈反应停止后，移至低温电热板上，加热溶解 1h。取下，冷却，加入浓氢氟酸 5ml, 加热煮沸 10min。取下，冷却。加入高氯酸 5ml, 蒸发至近干。然后再加高氯酸 2ml, 再次蒸发至近干，残渣为灰白色。冷却，加入 1% HNO_3 25ml, 煮沸溶液残渣，移至校准过的 50ml 聚丙烯容量瓶中，加水至刻度，摇匀备测。

Cr:

(1) 称取样品 0.2-0.5g 于聚四氟乙烯坩埚中，用少量水润湿，滴加 (1+1) H_2SO_4 1ml, 浓 HNO_3 5ml, 待剧烈反应停止后，加盖，移至电热板上加热分解。取下稍冷，用量筒加入氢氟酸 5ml, 继续加热蒸至冒浓厚 SO_3 白烟。取下坩埚，稍冷，加少量水冲洗坩埚壁，再加热蒸至近干以驱除残余的 HF。取下坩埚冷却，加 3mol/L HCl 5ml, 加热溶解可溶盐类，定量移入 25ml 容量瓶中，加 10% NH_4Cl 溶液 1ml, 加水至刻度，摇匀，备测。

(2) $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 分解法

Co、Ni:

HNO₃-HF-HClO₄ 用 1%HCl 溶解残渣, 定容 50ml。

Mn:

(1) HNO₃-HF-HClO₄ 分解法;

(2) 50ml 容量瓶, 加入 Mn 标准操作液 (1.00mg Mn/ml)

0、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 ml 加入 CaCl₂ 溶液 2.5ml (1ml=10mg Ca) 加 1+1 HNO₃ 1ml, 加水定容。

1.3 样品分析

样品从采集、制样到最终的分析, 为了防止样品中挥发态重金属的减少和样品的污染, 样品在运输、存贮过程中必须密封且酸化, 并尽可能快的分析。2000 年 3 月, 我国国家环境保护总局发布了《生活垃圾焚烧污染控制标准》^[6], 其中规定了我国焚烧炉大气污染物监测方法, 如表 1 所示:

表 2.1 焚烧炉大气污染物监测方法

项目	监测方法	方法来源
烟尘	重量法	GB/T 16157-1996
烟气黑度	林格曼烟度法	GB 5468-91
一氧化碳	非分散红外吸收法	HJ/T44-1999
氮氧化物	盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ/T43-1999
二氧化硫	甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法	1)
氯化氢	硫氰酸汞分光光度法	HJ/T27-1999
汞	冷原子吸收法分光光度法	1)
镉	原子吸收分光光度法	1)
铅	原子吸收分光光度法	1)
二恶英类	色谱-质谱联用法	2)

1) 暂时采用《空气和废气监测分析方法》(中国环境科学出版社.北京, 1990), 待国家环境保护总局发布相应标准后, 按标准执行。

2) 暂时采用《固体废弃物试验分析评价手册》(中国环境科学出版社.北京, 1992), 待国家环境保护总局发布相应标准后, 按标准执行。

在实验中, 重金属汞采用国土资源物化探研究所生产的 XGY-1012 原子荧光光度计测量, 测量条件为: 主灯电流 40mA, 负高压 220V, 炉温 100℃, 载气为氩气, 流量为 800ml, 测量时间 15 秒, 测量方式为冷原子, 标准样单位为 ng/ml, 样品含量单位为 ug/l, 进样体积 2mL, 取样量和稀释体积均为 100mL。

其余几种重金属如 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Ni 等使用美国热电公司 Unicam 969

原子吸收分光光度计测量，测量采用自动进样，灯电流为 75%，测量时间以及火焰稳定时间均为 4 秒，火焰类型为空气-乙炔火焰，相应的测定波长为 324.8nm、213.9nm、217.0nm、228.8nm、357.9nm、232.0nm，通带宽度除 Ni 为 0.2nm 外，其余均为 0.5nm，样品含量单位为 mg/L。

第二节 灰颗粒尺寸分布对重金属分布的影响

2000 年 7 月焚烧工况为：炉温平均为 901℃，排烟温度为 149℃烟气含氧量 6.99%，二次风氧量 11%，煤与垃圾比例分别为 31%、69%，其中垃圾成分热值以及烟煤的分析如表 2.2，2.3 所示：

表 2.2 余杭热电厂 1#垃圾焚烧炉垃圾成分及热值分析

垃圾组成（百分率）								热值 Q
塑料	纸张	金属	竹木	织物	厨余	砖瓦	灰土	(KJ/Kg)
18.6	4.6	0.7	2.9	4.3	34	4.9	30	6018.21

表 2.3 余杭热电厂煤样分析结果

煤样	工业分析（%）				元素分析（%）					Q (kJ/kg)
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	St _{ad}	O _{ad}	
	6.07	15.71	25.66	52.56	68.06	4.67	1.24	0.37	3.88	27433.0

2.1 灰的颗粒尺寸分布

采用尼龙筛筛分，收集到的灰样筛分尺寸分别为<37μm(400 目)、37~53μm(270 目)、53~74μm(200 目)、74~125μm(120 目)、125~177μm(80 目)、177~250μm(60 目)、>250μm 七段。颗粒尺寸分布如图 2.2、2.3 所示。

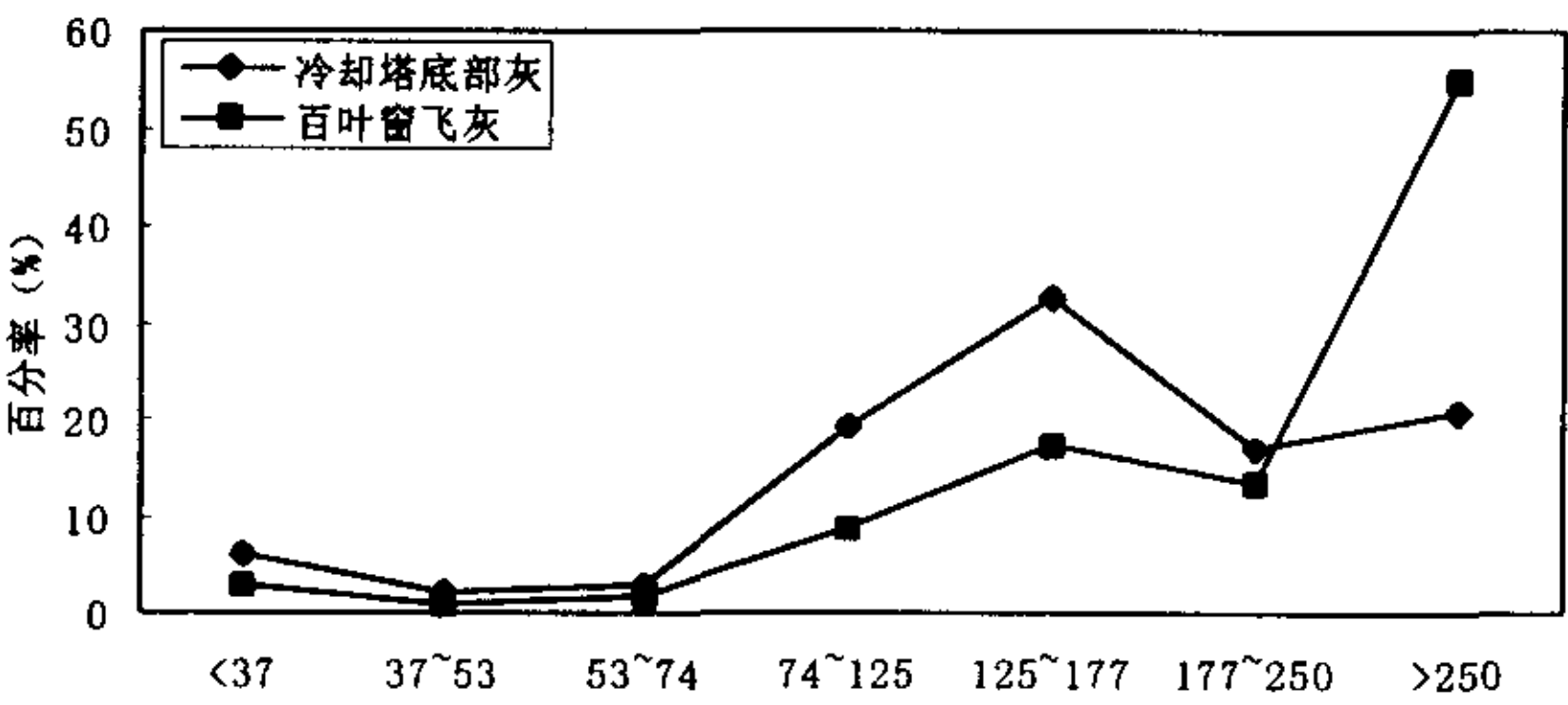


图 2.2 冷却塔底灰和百叶窗飞灰颗粒尺寸分布图

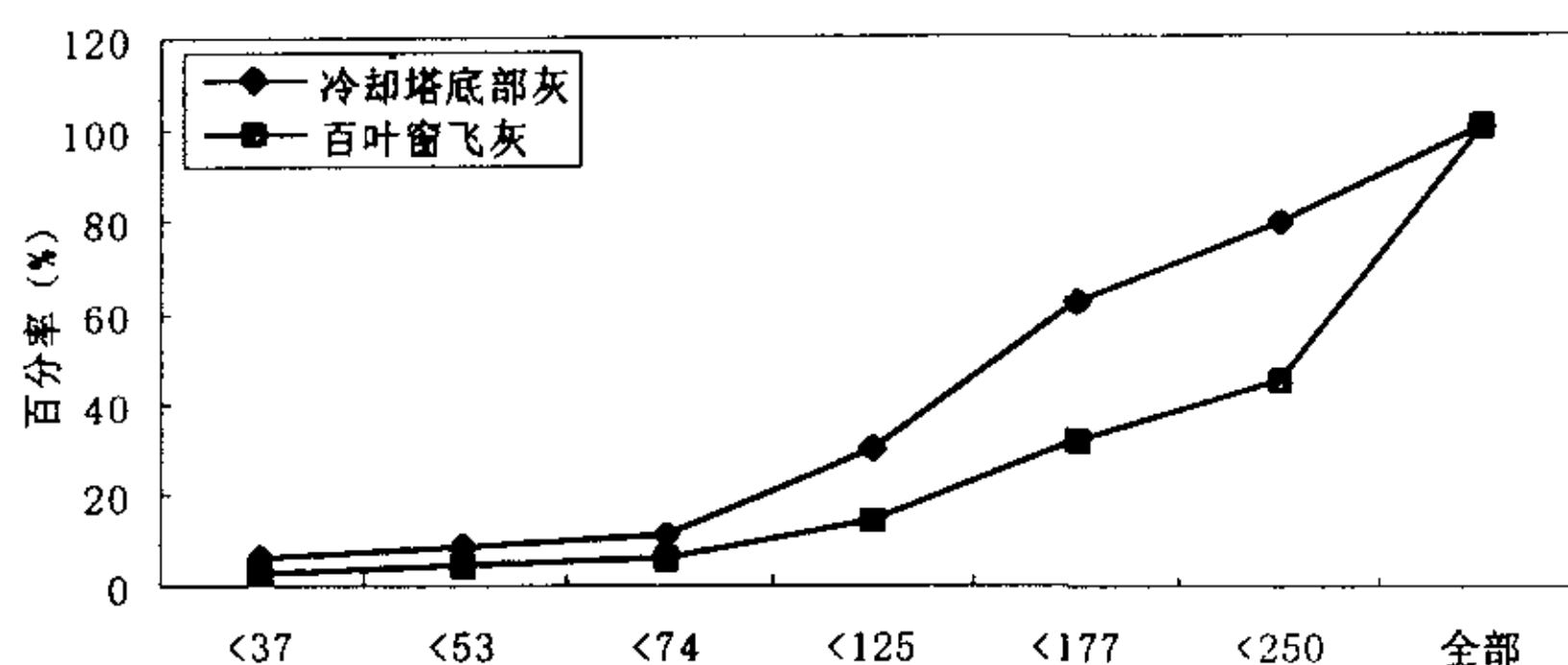


图 2.3 冷却塔底灰和百叶窗飞灰颗粒尺寸分布累计图

从图 2.2 和 2.3 中可以看出，冷却塔底灰和百叶窗飞灰颗粒尺寸质量分布规律大致相同，尺寸直径小于 $74\mu\text{m}$ 的颗粒所占质量百分比很少。这是由于冷却塔洗涤冷凝的效果，灰的颗粒尺寸相对增大。90%以上的颗粒尺寸直径大于 $74\mu\text{m}$ 。冷却塔底灰颗粒尺寸直径在 $125\sim 177\mu\text{m}$ (80 目)处最多，达到了 32.52%，其次为 $>250\mu\text{m}$ 部分，为 20.87%。

百叶窗飞灰颗粒尺寸分布，随颗粒直径的增大而增长，85%以上的颗粒直径大于 $125\mu\text{m}$ ，且尺寸大于 $250\mu\text{m}$ 的颗粒所占质量百分比最多（达 55.01%）。这是因为百叶窗在气固分离装置中是一种惯性分离器，主要用来去除来流烟气中的尘粒，图 2.4 所示为百叶窗分离效率与颗粒直径的关系^[7]，实际分布结果与理论相一致。由于百叶窗分离器的效果，图 2.2 洗涤塔灰中直径大于 $250\mu\text{m}$ 的颗粒相对较少。

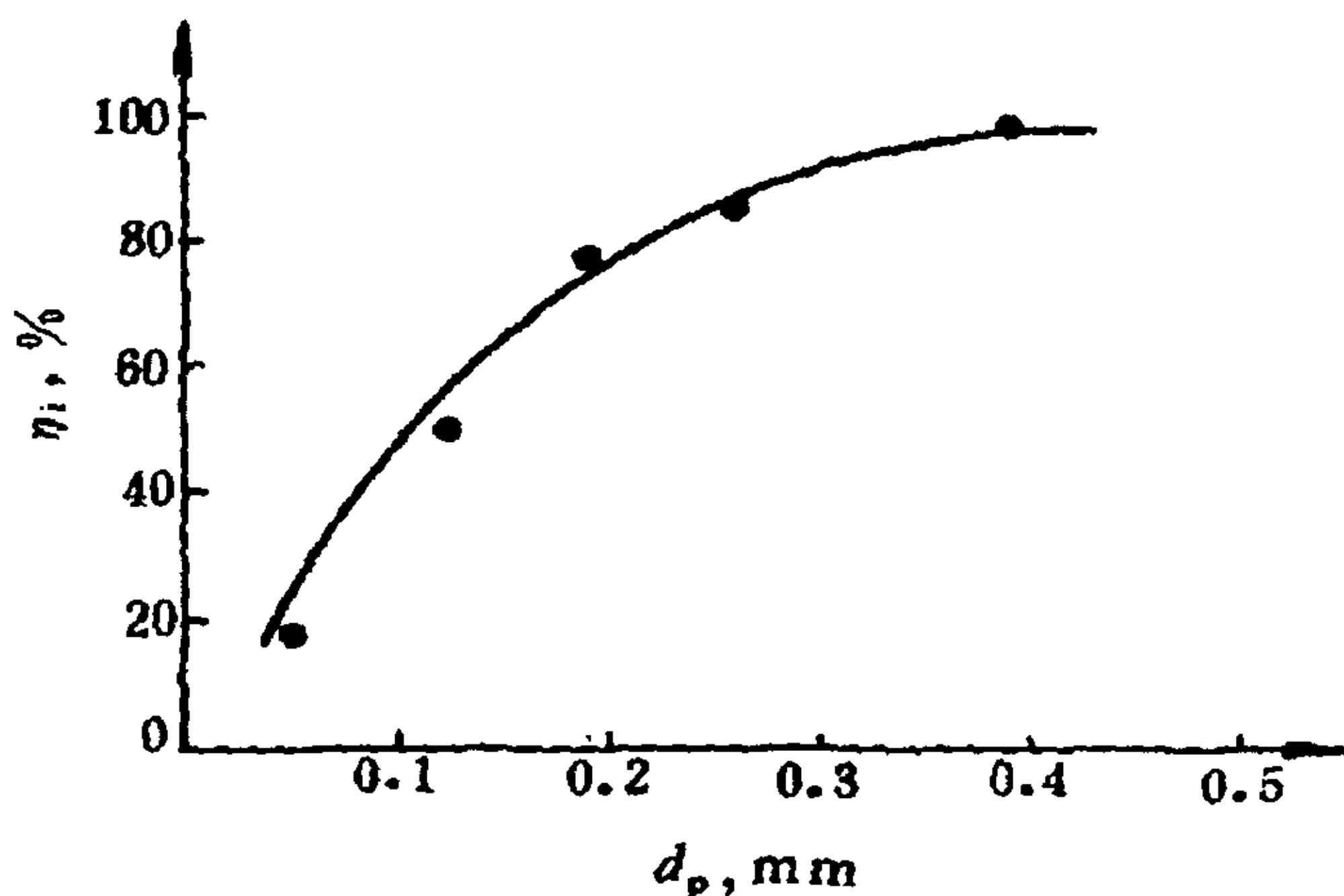


图 2.4 百叶窗飞灰分离效率与颗粒尺寸的关系

2.2 灰中重金属分布与颗粒尺寸的关系

垃圾在焚烧处理后,其中所含的重金属最终将分布在焚烧炉底灰、飞灰、烟气及炉壁灰中,不同的重金属在其中的分布比例也不同。除了以气态形式离开的外(如重金属汞就是一例,几乎所有的汞都以气态离开燃烧区域),其余的几种重金属均存在于底灰或飞灰上,组成颗粒基体或者依存于飞灰表面。因此弄清灰中重金属分布规律,对改进烟气净化设备提高重金属的捕集效率,发展适宜的灰处理技术,提供了理论依据。

为了研究分析灰中重金属分布规律与颗粒尺寸的关系,实验中我们于 2000 年 7 月采集了同一工况下洗涤塔底部灰和百叶窗飞灰,将所收集到的灰样进行筛分,分析了其中 Hg、Pb、Cd、Cu、Zn、Ni 六种金属含量。如图 2.5~2.10 所示:

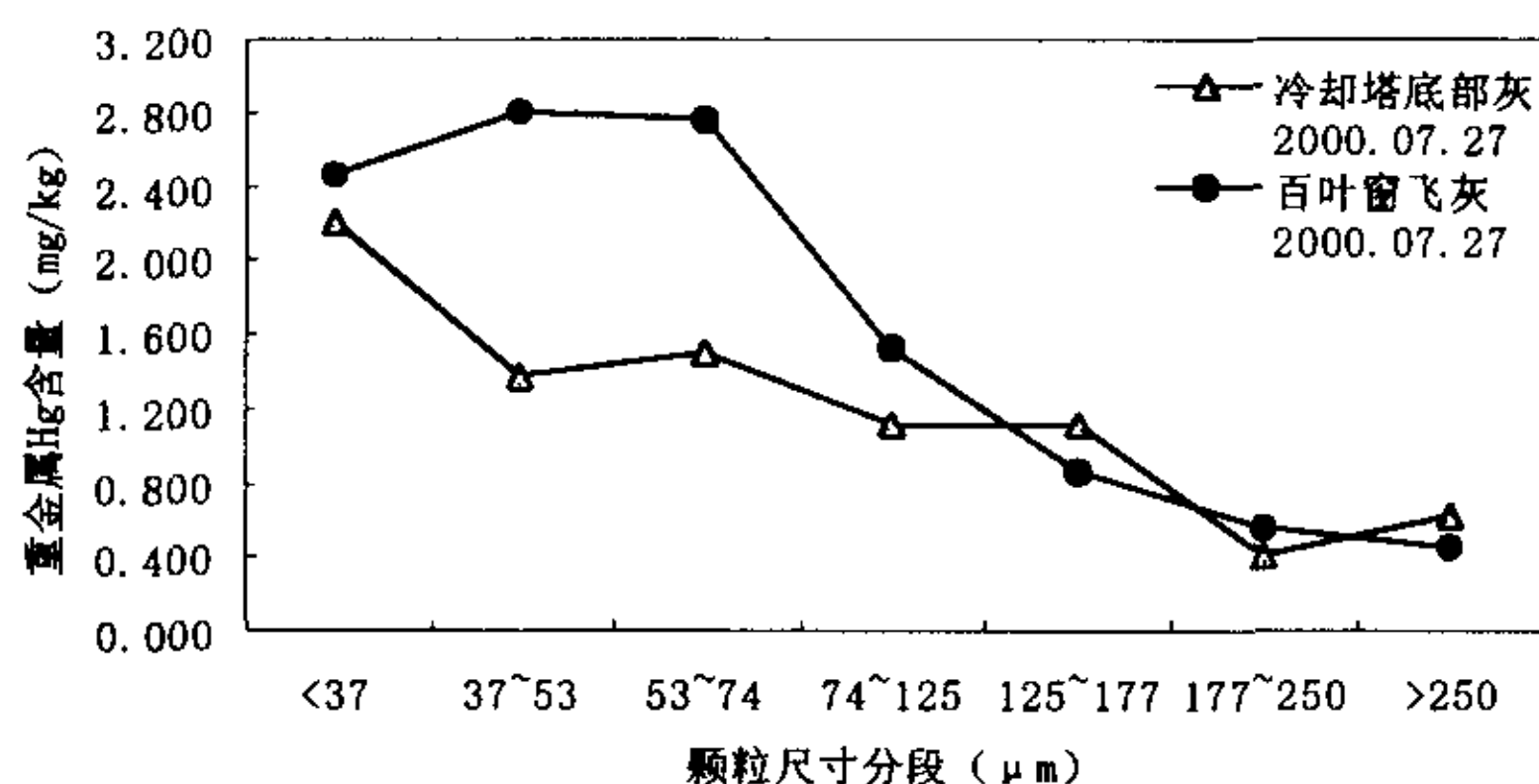


图 2.5 冷却塔底部灰以及百叶窗飞灰重金属 Hg 的分段分布

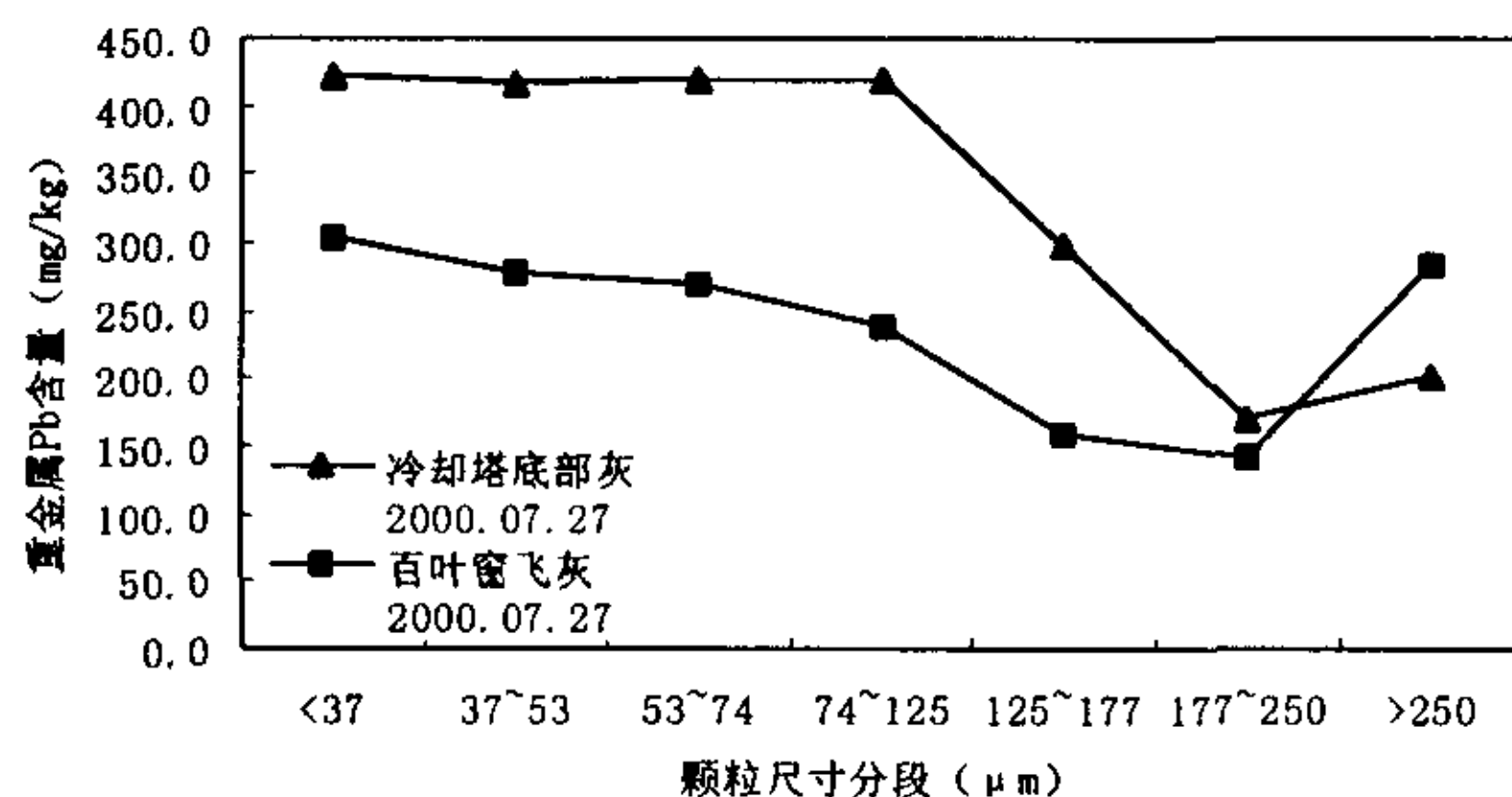


图 2.6 冷却塔底部灰以及百叶窗飞灰重金属 Pb 的分段分布

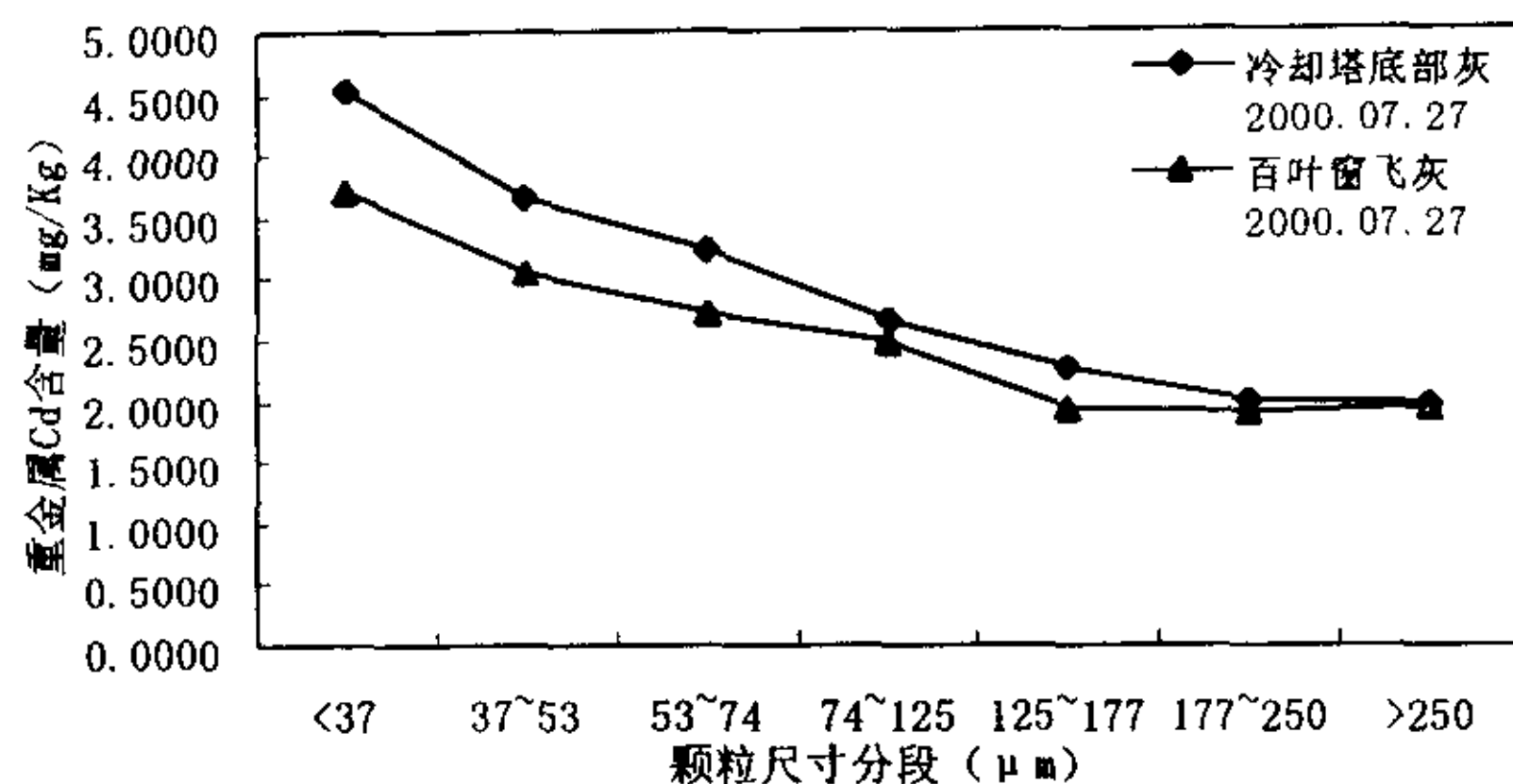


图 2.7 冷却塔底部灰以及百叶窗飞灰重金属 Cd 的分段分布

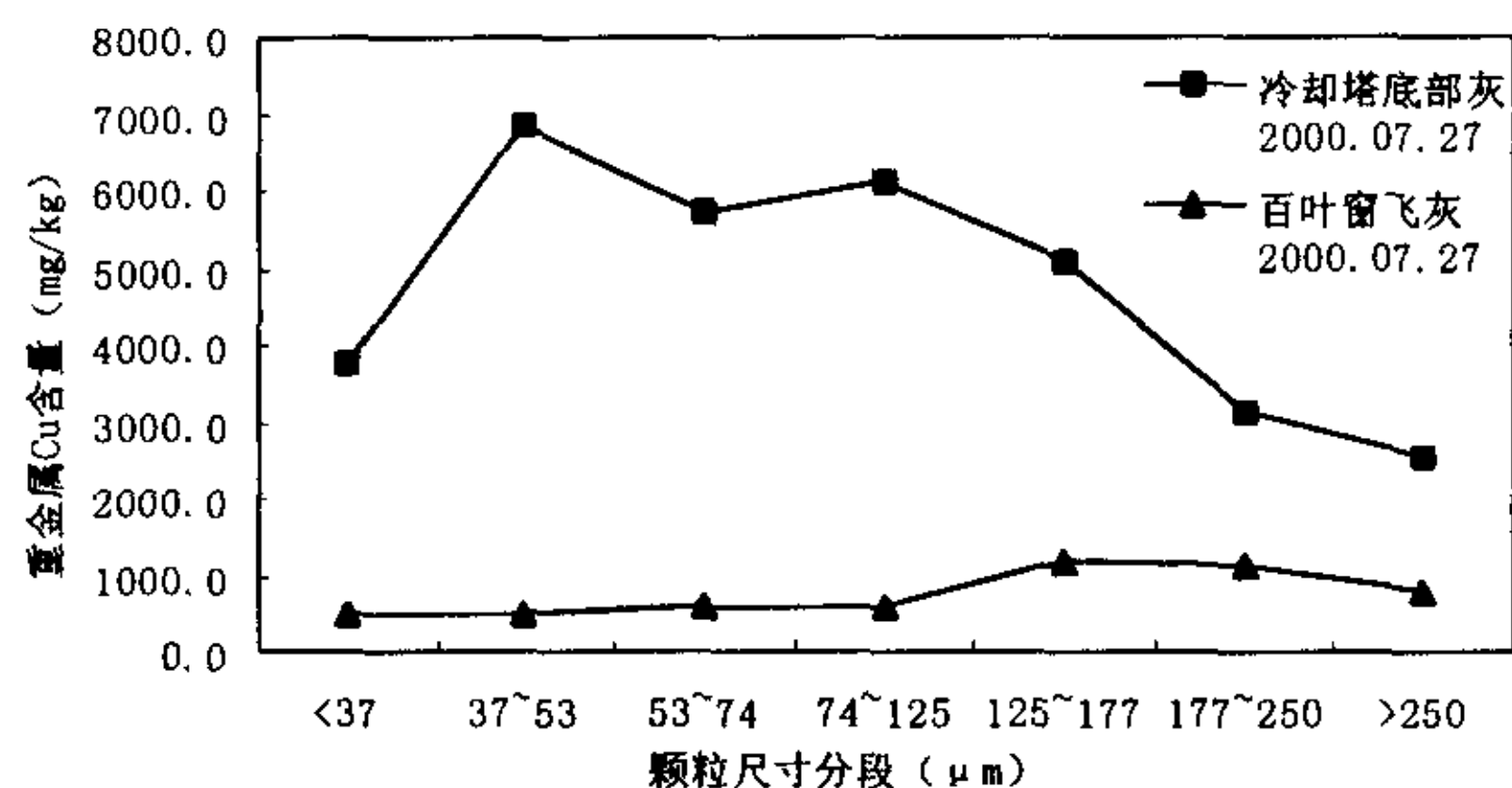


图 2.8 冷却塔底部灰以及百叶窗飞灰重金属 Cu 的分段分布

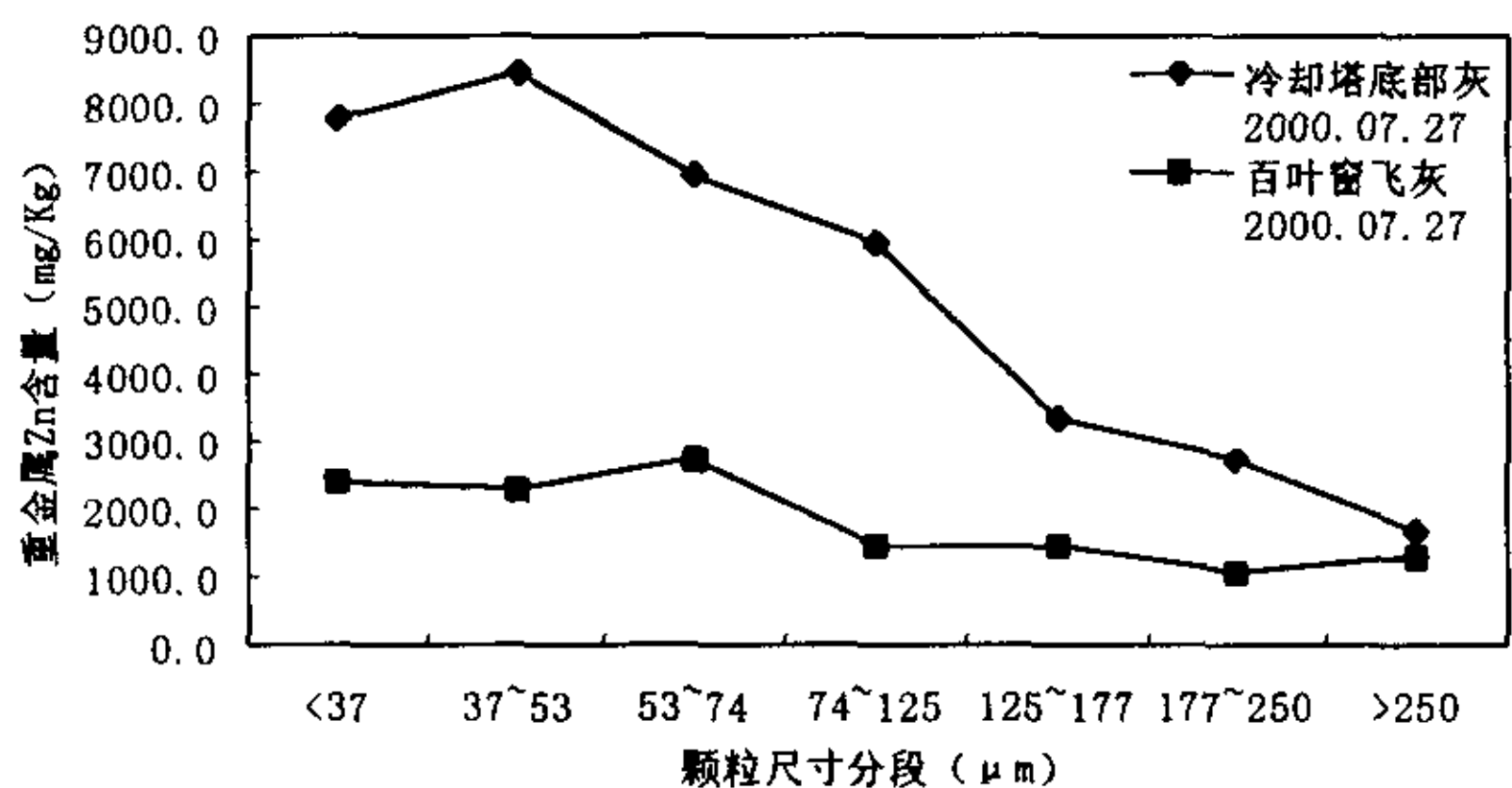


图 2.9 冷却塔底部灰以及百叶窗飞灰重金属 Zn 的分段分布

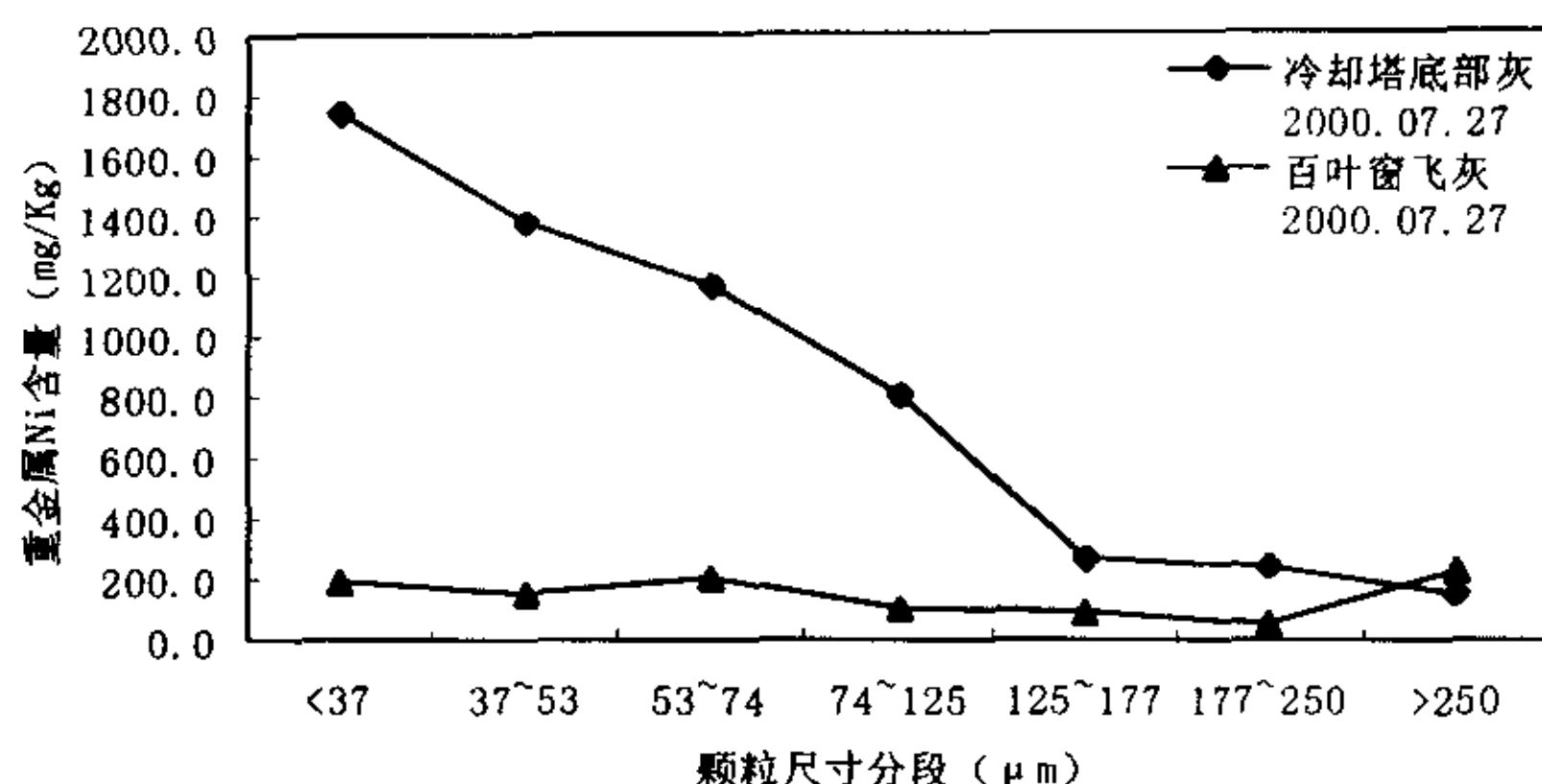


图 2.10 冷却塔底部灰以及百叶窗飞灰重金属 Ni 的分段分布

从图 2.5-图 2.10 中我们可以看出重金属元素在不同粒径中含有不同的含量, 随着颗粒尺寸的变大, 重金属的含量逐渐减小, 小尺寸颗粒的灰中富集的重金属浓度相对较大。Moo Been Chang^[8]等人在分析了颗粒含 C 量和颗粒比表面积后指出, 小尺寸颗粒比大尺寸颗粒重金属浓度富集高可能的原因是由于小尺寸颗粒上富集了更高浓度的未完全燃烧 C 成分并且小尺寸颗粒有着较大的比表面积。Davidon^[9,10]等人早在 1974 年就指出, 焚烧中所挥发出来的重金属如砷、钡、铍、铬、镍、汞等极易凝聚在直径小于 $1\mu\text{m}$ 的颗粒上。

根据蒸发—冷凝机理, 挥发的重金属在离开焚烧区域后将经历冷凝过程, 当温度低于金属或其化合物的冷凝露点时, 这一过程将发生金属 (或其化合物) 的同类核化 (即金属冷凝形成新颗粒) 和异相吸附 (即金属沉降依附在已经存在的灰颗粒上), 其中同类核化形成的金属颗粒直径在 $0.02\mu\text{m}$ 左右, 由于凝聚和进一步冷凝, 最终的颗粒尺寸为 $0.02\sim 1\mu\text{m}$ ^[11~15]。可见金属在经历蒸发-冷凝机理时, 对灰是有选择性的。微小颗粒由于有较大的比表面积而更容易富集高浓度的重金属。从图 2.5-2.10 中可以看出, Hg、Cu、Zn、Ni 随颗粒尺寸的变化相对来说更平缓一些。

图 2.5 中重金属 Hg 最高浓度 ($<37\mu\text{m}$) 是最低浓度 ($177\sim 250\mu\text{m}$) 的 6.23 倍, 然而其在总灰的 Hg 酸溶总量中却分别为 5.1% 和 22.55%。又如图 2.6 中重金属 Pb ($<37\mu\text{m}$) 最高浓度是最低浓度的 2.47 倍, 但 $<37\mu\text{m}$ 的总含 Pb 量在酸溶总量仅中 8.47%, 相应的其余几种重金属也有相同的规律, 即虽然小尺寸颗粒重金属富集浓度高, 但由于小尺寸颗粒在整个灰尺寸颗粒中所占的质量百分比小, 相应的总量都不大。

图 2.8 中百叶窗飞灰重金属 Cu 的浓度分布呈现了相反的变化趋势即随着颗粒尺寸的增大, 含量相对增大。根据 Klein^[16]等人分类方法, 金属 Cu 属于非挥发态, 其通常构成飞灰的基体, 而百叶窗飞灰所筛分下来的主要为大颗粒尺寸, 大颗粒尺寸浓度相对较高, 所以重金属 Cu 的浓度随着颗粒尺寸的增大, 含量相

对增大。同时百叶窗所筛分下来的颗粒,尚没有经历进一步冷凝过程,所以其重金属富集的程度普遍低于冷却塔底部灰中重金属的浓度。这一点从图 2.6—图 2.10 重金属 Pb、Cd、Cu、Zn、Ni 在洗涤塔底部灰与百叶窗飞灰的分布比较中可以发现。

图 2.5-图 2.10 中可以看出焚烧飞灰中重金属浓度含量最高的为 Zn, 其次是 Cu、Pb、Ni, 浓度含量最低的为 Cd、Hg。由于重金属在焚烧过程中不能够生成和消失,原生垃圾中重金属含量的多少也就决定了焚烧灰中含量的多少,所以重金属浓度的变化反映了原生垃圾中相应的重金属含量的高低。重金属在灰中的分布与重金属的特性有关,不同重金属其分布特性不一样。同一重金属其分布规律相似,但其浓度含量大小与垃圾的组成有关。

本章小结

针对同一工况,系统的采集了余杭热电厂 1#垃圾焚烧炉百叶窗飞灰和烟气洗涤塔灰,并对其进行了筛分,分析了焚烧飞灰颗粒尺寸分布对重金属分布特性的影响:

1. 冷却塔底灰和百叶窗飞灰颗粒尺寸质量分布大致相同,大颗粒尺寸所占质量百分比比较高,而小颗粒尺寸相对较少。
2. 百叶窗飞灰中尺寸大于 $250\mu\text{m}$ 的颗粒所占质量百分比最多。这是因为百叶窗在气固分离装置中是一种惯性分离器,主要用来去除来流烟气中的大尺寸颗粒。
3. 垃圾焚烧飞灰中,随着颗粒尺寸减少,重金属浓度上升,小尺寸颗粒的灰中重金属的富集浓度相对较高。但由于小尺寸颗粒在整个灰颗粒分布中的质量百分比小,因此在灰中相应的重金属总量不大。
4. 百叶窗飞灰重金属 Cu 的浓度分布呈现了相反的变化趋势即随着颗粒尺寸的增大,含量相对增大。
5. 焚烧飞灰中重金属浓度含量最高的为 Zn, 其次是 Cu、Pb、Ni, 浓度含量最低的为 Cd、Hg, 其浓度含量大小与垃圾的组成有关。
6. 由于重金属在焚烧过程中不能够生成和消失,焚烧飞灰中重金属浓度的大小反映了原生垃圾中相应的重金属含量的高低。

参考文献

1. LYDIE I.E FORESTIER and GUY LIBOUREL, Characterization of Flue Gas Residues from Municipal Solid Waste Combustors, Environ.Sci.Technol. 1998,32,2250-2256
2. B.A.Buchholz and S.Landsberger, Trace Metal Analysis of Size-Fractioned Municipal Solid

- Waste Incinerator Fly Ash and Its Leachates , J.ENVIRON.SCI.HEALTH , A28(2),423-443,1993
3. A New Industrial Waste and MSW Incineration Technology –the Different Density Fluidized Bed, Institute for Thermal Power Engineering,Zhejiang University,1999
 4. 聂永丰主编, 三废处理工程技术手册---固体废物卷, 化学工业出版社, 2000 年 2 月
 5. 中国环境监测总站等译, 固体废弃物试验分析评价手册, 中国环境科学出版社, 1992
 6. 国家环境保护总局文件, 生活垃圾焚烧污染控制标准, 环发[2000]46 号, 2000.3
 7. 岑可法, 倪明江, 骆仲泱等, 循环流化床锅炉理论设计与运行, 中国电力出版社, 1998, pp560
 8. Moo Been Chang, Feng-Yi Tseng and Sheun-Rong Ku, Effects of Ash Physical Properties on Leaching Behavior of Heavy Metals from Municipal Solid Waste Incineration, 88 Annual Meeting & Exhibition San Antonio, Texas June 18-23, 1995
 9. Davison R.L, Natusch D.F and Wallace J.T,etc, Environ.Sci.Technol, 1974,8,1107
 10. James A.Muholland and Adel F.Saroflm, Mechanisms of Inorganic Particle Formation during Suspension Heating of Simulated Aqueous Wastes, Environ.Sci.Technol, 1991,25,268-274
 11. WILLIAM,P.METAL EMISSIONS FROM INCINERATION : MECHANISMS AND CONTROL, Prog.Energy.Combusti.Sci, 1993.Vol.19.pp145-185
 12. T.C.Ho, J.M.Chen and J.R.Hopper, Novel Fluidized Bed Technology for Metal Emissions Control During Waste Incineration, The Second Asian Conference on Fluidized-Bed and Three-Phase Reactors
 13. E.S.Gladney, J.A.Small,G.E.Gordon,etc , Composition and size distribution of in-stock particulate material at a coal-fired power plant, Atmos,Environ.10: 1071(1976)
 14. Robert R.Greenberg, William H.Zoller and Glen E.Gordon , Composition and Size Distribution of Particles Released in Refuse Incineration , Environment Science & Technology, Volume 12,Number 5,May 1978
 15. James A.M and Adel F.S, Mechanisms of Inorganic Particle Formation during Suspension Heating of Simulated Aqueous Wastes, Environ.Sci.Technol, 1991,25,268-274
 16. Klein D.H, Andren A.W and Carter J.A,etc, Environ. Sci .Technol, 1975, 9, 973

第三章 不同工况下重金属分布特性的研究

垃圾焚烧不但产生大量的气体污染物,同时又产生大量的粉尘,成为大气污染的主要来源。其中尤其是微米,亚微米级颗粒中的重金属元素对人体健康产生危害。某些发达国家近年来已经开始制定了部分重金属和有害物质的排放标准。重金属在焚烧炉中的最终分布除了与单个金属的特性有关外,在实际运行中还与垃圾组成^[1~7]以及运行环境等因素有关^[8~12]。

从前一章的分析,我们知道了焚烧飞灰中小尺寸颗粒的重金属富集浓度高于大尺寸颗粒,但由于小尺寸颗粒在整个灰颗粒分布中的质量百分比小,其在总灰中相应的重金属总量不大。在这一章中,我们将研究不同焚烧工况对重金属分布特性的影响,由于焚烧工况与垃圾焚烧中重金属的含量之间确实有着一定的关系^[13],因此,从控制和减少垃圾焚烧对大气重金属污染的角度出发,控制一定的燃烧工况是一条可以探索的途径。

第一节 烟气采样方法分析

烟气采样通常是用采样管从烟道中抽取一定体积的烟气,通过捕集装置将有害物质捕集下来,然后根据捕集的有害物量和抽取的烟气体积,求出烟气中有害物质的浓度。我们知道焚烧法处理城市固体废弃物除了产生常规的气体污染外,还产生二恶英、重金属等污染,尤其是重金属的污染,重金属在冷凝过程中由于同类核化的作用,常形成直径 $<1\mu\text{m}$ 的颗粒,这些富集了有毒重金属的微小颗粒将会逸出净化设备而排入大气环境。所以烟气的采样结果对于监测和确定一个焚烧炉是否满足排放有着非常重要的地位。在烟气的采样中,采样位置和采样点非常重要,应尽可能的将采样位置设在烟囱或地面管道气流平稳的管段中,而对于采样点的选择应按照同一断面内多点测量的原则,保证均匀性^[14]。

实验中气体采样利用上海宏伟仪器厂的 SYC-III型烟尘采样仪进行烟气采样,在工况相对稳定的情形下,每隔一刻钟采样一次,流量 25L/Min,连接图如图 3.1 所示^[15]。

烟气的采样中,为了能有效的捕集烟气中的有害重金属,除了滤筒中收集的飞灰外,随后的取样和采集亦是一个关键因素,可用的方法有溶液吸收、固体中介吸附以及金属合并等方法。其中最为常用的是溶液吸收。至今,有关于吸附液的种类以及采样瓶的多少的研究有很多,由于在众多重金属的研究中,金属汞及其化合物由于自身的特性被认为多出现在烟气中,因而大部分是关于如何吸附汞及其化合物的研究。

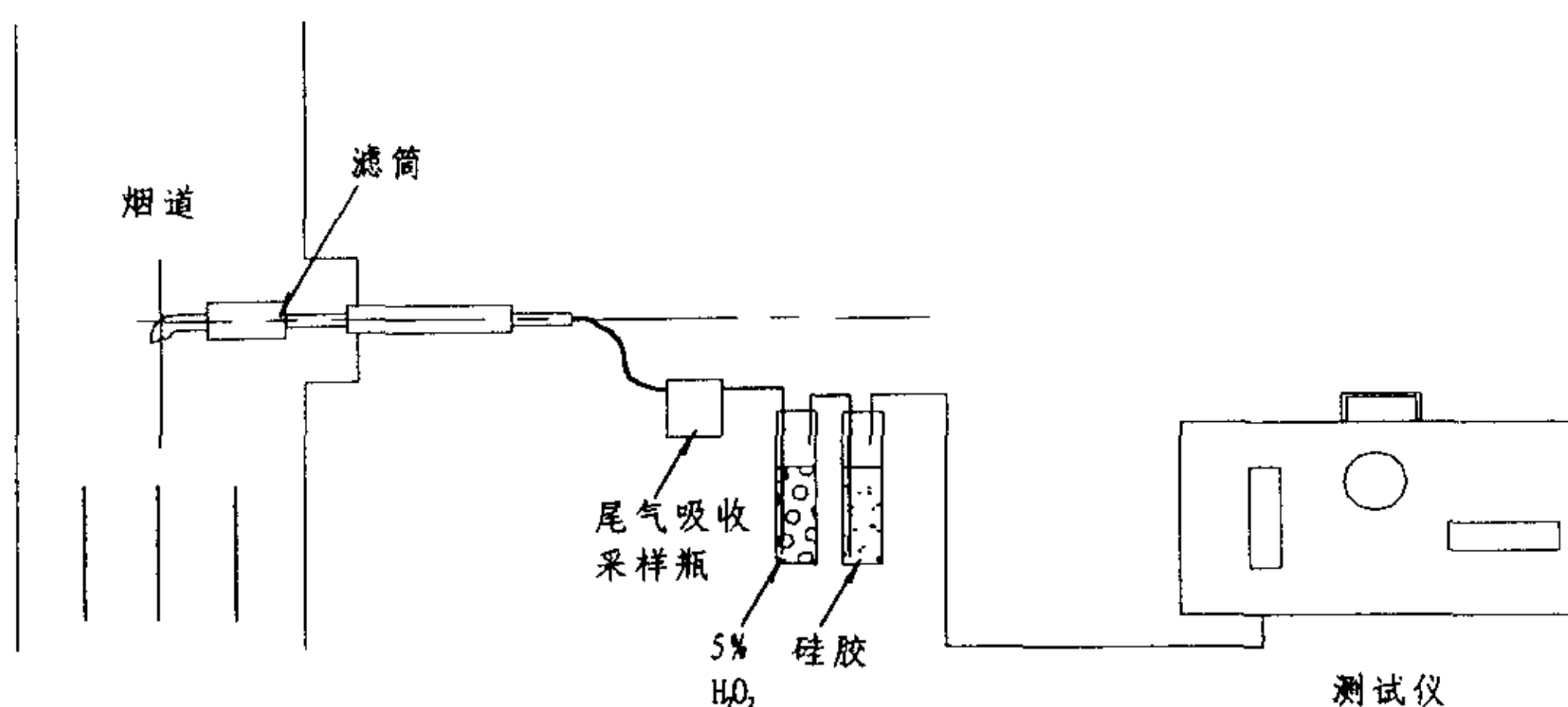


图 3.1 烟尘采样装置连接图

国外最早的关于烟气采样中收集和保留挥发态金属的标准是 EPA Method 5 (U.S.A EPA 1971)，它是在适当的采样点基于等动力学原理对烟气取样，利用过滤系统收集颗粒物，并将采样过的气体通过一系列装有特殊试剂（如 ICI 或酸化的 KMnO_4 溶液）的采样瓶收集有害物质。Bolton 等人修改了此方法，利用八个冲击采样瓶来收集所有的挥发重金属，并对其作了质量守恒分析：除了汞、硒等外，其余大部分金属都满足平衡状态。由于汞的危害，随后发展的溶液吸收方法大都围绕如何吸收汞展开，Ensor^[16]在 1981 年分析了 Bolton 方法低效吸附重金属汞的原因，并修改了 EPA Method 5，提出了有 10 个冲击采样瓶串接的采样装置，以提高包括金属汞在内的其它挥发态重金属的采集效率，如图 3.2 所示：

随着净化设备捕集效率的提高以及对焚烧中重金属特性了解的增加，现阶段所发展出来的溶液吸收采样方法大都集中在如何提高重金属汞的采集效率上，使用的冲击采样瓶的数量也相应减少。表 3.1 所示为可以用于作为吸收烟气中汞及其化合物的媒介溶液。

表 3.1 常用的吸收烟气中汞及其化合物的吸收溶液

冲击采样瓶中可用的吸收液	
采用硫酸酸化的高锰酸钾溶液	硼氢化钠溶液
采用硝酸酸化的高锰酸钾溶液	酸化的双氧水溶液
一氯化碘溶液	酸化的重铬酸钾溶液
一氯化碘或钾或氢溶液	过硫酸铵溶液
次溴酸盐溶液	银催化的过硫酸铵溶液
碳酸盐--磷酸盐溶液	处于氢氧化铵介质中的双氧水溶液
乙醇溶液	与硝酸银共存的双氧水溶液
浓度为 99% 的异丙醇溶液	硝酸溶液

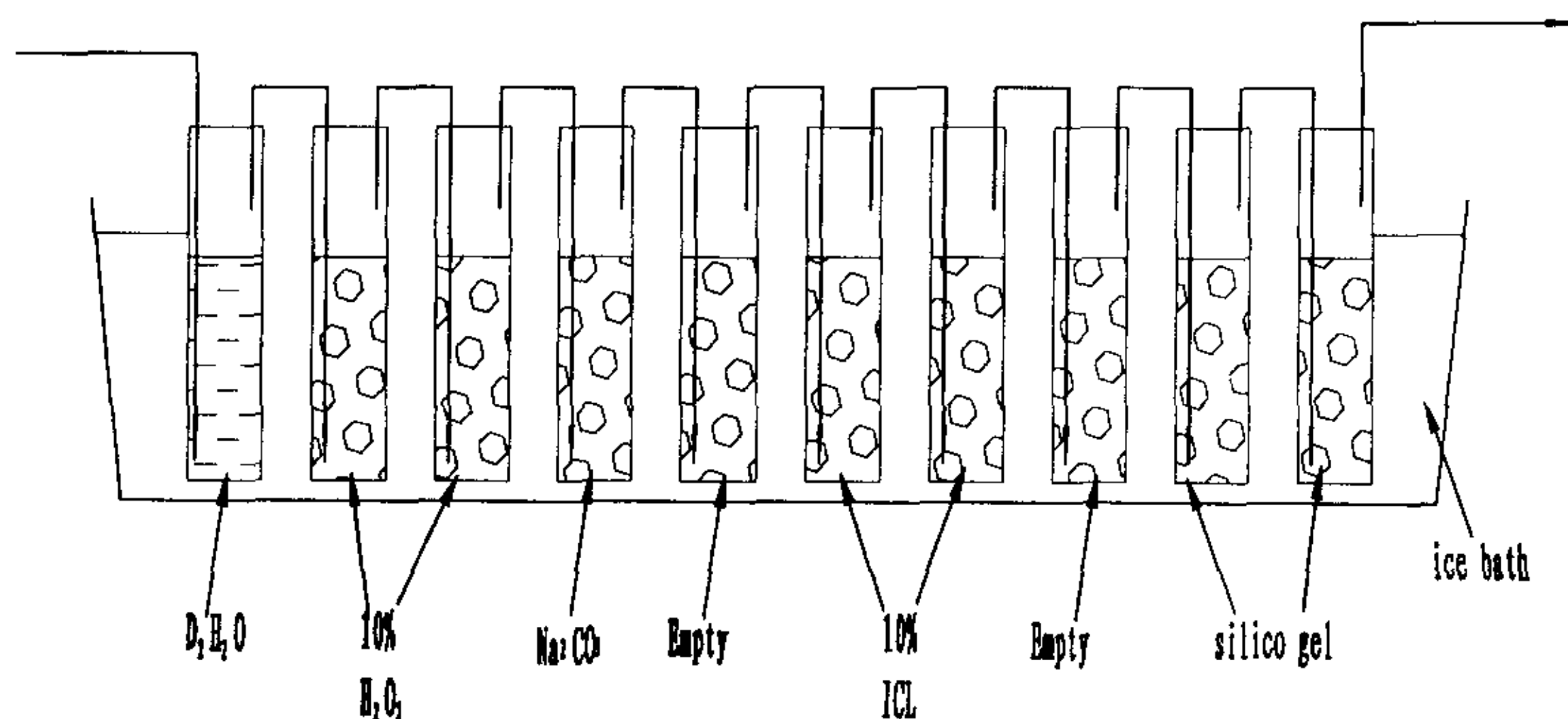


图 3.2 改进的 USEPA Method 5 痕量有毒重金属的采样装置

我们知道，早期的 EPA Method 5 以及随后的修正大都基于测量烟气中的总汞，并没有考虑到金属汞及其化合物的种类。现阶段所提出的采集瓶装置大都考虑到汞的形态，典型的代表有 Bergstrom^[17]和 Patrick A.Horne^[18]。前者根据金属汞不同种类的可溶性提出了如图 3.3 所示的采样方法，而后者则另外考虑了有机汞提出了如图 3.4 所示的采样方法。

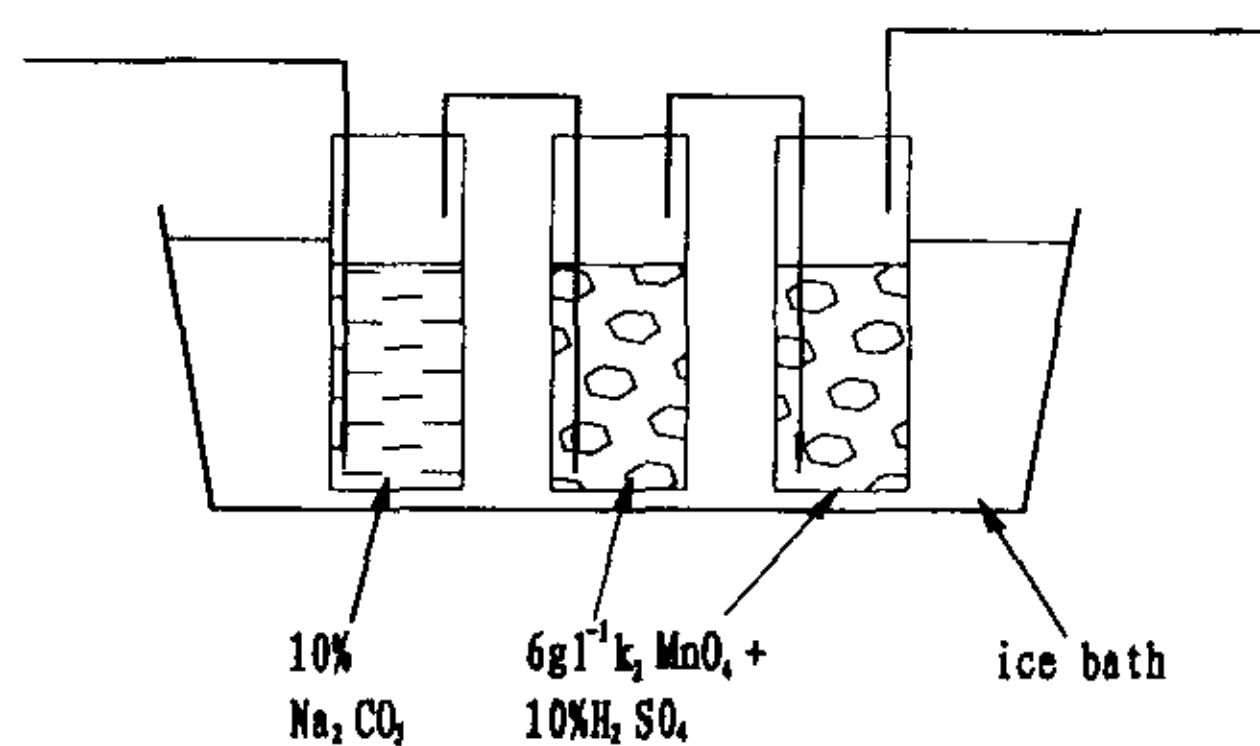


图 3.3 Bergstrom 提出的根据重金属 Hg 种类可溶性不同而设计的吸收装置

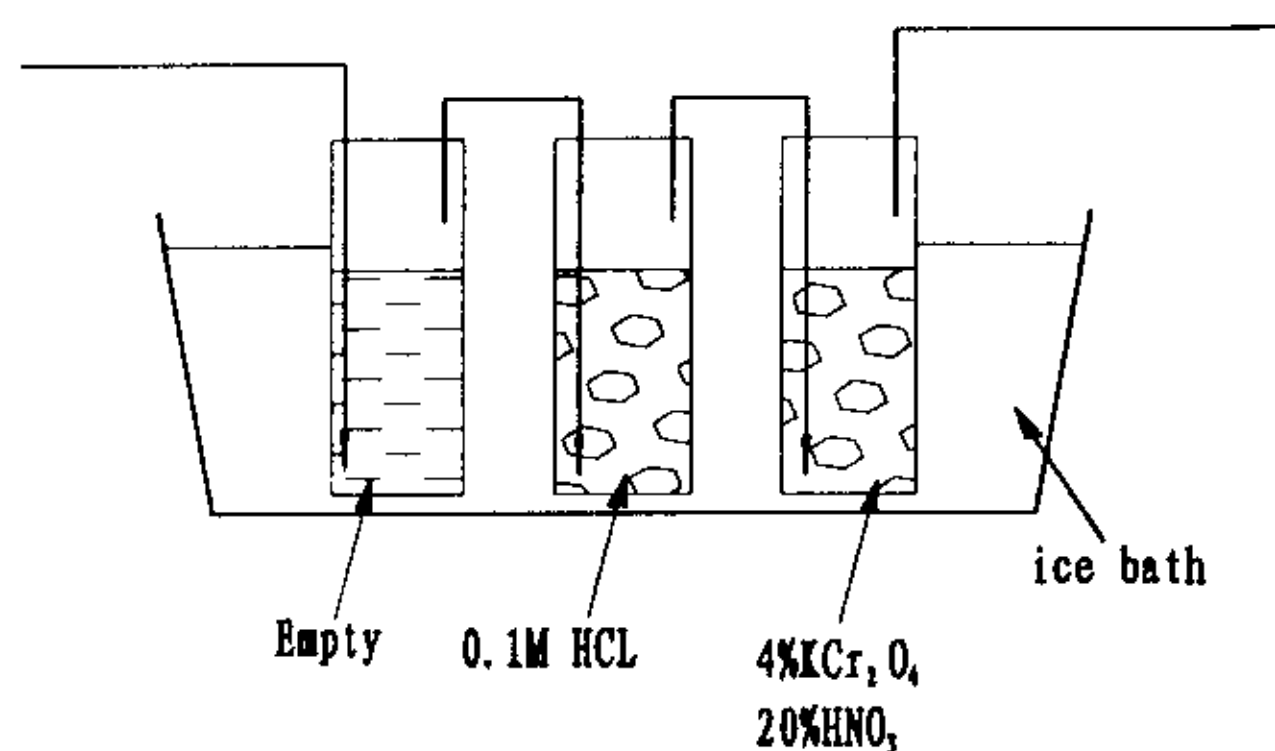


图 3.4 Patrick A.Horne 提出的吸收包括有机汞在内的烟气吸收装置

实际上，烟气中采集重金属汞的过程也是确定金属汞种类及其分布的过程，有资料显示城市固体废弃物中的汞在焚烧后大约有 72% 的部分进入烟气^[19]。汞在焚烧过程中的种类大致为元素 Hg、 $HgCl_2$ 、 HgO 等，其中 HgO 通常富集在飞灰中，主要采集的种类在剩下的几种之中。 $HgCl_2$ 由于其可溶性，在常温下即可冷凝去除，而元素汞在弱酸环境下不易去除，常用的方法是将其氧化到+2 价态收集^[20,21]。少数情形下出现的有机汞，Patrick A.Horne 研究后发现弱酸环境下常温即可冷凝去除。鉴于此，在烟气采样实验中，我们用四个采样吸收瓶（使用前分别用 1N HNO_3 清洗）其中的溶液分别为连续两个离子水，连续两个酸化的高锰酸钾溶液（5% K_2MnO_4 +10% H_2SO_4 ），作用分别为去除可溶性的汞化合物以及元素态汞。如图 3.5 所示：

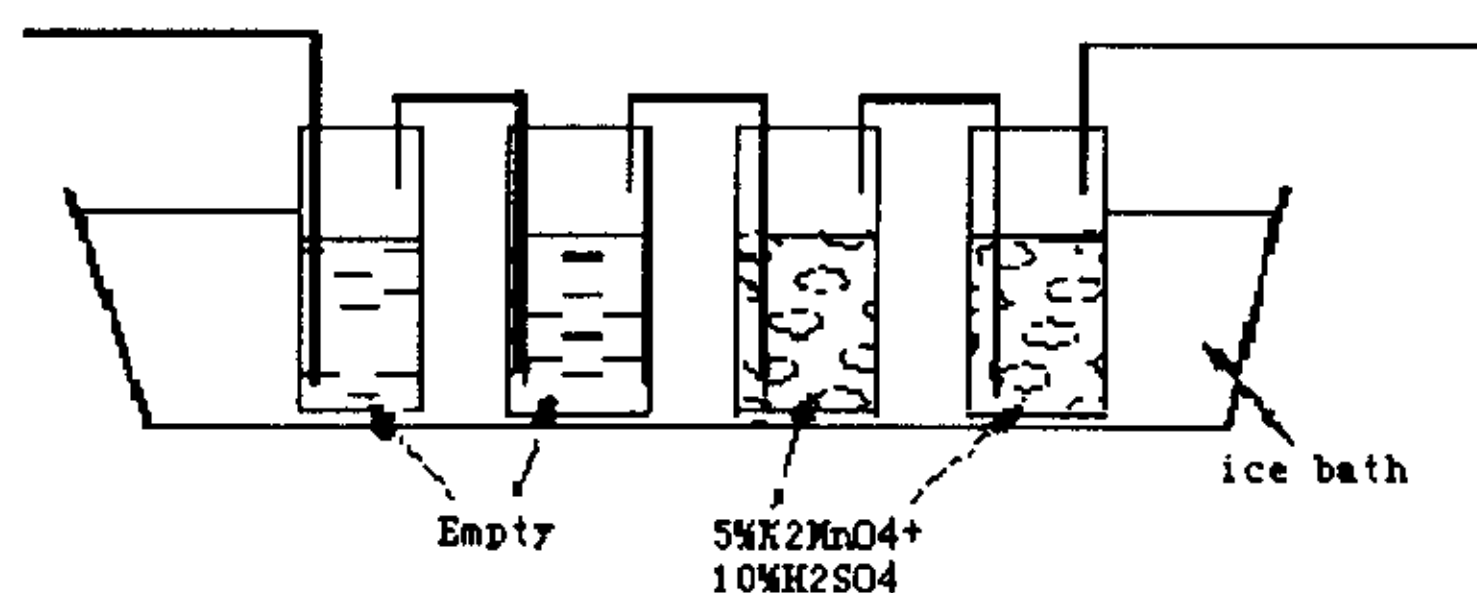


图 3.5 本实验所采取的烟气中重金属汞的监测装置

第二节 不同飞灰重金属含量分析

根据前面所述的烟气采样分析方法, 实验中, 我们于 2000 年 7 月 27 日对余杭 1#垃圾焚烧炉尾气排放中重金属浓度进行了测定, 监测点如图 2.1 所示的烟气监测点, 并与排放标准进行了对照, 结果如表 3.2 所示:

表 3.2 余杭热电厂 1#垃圾焚烧炉烟气监测结果

种类	Hg (mg/Nm ³)	Pb (mg/Nm ³)	Cd (mg/Nm ³)
实测值	0.023	0.4365	0.0086
国家标准 ^[22]	0.2	1.6	0.1

从表 3.2 可以看出, 余杭 1#垃圾焚烧炉尾气排放中重金属浓度含量均满足排放标准。

在对余杭热电厂 1#垃圾炉进行变工况实验之前, 我们还分别测定了燃煤飞灰 (ESP)、煤与垃圾混烧飞灰 (百叶窗、洗涤塔出口、烟道残留灰) 以及垃圾飞灰 (ESP) 的重金属含量, 试验用灰分别来自深圳某垃圾焚烧厂、浙江嘉兴、杭州以及余杭热电厂, 其中嘉兴电厂和杭州热电厂是燃煤电厂, 余杭热电厂 1#炉是垃圾焚烧炉, 可与煤配比焚烧发电。百叶窗飞灰和烟气洗涤塔灰为焚烧过程中工况稳定时收集的飞灰, 百叶窗飞灰颜色为黑色和灰色, 洗涤塔出口灰由黑色和白色颗粒组成 (洗涤塔底部灰由于脱硫等缘故, 有白色颗粒出现)。烟道残留灰为黑色淤泥状。实验中所用的煤灰均取自静电除尘器, 颜色为褐色。采集的灰样均只测定了 Hg、Pb、Cu、Cr 四种金属。如表 3.3 所示。

表 3.3 几种灰样重金属含量的比较

金属种类 灰样种类		重金属种类及含量 (mg/kg)			
		Hg	Pb	Cu	Cr
燃煤	某 300MW 煤粉炉	0.4879	27.87	79.87	114.61
	某 220t/d 循环流化床	0.5430	48.07	216.86	220.04
煤与垃圾	烟残	4.3268	360.43	575.05	302.75
	洗涤塔	0.2536	272.67	406.55	164.93
	百叶窗飞灰	0.7725	241.07	349.92	234.36
垃圾	某炉排炉	8.4325	983.22	677.91	372.33

从上表我们可以看出, 三种灰样的重金属含量浓度由大到小为: 垃圾灰>煤与垃圾混烧灰>煤灰且垃圾灰中各种重金属浓度含量相应的比煤灰中重金属浓度含量高很多; 垃圾焚烧后飞灰中重金属浓度含量最高的是 Pb, 其次是 Cu、Cr, 浓度含量最低的为 Hg, 但另外一方面飞灰中重金属含量多少受垃圾组分中重金

属浓度含量的影响，这也就是前面提到的重金属浓度含量变化的主要因素。煤与垃圾混烧灰中的重金属普遍低于垃圾焚烧灰，除了炉型不同外，部分原因可能是因为煤灰对垃圾灰中的重金属有吸附作用的缘故，当然这一特性有待于今后的研究证实。

从烟道残留灰的分析中我们可以看出，重金属 Hg 与其它几种重金属相比，相对含量（与除尘飞灰含量相比）比较高，这与重金属汞分压力低，易挥发的特性有关。逸出净化设备的尾气中灰颗粒直径通常很小，由挥发态的重金属及其种类组成，在烟囱内进一步降温凝结而成烟道残留灰，颜色呈淤泥状。由于组成这些的灰颗粒尺寸小且含汞量较高，因此烟道残留灰需慎重处理。

第三节 不同工况下重金属分布特性的研究

垃圾焚烧过程中重金属的分布与燃烧工况之间确实存在着一定的关系，为研究此关系，我们于 2001 年 3 月在余杭热电厂垃圾焚烧炉上进行了实验。图 3.6 为焚烧系统的烟气流程图，其中圆圈为采样点。测点 1 为空预器后、水膜除尘塔前烟气样品采集点，测点 2 为水膜除尘塔后、烟囱前水平烟道的烟气样品采集点。另外，还对流化床焚烧炉的底渣（residue）、百叶窗分离下来的飞灰（fly ash）进行了样品采集。

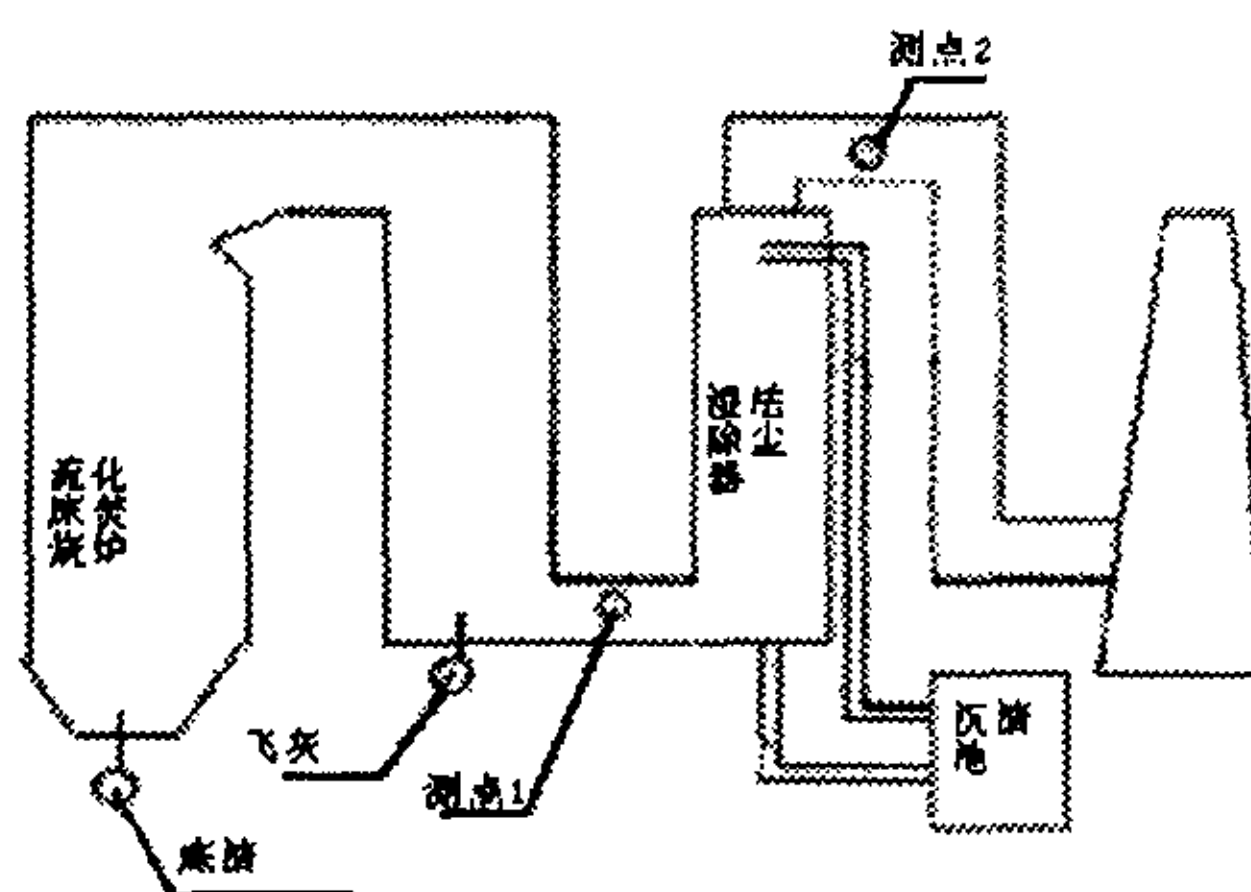


图 3.6 余杭 1# 流化床垃圾焚烧炉系统简图及采样点分布

3.1 运行工况数据

在各工况的运行中,通过对垃圾和煤的给量监测,得到各工况的燃料数据以及添加剂的给量。各工况的对应数据列在表 3.4。

表 3.4 各工况的相关数据

工况	工况号	煤/垃圾比例	添加剂种类	添加剂量
2001/3/13, 正常工况	工况 1	44.3/55.7	--	--
2001/3/18, 正常工况	工况 2	45.4/54.6	CaO	Ca/S=2
2001/3/19 上, 全煤工况	工况 3	100/0	--	--
2001/3/19 下, 加大垃圾	工况 4	44/56	--	--
2001/3/25, 正常工况	工况 5	52.4/47.6	CaCO ₃	Ca/S=1
2001/3/26, 正常工况	工况 6	42/58	--	--

同时对各运行工况所燃用的煤种和垃圾进行了采样分析,得到了各工况的原煤工业分析和元素分析数据见表 3.5, 以及垃圾的物理组成和元素分析估计见表 3.6。其中由于垃圾均匀采样比较困难, 只对工况 1 和 2 进行了垃圾的采样, 并对各物理成分进行了分拣称量, 余下工况均按前两次垃圾采样各项数据取平均值。垃圾的元素分析很难进行, 因此, 我们根据浙江大学此前做过的垃圾元素分析的估算表格进行了相关的换算, 得到了本次试验所燃用垃圾的元素分析数据。

表 3.5 各工况所燃用原煤的工业分析和元素分析

工况	工业分析 %				元素分析 %				
	水分	灰分	挥发分	固定碳	C _{ar}	H _{ar}	O _{ar}	S _{ar}	N _{ar}
工况 1	8.91	22.54	23.6	44.95	57.46	3.81	5.42	0.81	1.05
工况 2	9.61	23.11	22.81	44.47	51.18	3.26	4.16	0.72	0.96
工况 3	7.32	23.03	24	45.65	58.52	3.79	5.35	0.85	1.14
工况 4	10.06	22.83	22.83	44.08	56.85	3.65	4.64	0.86	1.11
工况 5	6.37	25.80	24.34	43.49	57.26	3.84	4.90	0.67	1.16
工况 6	9.25	23.92	23.48	43.35	57.11	3.70	4.05	0.85	1.12

表 3.6 各工况垃圾的原成分

工 况	原成分 %						元素分析 %						
	塑料	织 物	金 属	灰土	厨余	纸 张	C _{ar}	H _{ar}	O _{ar}	S _{ar}	N _{ar}	W _{ar}	A _{ar}
1	19.53	3.59	0.53	40.78	31.91	3.66	38.04	15.58	2.30	6.12	0.07	0.33	37.56
2	13.02	4.27	0.00	43.19	37.12	2.40	39.97	12.61	1.87	6.20	0.07	0.35	38.92
3	16.28	3.93	0.26	41.98	34.52	3.03	39.01	14.09	2.09	6.16	0.07	0.34	38.24
4	16.28	3.93	0.26	41.98	34.52	3.03	39.01	14.09	2.09	6.16	0.07	0.34	38.24
5	16.28	3.93	0.26	41.98	34.52	3.03	39.01	14.09	2.09	6.16	0.07	0.34	38.24
6	16.28	3.93	0.26	41.98	34.52	3.03	39.01	14.09	2.09	6.16	0.07	0.34	38.24

在进行采样的同时，对总控制台的各运行工况的运行参数进行了每隔 20 分钟的数据记录，最后取每个工况所有记录数据的平均值。其中几个主要参数见表 3.7。

表 3.7 各工况运行参数

工况	总风量	炉膛出口含氧量	主蒸汽温度	床层温度（下）	床层温度（中）	床层温度（上）	悬浮段温度（甲）	悬浮段温度（乙）	炉膛出口温度
	m ³ /h	%	℃	℃	℃	℃	℃	℃	℃
1	71667	5.85	431	892	873	873	772	776	790
2	59587	3.93	438	850	861	865	892	778	812
3	61347	10.59	411	902	911	887	611	603	636
4	60225	2.39	439	875	868	876	820	783	797
5	60788	4.28	442	884	876	882	810	779	806
6	61091	4.56	437	876	866	872	794	740	765

表 3.8 各工况除尘前后的烟温（℃）

	工况 1	工况 2	工况 3	工况 4	工况 5	工况 6
除尘前	129	114	109	115	134	166
除尘后	69	69	62	75	67	67

3.2 全煤和混烧工况对重金属分布的影响

从表 3.4 可以看出，虽然实验中工况 4 为加大垃圾量工况，工况 6 为正常垃圾和煤混烧工况，但由于焚烧工况受多种因素影响，使得工况 6 的煤与垃圾比（42/58）反而小于工况 4 的煤与垃圾比（44/56）。为方便比较，我们把工况 6 即垃圾和煤混烧工况作为比较对象来与全煤工况进行对比。

实验中我们对全煤工况（工况 3）和混烧垃圾（工况 6）两种焚烧工况下的百叶窗飞灰和底渣中重金属（分析了 Hg、Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr）含量进行了分析和比较，如图 3.7-3.13 所示：

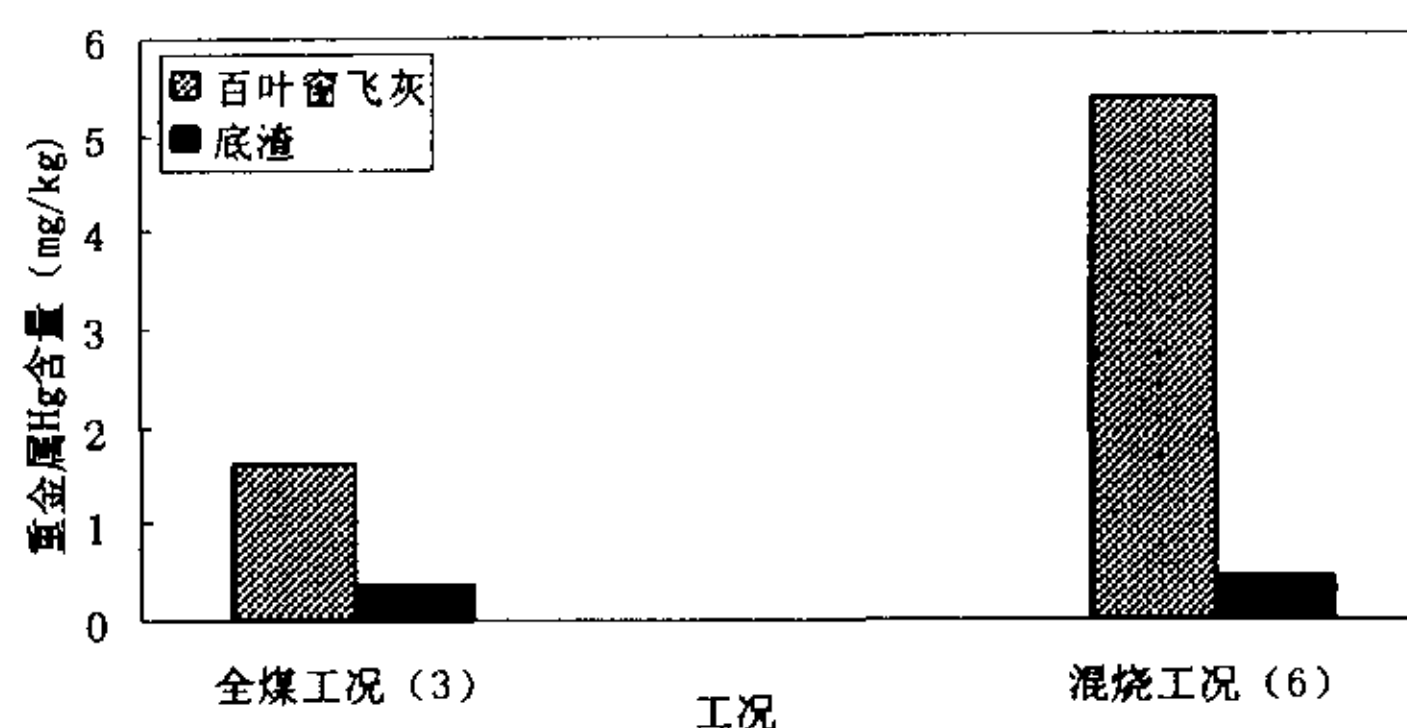


图 3.7 全煤工况和混烧工况百叶窗飞灰和底渣中重金属 Hg 比较

从图 3.7 重金属 Hg 的比较中可以看出,无论是全煤工况还是垃圾和煤混烧工况,百叶窗飞灰中 Hg 含量都比底渣中 Hg 含量高出很多,可见重金属 Hg 在垃圾焚烧过程中大部分都集中在飞灰中,只有很少一部分汞沉积在底渣中,这是由于汞易挥发,在焚烧过程中,几乎所有的汞都以气态形式离开燃烧区域^[3]。而垃圾和煤混烧工况下,百叶窗飞灰中 Hg 含量大大高于全煤工况下百叶窗飞灰中 Hg 含量,可见垃圾焚烧比煤燃烧更易产生重金属 Hg 污染。

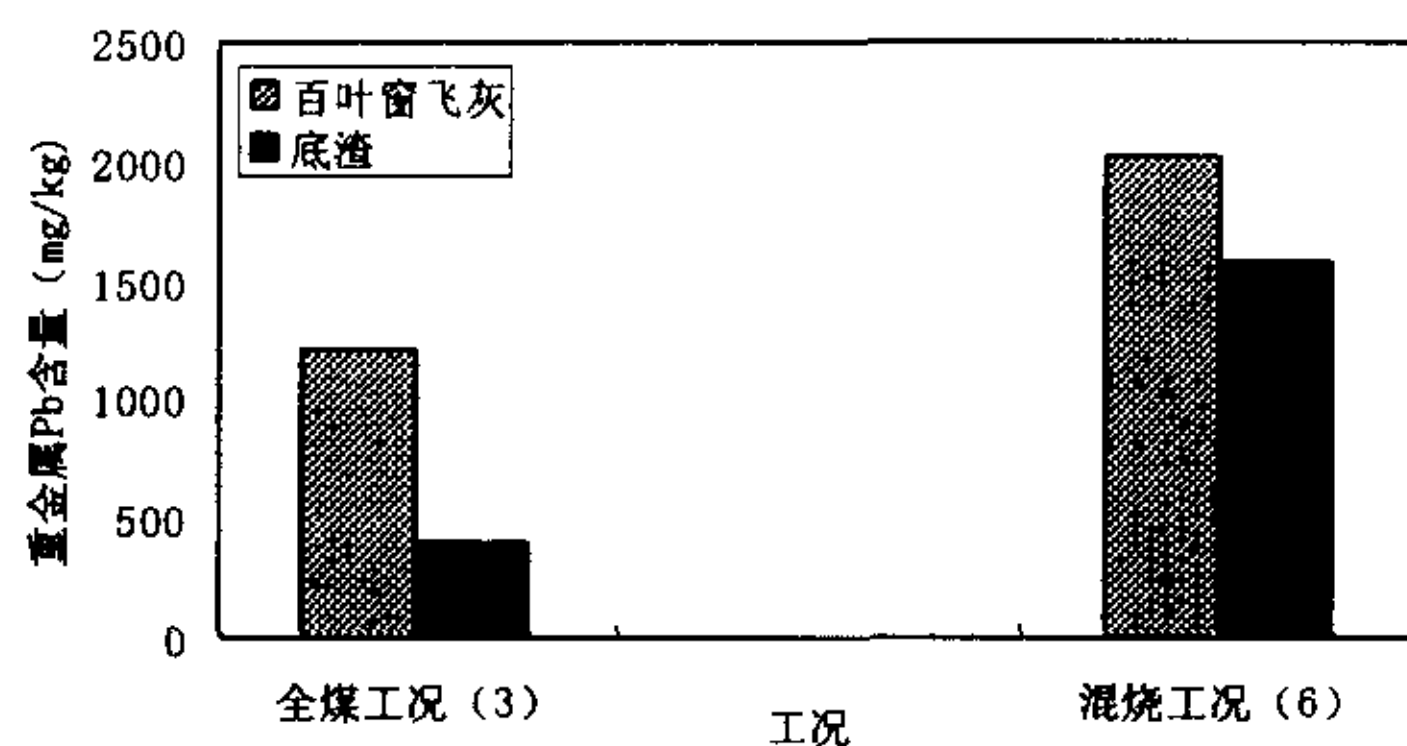


图 3.8 全煤工况和混烧工况百叶窗飞灰和底渣中重金属 Pb 比较

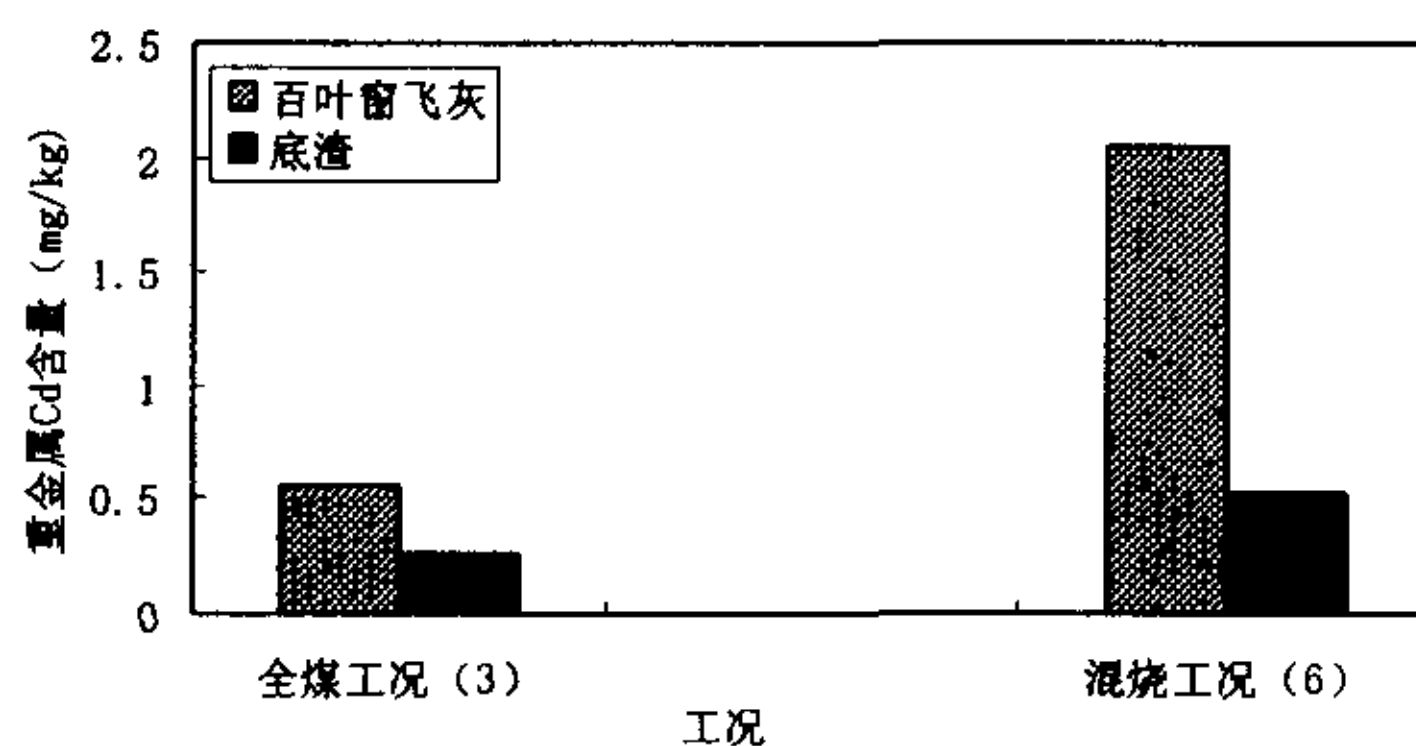


图 3.9 全煤工况和混烧工况百叶窗飞灰和底渣中重金属 Cd 比较

从图 3.8 重金属 Pb 的比较中发现, 垃圾和煤混烧工况下, 百叶窗飞灰和底渣中的 Pb 含量都很多, 可见重金属 Pb 在垃圾焚烧过程中既可存在于飞灰中, 也可存在于底渣中。垃圾和煤混烧工况下, 百叶窗飞灰和底渣中 Pb 含量均大于全煤工况下百叶窗飞灰和底渣中 Pb 含量。从图 3.9 重金属 Cd 的比较中发现, 混烧工况下百叶窗飞灰中重金属 Cd 含量显著增加, 而底渣中 Cd 含量则增加不是很多。无论是全煤工况还是混烧工况, 百叶窗飞灰中重金属 Cd 含量均高于底渣中重金属 Cd 含量, 可见重金属 Cd 更易存在于飞灰中。Hasan Belevi^[23]等人在现场通过比较居民垃圾的焚烧产物, 也发现了同样的规律, 认为不同的重金属在焚烧过程中的分布比例不一样, 重金属 Hg 以气态出现在烟气中, 而 Pb、Cd 以气固两相出现, 且多认为 Cd 大部分出现在飞灰中, Pb 大部分在飞灰和底灰中, 尤以底灰中居多。Leo S^[10]等人对这一规律的解释为: Cd 的沸点低 (769℃), 因此在焚烧过程中被蒸发, 大部分以气态形式出现在飞灰中, 而 Pb 的沸点相对来说比较高, 大部分残留在底灰中。

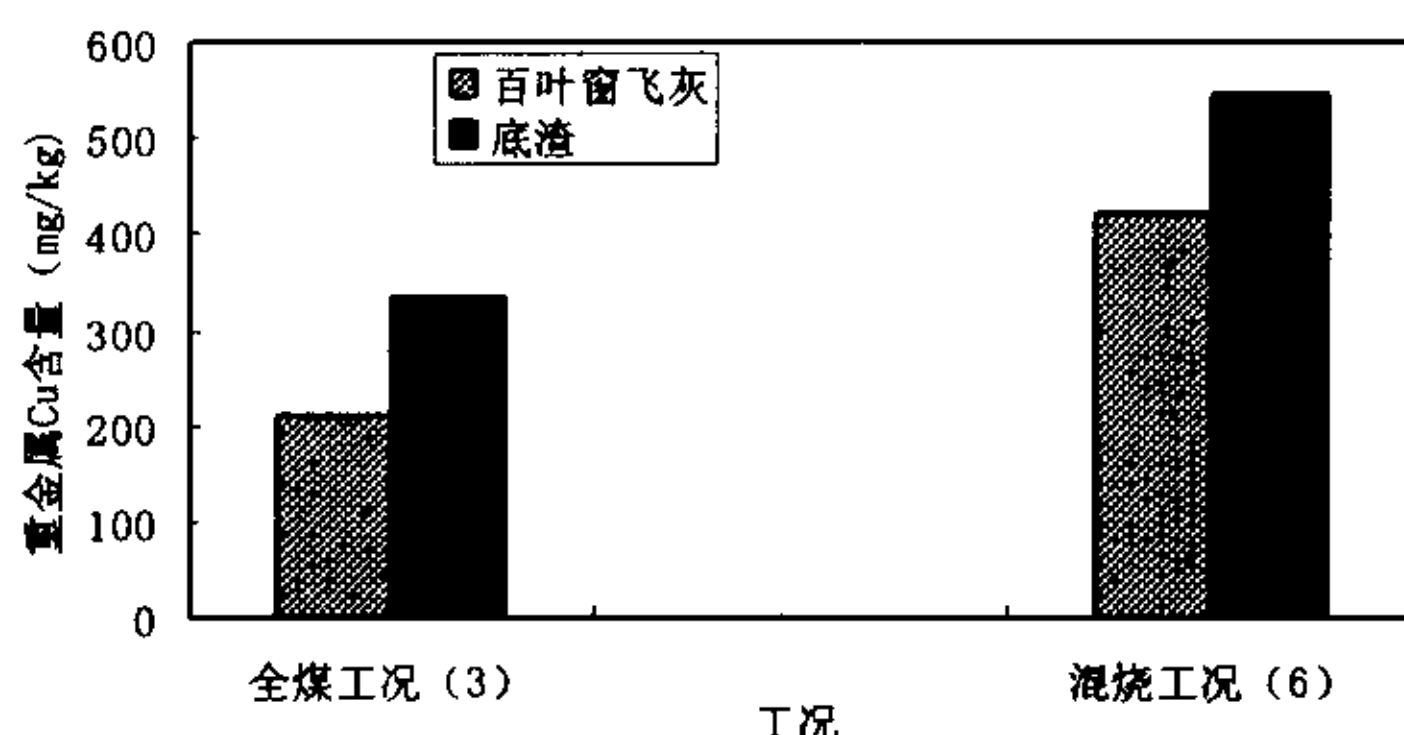


图 3.10 全煤工况和混烧工况百叶窗飞灰和底渣中重金属 Cu 比较

从图 3.10 重金属 Cu 的比较中发现, 垃圾和煤混烧工况下, 百叶窗飞灰和底渣中重金属 Cu 含量均大于全煤工况。且全煤工况和混烧工况, 底渣中 Cu 含量都远大于百叶窗飞灰中 Cu 含量, 可见重金属 Cu 相比之下更易停留在底渣中。这是由于 Cu 具有很高的沸点 (2595℃)^[10], 因此在焚烧过程中更易残留在底渣中。

从图 3.11 重金属 Zn 的比较中发现, 全煤工况和混烧工况下, 两者的百叶窗飞灰中所含重金属 Zn 含量差别不大, 对于底渣中 Zn 含量, 混烧工况明显比全煤工况高很多。混烧工况下, 底渣和百叶窗飞灰中重金属 Zn 含量都比较高。Leo S^[10]等人认为由于 Zn 的沸点高, 因此在焚烧过程中 Zn 在底渣中的含量也很高。Hasan Belevi^[23]等人认为垃圾在焚烧处理后, 大约有 49%左右的 Zn 离开炉膛被除尘设备捕获。而全煤工况下存在于底渣中的 Zn 含量则明显低于百叶窗飞灰中

的 Zn 含量。

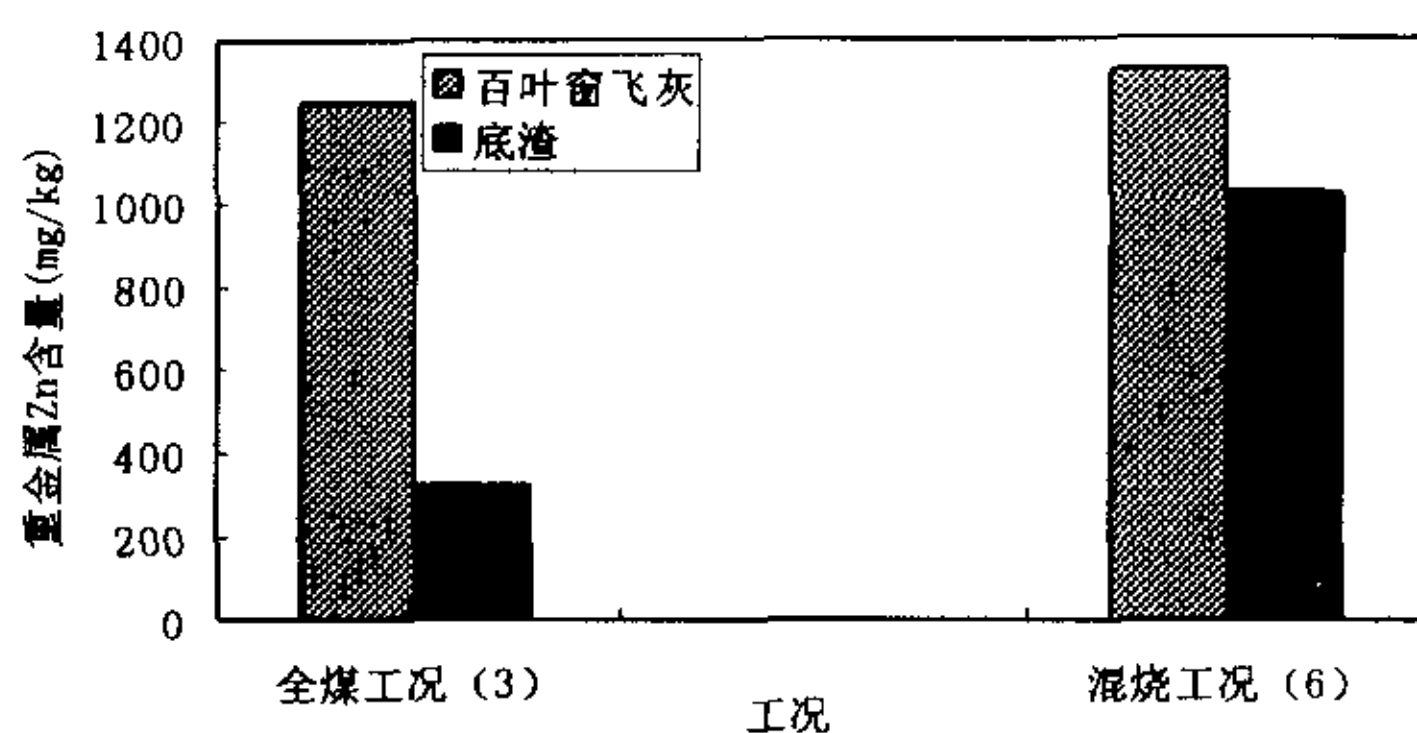


图 3.11 全煤工况和混烧工况百叶窗飞灰和底渣中重金属 Zn 比较

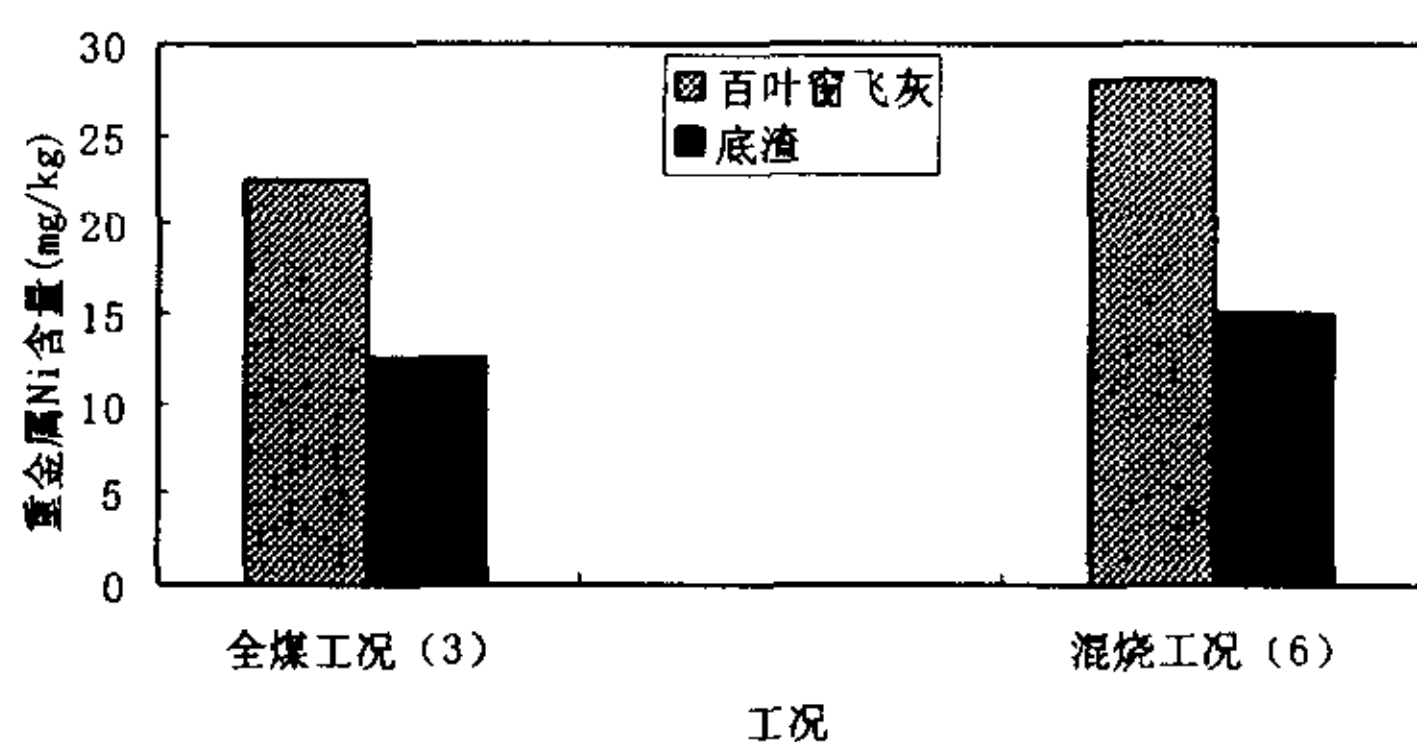


图 3.12 全煤工况和混烧工况百叶窗飞灰和底渣中重金属 Ni 比较

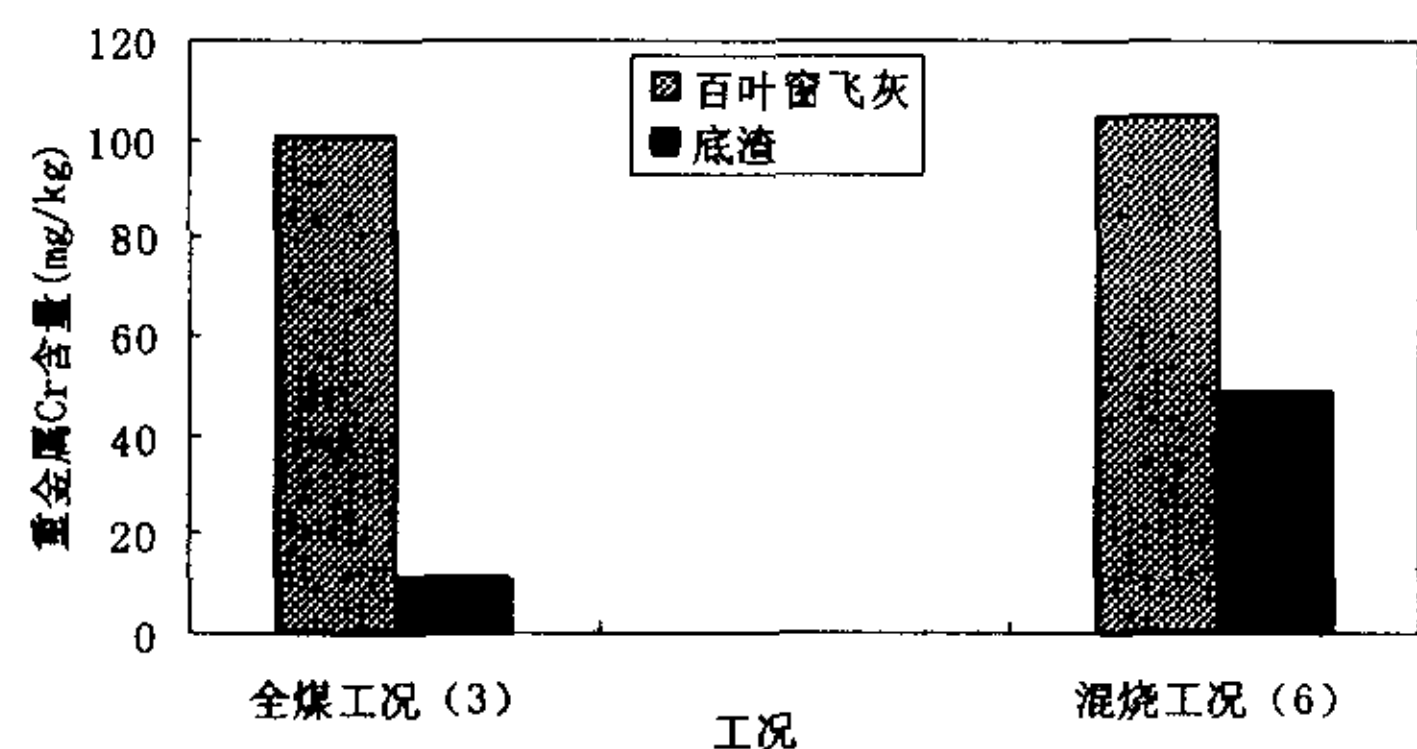


图 3.13 全煤工况和混烧工况百叶窗飞灰和底渣中重金属 Cr 比较

从图 3.12 重金属 Ni 的比较中发现, 虽然全煤工况下飞灰和底渣中的 Ni 含量要低于垃圾和煤混烧工况, 但两个工况下, 无论是百叶窗飞灰还是底渣中, 重金属 Ni 含量的变化都不大, 可见焚烧工况的改变对 Ni 的影响不是很显著。

从图 3.13 重金属 Cr 的比较中发现, 全煤工况下底渣中 Cr 含量很低, 而混

烧工况下底渣中 Cr 含量则明显增加, 全煤工况和混烧工况对百叶窗飞灰中 Cr 含量影响不是很显著。

从以上图中我们可以看出, 全煤工况下飞灰和底渣中重金属含量均低于煤与垃圾混烧工况, 尤其是 Hg 的含量明显比垃圾和煤混烧工况低很多。可见垃圾焚烧比煤燃烧更容易产生重金属污染。

现阶段多认为在垃圾焚烧过程中, 单个金属的特性是决定重金属分布最重要的因素。焚烧中所释放出来的重金属, 除了以气态形式离开的外(如重金属汞就是一例, 几乎所有的汞都以气态离开燃烧区域), 其余的几种重金属均存在于底灰或飞灰上, 组成颗粒基体或者依存于飞灰表面。Cahill 和 Newland^[24]通过观察发现在飞灰产物中的重金属以化合物的形式吸附在飞灰表面, 其沸点或升华温度低于 1823K (1550℃), 在比较了四种金属(氧化态、硫化态、氯化态及元素)形态的基础上得出了影响金属元素在灰颗粒内部(如底灰)或灰表面(飞灰)分布的关键因素是金属的沸点。这一结论和 Davison、Klein 等人假设一致, Klein 等人根据金属在飞灰表面富集程度将焚烧过程中出现的重金属元素分成四类:

(I) : Al、Ba、Be、Ca、Co、Fe、K、Mg、Mn、Si、Sr 和 Ti 等, 这些元素因为具有很高的沸点, 因而在燃烧区域不挥发, 它们构成灰的基体, 较多的存在与底灰中, 而很少沉降在飞灰的表面;

(II) : As、Cd、Cu、Ga、Pb、Zn 和 Se 等, 这些元素在燃烧过程中挥发, 停留在底灰中的可能性小。当燃烧烟气冷凝时, 这些金属的化合物富集在飞灰颗粒上, 且随着飞灰颗粒尺寸减少, 富集浓度增加;

(III) : Hg、Cl 和 Br 等, 在整个过程中都停留在气相, 这些元素经历了挥发而没有被冷凝;

(IV) : 其它具有上述两种或三种分类性质的元素。

Cahill 和 Newland 根据自己的分析结果修改了 Klein 的分类, 他们认为在第一类中, 一些出现在飞灰表面的元素同样出现在颗粒基体内; 第二类中一些金属经历了挥发又经历冷凝(烟气冷却)过程, 但这种冷凝过程不彻底, 一部分仍以烟雾形式进入大气, 而对于第三类虽然只经历了挥发, 但这是由于净化系统内的温度不能使其冷凝而造成的, 从而其中大部分流入到空气中。表 3.9 为几种不同重金属及其化合物的熔点和沸点。

沸点代表了金属的一个特性, 给金属分布的划分提供了一个很好的依据, 然而也有例外, 如 Fe、Al 虽然沸点低, 但不经历蒸发—冷凝过程, 大部分出现在底灰中, 形成灰颗粒的基体, 而 Ag 则根本没有挥发化合物, 却冷凝聚合在飞灰的表面。

表 3.9 几种重金属化合物的熔点和沸点 (°C) [23,25,26]

金属	元素态	氯化态	硫酸盐	硫化物	氧化物
Hg	-38.7、356.78	276、302	--	--、300	--、357
Pb	328、1740	950	1170	1114	886
Cd	321、769	568,960	1000	1750*、980	1500
Cr	1857、2672	1150、1300	100	1550	2266
Cu	1083、2595	620	200℃下分解	200℃下分解	1326
Zn	420	283、732	1020	1975	--
Ni	1455、2732	1001	848	797	1984
As	817*、613	300、707	57、193	--	--

*表示在 100 大气压下，数据显示格式分别为熔点、沸点

3.3 添加吸附剂对重金属分布的影响

垃圾中含有的重金属元素在垃圾高温焚烧过程中会汽化，凝结在烟尘中和排渣中，而现有的除尘装置只能截获烟尘中较大的灰颗粒，而小尺寸颗粒则排入大气，形成气溶胶，对大气造成重金属污染。这些粒子一般不容易沉降，将长时间停留在大气中，不仅影响大气能见度而且使人群及其它生物受到重金属污染，或者随降水对水源产生污染。

吸附技术的发展和运用一直是近些年来研究的热点，人们通过研究后发现当金属碰到其它灰颗粒（典型的为吸附剂）时，两者相互作用，形成有利于捕获的金属化合物或络合物^[27]。因此在垃圾焚烧过程中，加入固体吸附剂将会通过物理吸附与化学反应等作用减少烟气中重金属，从而控制了垃圾焚烧对大气的重金属污染。

本实验中，通过与正常的垃圾和煤混烧工况（工况 1）进行对比，分析了加入吸附剂（工况 2、工况 5）对重金属分布的影响，通过对比所加入的两种不同吸附剂（工况 2 添加 CaO，工况 5 添加 CaCO₃），研究不同吸附剂对重金属的吸附效果。如图 3.14-3.20 所示：

从图 3.14 三种工况下重金属 Hg 的比较中发现，添加吸附剂后百叶窗飞灰中 Hg 含量有增加的趋势，添加 CaO 底渣中 Hg 含量有所增加，但添加 CaCO₃ 底渣中 Hg 含量则变化不大。由于百叶窗在气固分离装置中是一种惯性分离器，主要去除来流烟气中大颗粒的尘粒，添加吸附剂后百叶窗飞灰中 Hg 含量增加，说明添加吸附剂对去除烟气中 Hg 有一定的作用。两个吸附剂相比，CaO 的吸附效果比 CaCO₃ 好。

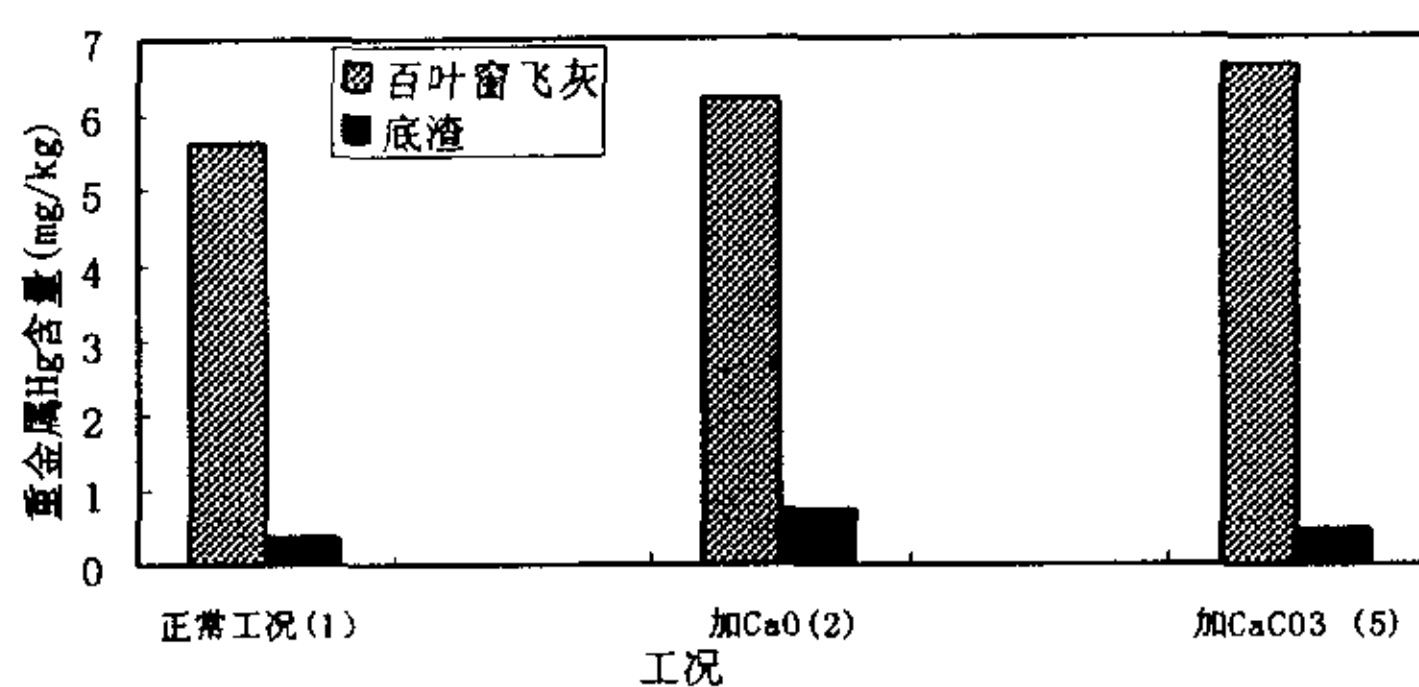


图 3.14 三种工况下百叶窗飞灰和底渣中重金属 Hg 含量的比较

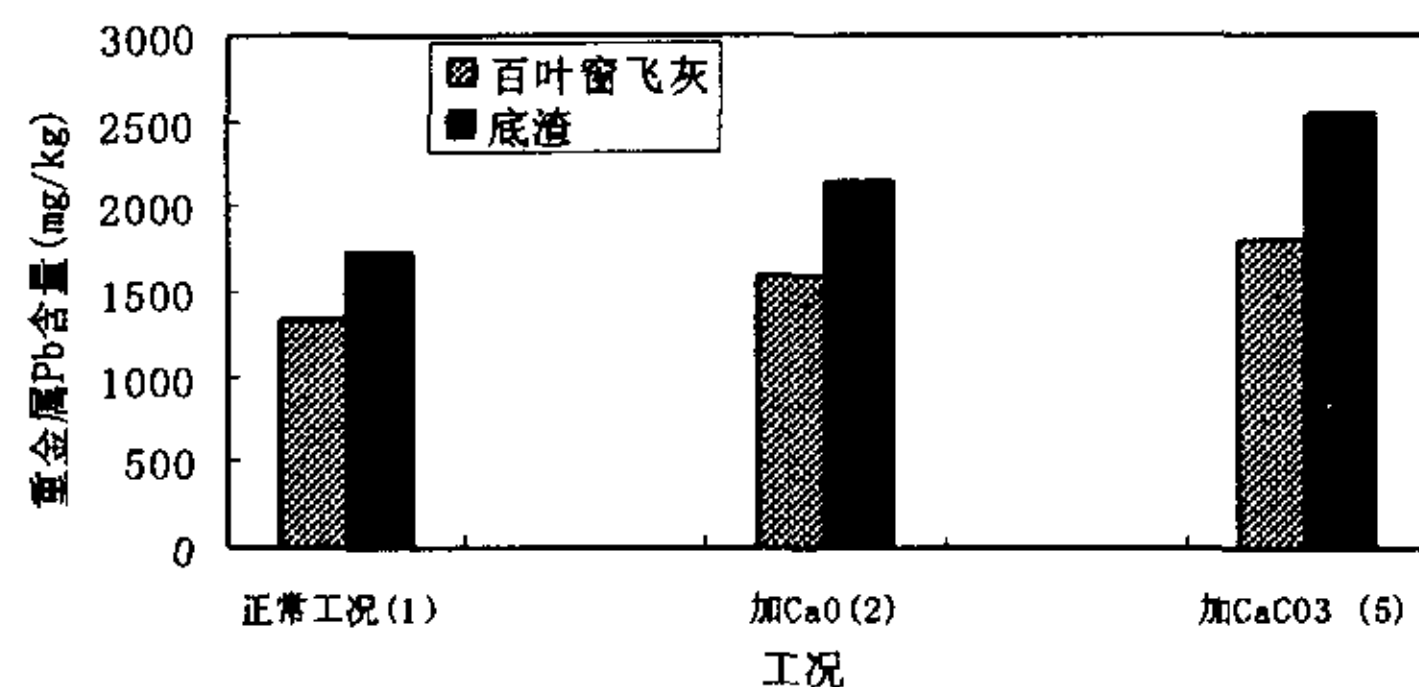


图 3.15 三种工况下百叶窗飞灰和底渣中重金属 Pb 含量的比较

从图 3.15 三种工况下重金属 Pb 的比较中发现，添加 CaO 百叶窗飞灰和底渣中 Pb 含量增加，但增加量都不是很大，而加入 CaCO_3 百叶窗飞灰和底渣中重金属 Pb 含量都有显著增加，这说明 CaCO_3 的吸附效果比 CaO 好。

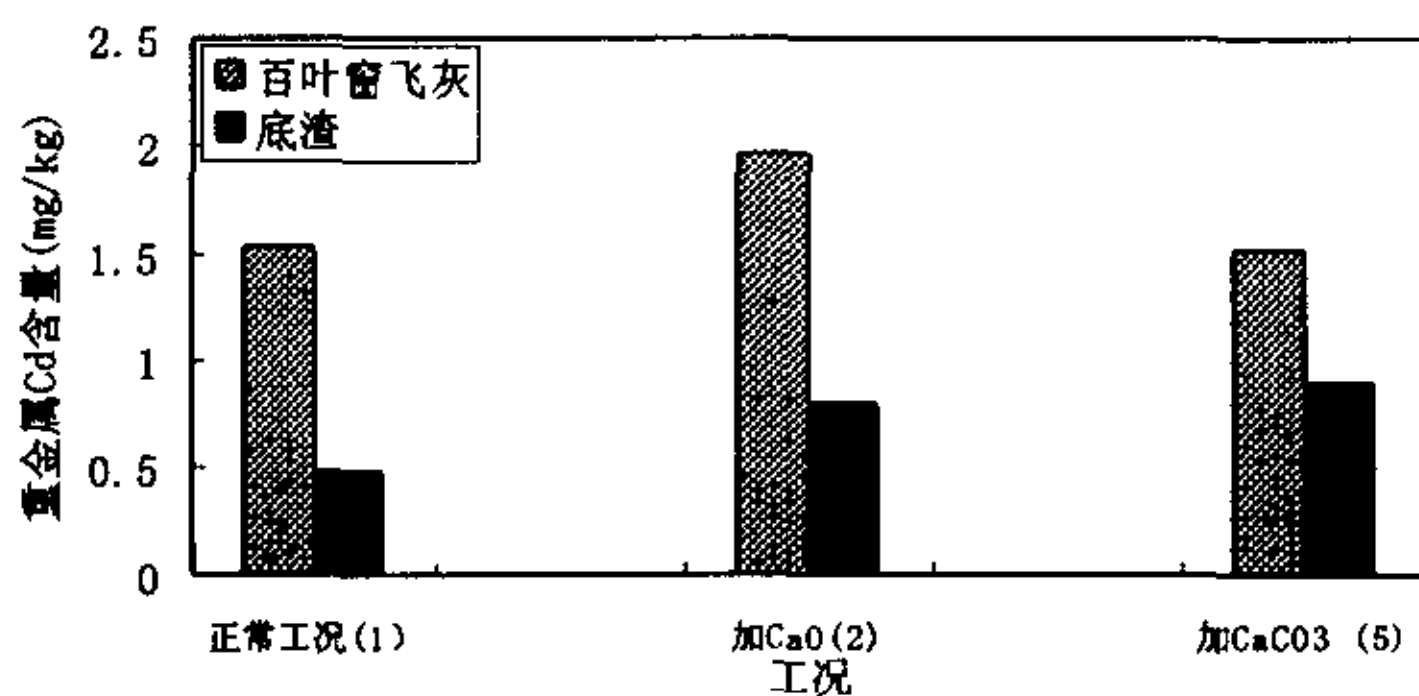


图 3.16 三种工况下百叶窗飞灰和底渣中重金属 Cd 含量的比较

从图 3.16 三种工况下重金属 Cd 的比较中发现，添加 CaO 和 CaCO_3 对元素 Cd 均有吸附作用，所收集到的百叶窗飞灰和底渣中重金属 Cd 含量都有所增加，但从效果来看，CaO 的吸附效果更好一点。

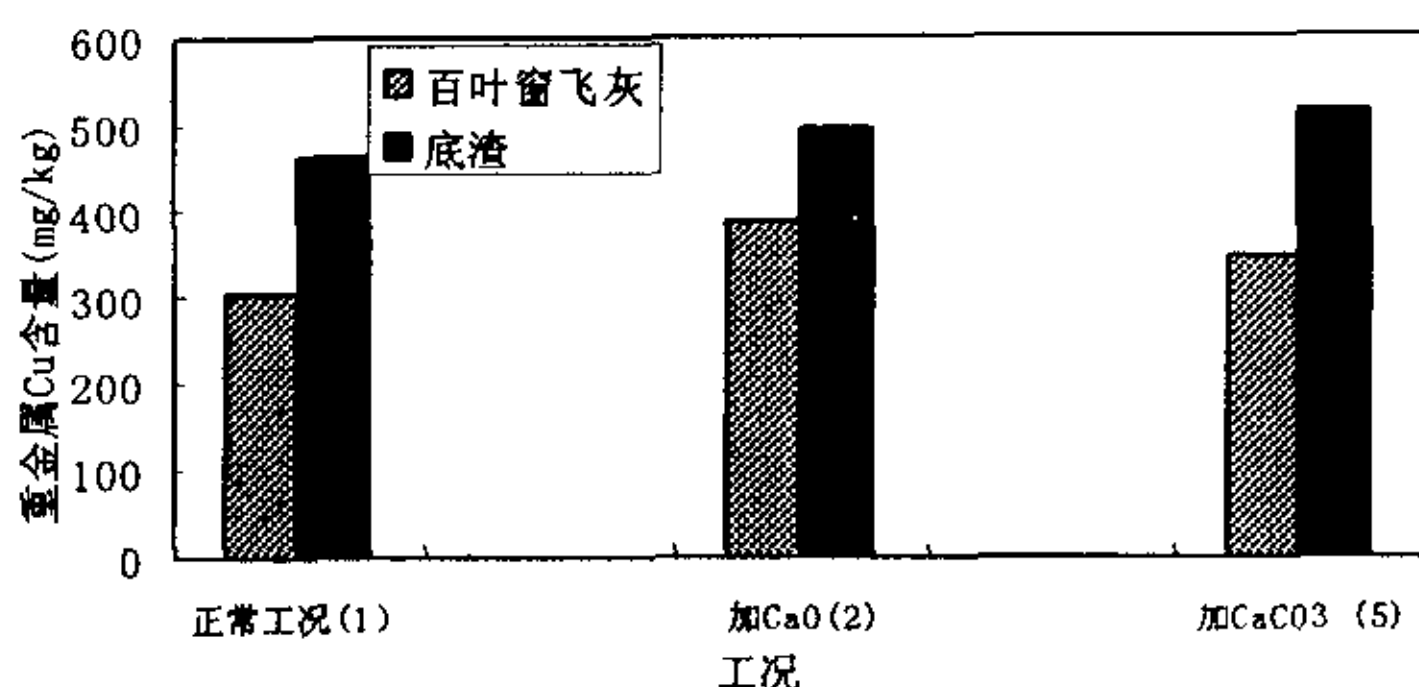


图 3.17 三种工况下百叶窗飞灰和底渣中重金属 Cu 含量的比较

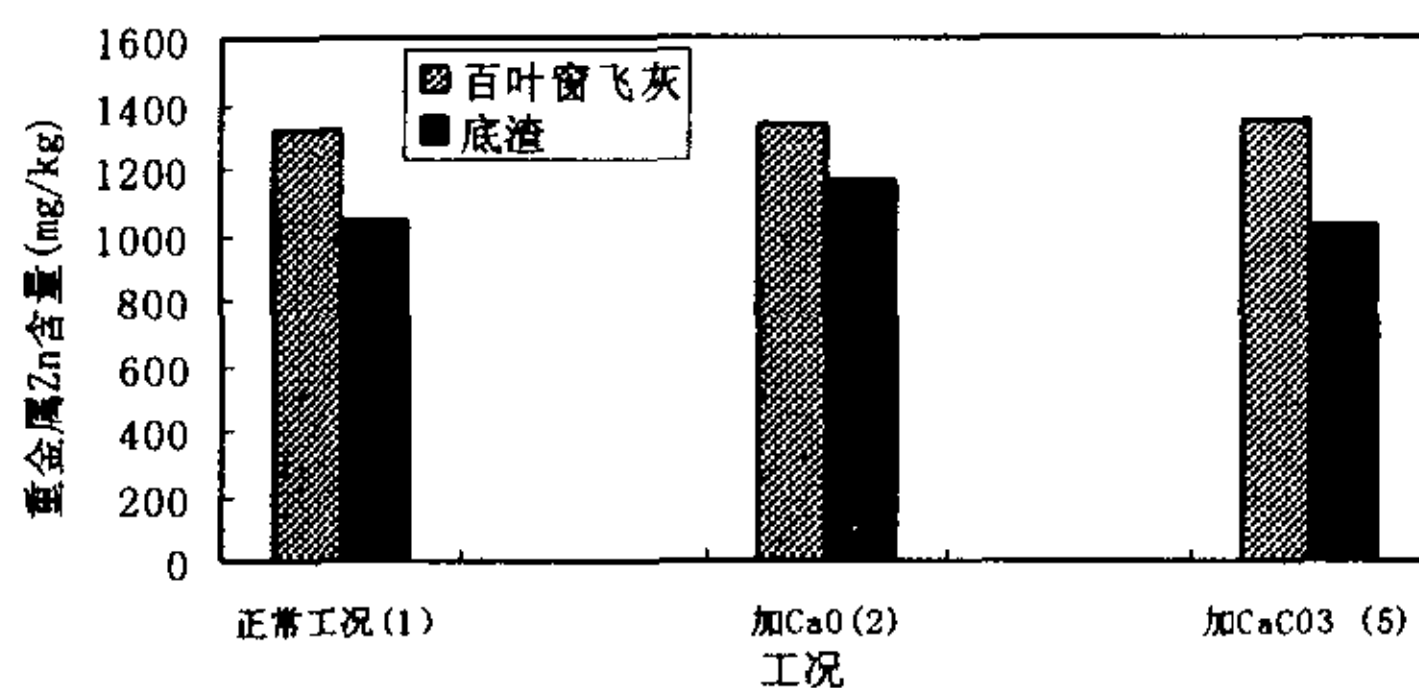


图 3.18 三种工况下百叶窗飞灰和底渣中重金属 Zn 含量的比较

从图 3.17 三种工况下重金属 Cu 的比较中发现，两种吸附剂对 Cu 的吸附效果均很好。添加不同吸附剂后百叶窗飞灰和底渣中重金属 Cu 含量都高于不添加吸附剂的正常煤与垃圾混烧工况。而从图 3.18 三种工况下重金属 Zn 的比较中发现，添加 CaCO_3 对 Zn 没有吸附作用。添加 CaO 底渣中 Zn 含量有所增加，但不是很显著，而百叶窗飞灰中 Zn 含量则几乎不变。可见两种吸附剂对 Zn 的吸附效果均不显著。

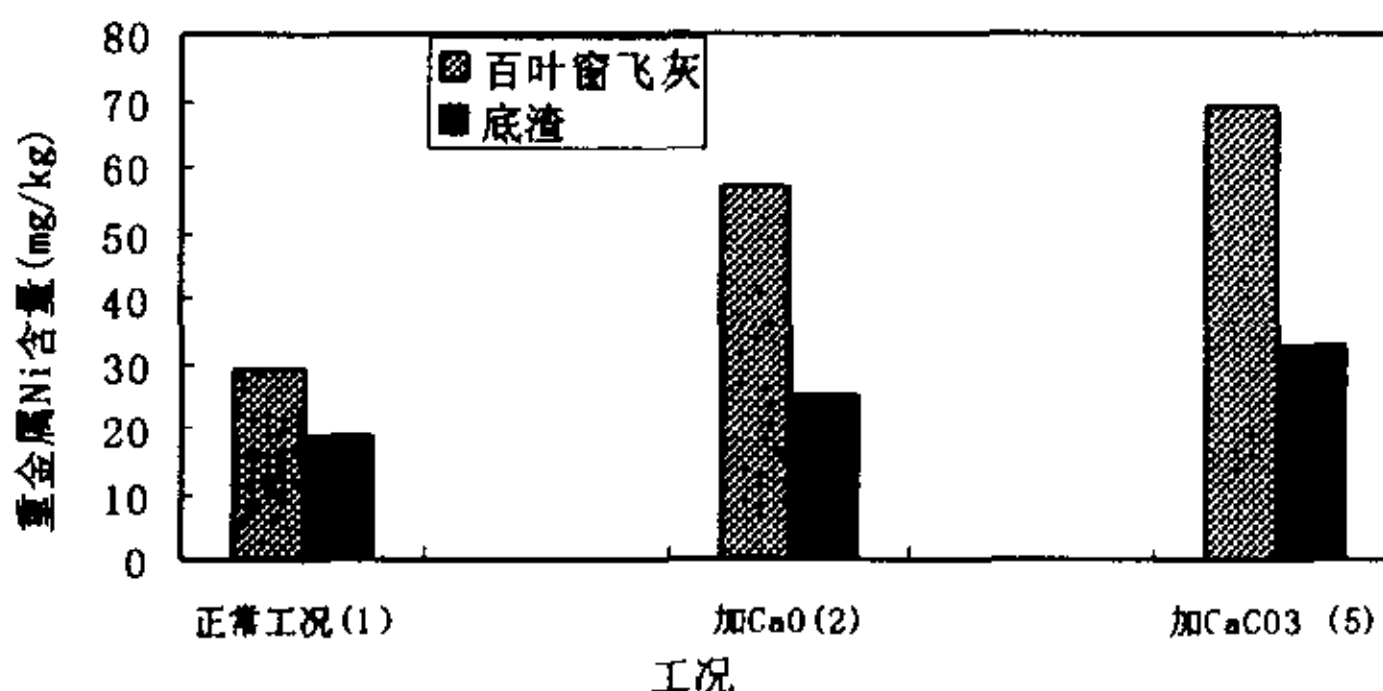


图 3.19 三种工况下百叶窗飞灰和底渣中重金属 Ni 含量的比较

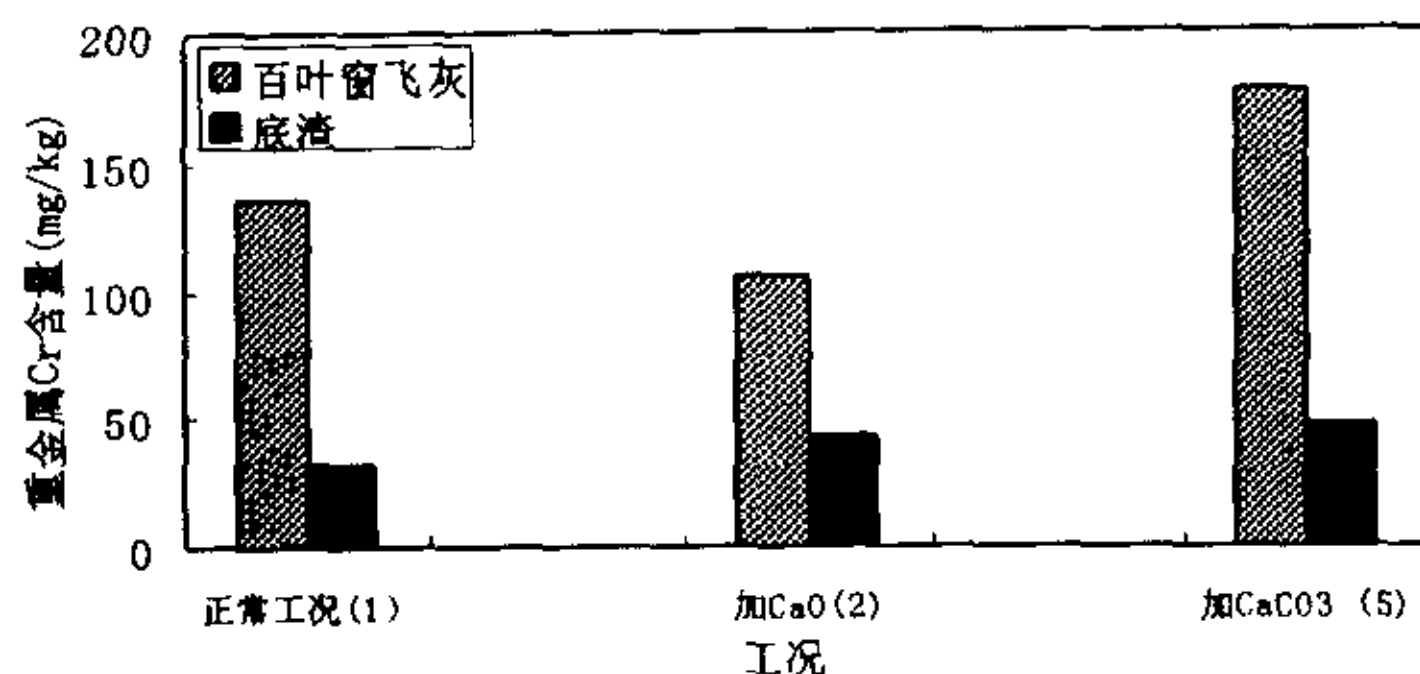


图 3.20 三种工况下百叶窗飞灰和底渣中重金属 Cr 含量的比较

从图 3.19 和 3.20 中可以看出, 两种吸附剂对 Ni 均有很强吸附效果, 其中 CaCO_3 的吸附效果更好。图 3.20 中 CaO 对重金属 Cr 没有吸附作用, 而加入 CaCO_3 百叶窗飞灰中 Cr 含量则显著增加, 底渣中则增加不大, 可见 CaCO_3 对重金属 Cr 有吸附作用。

由以上图中可以看出, 在垃圾焚烧过程中添加吸附剂, 百叶窗飞灰和底渣中重金属含量相对于不添加吸附剂的正常垃圾和煤混烧工况都有所增加 (Zn 除外), 从吸附效果来看, CaO 对 Hg、Cd、Cu 的吸附效果要好于 CaCO_3 , 对 Cr 则没有吸附作用。而 CaCO_3 则对 Pb、Ni、Cr 有很强吸附作用。可见添加固体吸附剂对降低重金属污染物的排放有一定作用。

通过本实验的研究, 可以看出原垃圾和煤混烧后 (即没有添加吸附剂的工况 1) 的灰中重金属含量的平均值大多小于添加了不同吸附剂 (工况 2 和工况 5) 的灰中重金属含量平均值, 由于百叶窗主要是去除来流烟气中大颗粒的尘粒, 而底渣的颗粒尺寸相对来说也比较大, 因此根据平衡原理^[28], 可说明细微颗粒中的重金属减少了, 即固体吸附剂使部分重金属转移到粗颗粒的灰中, 这样就降低了排入大气中会成为飘尘的亚微米颗粒中的重金属含量, 减少大气污染, 由此说明利用固体吸附剂控制重金属排放是有效的。

3.4 不同工况除尘前后重金属分布情况

实验中我们只对工况 5 (添加 CaCO_3 做为吸附剂) 和工况 6 (煤与垃圾混烧工况) 除尘前后的烟气进行了采样, 测点如图 3.6 所示的测点 1 和测点 2。测点 1 为空预器后、水膜除尘塔前烟气样品采集点, 测点 2 为水膜除尘塔后、烟囱前水平烟道的烟气样品采集点, 采样分析方法如前面所述, 这里只分析了 Hg、Pb、Cd 三种金属的含量。除尘前后烟气中重金属含量如图 3.21-3.23 所示:

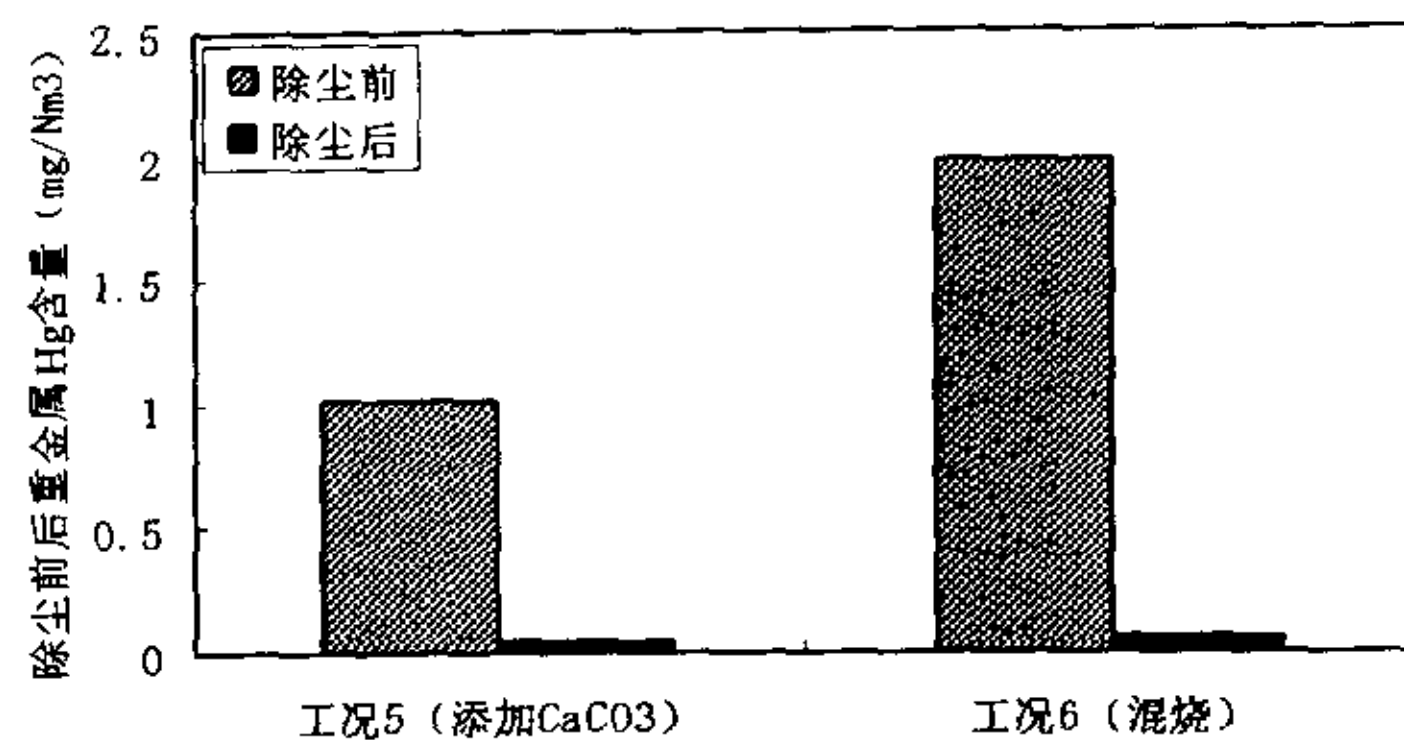


图 3.21 两个工况下除尘前后重金属 Hg 含量变化

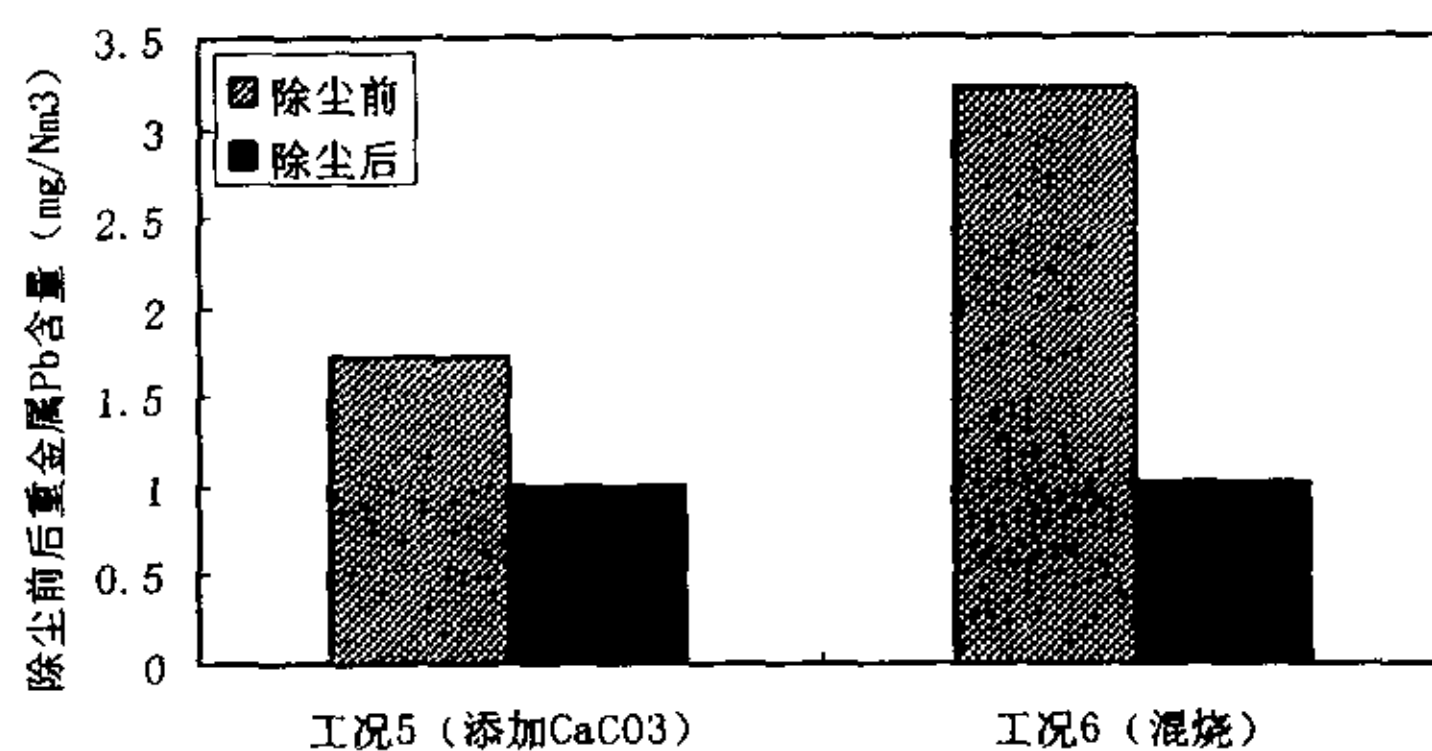


图 3.22 两个工况下除尘前后重金属 Pb 含量变化

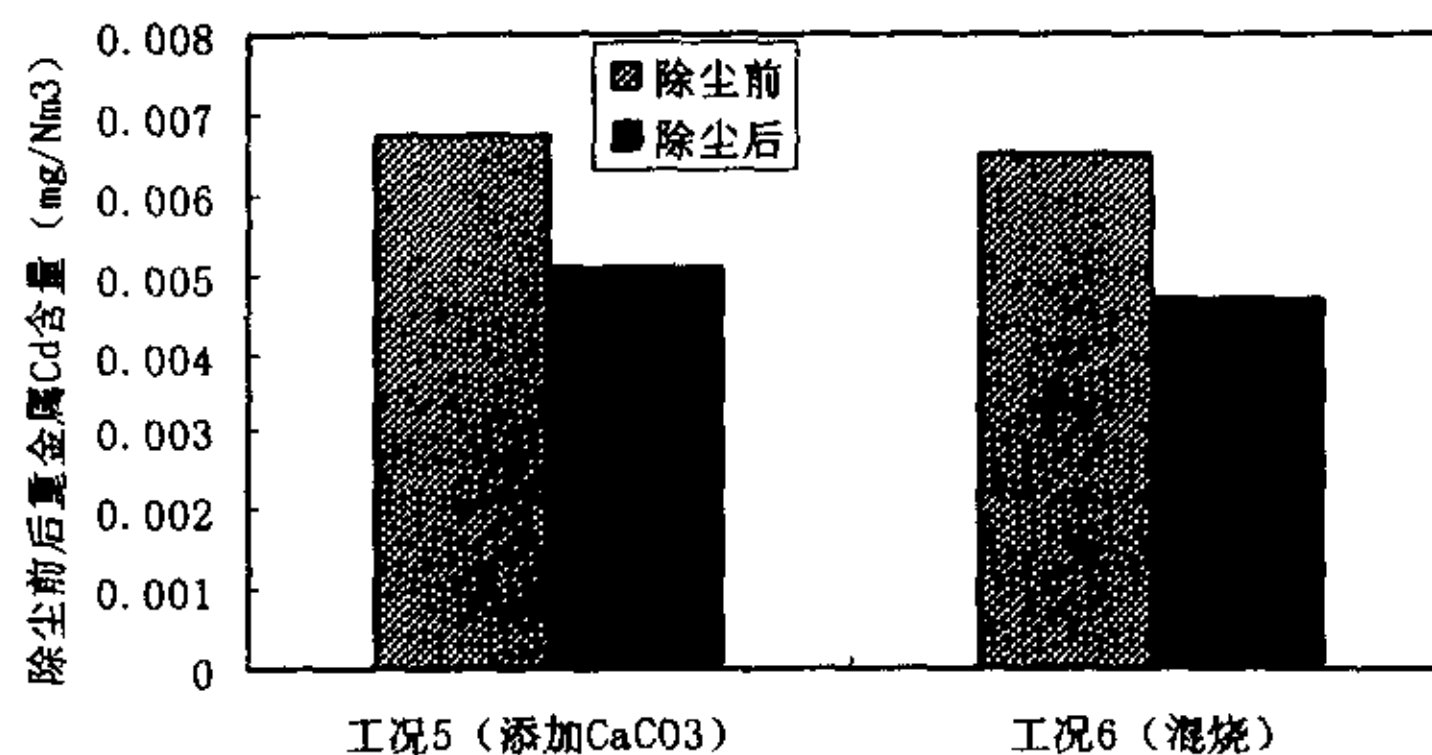


图 3.23 两个工况下除尘前后重金属 Cd 含量变化

从图 3.21-3.23 中可以看出, 工况 6 除尘前的重金属含量普遍高于工况 5 除尘前重金属含量, 经过水膜除尘后, 两者的重金属含量相差不大, 且除尘后 Hg、Pb 重金属含量明显降低, Cd 含量虽然减少的没有 Hg、Pb 明显, 但也有减少。可见经过水膜除尘后, 能去除烟气中大部分重金属。

工况 5 除尘前烟气中重金属含量低于工况 6, 这也许是由于工况 5 加入了吸

附剂,通过物理和化学吸附,使得部分重金属转移到粗颗粒上,形成底渣和百叶窗飞灰,因此根据平衡原理,除尘前烟气中重金属含量要低于没有加入吸附剂的工况 6。

由表 3.8 也可看出,工况 5 和工况 6 除尘前后的烟气温度也存在差异。除尘前工况 5 的烟气温度 (134°C) 低于工况 6 除尘前烟温 (166°C),而除尘后两个工况的烟温都为 67°C 。除尘前烟气温度越高,其中所富集的重金属浓度则越高。但经过水膜除尘后,烟气中所富集的重金属浓度则相差不大。

3.5 重金属迁移分布的影响因素

重金属在焚烧炉中的最终分布除了与单个金属的特性有关外,在现场实际工况的运行中,很多因素都会影响其分布,如垃圾组成、运行环境等。

垃圾的组成是指垃圾中所含重金属的物理或化学构成形式、重金属在可燃垃圾和不可燃垃圾中的含量和比例、垃圾中含氯量(有机氯或无机氯盐)、垃圾中的水分等等。原生垃圾的复杂、多样以及可变性给研究垃圾组成因素的影响带来了很大的困难,过去的二十多年来,国内外很多学者对垃圾的组成影响进行了大量的研究和分析,得出了很多结论,其中不乏有相悖的,但综合起来较为一致的有下列观点:

1)、其它参数不变的情形下,考虑热值的情况。相对于低热值的组分,高热值的组分焚烧后,气相颗粒中尤其是重金属 Cu 的含量几乎增加了两倍,其原因多认为是焚烧炉中高热值垃圾的焚烧加速了蒸发速率,相应的加速了其后的颗粒上的冷凝。

2)、焚烧中氯的存在对重金属分布和迁移有显著影响。Greenberg 等人认为烟气中高浓度的 HCl ($10^2\sim 10^3\text{mg}/\text{m}^3$) 对金属产生挥发影响。研究表明,金属氯化态的蒸发压力通常都高于氧化态,当垃圾给料中无机氯(厨余物中的氯盐)或有机氯(塑料、车胎、纸张)含量较多时,燃烧过程中就有氯的存在,一定条件下与重金属反应生成粒径小(如对于 Pb,峰值粒径由 $0.2\mu\text{m}$ (无氯)减为 $0.08\mu\text{m}$ (有氯))、沸点低的氯化物而加剧了重金属向烟气和飞灰中散布,其原因被认为是氯的参与延迟了金属化合物凝结过程,并且降低了露点温度。另外, Ming-Chi Wei 等人研究后发现焚烧中有机氯的增加将使得底灰中重金属(Pb、Cr、Cd)渗滤率上升,而飞灰中的则相反;而无机氯则出现不规则的变化。

3)、垃圾中水份或含钠量的变化对燃烧系统中氯及重金属种类产生影响: Susan.K. D 等人指出增加垃圾中的水份含量(在恒定焚烧温度 950°C 时)或者增加垃圾中含钠成份(研究表明金属钠钾对氯的亲合力大于重金属,而小于氢),都将减少飞灰中含铅量,使铅由氯化态转为氧化态。而另外一种情形下,维持恒定的空气流,提高垃圾给料中水份(也即降低燃烧温度),将使飞灰中重金属含

量增加,金属由氧化态转向氯化态。同时他还指出,镉和汞不受垃圾中水份和含钠量多少的影响,镉在到达饱和温度时完全冷凝到飞灰中,而汞则以气态排出烟囱;对于金属铬(Cr),由于铬多为液体或固体形式,水份的变化对其影响甚微,而含钠量的变化,则因为其与钠有很高的亲和力形成 Na_2CrO_4 而可以影响很大。另外的研究还表明,焚烧炉中适量的水分有助于净化设备颗粒的捕集。

垃圾组分的影响因素的研究是一个极其复杂的过程,现阶段所有的研究大都是在假设其余所有的条件不变的情况下得出的结论,然而焚烧过程是一个复杂的化学反应过程,其中包括垃圾的给料在内。由于垃圾组成、烟气成分等诸多复杂因素的存在,现阶段对重金属在不同焚烧工况下的迁移分布机理的研究仍然很少。

运行环境的影响因素很多,通常指焚烧炉型、焚烧温度、焚烧区域空气分配、烟气成分及氛围(氧化或还原性)等、烟气滞留时间、净化手段及捕集效率等等。其中研究最多的是燃烧区域温度的影响和净化效率的探讨,至今尚无定论,如 Leo S.Morf 和 Ming-Yen Wey 等人指出焚烧温度的变化对所选取的 Cu、Zn、Cd、Pb 等金属的影响甚微,而 CHANG Y.WU 和 ROBERT G.BARTON 等人指出温度的变化对金属分布的影响很大。

Hasan Belevi 等人在研究炉中重金属往烟气中迁移转变行为时将决定因素归类为以下三部分:1)、在垃圾给料中重金属元素的出现方式和分布形式;2)、焚烧炉中物理和化学氛围如温度、氧化还原氛围,含氯量以及除了氧气和氯之外的反应物等;3)、动力学参数如滞留时间、垃圾炉内给料的混合程度等。其在研究了 29 种重金属的分布后指出,烟气中出现的 Si、Fe、Co、Cr、Mn、Ni、P、Al、Ca、Mg、Na、Ba、Li、Ti、K 等重金属主要组成颗粒的基体,通过夹带和扬析过程演变而来,决定这些金属的转变主要是垃圾给料中元素的出现形式和分布方式。剩下的在烟气中出现的如 F、Cu、Mo、Pb、Sn、Zn、Br、Sb、C、S、Cl、As、Cd、Hg 等重金属元素主要经历了蒸发过程,决定这些金属的转变除了与垃圾给料组成有关外,焚烧炉运行环境和动力学参数是关键因素。不同的金属影响因素不一样:对于金属 Zn 在 700~900℃ 之间最重要的影响因素是可以利用的氯;金属 Cu 的主要影响因素是氧化还原氛围、温度、含氯量等等,氯化铜仅在强氧化氛围下存在;对于金属 Pb 最重要的影响因素是温度。滞留时间的延长使得重金属在烟气中的分布增加,特别是对于金属 Cu、Pb、Cd 等有显著的变化,然而滞留时间必须与焚烧中物理和化学因素相结合考虑,譬如对于金属 Sn,弱氧化氛围中短的滞留时间反而比强氧化氛围中长的滞留时间有更高的转化率。

对于净化设备捕集效率的探讨,我们知道,挥发态的金属离开焚烧区域后发生同类核化和异相吸附,现有的颗粒捕集设备对异相吸附所形成的大颗粒有较高的捕集效率,而对于同类核化所形成的颗粒直径(通常 $<1\mu\text{m}$)则较低,随着同

类核化与异相吸附的比例增加,相应的逸出净化设备的重金属也增多。

综上所述,在现场实际工况运行中,由于各个工况垃圾组成成分存在差异,垃圾的热值、含水量、含氯量都不相同,焚烧过程中,各工况的燃烧区域温度也不同,由表 3.7 的工况运行参数也可看出,每个参数在不同工况下的数据都相差很大,这其中的每一个环节都会直接或间接的影响重金属在焚烧过程中的分布规律。现阶段仍然缺少对重金属在焚烧过程中的迁移、转变和分布机理的了解,垃圾焚烧技术还有待于今后的进一步发展。

本章小结

为进一步研究垃圾焚烧过程中重金属污染物的分布特性,我们首先比较了燃煤飞灰、煤与垃圾混烧飞灰以及垃圾飞灰中重金属的含量,并针对余杭热电厂 1#垃圾焚烧炉进行了变工况实验,分析了全煤工况、煤与垃圾混烧工况对重金属分布特性的影响,以及正常煤与垃圾混烧工况、添加 CaO 、 CaCO_3 三种工况对重金属分布特性的影响,并对工况 5 和工况 6 除尘前后烟气中重金属含量进行了分析,结论如下:

1. 对于垃圾焚烧灰、煤与垃圾混烧灰以及燃煤飞灰,其中的各种重金属浓度含量依次递减,即垃圾灰>煤与垃圾混烧灰>煤灰且垃圾灰中各种重金属浓度含量相应的比煤灰中重金属浓度含量高很多。

2. 烟气中的重金属汞及其化合物的吸收采用分别装有连续两个离子水,连续两个装有酸化的高锰酸钾溶液 ($5\%\text{K}_2\text{MnO}_4+10\%\text{H}_2\text{SO}_4$) 的吸收采样瓶;

3. 对余杭 1#垃圾焚烧炉的烟气进行了监测,结果表明焚烧炉尾气中重金属 Hg、Pb、Cd 的浓度含量均满足排放标准。

4. 全煤工况下飞灰和底渣中重金属含量均低于煤与垃圾混烧工况,尤其是 Hg 的含量明显比垃圾和煤混烧工况低很多。可见垃圾焚烧比煤燃烧更容易产生重金属污染。

5. 不同的重金属在焚烧过程中的分布比例不一样,重金属 Hg 在垃圾焚烧过程中极易挥发以气态形式出现在烟气中,而 Pb、Cd 以气固两相出现,且多认为 Cd 的沸点低大部分出现在飞灰中,Pb 大部分在飞灰和底灰中,由于沸点相对比较高尤以底灰中居多。而重金属 Cu 有很高的沸点相比之下更易停留在底渣中。由于 Zn 的沸点也比较高,因此在焚烧过程中 Zn 在底渣中的含量也很高。

6. 全煤工况和煤与垃圾混烧工况的改变对重金属 Ni、Cr 分布的影响不是很显著。

7. 垃圾焚烧过程中添加吸附剂使部分重金属转移到粗颗粒的灰中,对降低重金属污染物的排放有一定作用。

8. 从吸附效果来看, CaO 对 Hg、Cd、Cu 的吸附效果要好于 CaCO_3 , 对

Cr 则没有吸附作用。而 CaCO_3 则对 Pb、Ni、Cr 有很强的吸附作用。

9. 根据平衡原理, 说明细微颗粒中的重金属减少了, 即利用固体吸附剂控制重金属排放是有效的。

10. 加入吸附剂比不加入吸附剂除尘前烟气中重金属浓度要低。除尘前烟气温度越高, 烟气中所富集的重金属浓度越高。

11. 焚烧中重金属的行为受重金属本身特性 (蒸发压力和沸点)、原生垃圾组成 (含氯量等) 以及焚烧环境等等因素的影响。

参考文献

1. Vogg,H., Braun H.,etc, The specific role of cadmium of mercury in municipal solid waste incineration, Waste Management & Research 4,65-74,1986
2. Robert R.Greenberg, William H.Zoller and Glen E.Gordon, Composition and Size Distribution of Particles Released in Refuse Incineration, Environment Science & Technology, Volume 12,Number 5,May 1978
3. DIRK VERHULST and ALFONS BUEKENS, etc, Thermodynamic Behavior of Metal Chlorides and Sulfates under the Conditions of Incineration Furnaces, Environ.Sci.Technol, 1996,30,50-56
4. Kuen-Sheng Wang, Kung-Yuh Chiang, Shin-Ming Lin, etc, Effects of Chlorides on Emissions of Toxic Compounds in Waste Incineration: Study on Partitioning Characteristics of Heavy Metal, Chemosphere, Vol.38,No.8,pp.1833-1849,1999
5. Jyh-Cherng Chen, Ming-Yen Wey and Ming-Hong Yan, The Effects of Chloride Additives on Adsorption of Heavy Metals during Incineration, Air & Waste Management Association. 49: 1116-1120, 1999
6. Ming-Chi Wei, Ming-Yen Wey, Jiann-Harn Hwang,etc, Stability of heavy metals in bottom ash and fly ash under various incinerating conditions, Journal of Hazardous Materials 57(1998)145-154
7. Susan K.etc, Equilibrium analysis of the affect of temperature, moisture and sodium content on heavy metal emissions from municipal solid waste incinerators, Journal of Hazardous Materials 56(1997)1-20
8. Robert G.Barton, W.D.Clark and W.R.Seeker, Fate of Metals in Waste Combustion Systems, Combust.Sci and Tech., 1990,Vol.74,pp.343-359
9. CHANG Y.WU and PRATIM BISWAS, An Equilibrium Analysis to Determine the Speciation of Metals in an Incinerator, COMBUSTION AND FLAME 93: 31-40(1993)
10. Leo S.Morf, Paul H.brunner and Sebastian Spaun, Effect of operating conditions and input variations on the partitioning of metals in a municipal solid waste incinerator, Waste Manage

Res 2000: 18: 4-15

11. Ming-Yen Wey, Jeng-Long Su and Jyh-Cherng Chen, Influence of Operating Conditions on the Formation of Heavy Metal Compounds During Incineration, J.Air & Waste Manage.Assoc.49: 444-453,1999, Air & Waste Management Association
12. HASAN BELEVI and MADELEINE LANGMEIER, Factors Determing the Element Behavior in Municipal Solid Waste Incinerators. 2. Laboratory Experiments, Environ.Sci.Technol, 2000,34,2507-251
13. 陆晓华、刘晶、曾汉才等, 煤灰中部分重金属元素含量与燃烧工况的关系模型, 环境化学, 第 17 卷第 4 期, 345
14. 国家环境保护局编, 空气和废气监测分析方法, 中国环境科学出版社, 1990 年
15. 上海市宏伟仪表厂, SYC-III型烟尘烟气测试仪使用说明书
16. Arun D. Shendrikar and D.S.Ensor, Critical Review: Measurement of Mercury Combustion Aerosols in Emissions from stationary sources, Waste Management & Research (1986)4, 75-93
17. Jan G.T. Bergstrom, Mercury Behavior in Flue Gases, Waste Management & Research(1986)4, 57-64
18. Patrick A.Horne and Paul T.Williams, (Original Contribution) Sampling and Analysis of Mercury Species in Effluent Gases Derived from Waste Incineration, Waste Management, Vol.16. No.7, pp579-586, 1996
19. Brunner,P.H. and Monch,H. The flux of metals through municipal solid waste incinerators. Waste Management & Research (1986)4: 105-119
20. Ronny Dumarey, Ronald Heindryckx and Richard Dams, Determination of Mercury Emissions from a Municipal Incinerator, Environ.Sci.Technol, Vol.15,No.2,Feb 1981
21. DESPINA KARATZA, AMEDEO LANCIA and DINO MUSMARRA, Fly Ash Capture of Mercuric Chloride Vapors from Exhaust Combustion Gas, Environ.Sci.Technol, 1998,32,3999-4004
22. 生活垃圾焚烧污染控制标准, 国家环境保护总局文件, 环发[200]46 号, 2000.3.1
23. HASAN BELEVI and HERMANN MOENCH, Factors Determing the Element Behavior in Municipal Solid Waste Incinerators. 1. Field Studies, Environ.Sci.Technol, 2000,34,2501-2506
24. Cahill C.A and Newland L.W, J.Environ.Anal.Chem, 1982,11,227
25. L.Liberti M.Notarnicola, V.Anicarelli V.Campanaro,etc, Mercury removal with powdered activated carbon from flue gases at the Coriano municipal solid waste incineration plant, Waste Manage Res 1998: 16:2:183-189
26. 喻秋梅, 曾汉才, 吴育松等, 煤燃烧细微粒子中重金属元素富集规律的研究, 《热力发

电》，1996 年第 6 期

27. WILLIAM P. LINAK and JOST O. L. WENDT. METAL EMISSIONS FROM INCINERATION : MECHANISMS AND CONTROL[J]. Prog. Energy. Combust. Sci, 1993, 19: 145-185
28. 张智慧, 胡俊玲等, 用固体吸附剂控制燃煤重金属排放及其对 SO_2 , NO_x 的影响, 燃料化学学报, 1998 年第 26 卷第 6 期, 486-491

第四章 管式炉垃圾焚烧中重金属的分布特性

垃圾焚烧会产生重金属二次污染,而重金属对人体的健康产生负面效应。因而从垃圾焚烧工业兴起至今,有关于垃圾焚烧中重金属污染物迁移、分布特性的研究一直是研究的热点。

在垃圾焚烧前将垃圾分类,分拣出其中主要的重金属污染源,如回收电池,纸张等,这对我国尚未开展垃圾分类来说具有重要的指导意义,然而垃圾分类只能减少垃圾焚烧中重金属的含量。一方面, Floyd Hasselriis^[1,2]等人在对典型垃圾组分中重金属含量测定后指出,即便是去除了明显易生成重金属污染的垃圾源,焚烧后仍将有大量目标重金属存在;另一方面, Vogger^[3]等人指出垃圾焚烧中各种重金属的释放,不仅仅依靠垃圾来源中重金属的含量,而且更多的是与高温焚烧过程以及有非金属成分参与的所发生的化学机理有关。含有重金属的垃圾在进入垃圾焚烧炉后,重金属在焚烧过程中将发生迁移和转化,且其最终在焚烧炉各区域的分布比例与垃圾给料中重金属含量关系不大^[4]。弄清重金属在焚烧过程中的特性对于发展适合我国国情的垃圾清洁焚烧技术、低污染控制技术、有效的控制垃圾焚烧重金属污染物的排放有着非常重要的意义。

前一章我们对余杭垃圾焚烧厂不同工况下重金属分布特性进行了研究,比较了全煤工况、煤与垃圾混烧工况以及添加吸附剂工况对重金属分布特性的影响,在分析工况的影响时,我们忽略了焚烧温度对重金属分布特性的影响,由于金属及其化合物在不同温度下挥发特性不同,因此研究焚烧温度对重金属迁移分布特性的影响,可以揭示重金属在燃烧过程中的化学反应机理,为发展更精确的动力学模型方法提供有用的信息。

自 50 年代水俣病给人类造成灾害以来,汞及其化合物的生物地球化学循环研究引起了学术界的广泛关注,特别是在水生生态系统中汞的循环演化规律方面取得了很多成果。但近 10 年来,随着发现北欧、北美内陆偏远地区无明显工业污染源的湖泊中鱼体内汞浓度的升高是由大气汞沉降造成的,大气汞污染研究成为学术界关心的热点之一^[5]。

大气中汞主要有 3 种价态: Hg^0 、 Hg^{2+} 、 Hg^+ 。三种价态的汞有不同的传输特性: Hg^0 可进行长距离传输(几万公里),参与全球汞循环,且在大气中存留时间长; Hg^{2+} 气态汞可扩散到几十至几百公里,易溶与水,随降雨降至地面;与颗粒物结合的汞在源附近沉降。不同形态的汞在大气的三相间进行转化,如 Hg^0 在 O_3 、 H_2O_2 、 Cl_2 等氧化剂的情况下氧化成 Hg^{2+} ,这一过程对大气中气态汞向颗粒态汞转化起重要作用^[6]。

目前已有的研究大多是对汞总量的测定,而对汞在垃圾焚烧过程中存在形态的研究很少。对汞形态的研究,有利于发展汞的捕集控制技术,降低汞的排放。

因此实验中我们选用典型垃圾组分在不同温度下进行燃烧试验,这里主要利用实验室小型管式炉模拟相应的烟气组成,对不同温度下汞排放的价态进行分析,从而对汞在垃圾焚烧过程中的行为有一定认识,为汞的吸附机理及其控制技术提供科学依据。

重金属在焚烧过程中的分布取决于重金属的物理化学特性,如饱和蒸发压力、沸点等。具有很高蒸发压力的金属在焚烧过程中更易挥发,因此在飞灰中的含量比较高;具有高沸点的金属,却更容易残留在灰渣中。为进一步了解 Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 在不同焚烧温度下的分布特性,我们对其最大挥发量进行了分析(只是测定了总量,而没有对其存在价态进行分析),研究焚烧温度对其挥发量的影响。

第一节 实验垃圾的制备和实验装置

1.1 实验垃圾的制备

由于管式炉实验中所称取的样品只有 2g,如果这 2g 从垃圾焚烧厂所焚烧的垃圾中进行采样,则所采的样品中可能只是垃圾组分中的某一组分,这样不能保证样品的均匀性,为保证管式炉上焚烧垃圾成分的多样化,我们必须单独的对垃圾中的每一种成分进行采样,然后破碎,均匀混合,制备出可用于管式炉焚烧实验的生活垃圾,为此我们必须弄清重金属的来源。

研究工作者们曾试图分清焚烧后排放的重金属哪些是来自可燃垃圾,哪些是来自不可燃垃圾,进而将其预先分开。然而由于垃圾组成成分的复杂性,焚烧中影响因素的多样性等等原因,使得这项工作异常艰巨,特别是对于那些需要处理大批量垃圾的地方^[7]。现阶段通常认为垃圾焚烧中的 Hg 大都来自于电池(如汞—锌电池和碱性电池)、电器(如荧光灯)、温度计、报纸和杂志等^[8,9,10];重金属 Pb 则大都来自塑料、颜料、橡胶等;而重金属 Cd 的来源通常认为来自家用电池、塑料、防锈金属、半导体以及颜料等等^[11]。事实上,我们知道,城市生活垃圾包括加工和未加工的物质,如纸、塑料、纺织品、厨余物、庭院垃圾、玻璃、金属块和泥土等。国外研究表明几乎每一种组分都含有一定量的重金属。

垃圾中重金属汞的来源大多也是其它几种重金属的主要来源,为减少工作量,我们首先收集了一些典型的垃圾组分,如纸(白纸、报纸、杂志)、橡胶、塑料、棉布、尼龙、厨余物、电池等,分别对其作了工业分析和元素分析,测定了其中重金属汞的含量,并认为一般汞含量高的组分,其它几种重金属含量也会相应的比较高。厨余垃圾分别用植物类(青菜)和动物类(猪肉)来代替,而 PVC 使用半成品 PVC 小丸,实验结果如表 4.1 所示。

表 4.1 典型垃圾组分工业、元素以及重金属含量分析:

城市原始 垃圾成分组成		工业分析				高位发热量		元素分析				金属 Hg 含 量(mg/Kg)	
		Mad%	Aad%	Vad%	FCad%	Qb/ad(J/g)	QB/adcal/g	Had%	Nad%	Stad%	Oad%		
纸张	废纸	1.39	8.93	82.58	7.10	13723.90	3282.00	34.34	5.47	0.22	0.77	48.88	0.020300
	报纸	0.13	5.42	84.93	9.52	16285.40	3894.50	42.73	6.77	0.24	0.22	44.49	0.007200
	杂志	1.04	29.18	61.79	7.99	11740.30	2807.60	28.64	6.27	0.29	0.28	34.30	0.012100
	奶盒	1.50	2.32	87.32	8.86	20193.20	4829.10	49.74	7.08	0.16	0.06	39.14	0.011300
	餐盒	2.75	0.15	85.84	11.26	20139.80	4816.30	48.70	6.46	0.19	0.08	41.67	ND
庭院垃圾	树叶*	29.62	5.56	59.98	12.84	15921.10	3807.40	56.84	7.20	0.82	0.17	7.79	1.078000
	树叶**	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.000148
	灰尘*	0.46	85.58	12.54	1.42	2451.50	586.30	579.00	1.74	0.42	0.11	5.90	0.650000
	灰尘**	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.002320
	杂草*	36.32	24.76	19.52	19.40	8065.40	1928.80	19.48	1.39	1.49	0.16	16.40	0.965000
厨余垃圾	杂草**	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.005029
	植物类	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.005921
	动物类	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.000631
塑料制品	PE	0.06	0.02	99.94	--	47393.00	11333.70	87.82	14.15	0.16	--	--	ND
	PVC	0.24	--	93.49	6.27	21657.70	5179.30	60.34	9.00	0.17	--	30.25	0.221400
橡胶皮革	PP	0.52	1.42	98.16	--	46014.70	11004.10	88.48	14.53	0.16	0.02	--	0.003400
	皮革	0.23	10.74	76.60	12.43	22181.40	5304.50	53.78	7.94	0.57	0.07	26.67	0.015700
织品	橡胶	0.65	15.28	64.84	19.23	33301.00	2963.70	78.40	7.51	1.08	0.92	--	0.013200
	尼龙	0.22	--	99.69	0.09	47826.40	11437.30	89.24	13.21	0.12	0.05	--	0.002200
电池	棉布	0.12	0.41	92.14	7.33	21378.60	5112.50	53.91	5.80	0.29	0.09	39.38	0.011250
	镍铬电池	2.06	70.85	28.48	--	326.90	78.00	2.82	0.90	0.05	0.05	23.27	0.228600
	碱性电池	17.38	49.95	25.44	7.23	1198.50	286.60	8.54	1.14	0.03	0.03	22.93	1.883600

注: *为实验室庭院垃圾组分; **为求是居民小区庭院垃圾(补测); ND表示未检测出; --表示未测定

虽然垃圾中某些组分汞含量很高,但其在垃圾中所占百分比不一定很高,而某些垃圾组分虽然汞含量不高,但其在垃圾中所占百分比却很高,因此我们有必要知道城市生活垃圾的成分。表 4.2 列出了我国城市垃圾的典型成分^[12]。

表 4.2 我国城市垃圾的一般成分

有机物					无机物			
厨余	纸张	塑料、 橡胶	纤维	合计	土沙	金属	玻璃	合计
50.29	4.17	0.61	1.16	56.23	42.27	0.92	0.80	43.99

从表 4.1、4.2 中可以看出,虽然厨余中汞含量不是很大,但其在垃圾中所占百分比很大,达到 50.29%;纸张也是重金属的主要来源且在垃圾中的含量也很高。而电池中虽然汞含量很大,但其在垃圾中所占百分比小。综合表 4.1、4.2,我们挑选了几种含重金属比较多的垃圾组分进行配比用于管式炉焚烧。如表 4.3 所示。

表 4.3 用于管式炉焚烧的垃圾中主要成分

成分	厨余	报纸	其它纸	塑料	棉布	杂草灰尘
重量百分比	41%	18.6%	18%	6.1%	8.5%	7.8%
质量(g)	0.82	0.372	0.36	0.122	0.17	0.156
总质量	2g					

表中的厨余垃圾来自校食堂的剩饭剩菜,经太阳晒干所得;塑料来自食品包装袋和手提袋;棉布来自破旧衣服。根据表 4.3 我们用分析天平准确称取不同垃圾组分,均匀混合成 2g 左右的样品。如此配制原生垃圾样品 9 份,其中 2 份分别加以消解,测出其中的汞含量和重金属 Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 的含量,其余 7 份用于燃烧实验。因此我们认为实验中 7 个温度下焚烧的原生垃圾中汞含量和 Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 的含量就是我们用另 2 份样品消解后所测出的值。

1.2 实验装置

由于汞的形态和它在烟气中的反应极其复杂,因此实验装置及采样方法对最后的分析结果有着相当大的影响。选用典型垃圾组分在不同温度下进行燃烧试验,模拟相应的烟气组成,对不同温度下汞排放的价态进行分析。实际上,烟气中采集重金属汞的过程也是确定金属汞种类及其分布的过程,有资料显示城市固体废弃物中的汞在焚烧后大约有 72%的部分进入烟气。汞在焚烧过程中的种类大

致为元素 Hg、 HgCl_2 、 HgO 等，其中 HgO 通常富集在飞灰中，主要采集的种类在剩下的几种之中，而 HgCl_2 由于其可溶性，在常温下即可冷凝去除，元素汞在弱酸环境下不易去除，常用的方法是将其氧化到+2 价态收集。鉴于此，在烟气采样实验中，方法如前面介绍的用四个采样吸收瓶，使用前分别用 1N HNO_3 清洗，其中的溶液分别为连续两个离子水，去除可溶性的汞及其化合物，连续两个酸化的高锰酸钾溶液（5% K_2MnO_4 +10% H_2SO_4 ），去除元素态汞，实验中所用装置是管式焚烧炉，具体如图 4.1 所示：

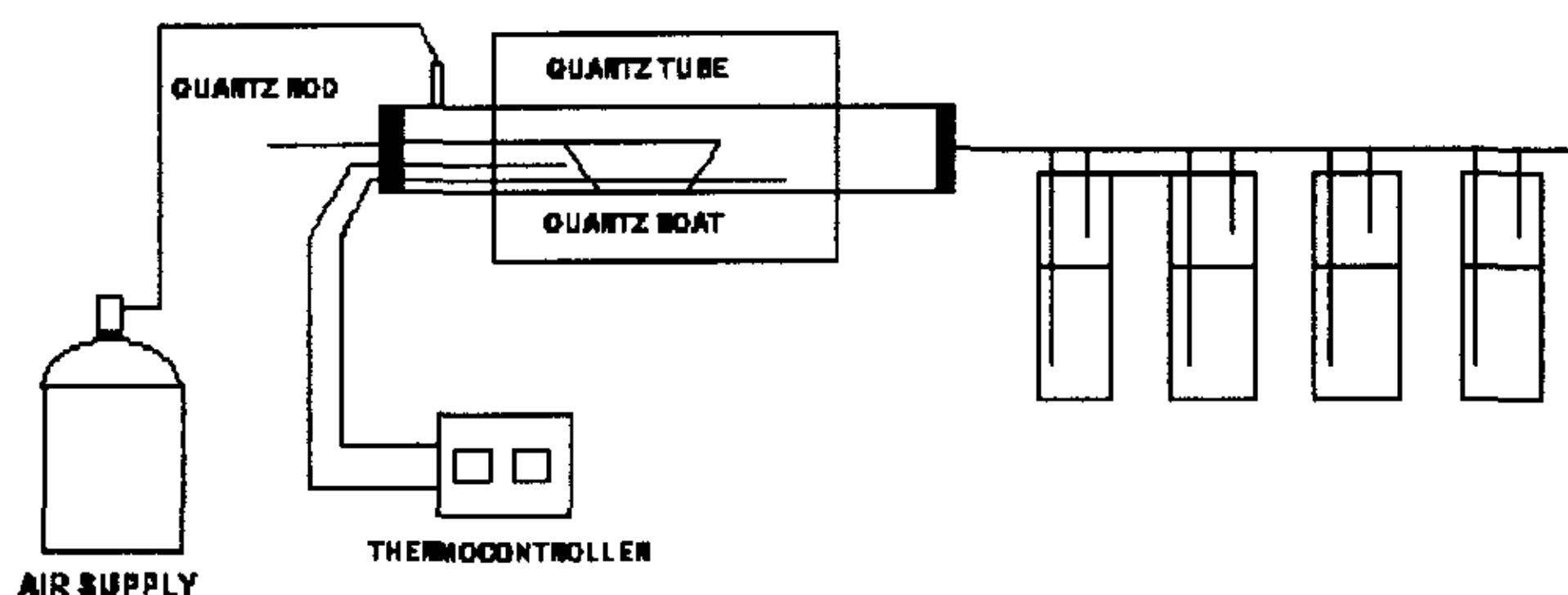


图 4.1 采样装置

整个小型管式炉包括供气部分、管式炉部分及采样部分。供气部分以 2L/min 的速率吹入空气（做为载气），以带出焚烧产生的烟气。管式炉部分由电加热供热，电子温控仪根据热电偶来调节和控制工况所需的温度条件；采样部分为吸收瓶，以吸收不同价态的汞。

该小型管式炉加热管采用单螺纹硅碳管：80/70×300/100mm，有效加热段为 300mm，被加热石英管：48mm×800mm。该小型管式炉为 HR-I 型灰熔点炉改造而来，因此加热潜力达到 1400℃，但是限于石英管的熔融温度，所以石英管内气氛的最高温度只能达到 1200℃。

将制备的 7 份垃圾样品分别平铺在瓷舟中，保持瓷舟中各处垃圾的均匀性；先将石英管置于管式炉中，通入载气并加热到实验所需的温度，当炉温升到所需温度时，用硅胶管将石英管的气体出口和第一个吸收瓶的气体进口相连；将装有垃圾的瓷舟从石英管口用推杆缓慢推入炉内，注意使瓷舟的中部位于热电偶的测点处以保证实验的准确温度；为保证垃圾在管式炉中充分燃烧，每一个温度下的燃烧时间为 30 分钟；当达到规定时间时，停止送气，取下和吸收瓶相连的硅胶管，迅速将石英管从炉中取出，并置于空气中冷却；用推杆缓慢将瓷舟从石英管

中取出、冷却。瓷舟中的残余物认为是底渣，同时认为底渣中也有一定含量的重金属，因此燃烧的残渣要尽快分析。

1.3 吸收液和残渣的分析方法

将所有工况的吸收液移入 50ml 的容量瓶，用相同的溶液滴容至 50ml。其中移出 10ml 至锥形瓶中留待测汞，剩余 40ml 留待测 Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 的含量。

测汞：(1) 取样不足 50ml 时补充离子水至 50ml 左右。

(2) 加入硫酸（优级纯）1.5ml，5%高锰酸钾溶液 4ml（如 5min 内高锰酸钾颜色褪去，应补充适量的高锰酸钾溶液维持紫色不退），再加入 4ml 过硫酸钾溶液。

(3) 插入小漏斗置于沸水中使试液在近沸状态下保温 1h，取下冷却。（或向试液中加入数粒玻璃珠，插入小漏斗，擦干瓶底，在电热板上加热 10min，取下冷却）

(4) 在临测时边摇边滴入盐酸羟胺至高锰酸钾颜色褪去，移入 100ml 容量瓶中，用原子荧光光度计测量其中汞含量（即烟气中汞含量）。

测 Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr：直接滴入盐酸羟胺溶液呈无色即可，用原子吸收分光光度计测量其中重金属含量（即烟气中重金属含量）。

焚烧后的残渣用分析天平称取 0.5g 2 份，其中一份用前面介绍的 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ 分解法测出残渣中汞含量；另一份用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 法测出残渣中 Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 的含量。

第二节 焚烧温度对汞分布特性的影响

研究垃圾焚烧过程中温度对汞分布特性的影响，有助于了解汞在燃烧过程和冷却的烟气中的形态分布，可以揭示重金属汞在燃烧过程中的化学反应机理，为发展更精确的动力学模型方法提供有用的信息，并为汞的排放控制，汞在大气中的迁移、沉积并评估其危害提供有用的信息。

实验中我们选取了 7 个温度进行管式炉的实验研究，温度分别为 200、250、350、450、600、750、900℃。焚烧产生的烟气通过载气被带出管式炉并被吸收液吸收，前两个吸收液认为吸收离子态汞，后两个吸收液吸收元素态汞。不同实验温度下不同形态汞含量如表 4.4、图 4.2-4.5 所示并加以简单分析。

由于烟气中测出的汞含量单位为 mg/Nm^3 ，无法与总汞含量进行直接比较，

因此我们先根据残渣中汞含量与总汞进行比较,算出其中百分比,剩余百分比则认为是烟气中汞的百分含量。

表 4.4 不同反应温度、不同形态的汞含量汇总

		200℃	250℃	350℃	450℃	600℃	750℃	900℃
烟气	离子态 Hg^{2+} (mg/Nm ³)	0.0422	0.1032	0.0213	0.0179	0.0184	0.0179	0.0202
中汞	元素态 Hg (mg/Nm ³)	0.0268	0.0817	0.3686	0.3712	0.3704	0.3698	0.3723
残渣 (固态汞) (mg/kg)		0.3379	0.2981	0.1327	0.114	0.1188	0.1092	0.1131
原生垃圾中汞含量 (mg/kg)		0.4335	0.4335	0.4335	0.4335	0.4335	0.4335	0.4335
残渣中汞相对量 (%)		78	68.8	30.6	26.3	27.4	25.2	26.1
烟气中汞相对量 (%)		22	31.2	69.4	73.7	72.6	74.8	73.9

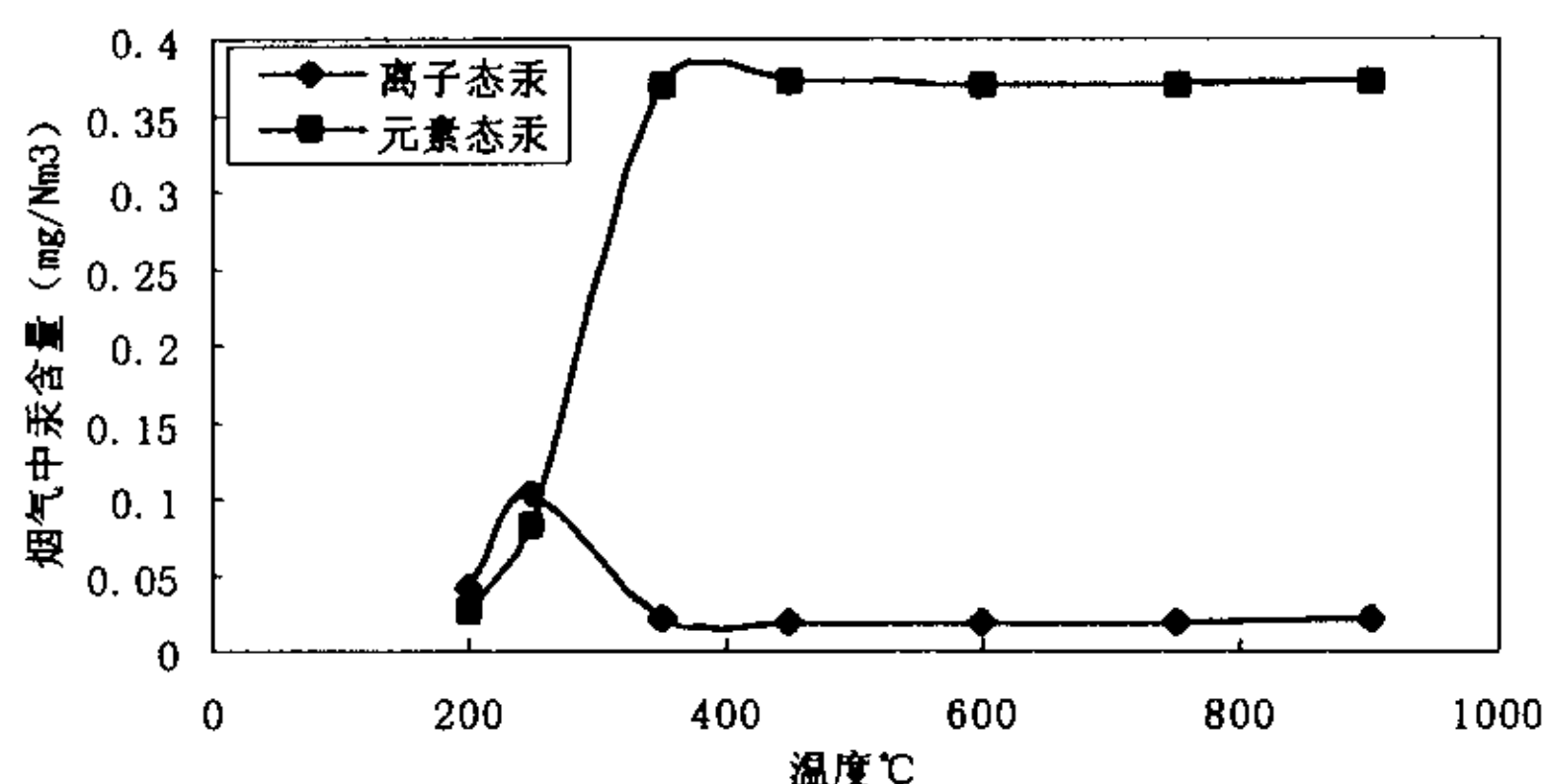


图 4.2 不同反应温度烟气中汞含量

从图 4.2 中可以看出在烟气中元素态汞含量在低温段 (200-350℃) 随着温度增加而显著增加,当温度大于 350℃以后,这时垃圾中大部分汞已经挥发,因此随温度升高含量无明显变化。烟气中离子态汞含量先是随温度升高而增加,这也许是因为垃圾在 200℃焚烧时,由于温度太低大部分汞仍然残留在垃圾中而没有被挥发出来,在 250℃焚烧时,垃圾中的汞被逐渐挥发出来,因此烟气中元素态汞和离子态汞都开始增加。当温度大于 250℃以后,离子态汞含量开始逐渐减少,此时元素态汞含量显著增加,可见这时烟气中元素态汞占主要优势。当温度大于 350℃以后,烟气中离子态含量很低,并不再随温度变化而变化。

从图 4.3 中可以看出在 200℃的燃烧实验中,由于温度低,垃圾未能充分燃烧,此时大部分汞以固态形式存在于残渣中。随着实验温度的增加,垃圾中的汞开始挥发进入到烟气中,而以固态形式存在于残渣中的汞含量相对来说比较低,当温度大于 450℃以后,残渣中汞含量基本上不再变化。

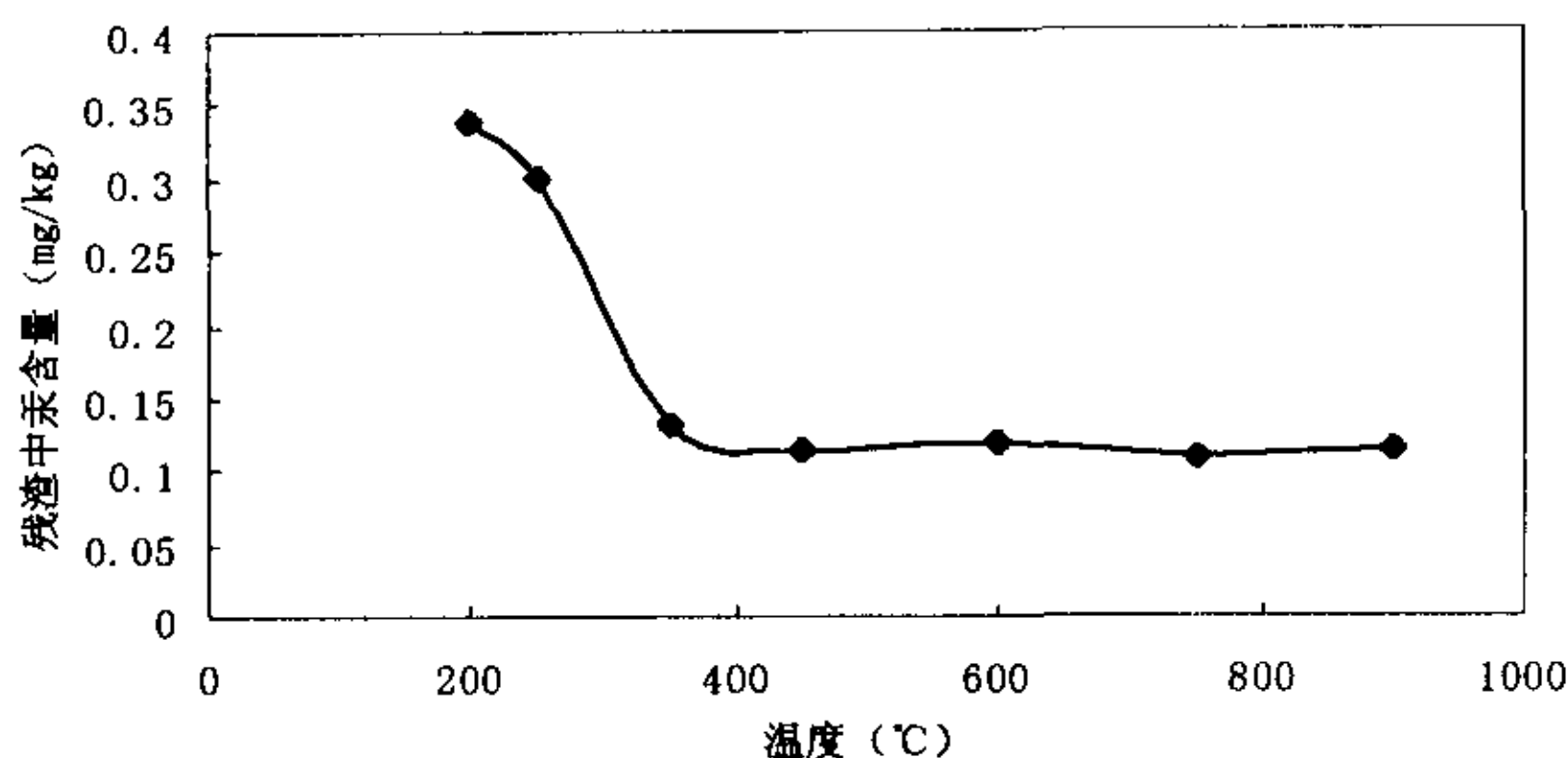


图 4.3 不同反应温度残渣中汞含量

从图 4.4 中可以看出烟气中汞所占百分比随着燃烧温度的增加而增加，相对应残渣中汞所占百分比则随温度增加而减少。当温度大于 350℃ 以后，74% 左右的汞都挥发而进入到烟气中，此挥发量将不再随温度升高而变化，这一结果与国外其它研究者的结果是相似的。国外的研究表明，在垃圾焚烧过程中，原垃圾中大于 80% 的汞会进入到烟气中，只有小于 20% 的汞残留在底渣中。从实验中我们也可看出汞易挥发的特性。

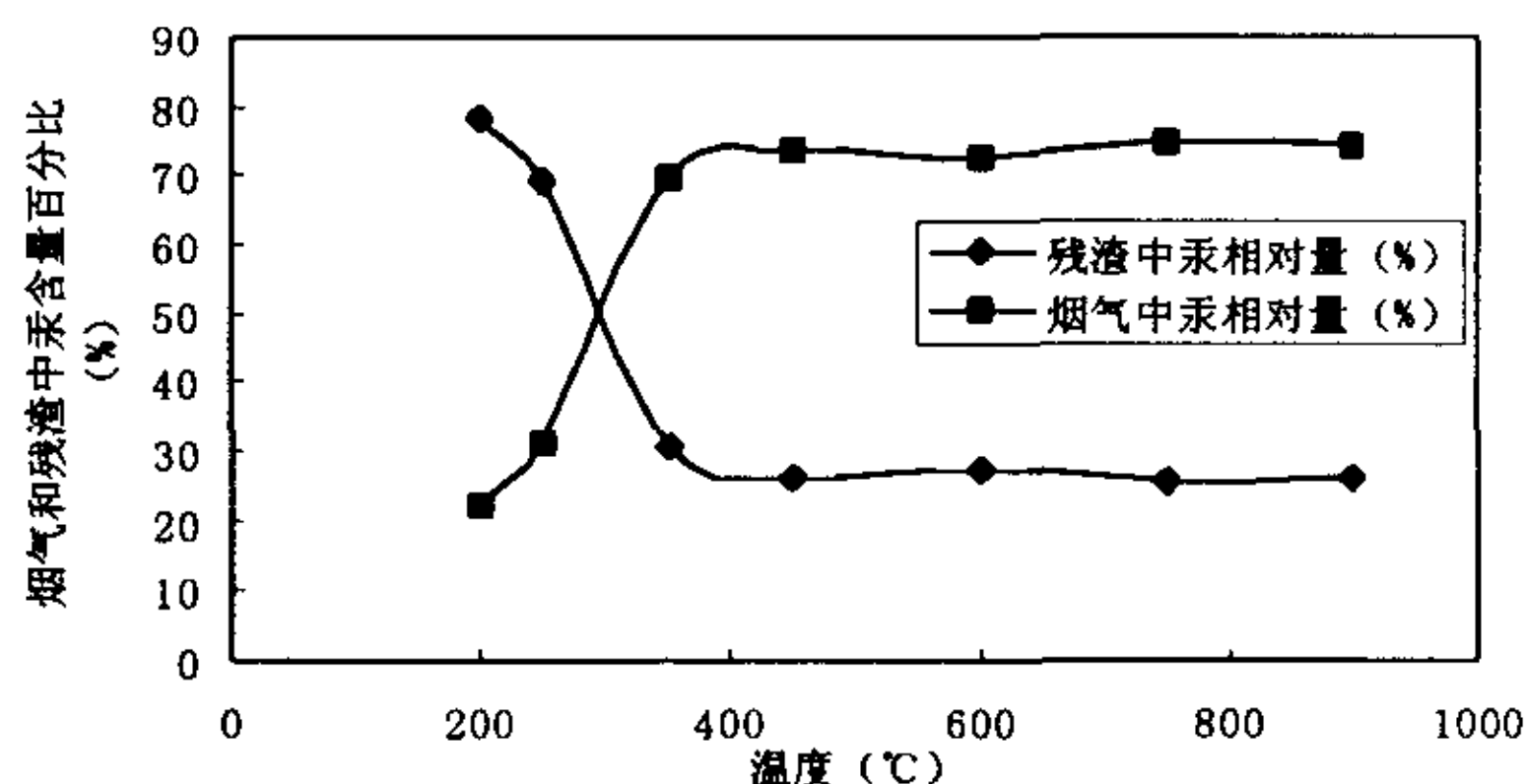


图 4.4 不同反应温度烟气和残渣中汞含量相对原生垃圾中总汞的百分比

从图 4.5 中可以看出，随着温度的升高，烟气中主要以元素态为主，尤其是当焚烧温度大于 350℃ 以后，元素态汞在烟气中所占百分比达到 95% 左右，而离子态汞在温度较低时所占百分比比较多，尤其是 200、250℃ 时，在烟气中所占百分比为 60% 左右，随着温度的升高，汞的一些化合物开始分解成元素态汞，所以烟气中离子态汞逐渐减少，相应的元素态汞增加。CHANG Y. WU^[13] 等人指出，当温度大于 250℃ 时，烟气中的汞大部分都以元素态存在。氧化汞在 500℃ 时热稳定性很差，分解为元素态汞和氧气。而氯化汞在 300℃ 左右时，热稳定性很差。

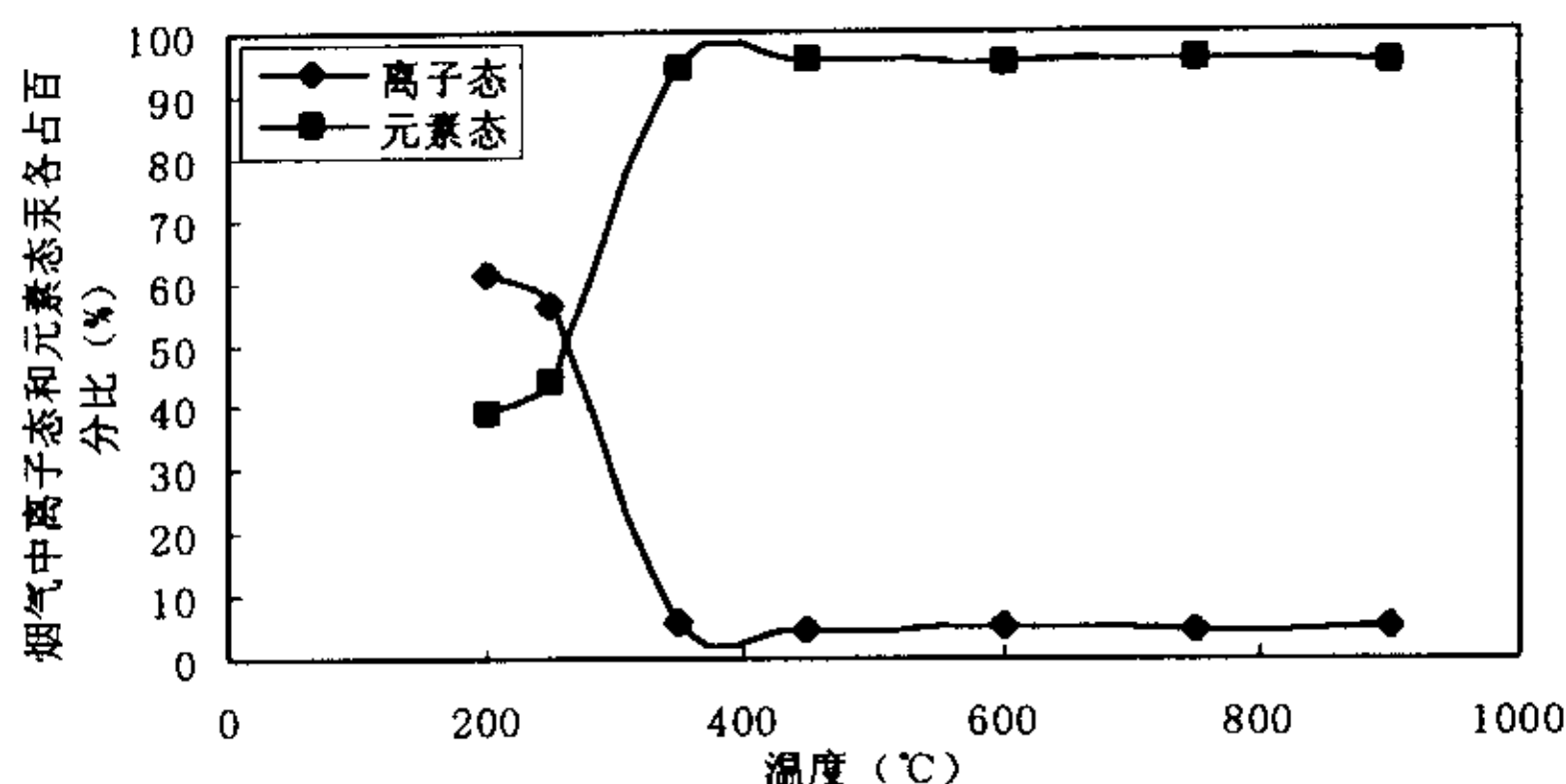
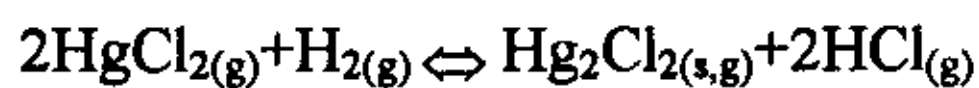
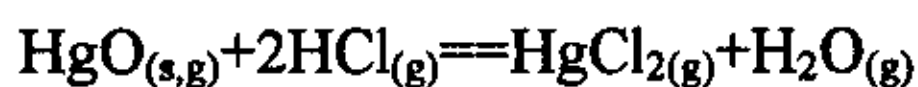
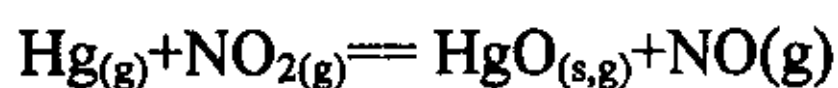
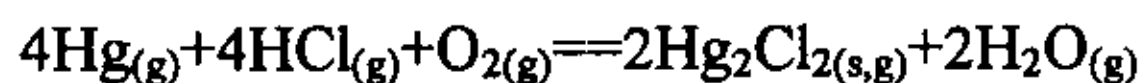
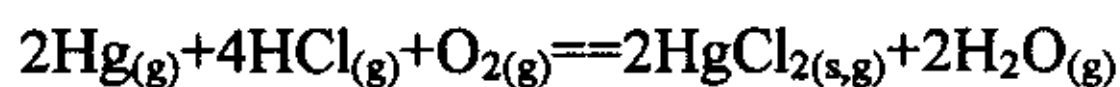
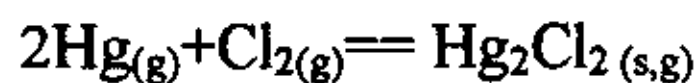
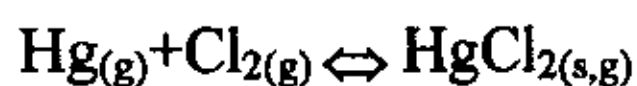
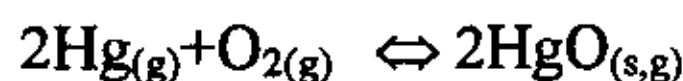


图 4.5 烟气中元素态和离子态汞各占百分比

重金属汞在焚烧炉中的主要形态为 Hg 、 HgCl_2 、 HgCl 、 HgO 、 Hg_2Cl_2 ，现阶段的研究认为 Hg 在气相中通常以二价形式存在^[14]，其范围可在 10% 至 90% 变化。重金属汞在焚烧炉中以及随后的烟气内可能发生的反应为以下一些反应方程式^[15,16,17]。



Miguel A. Fernandez^[18]等人通过研究后发现，重金属在燃烧过程中以何种形态出现，取决于其化合物的热力学稳定性。如果氧化态的热力学稳定性大于氯化态，元素则被机械迁移并构成飞灰颗粒的基体，使其呈现碱性；当两者稳定性相差不多时，金属经历挥发—冷凝和机械迁移两种机理过程；当氯化态的热力学稳定性大于氧化态时，重金属氯化物主要经历挥发—冷凝过程，沉降在飞灰颗粒表面，从而形成具有高度可溶性的化合物。

在垃圾焚烧电厂，垃圾在炉膛中焚烧，烟气在离开炉膛后，烟温逐渐降低，直至经过烟囱排入大气。根据文献^[19]，在锅炉的燃烧器区域，所有的汞均以单质形式存在，在后燃烧区域，烟气温度逐渐降低，出现汞的氧化形态。因此了解不同温度下烟气中汞以何种形态存在，有助于我们根据除尘前的烟温有针对性的对不同价态的汞进行脱除，从而提高烟气中汞的捕捉率。

第三节 温度对其余几种重金属分布特性的影响

前一节我们讨论了焚烧温度对重金属汞分布特性的影响，这一节我们将讨论焚烧温度对重金属 Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 的影响。由于重金属在不同温度下具有不同的挥发特性，因此其挥发量也不同。垃圾焚烧过程中，烟气在离开炉膛到最后从烟囱中排入大气，中间经过了一系列温度的变化，重金属在这一系列温度变化中主要经历蒸发和冷凝过程。本实验研究了温度对重金属挥发量的影响，为重金属在燃烧过程中的化学反应机理的研究提供科学依据。

对垃圾焚烧过程中燃烧区域温度的影响，至今尚无定论，如 Leo S.Morf 和 Ming-Yen Wey 等人指出焚烧温度的变化对所选取的 Cu、Zn、Cd、Pb 等金属的影响甚微，而 CHANG Y.WU 和 ROBERT G.BARTON 等人指出温度的变化对金属分布的影响很大。

实验中，我们将一份垃圾样品用前面所介绍的消解方法，测出焚烧前垃圾中的重金属（Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr）的含量，然后与残渣中重金属含量和烟气中重金属含量进行比较，求出不同温度下重金属最大挥发量。

$$\text{最大挥发量} = 1 - \frac{\text{残渣中重金属浓度 (mg/kg)}}{\text{焚烧前垃圾中重金属浓度 (mg/kg)}} \times 100\%$$

不同焚烧温度下，重金属 Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 的最大挥发量如图 4.6-4.11 所示：

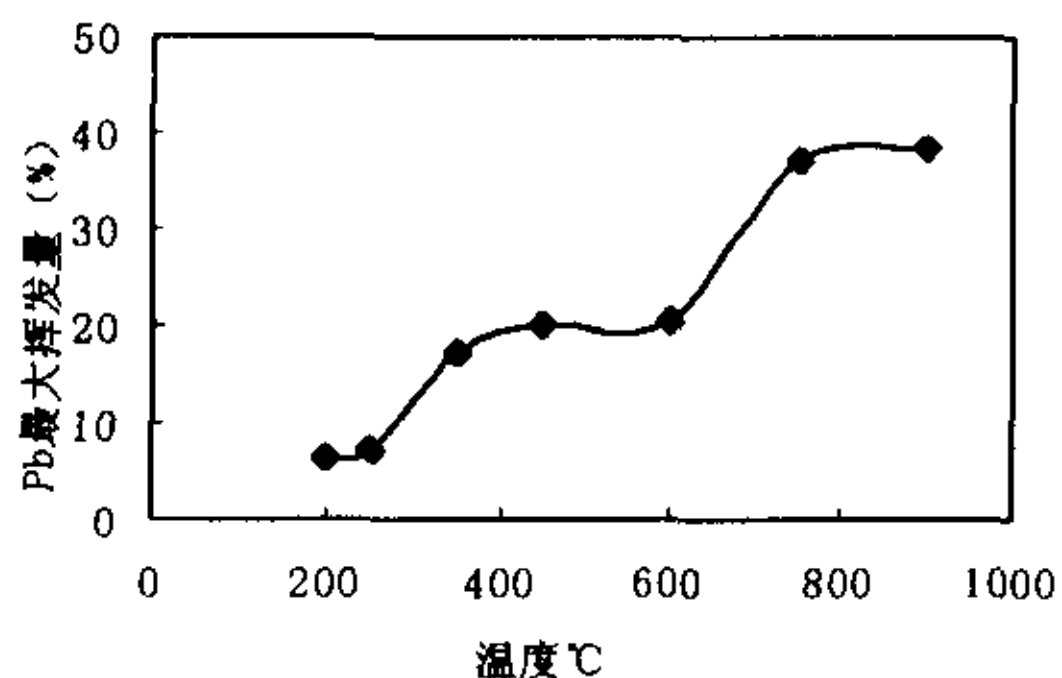


图 4.6 不同温度下 Pb 最大挥发量

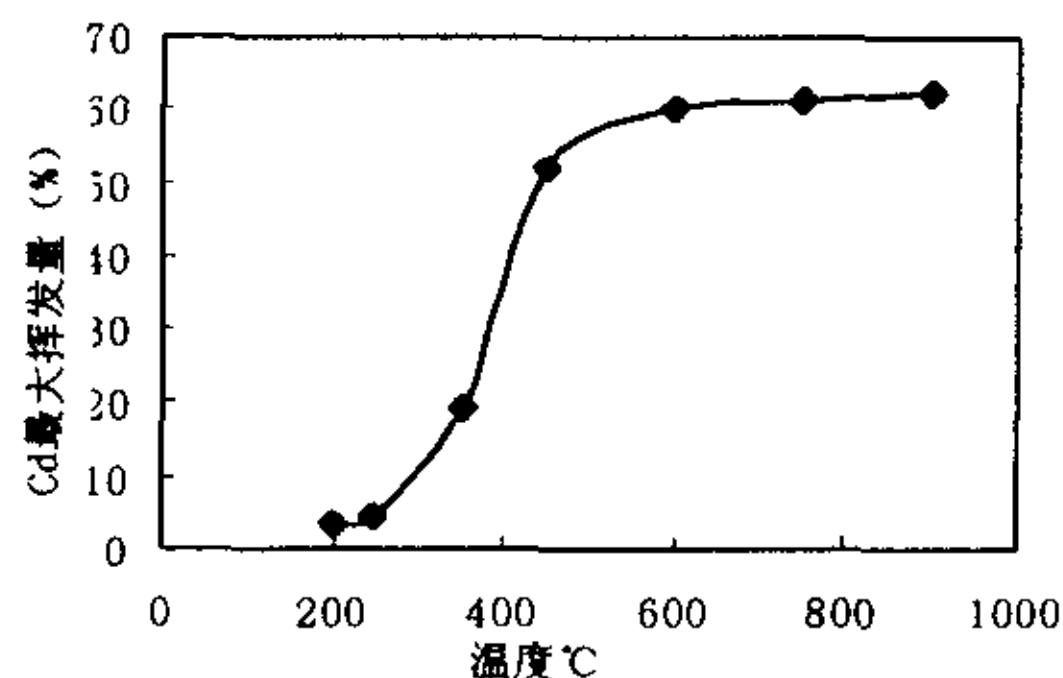


图 4.7 不同温度下 Cd 最大挥发量

图 4.6 中可以看出，Pb 的挥发量有两个突变过程，一个是 250℃，一个是 600

℃, 在 200-250℃时, Pb 的挥发量很低 (7%左右), 大于 250℃, 烟气中重金属 Pb 浓度有个显著增加, 挥发量达到 20%, 其后随温度变化增加开始缓慢。当温度大于 600℃时, 烟气中重金属浓度第二次显著增加, 焚烧温度为 750℃时, 挥发量达到 37.17%, 焚烧温度继续增加到 900℃时, 挥发量则变化不大, 为 38.32%。

现阶段的研究表明, 铅的氧化态和氯化态都具有挥发性, 300℃时 Pb 开始以 PbCl_2 挥发, 430℃挥发完全, 超过 800℃时, 以 PbO(g) 为主, 同时随着 $\text{PbCl}_2(\text{g})$ 缓慢分解, 有少量 PbCl(g) 存在, 在 200℃到 400℃时, 有少量 $\text{PbCl}_4(\text{g})$ 存在, 温度超过 1000℃存在气态元素 Pb(g) 。

图 4.7 中可以看出 Cd 的挥发温度很低, 在 250℃时就开始有少量挥发, 其后随焚烧温度的增加挥发量开始显著增加, 在 600℃时挥发量达到 60.28%, 然后随温度的增加挥发量变化不大, 在 900℃时挥发量为 62.09%。

有资料表明, 当温度超过超过 300℃, Cd 逐渐转为 $\text{CdCl}_2(\text{g})$, 400℃时挥发完全, 超过 1000℃, 元素 Cd(g) 是气相的主要成分。可见在我们的实验中, $\text{CdCl}_2(\text{g})$ 是在我们实验温度范围内所收集到的烟气中主要成分。

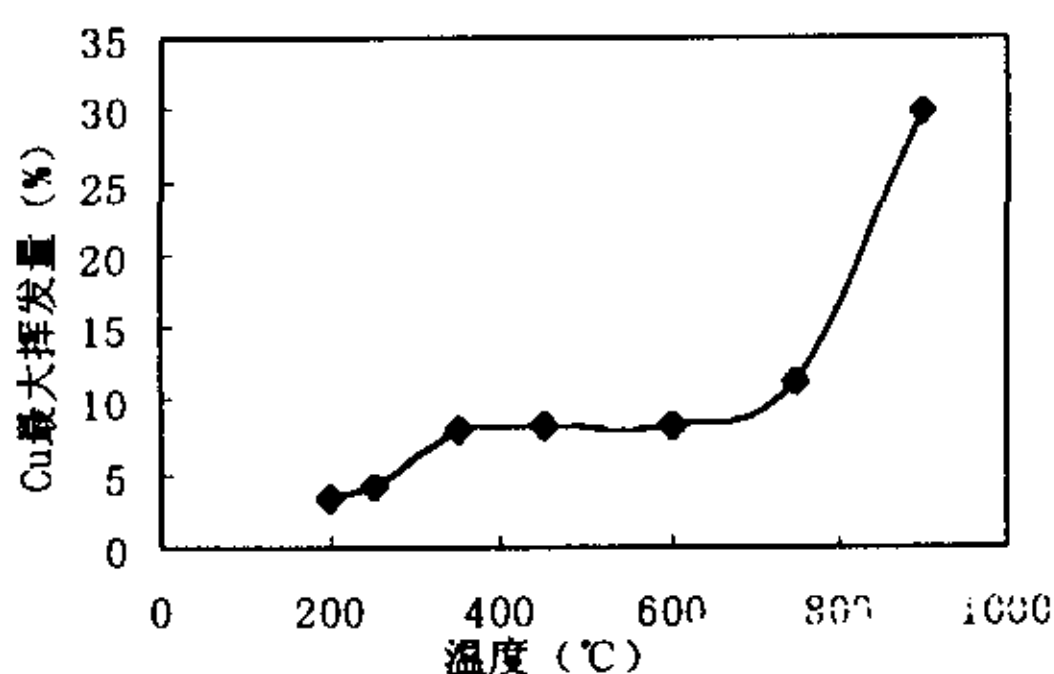


图 4.8 不同温度下 Cu 最大挥发量

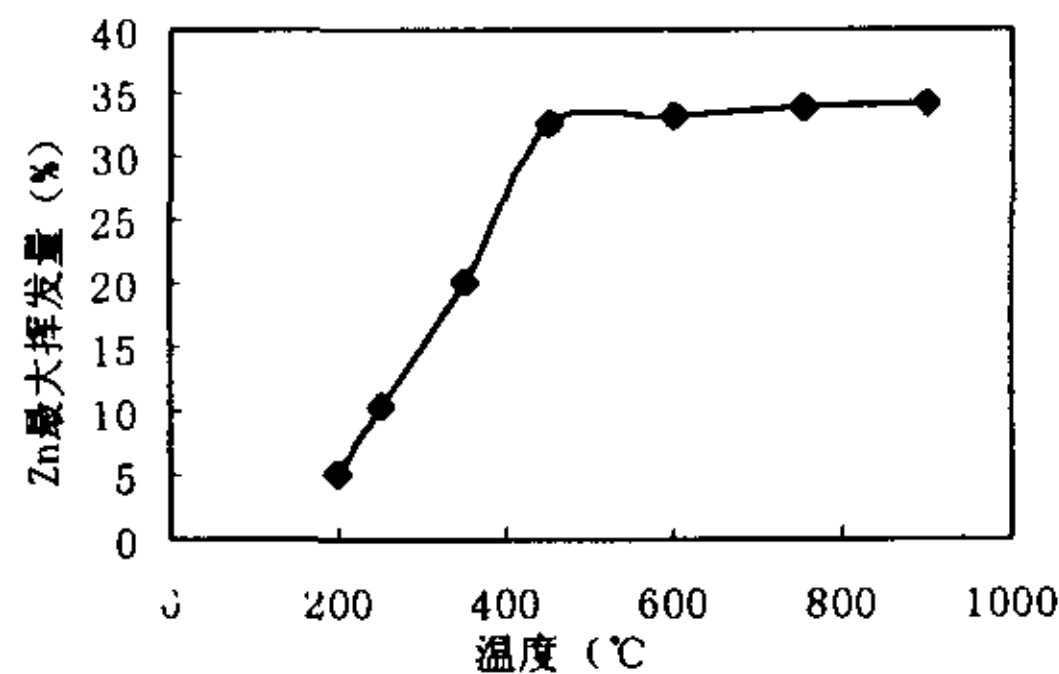


图 4.9 不同温度下 Zn 最大挥发量

从图 4.8 中可以看出, 700~900℃对 Cu 的挥发量影响最为显著。在 250℃挥发量虽然增加, 但增加不大。从金属 Cu 的沸点来看, 铜及其氯化物氧化物的沸点也很高, 在 200℃以内 CuCl_2 稳定存在, 而在 100~700℃之间 CuO 稳定存在, 高温下, 700~900℃之间以 Cu_3Cl_3 为主, 高于 900℃, CuCl 为主。

从图 4.9 中可以看出, Zn 的挥发温度相对于其它几种重金属来说比较低, 在 200℃挥发量就开始增加, 到 450℃时挥发量达 32.51%, 在更高温度下焚烧, 挥发量则增加不大, 在 900℃时, 挥发量为 34.17%。

国外研究表明, 在所有的挥发种类当中, 锌的含量最多。常温下为 $\text{ZnCl}_2(\text{s})$, 温度在 280℃左右时转为 ZnO(s) , 同时 $\text{ZnCl}_2(\text{g})$ 开始形成, 但数量随温度的增加缓慢, 到 800℃时大约有 20%的 Zn 呈挥发态, 元素态 Zn 的沸点也很低, 只有 420℃。可见在管式炉不同温度的焚烧实验中, 烟气中重金属 Zn 主要是以 $\text{ZnCl}_2(\text{g})$ 和 Zn 的元素态形式存在。

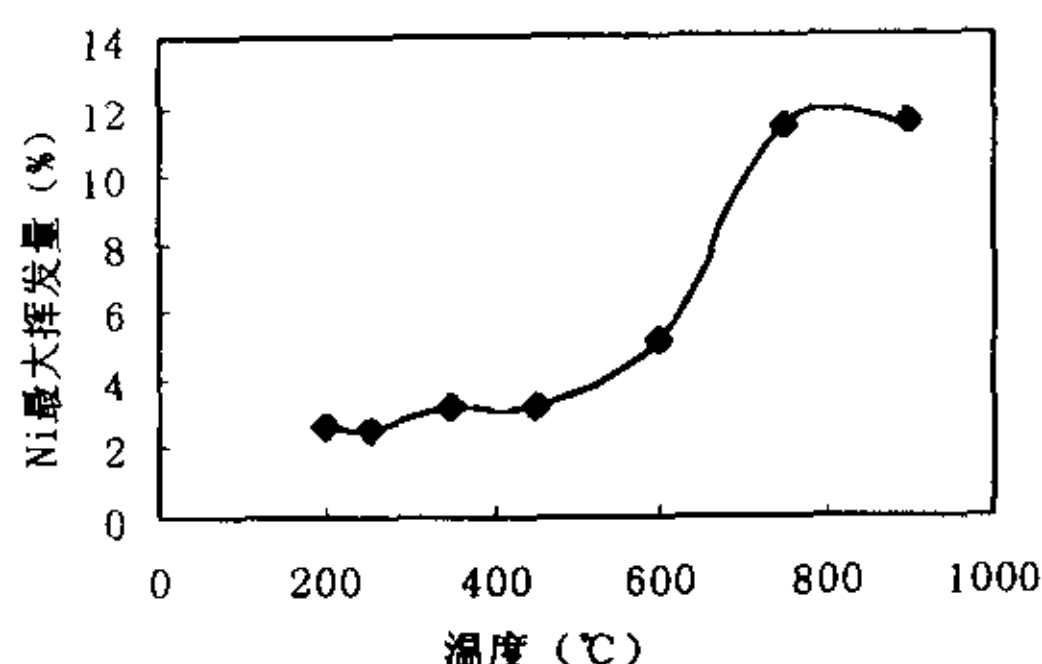


图 4.10 不同温度下 Ni 最大挥发量

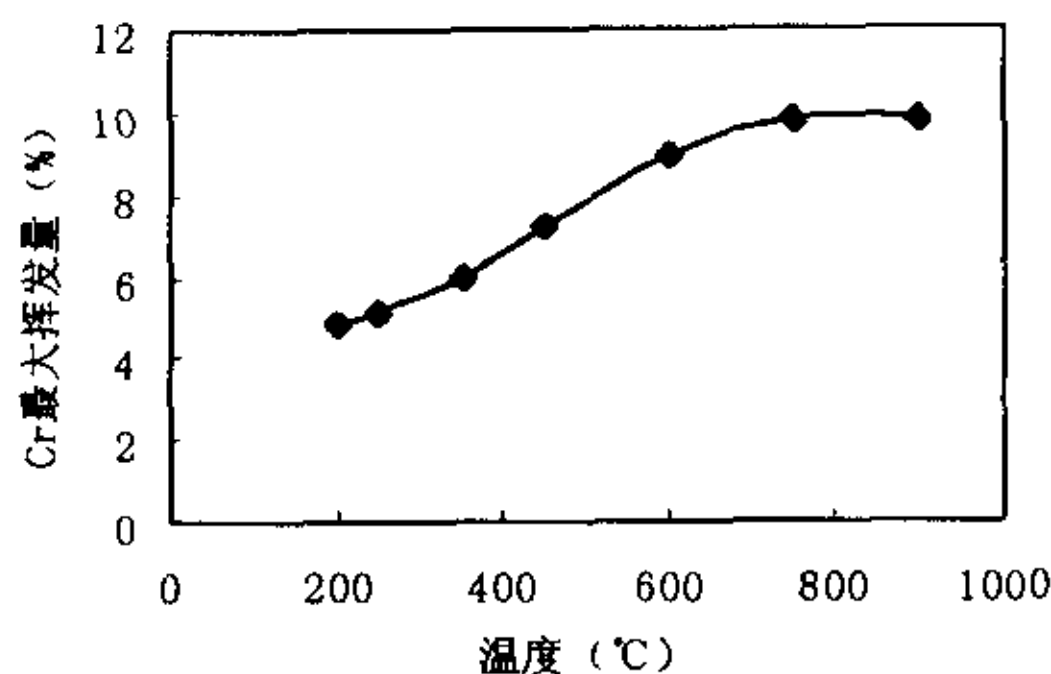


图 4.11 不同温度下 Cr 最大挥发量

从图 4.10 中可以看出，重金属 Ni 在 450℃ 以前，挥发量随焚烧温度增加变化不大，在 200℃ 时，挥发量为 2.63%；在 450℃ 时，挥发量为 3.19%。当温度大于 450℃ 时，重金属 Ni 的挥发量开始显著增加，在 750℃ 挥发量为 11.37%，其后随温度升高，挥发量增加不大，900℃ 时挥发量为 11.48%。

重金属 Ni 的沸点相当高，在常温下只是以 NiCl_2 稳定存在，温度超过 250℃ 时转为 NiO ，在更高的温度范围内有少量的 $\text{NiCl}_2(\text{g})$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{g})$ 以及 $\text{NiCl}(\text{g})$ 出现。只有当温度超过 1500℃ 时，烟气中才会有元素态 Ni 出现。

从图 4.11 中可以看出，重金属 Cr 的挥发量在 200-750℃ 之间缓慢增加，在 750℃ 以后，挥发量变化不大。从文献中知道，在 250-350℃，烟气中开始出现 CrO_2Cl_2 ，在更高温度下，烟气中会出现 CrO_3 ，但由于 Cr 及其化合物的沸点都比较高，因此其挥发量也比较低，在 900℃ 时 Cr 的挥发量也只有 9.83%。

为比较 Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 在不同焚烧温度下挥发量的大小，我们将图 4.6-4.11 汇总于一张图中，见图 4.12 所示：

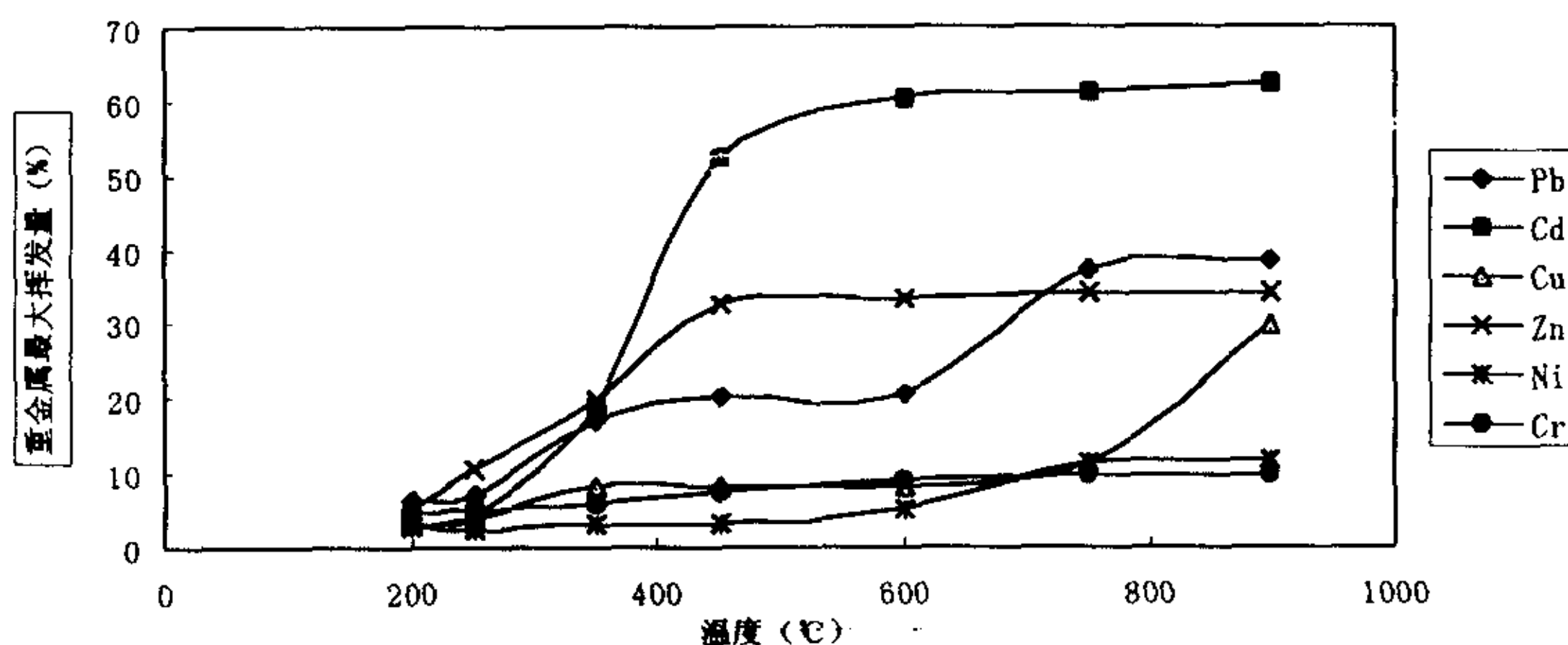


图 4.12 不同温度下重金属最大挥发量汇总

从图 4.12 中可以看出，挥发量最大的是 Cd，达到 62.09%，可见 Cd 属于易挥发重金属，在垃圾焚烧过程主要以气态出现在烟气中，而在底渣中含量很少；

而 Zn 和 Pb 在高温下的挥发量差不多,都为 38%左右,国外研究表明^[20],在电厂垃圾焚烧过程中(焚烧温度为 950℃时),大约有 46.1%的 Zn 以固态形式残留在底渣中,而大约有 44.3%的 Pb 以固态形式残留在底渣中;重金属 Ni 和 Cr 属于难挥发重金属,挥发量随焚烧温度的增加而缓慢增加,但即使在高温焚烧下(900℃)最大挥发量也只有 10%左右,可见在垃圾焚烧过程中,重金属 Ni 和 Cr 大部分是以固态形式残留在底渣中;重金属 Cu 在低温区属于难挥发重金属,挥发量与 Ni 和 Cr 相似,但在高温段,挥发量开始显著增加,挥发量与 Zn 和 Pb 相似。由于电厂垃圾焚烧中,焚烧温度大多在 900℃,因此在垃圾焚烧中,Cu 以气固两相出现,但主要为固相且大多分布在底灰中。

目前将重金属按挥发特性分类可分为挥发性元素(挥发温度小于 600K),半挥发性元素(挥发温度 600-1400K)和不挥发性元素(挥发温度大于 1400K)。以此分类,挥发性元素有汞(Hg)、钪(Sc)等,半挥发性元素有锑(Sb)、砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)、锌(Zn)等,不挥发性元素有钡(Ba)、铍(Be)、铬(Cr)、镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)、银(Ag)等^[21]。

从以上管式炉的实验研究中可以看出,不同重金属在不同焚烧温度下,其挥发量有很大区别,虽然在电厂垃圾焚烧中,重金属在焚烧过程中的迁移和分布非常复杂,但管式炉的实验研究仍然为垃圾焚烧过程中重金属的迁移和分布提供理论依据。

本章小节

本章我们主要利用实验室小型管式炉,焚烧垃圾混合物,模拟相应的烟气组成,研究不同焚烧温度对重金属分布特性的影响,结论如下:

1. 根据不同垃圾组分所含重金属以及我国城市垃圾的一般成分,我们对垃圾组分进行配比用于管式炉焚烧。其中厨余垃圾 41%,报纸 18.6%,其它纸 18%,塑料 6.1%,棉布 8.5%,杂草 7.8%。

2. 汞极易挥发,在温度超过 350℃时就完全挥发,且烟气中主要以元素态汞为主(95%左右)。

3. 在 200℃管式炉焚烧中,由于温度低垃圾不能充分燃烧,因此大部分汞还是以固态形式残留在灰渣中,随着实验温度的增加,垃圾中的汞开始挥发进入到烟气中,而以固态形式存在于残渣中的汞含量相对来说比较低,当温度大于 450℃以后,残渣中汞含量基本上不再变化,占原生垃圾中汞含量的 26%左右。

4. 在 200-250℃时,Pb 的挥发量很低,大于 250℃,烟气中重金属 Pb 浓度有个显著增加,挥发量达到 20%,其后随温度变化增加开始缓慢。当温度大于 600℃时,烟气中重金属浓度第二次显著增加,焚烧温度为 750℃时,挥发量达到 37%左右,焚烧温度继续增加到 900℃时,挥发量则变化不大。

5. Cd 的挥发温度很低, 在 250℃时就开始有少量挥发, 其后随焚烧温度的增加挥发量开始显著增加, 在 600℃时挥发量达到 60%左右, 然后随温度的增加挥发量变化不大, 在 900℃时挥发量为 62%左右。

6. Cu 的主要挥发温度是在 600℃以上, 在 250℃挥发量虽然增加, 但增加不大。

7. Zn 的挥发温度相对于其它几种重金属来说比较低, 在 200℃挥发量就开始增加, 到 450℃时挥发量在 32%左右, 在更高温度下焚烧, 挥发量则增加不大, 在 900℃时, 挥发量约为 34%。

8. Ni 在 450℃以前, 挥发量随焚烧温度增加变化不大, 在 450℃时, 挥发量约为 3%。当温度大于 450℃时, 重金属 Ni 的挥发量开始显著增加, 在 750℃挥发量为 11%左右, 其后随温度升高, 挥发量增加不大。

9. Cr 的挥发量在 200-750℃之间缓慢增加, 在 750℃以后, 挥发量变化不大。由于 Cr 及其化合物的沸点都比较高, 因此其挥发量也比较低, 在 900℃时 Cr 的挥发量也只有 9%左右。

10. Hg 为挥发性元素、Pb、Cu、Zn 为半挥发性元素, Ni、Cr 为不挥发性元素。

参考文献

1. Floyd Hasselriis, Anthony Licata, Analysis of heavy metal emission data from municipal waste combustion, Journal of Hazardous Material 47(1996)77-102
2. A.John Chandler, Effect of Waste Separation on Municipal Solid Waste Incinerator Emissions, the 88th Annual Meeting & Exhibition San Antonio,Texas,June 18-23,1995
3. Vogg,H., Braun H.,etc, The specific role of cadmium of mercury in municipal solid waste incineration, Waste Management & Research 4,65-74,1986
4. Kuen-Sheng Wang, Kung-Yuh Chiang, Wen-Ti Chu, Fate and Partitioning of Heavy Metals Affected by Organic Chloride Content During A Simulated Municipal Solid Waste Incineration Process, J.ENVIRON.SCI.HEALTH, A32(7),1877-1893(1997)
5. Lamborg C H , Hoyer M E , Keeler G J , et al , Particulate-Phase Mercury in the Atmosphere: Collection /Analysis Method Development and Applications, In: Watras , C J , Mercury as a Pollution-Towards Integration and Synthesis Florida: CRC Press Inc , 1994,251-259
6. Hall B. The Gas Phase Oxidation of Elemental Mercury by Ozone . Water , Air and Solid Pollution , 1995, 80: 301-315
7. Law,S.L and Gordon,G.E , Source of metals in municipal incinerator emission , Environ.Sci.Technol, 12(5),566-573(1978)
8. Walter M.Shaub, Mercury emissions from MSW incinerators: An assessment of the current

- situation in the United States and forecast of future emissions, *Resource, Conservation and Recycling*, 9(1993)31-59
9. Thomas D.Brown, Dennis N.Smith,etc, Mercury Measurement and Its Control: What We Know, Have Learned, and Need to Further Investigate, *Air & Waste Manage.Assoc.* 49: 628-640, 1999
 10. L.Liberti M.Notarnicola, V.Anicarelli V.Campanaro,etc, Mercury removal with powdered activated carbon from flue gases at the Coriano municipal solid waste incineration plant, *Waste Manage Res* 1998: 16:2:183-189
 11. Edwin A. Korzun and Howell H.Heck, Sources and Fates of Lead and Cadmium in Municipal Solid Waste, *J.Air Waste Manage. Assoc*, Volume 40,No.9,1990
 12. 孙正艺, 城市生活垃圾处理, 《化学工程师》1/1999, 总第 70 期
 13. CHANG Y.WU and PRATIM BISWAS, An Equilibrium Analysis to Determine the Speciation of Metals in an Incinerator, *COMBUSTION AND FLAME* 93: 31-40(1993)
 14. DIRK VERHULST and ALFONS BUEKENS, etc, Thermodynamic Behavior of Metal Chlorides and Sulfates under the Conditions of Incineration Furnaces, *Environ.Sci.Technol*, 1996,30,50-56
 15. Bjorn Hall, Oliver Lindqvist and Evert Ljungstrom, Mercury Chemistry in Simulated Flue Gases Related to Waste Incineration Conditions, *Environ.Sci.Technol*, Vol.24,No.1,1990
 16. B.HALL, P.SCHAGER and O.LINDQVIST, Chemical Reactions of Mercury in Combustion Flue Gases, *Water,Air and Soil Pollution* 56: 3-14,1991
 17. J.Krissmann, M.A.Siddiqi and P.Peters-Gerth,etc, A Study of the Thermodynamic Behavior of Mercury in a Wet Flue Gas Cleaning Process, *Ind.Eng.Chem.Res*, 1998,37,3288-3294
 18. Miguel A.Fernandez, Lluís Martinez, Merce Segarra.etc, Behavior of Heavy Metals In the Combustion Gases of Urban Waste Incinerators, *Environ.Sci.Technol.*, Vol.26,No.5,1992
 19. E.M.Prestbo, N.S.Bloom. Mercury Speciation Adsorption (MESA) method for combustion flue gas: methodology, artifacts, intercomparison, and atmospheric implications, *Water, Air, Soil Pollution*. 80 (1995), 145-158
 20. Leo S.Morf, Paul H.brunner and Sebastian Spaun, Effect of operating conditions and input variations on the partitioning of metals in a municipal solid waste incinerator, *Waste Manage Res* 2000: 18: 4-15
 21. 周一工, 燃煤电站有害金属元素、细微颗粒及温室气体排放问题, *环境科学动态*, 2000 年第 2 期, 23-26

第五章 焚烧中氯的存在对重金属分布的影响

垃圾焚烧过程中所释放出来的重金属,除了发生迁移,经历一系列演变外,其金属本身的种类也在发生变化,过去一段时间内对重金属在焚烧过程中的行为研究后表明^[1]:重金属的种类即重金属以何种形态出现非常重要,不仅影响烟雾形成过程,而且一定程度上代表甚至决定了其分布特性,重金属的转变最终将影响到净化效率。不同的燃烧条件其种类、组成比例均不一样。

垃圾焚烧过程中重金属可以同氯、硫和氧气反应生成各种不同的产物,其中氯对重金属的特性影响更为显著。Greenberg 等人^[2]指出,烟气中 HCl 浓度过高 ($10^2 \sim 10^3 \text{ mg/m}^3$) 对重金属的挥发性影响很大。研究表明,金属氯化态的蒸发压力通常都高于氧化态,当垃圾给料中无机氯(厨余物中的氯盐)或有机氯(塑料、车胎、纸张)含量较多时,燃烧过程中就有氯的存在,一定条件下与重金属反应生成粒径小^[3-7](如对于 Pb, 峰值粒径由 $0.2 \mu\text{m}$ (无氯)减为 $0.08 \mu\text{m}$ (有氯))、沸点低的氯化物而加剧了重金属的挥发,使其分布从底灰迁移到飞灰中或从飞灰迁移到烟气中,因此,垃圾焚烧过程中氯的存在对重金属的分布和迁移起着重要作用。垃圾中的有机氯主要是 PVC, 在垃圾焚烧过程中 PVC 会生成 HCl; 垃圾中无机氯主要来源于厨余垃圾中的氯盐 (NaCl), 在垃圾焚烧过程中也会生成 HCl, 由于氯的存在使重金属更易与氯反应生成金属氯化物,使燃烧产物更加复杂。近年来垃圾中氯含量逐年增加引起了国内外一些学者的重视,垃圾焚烧过程中氯的存在对重金属分布特性的影响已经成为国外研究的一个热点,而国内目前还只是针对垃圾焚烧过程中 HCl 的排放特性进行研究,对于氯对重金属分布特性的影响在国内尚未开展研究。

前一章我们研究了管式炉垃圾焚烧过程中,焚烧温度对重金属 (Hg、Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr) 分布特性的影响,这一章我们将继续利用实验室小型管式炉,研究垃圾中有机氯和无机氯在不同燃烧温度下对重金属分布的影响,以及同一温度下有机氯和无机氯对重金属分布的影响。

第一节 不同温度下有机氯和无机氯对重金属分布的影响

实验中添加的有机氯为 PVC 小丸,无机氯为食盐 NaCl,添加比例为 5%。实验装置仍然是管式炉,用于管式炉焚烧的垃圾仍然是按前一章的方法所配制的模拟生活垃圾,通过在 200、250、350、450、600、750 和 900℃ 的焚烧温度下,分析烟气及残渣中重金属 (Hg、Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr) 含量。在不同焚烧

温度下, 添加有机氯和无机氯烟气中重金属所占百分比如图 5.1-5.7 所示:

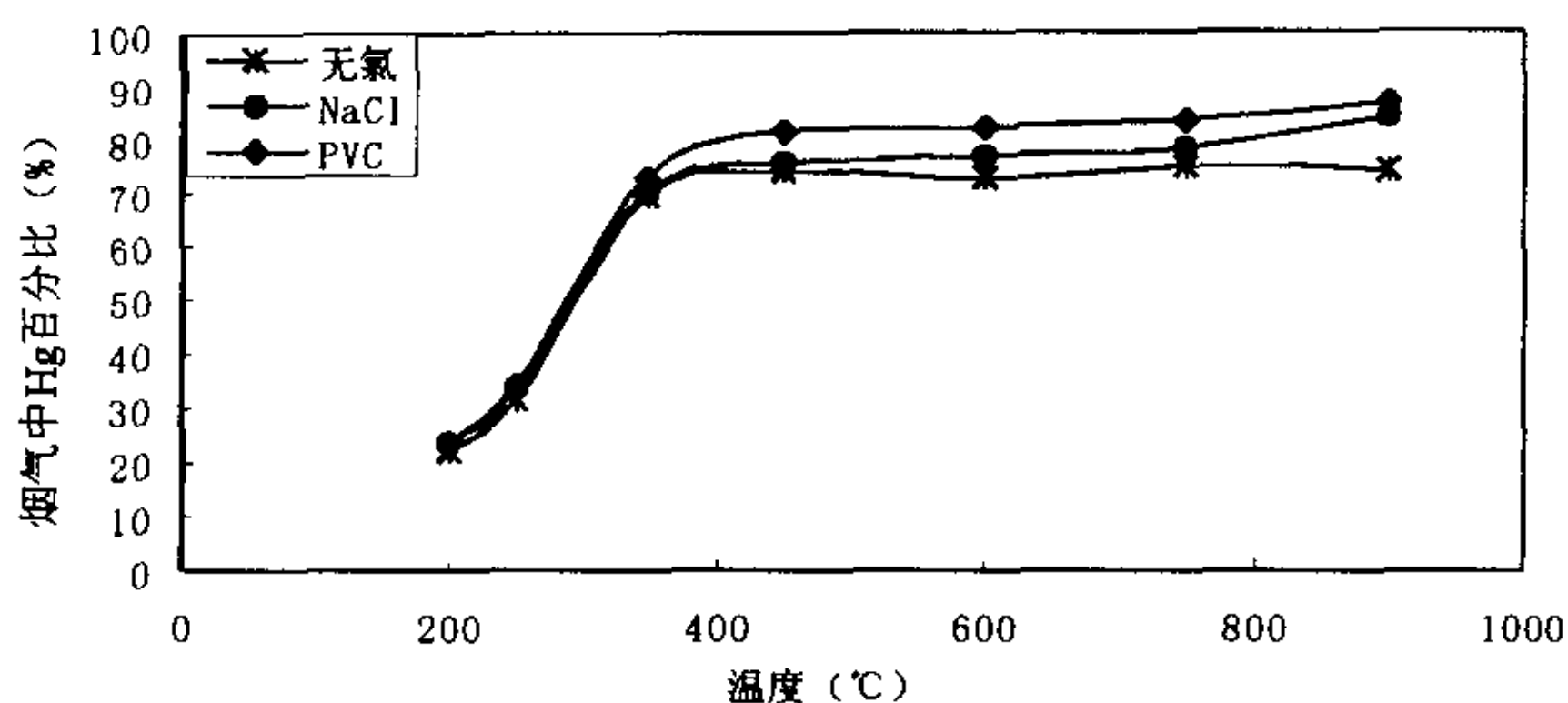


图 5.1 有机氯和无机氯在不同温度下对 Hg 分布特性影响

从图 5.1 中可以看出, 在温度低于 350°C 时, 无论是添加 PVC 还是添加 NaCl, 烟气中重金属 Hg 含量都没有增加。当温度大于 350°C 时, 添加 PVC 烟气中 Hg 含量开始有微小增加, 而添加 NaCl 则烟气中 Hg 含量仍然没有变化。当温度大于 450°C 时, 添加氯开始使烟气中 Hg 含量增加, 且 PVC 的影响大于 NaCl。

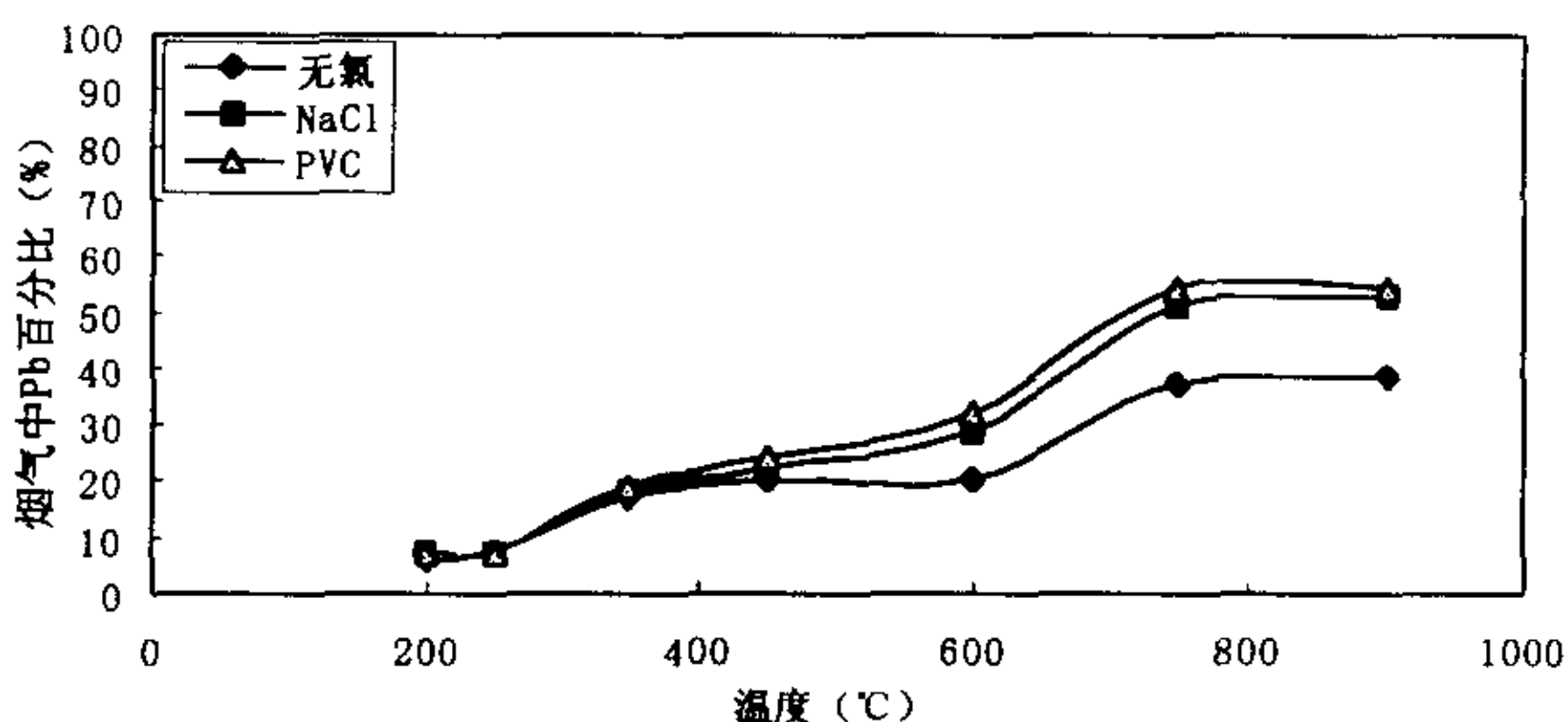


图 5.2 有机氯和无机氯在不同温度下对 Pb 分布特性影响

从图 5.2 中可以看出, 氯对 Pb 的影响温度范围为 350-750°C 之间, 在温度低于 350°C 时, 垃圾中氯对 Pb 在烟气中含量没有显著影响, 当温度大于 350°C 由于添加氯, 使烟气中 Pb 含量比不添加氯要明显增加, 但添加有机氯还是添加无机氯对 Pb 影响不是很大, 当温度大于 750°C 时, 虽然氯的存在仍然使烟气中 Pb 含量要比无氯时高, 但其浓度从 750-900°C 之间并无变, 即已达到最大挥发量。

从图 5.3 中可以看出, 氯对 Cd 的影响温度范围为 450-600°C 之间。添加有机氯和添加无机氯对 Cd 的影响比较明显, 添加有机氯更易于 Cd 向烟气中挥发。

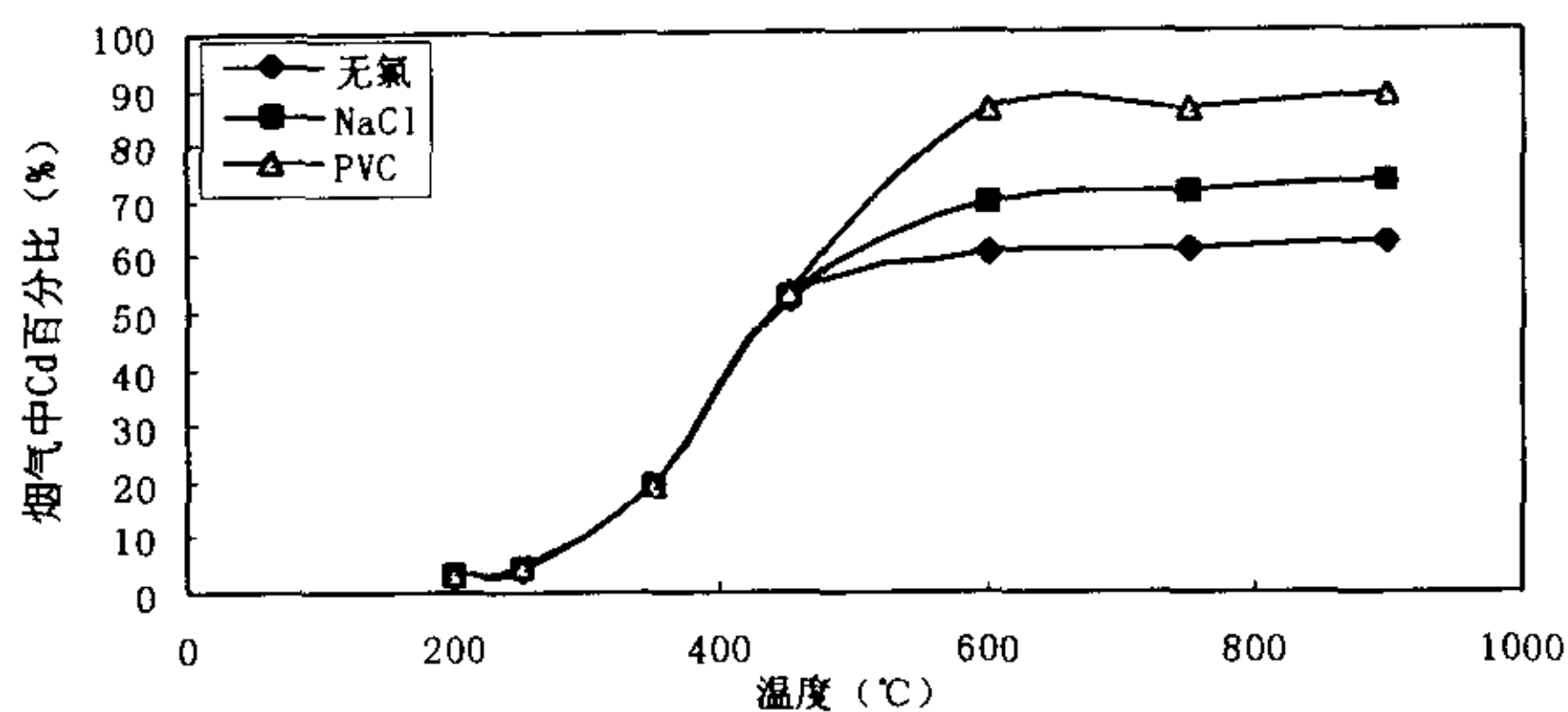


图 5.3 有机氯和无机氯在不同温度下对 Cd 分布特性影响

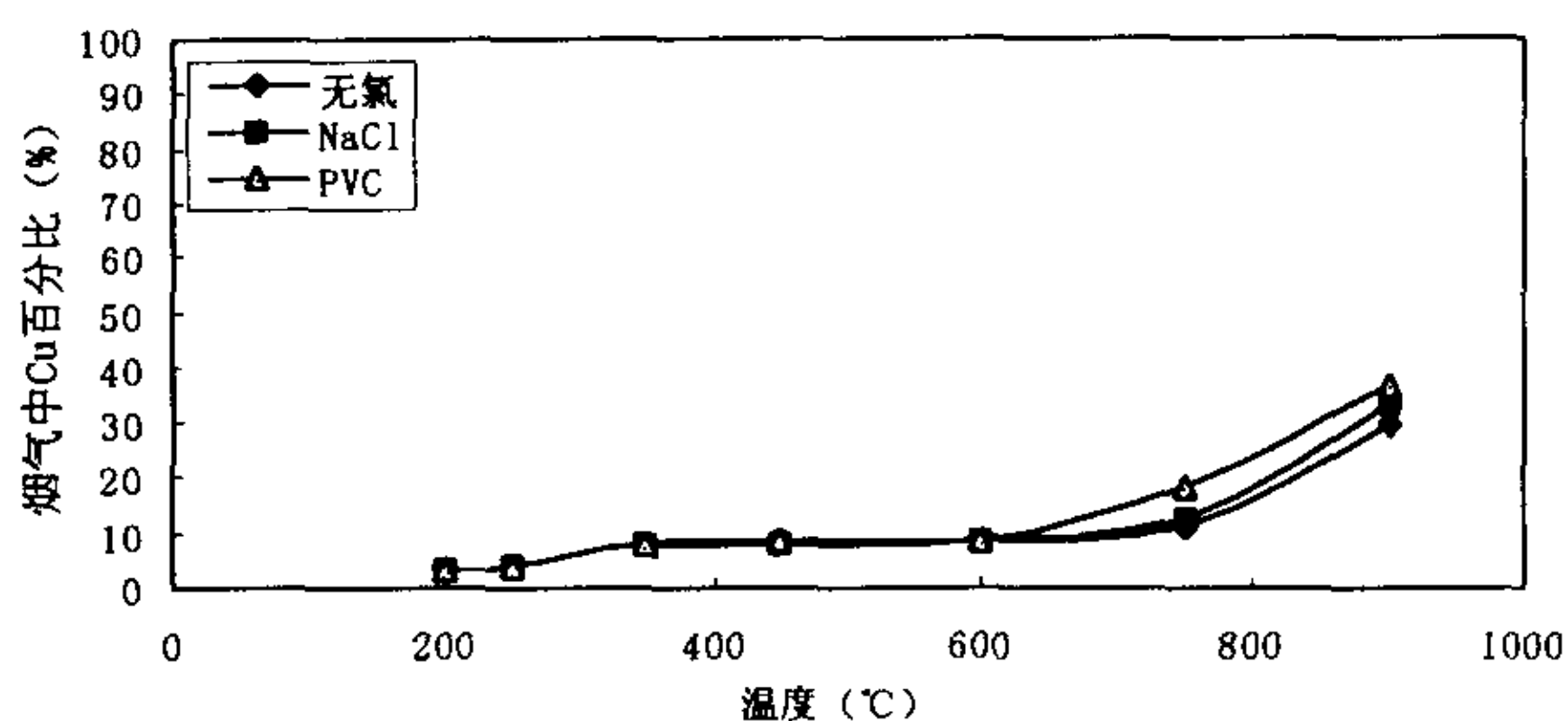


图 5.4 有机氯和无机氯在不同温度下对 Cu 分布特性影响

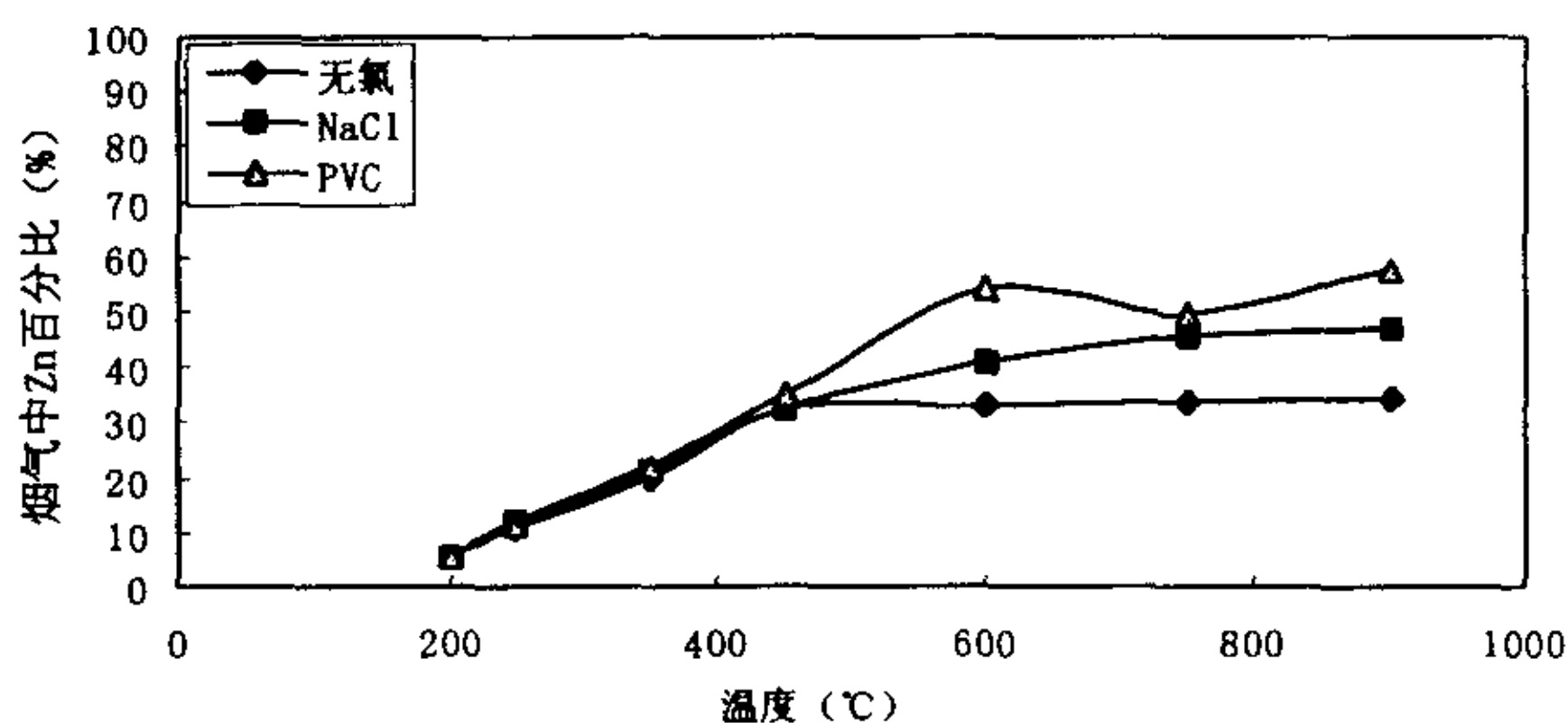


图 5.5 有机氯和无机氯在不同温度下对 Zn 分布特性影响

图 5.4 中, 无论是添加有机氯还是添加无机氯, 氯的存在对 Cu 在烟气中含量几乎无影响, 只有当焚烧温度大于 750°C 时, 添加 PVC 烟气中 Cu 含量才有微小增加。可见氯的存在对重金属 Cu 的挥发性无影响, 即不影响其分布。图 5.5 中, 氯对 Zn 的影响温度在 600°C 以上。且有机氯比无机氯更易于重金属 Zn 的挥发。添加 PVC 的曲线中, 在 750°C 烟气中 Zn 含量有个降低点, 这可能是由于实

验误差造成。

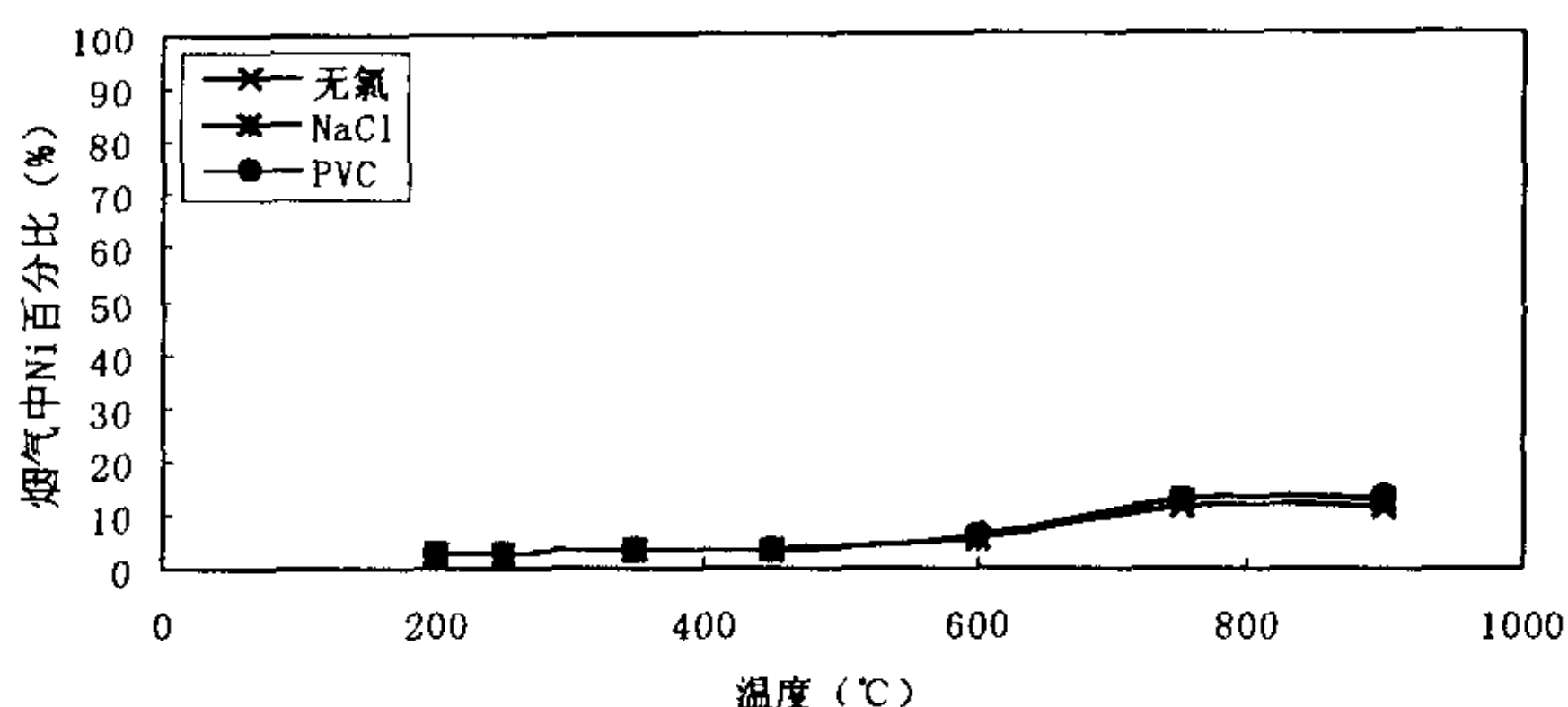


图 5.6 有机氯和无机氯在不同温度下对 Ni 分布特性影响

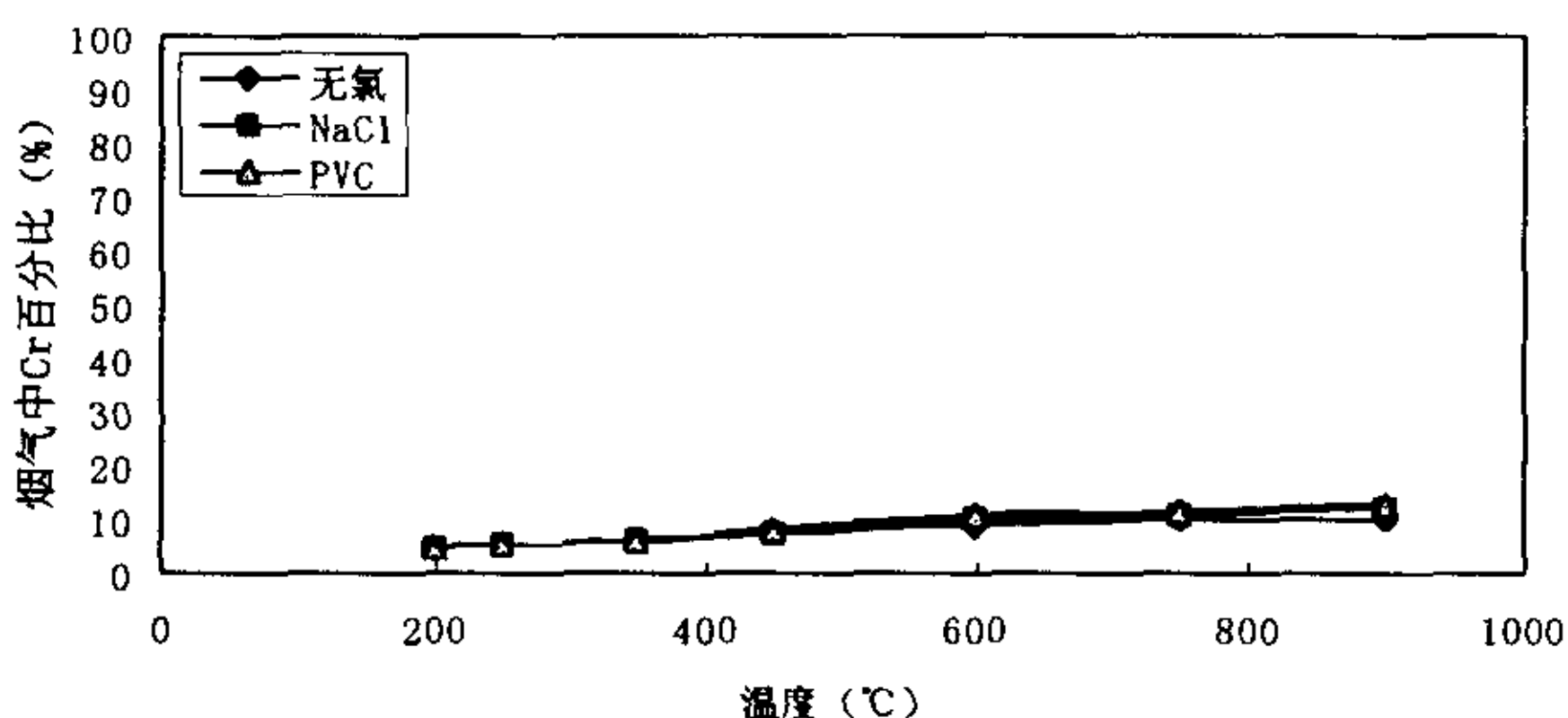


图 5.7 有机氯和无机氯在不同温度下对 Cr 分布特性影响

图 5.6 和 5.7 中可以看出, 氯的存在对 Ni、Cr 在烟气中分布几乎无影响。对于重金属 Ni, 只有当温度大于 750℃ 时才有微小影响; 对于重金属 Cr, 当温度大于 600℃ 时有微小影响, 但无论是添加有机氯还是添加无机氯则无影响。

可见在低温下, 焚烧垃圾中氯的存在对重金属分布无影响, 只有在较高温度下氯的存在才会影响金属的挥发性。焚烧垃圾中氯的存在对不同重金属的影响温度不同, 这同金属及其化合物的性质有关。

第二节 同一温度下有机氯和无机氯对重金属在烟气中分布特性的影响

前一节里我们研究了不同温度下有机氯和无机氯对重金属分布特性的影响, 这一节里我们针对同一温度, 研究有机氯和无机氯对重金属分布特性的影响。由

于在低温下,焚烧垃圾中氯的存在对重金属分布无影响,只有在较高温度下才会影响金属的挥发性,影响其分布,因此我们主要讨论在 600 和 900℃ 时,氯对重金属分布特性的影响。如下图 5.8、5.9 所示:

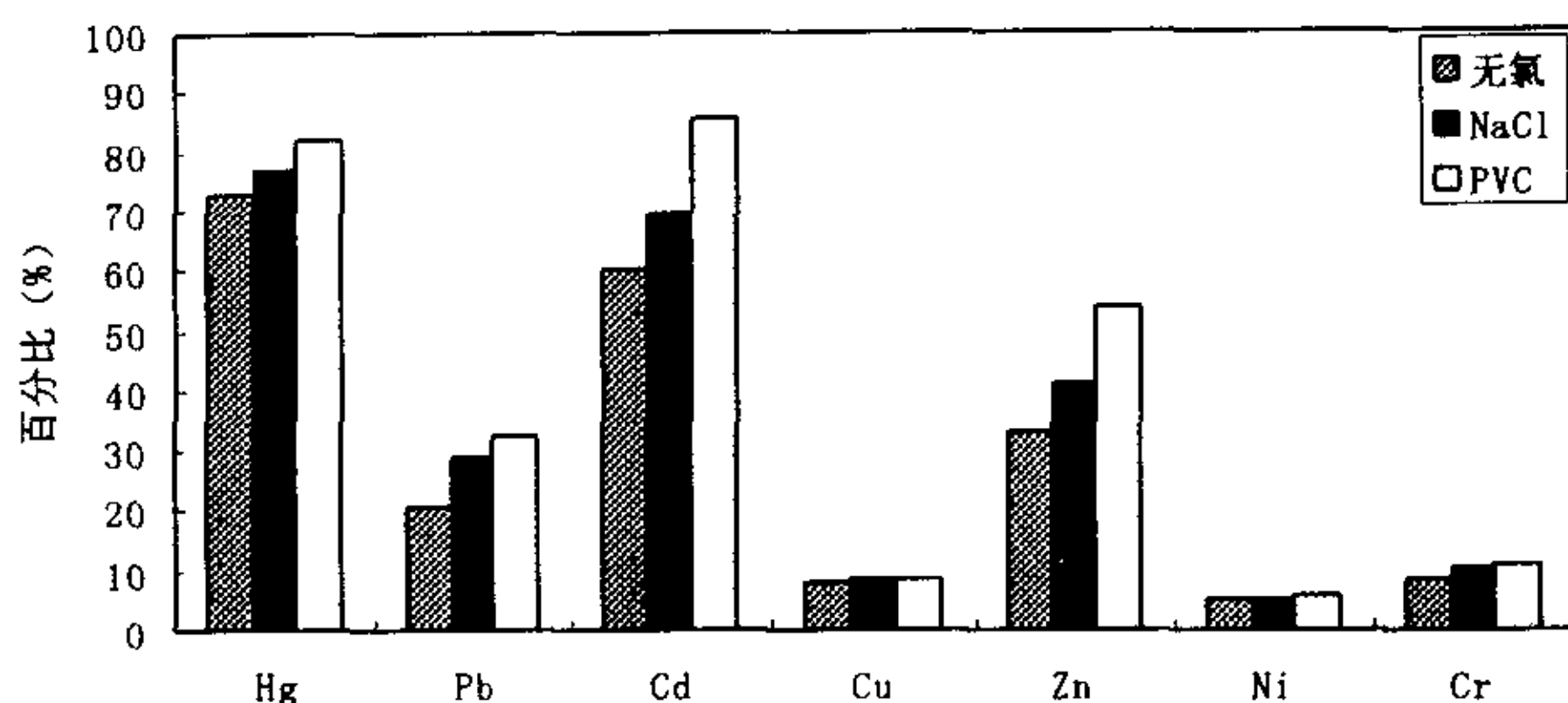


图 5.8 有机氯和无机氯对重金属在烟气中分布的影响 (焚烧温度为 600℃)

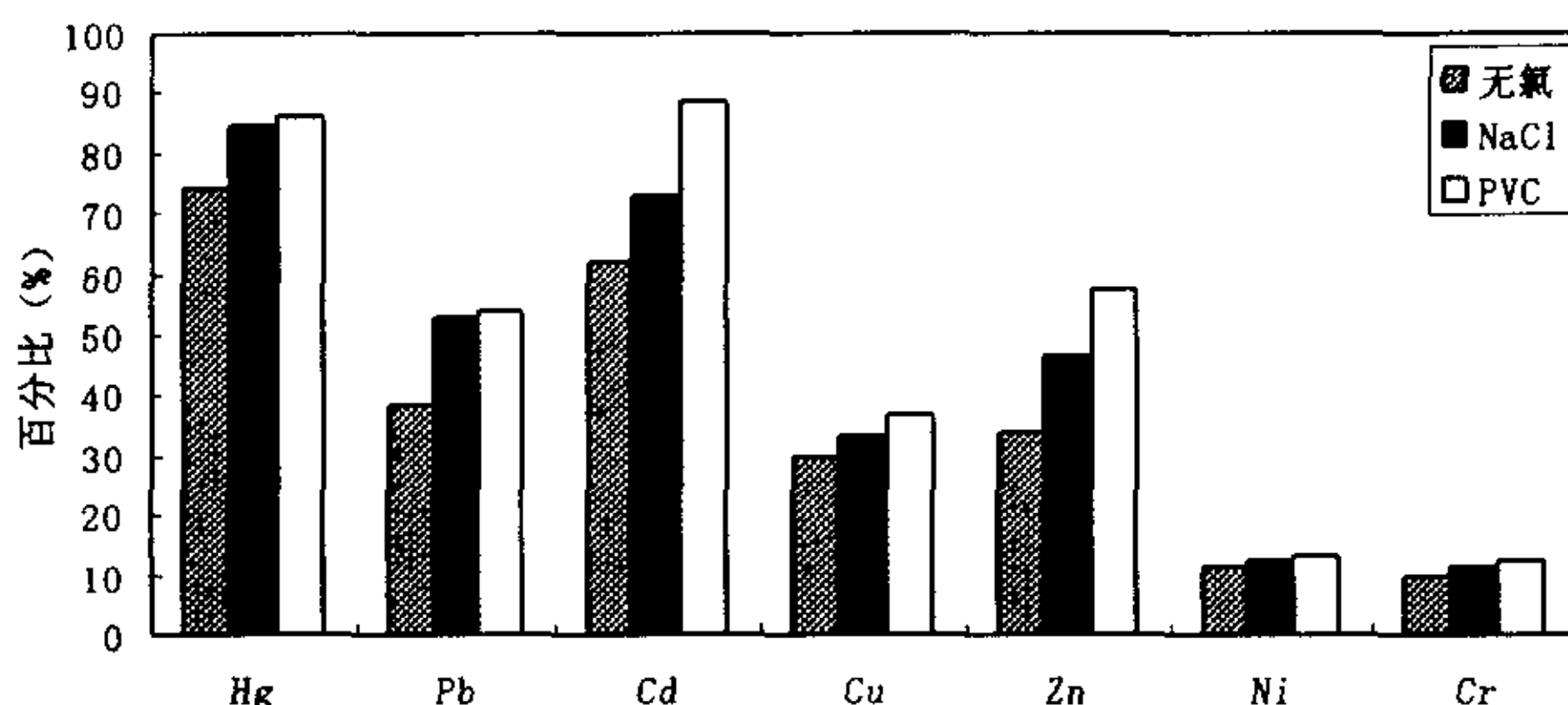


图 5.9 有机氯和无机氯对重金属在烟气中分布的影响 (焚烧温度为 900℃)

从图 5.8 中可以看出,在 600℃ 的焚烧温度下,无论是添加 NaCl 还是添加 PVC,烟气中重金属含量普遍大于不添加氯的焚烧工况。焚烧垃圾中氯的存在对重金属 Pb、Zn、Cd 在烟气中含量的增加最为显著;而 Hg、Cr 在烟气中含量的增加比较小;对于 Ni、Cu 在烟气中含量几乎不变。且 PVC 对重金属在烟气中分布特性的影响大于 NaCl。从图 5.9 中也可看出与图 5.8 相似的规律 (Ni、Cu 除外),只是随着焚烧温度的增加,焚烧垃圾中氯的存在使烟气中重金属浓度进一步增加,即对重金属及其化合物的挥发性影响更加显著。而重金属 Ni、Cu 在 900℃ 的焚烧温度下,添加 NaCl 和 PVC 使其在烟气中重金属浓度开始发生变化,尤其是 Cu 在烟气中含量明显增加,而 Ni 增加的不是很显著。

这里值得一提的是重金属汞,国外研究中发现,在垃圾焚烧过程中氯的存在,使重金属汞在烟气中含量有所减少,而飞灰中含量有所增加,即烟气中汞含量减

少部分转移到了飞灰，这可能是由于 Hg 同烟气中氯反应生成 Hg 的氯化物，而汞的氯化物同 H₂O 再次反应生成 HgO^[8]。

综上所述，垃圾焚烧过程中氯的存在使重金属更易向飞灰或烟气中迁移，其原因被认为是氯的参与延迟了金属化合物的凝结过程，并且降低了露点温度^[9]。添加 PVC 比添加 NaCl 烟气中重金属含量要高很多，且焚烧温度越高，这个规律愈显著。这是由于高温焚烧本身就易增加金属及其化合物的挥发性，加之氯的存在使金属与其反应生成金属氯化物，而金属氯化物的沸点通常都低于金属氧化物，因此更进一步增强了金属的挥发性，使烟气中重金属含量比低温焚烧下明显高很多。

表 5.1 列出了 600 和 900℃时，无氯参与、添加 NaCl、添加 PVC 三种情况下重金属在烟气中的分布以及氯存在对重金属分布的影响率。

表 5.1 焚烧中氯的存在对重金属在烟气中分布的影响

	烟气中重金属百分比 (%)						氯存在对重金属分布影响率 E			
	无氯		添加 NaCl		添加 PVC		添加 NaCl		添加 PVC	
	600℃	900℃	600℃	900℃	600℃	900℃	600℃	900℃	600℃	900℃
Hg	72.6	73.9	76.96	84.25	82.04	86.46	1.06	1.14	1.13	1.17
Pb	20.53	38.32	28.74	52.88	32.23	54.27	1.40	1.38	1.57	1.42
Cd	60.28	62.09	69.32	73.27	85.6	88.61	1.15	1.18	1.42	1.42
Cu	8.26	29.73	8.51	33.3	8.59	36.57	1.03	1.12	1.04	1.23
Zn	33.08	34.17	41.02	46.47	53.92	57.46	1.24	1.36	1.63	1.68
Ni	5.14	11.48	5.35	12.63	5.71	13.2	1.04	1.10	1.11	1.15
Cr	8.92	9.83	10.17	11.7	10.97	12.88	1.14	1.19	1.23	1.31

这里我们提出了一个影响率 E 的概念，将其定义为^[10]：

$$E = \frac{\text{添加氯时烟气中重金属所占百分比}}{\text{不添加氯时烟气中重金属所占百分比}}$$

认为 E 的值越大，则添加氯对重金属分布的影响越大。从表 5.1 中可以看出，添加 NaCl 对重金属在烟气中分布特性影响大小依次为：

Pb>Zn>Cd=Cr>Hg>Ni=Cu; 添加 PVC 对重金属在烟气中分布特性影响大小依次为: Zn>Pb>Cd>Cr>Hg>Ni>Cu; 对于温度的影响, 900℃时氯的存在对重金属分布特性的影响远大于 600℃时氯存在对重金属的影响 (Pb 除外)。这是由于高温焚烧本身就易增加金属及其化合物的挥发性, 加之氯的存在所以使高温下这一规律更为显著。而重金属 Pb 在 600℃时氯的存在对其分布的影响要大于 900℃。

Hasan Belevi^[11] 等人在研究中发现不同的金属影响因素不一样: 对于金属 Zn 在 700~900℃之间最重要的影响因素是可以利用的氯; 金属 Cu 的主要影响因素是氧化还原氛围、温度、含氯量等等, 氯化铜仅在强氧化氛围下存在; 对于金属 Pb 最重要的影响因素是温度。

Kuen-Sheng Wang^[4,12-14]等人在研究氯对重金属分布特性影响时, 将重金属分为 3 组加以讨论, ①主要分布在烟气中; ②主要分布在飞灰中; ③主要分布在底渣中。并认为主要分布在烟气中的重金属, 本身就具有很强的挥发性, 因此氯的存在并不改变其分布 (如 Hg); 而主要分布在底渣中的重金属, 由于其金属或化合物本身就很难挥发, 因此氯的存在对其挥发性影响也不是很显著 (如 Ni、Cu); 只有那些分布在飞灰和烟气之间或分布在底渣和飞灰之间的重金属, 焚烧氯的存在才会显著改变这些金属的分布特性, 使其分布更易从飞灰中迁移到烟气中或从底渣中迁移到飞灰中, 典型的如 Pb、Zn、Cd。Kuen-Sheng Wang 等人的这一结论从我们所做的管式炉的实验中也可看出。

由于垃圾中氯的存在使重金属更易向烟气或飞灰颗粒中迁移, 如果我们不采取有效的捕集方法, 就会使逸出净化设备的重金属增多, 因此垃圾中氯含量的逐年增加, 也相应的给重金属捕集技术提出了新的难题。焚烧过程中有机氯和无机氯对同种或不同种重金属的影响原因还有待于进一步探讨。

本章小节

本章我们主要利用实验室小型管式炉, 焚烧垃圾混合物, 通过添加有机氯 (PVC) 和无机氯 (NaCl), 研究不同的焚烧温度氯存在对重金属分布特性的影响, 结论如下:

1. 当焚烧温度较低时, 垃圾中氯的存在对重金属分布无影响, 只有在较高温度下氯的存在才会影响金属的挥发性。焚烧垃圾中氯的存在对不同重金属的影响温度不同, 这同金属及其化合物的性质有关。

2. 垃圾中氯存在对重金属的影响温度分别为: Hg 和 Pb 大于 350℃; Cd 大于 450℃; Cu 大于 750℃; Zn 大于 600℃; 氯存在在 200-900℃之间对 Ni 和 Cr 在烟气中分布几乎无影响。

3. 垃圾焚烧过程中氯的存在使重金属更易向飞灰或烟气中迁移, 使烟气中重金属含量增加, 其原因被认为是氯的参与延迟了金属化合物的凝结过程, 并且

降低了露点温度。

4. 垃圾中有机氯 (PVC) 对重金属分布特性影响要大于无机氯 (NaCl)。

5. 提出了一个影响率 E 的概念, 认为 E 的值越大, 则添加氯对重金属分布特性的影响越大。

6. 对于主要分布在烟气中的重金属, 本身就具有很强的挥发性, 因此氯的存在并不改变其分布 (如 Hg); 而主要分布在底渣中的重金属, 由于其金属或化合物本身就很难挥发, 因此氯的存在对其挥发性影响也不是很显著 (如 Ni、Cu); 只有那些分布在飞灰和烟气之间或分布在底渣和飞灰之间的重金属, 焚烧氯的存在才会显著改变这些金属的分布特性, 使其分布更易从飞灰中迁移到烟气中或从底渣中迁移到飞灰中, 典型的如 Pb、Zn、Cd。

参考文献

1. Miguel A.Fernandez, Lluís Martínez, Merce Segarra, etc., Behavior of Heavy Metals In the Combustion Gases of Urban Waste Incinerators, *Environ.Sci.Technol.*, Vol.26,No.5,1992
2. R.R Greenberg , W.H. Zoller , G.E. Gordon, Composition and size distributions of particles released in refuse incineration , *Environ. Sci. Technol.* 12 (1978) 566
3. Ming-Chi Wei, Ming-Yen Wey, Jiann-Harn Hwang, etc., Stability of heavy metals in bottom ash and fly ash under various incinerating conditions, *Journal of Hazardous Materials* 57(1998)145-154
4. Kuen-Sheng Wang, Kung-Yuh Chiang, Shin-Ming Lin, etc, Effects of Chlorides on Emissions of Toxic Compounds in Waste Incineration: Study on Partitioning Characteristics of Heavy Metal, *Chemosphere*, Vol.38,No.8,pp.1833-1849,1999
5. D.J. Fourier , W.E. Whitworth , J.W. Lee , Waterland , The Fate of Trace Metals in a Rotary Kiln Incinerator with a Venturi/Packed Column Scrubber , Feb,1991, US EPA/600/S2-90/043
6. A.Crosato-Arnaldi,G.Palma,E.Peggion, G. Talamini, Investigations on the dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), *J.Polymer Sci.*8(1964)747
7. M.Y.Wey , T.J.Fang , The effect of organic and inorganic chlorides on the formation of HCl with various hydrogen containing sources in a fluidized bed incinerator , *Environ. Int.* 21 (1995) 423
8. Galbreath, K.C, and Zygarliche, C.J, Mercury Speciation in Coal Combustion and Gasification Flue Gases, *Environ. Sci. & Technol.* , 1996,30,2421-2426
9. HASAN BELEVI and MADELEINE LANGMEIER, Factors Determining the Element Behavior in Municipal Solid Waste Incinerators. 2. Laboratory Experiments, *Environ.Sci.Technol.* , 2000,34,2507-2510
10. Chris C.Y. Chan , Donald W. Kirk , Behaviour of metals under the conditions of roasting

- MSW incinerator fly ash with chlorinating agents , Journal of Hazardous Materials , B64, 1999, 75-89
11. HASAN BELEVI and HERMANN MOENCH. Factors Determing the Element Behavior in Municipal Solid Waste Incinerators. 1. Field Studies , Environ.Sci.Technol , 2000,34,2501-2506
 12. Thurnan , R.C, and Fournier , D.Jr , The Behavior of Arsenic in a Rotary Kiln Incinerator , J.Air Waste Manage. Assoc , 1992, 42,179-184
 13. Barton, R.G , Clark , W.D , and Seeker , W.R , Fate of Metals in Waste Combustion Systems , Combust Sci and Tech , 1990,74,327-342
 14. Ho, T.C, Lee, H.T, Kuo , T.H, Chen and Bosticle, W.D, Analysis of Incinerator Performance and Metal Emissions from Recent Trial and Test Burns, Hazardous Waste & Hazardous Materials , 1994,11,53-70

第六章 全文总结

随着我国经济的发展和人民生活水平的不断提高,城市生活垃圾也不断地增加。目前解决城市生活垃圾方面主要有填埋、堆肥和焚烧三种较为成熟的处理方法。焚烧法处理城市生活垃圾因其减容量大、可以回收热能、处理及时等一系列优点而倍受关注,已成为很多国家处理垃圾的主要方式。焚烧处理技术的核心是燃烧的合理组织和二次污染的防治。由于垃圾成分的复杂性,垃圾焚烧生成污染物更多、更复杂、毒性更大。焚烧垃圾时也产生 SO_x 、 NO_x 、 CO 、 CO_2 和粉尘等大气污染物以及灰渣等固体污染物,但这类污染物与其它燃料燃烧产生的污染相比并不严重,通过现有的较为成熟的污染控制手段可对其进行有效控制。然而垃圾焚烧处理会产生其它燃料燃烧少有的污染物,如 HCl 、重金属污染物和有机污染物 PCDD/Fs, 其中尤以亚微米量级颗粒形式存在的重金属排放物具有最大的威胁性。而恰恰在垃圾焚烧产生的众多污染物中,人们对重金属的排放规律和抑制机理的探索 and 认识最为粗浅,在我国就更是如此了。重金属及其化合物,即使在浓度很低的情况下,也具有相当大的毒性,对生态环境会造成严重的污染,包括对水、大气以及土壤的污染,而最重要的是对人体的直接伤害。现在有关痕量重金属排放已经成为燃烧污染中的一个新兴而前沿的领域,成为愈来愈关切的热点。

固体废弃物焚烧重金属污染物可研究的内容有很多,但为了系统的开展重金属污染物的研究工作,我们将其分为五个阶段,同时根据国外的研究现状和发展趋势以及实验条件,不断调整方向内容,大致为: 1)、建立一套完善的焚烧产物中重金属监测的采样、制样和分析方法; 2)、对垃圾焚烧后的飞灰和底渣中重金属分布特性进行研究; 3)、对余杭热电厂的垃圾焚烧工况进行监测,研究不同工况下重金属的分布特性; 4)、开展焚烧中重金属控制技术及其机理的研究,通过添加吸附剂研究对重金属分布和排放特性的影响; 5)、利用实验室小型管式炉,研究焚烧温度对重金属分布特性的影响以及氯的存在对重金属分布特性的影响。

阶段总结

实验中,研究金属主要放在 Hg、Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 这七种金属种类上(相比国外采用中子活化分析(NAA, 固体样品)和感应耦合离子分析(ICP-AES, 液体样品)可以分析几十种重金属),总结如下:

1、为了准确、高效、简便的监测焚烧产物中重金属污染物,建立一套固体废弃物的采样、制样和分析的方法是必不可少的。详细的方法在第二章中作了介绍。对于烟气的采样根据重金属 Hg 不同种类的可溶性差别,采用了四个吸收瓶,

前两个装有离子水主要用来吸收可溶性的二价汞，后接两个装有 5%K₂MnO₄+10%H₂SO₄ 的吸收瓶，主要用来除去元素态的汞。为了研究焚烧灰的颗粒尺寸分布对重金属分布的影响，我们用筛网将灰筛分成<37μm(400 目)、37~53μm(270 目)、53~74μm(200 目)、74~125μm(120 目)、125~177μm(80 目)、177~250μm(60 目)、>250μm 七段，为了避免筛分过程中的交叉污染，我们使用自制的尼龙筛网（框用蒸笼制成）筛分。

2、为了研究垃圾焚烧后灰中重金属分布特性，我们对余杭热电厂 1#垃圾焚烧炉进行了监测，采集了百叶窗飞灰和洗涤塔底部灰。研究表明：①冷却塔底部灰和百叶窗飞灰颗粒尺寸质量分布大致相同，大颗粒尺寸所占质量百分比比较高，而小颗粒尺寸相对较少。百叶窗飞灰中尺寸大于 250μm 的颗粒所占质量百分比最多。这是因为百叶窗在气固分离装置中是一种惯性分离器，主要用来去除来流烟气中的大尺寸颗粒。②垃圾焚烧飞灰中，随着颗粒尺寸减少，重金属浓度上升，小尺寸颗粒的灰中重金属的富集浓度相对较高。但由于小尺寸颗粒在整个灰颗粒分布中的质量百分比小，因此在灰中相应的重金属总量不大。③百叶窗飞灰重金属 Cu 的浓度分布呈现了相反的变化趋势即随着颗粒尺寸的增大，含量相对增大。④焚烧飞灰中重金属浓度含量最高的为 Zn，其次是 Cu、Pb、Ni，浓度含量最低的为 Cd、Hg，其浓度含量大小与垃圾的组成有关。⑤由于重金属在焚烧过程中不能够生成和消失，焚烧飞灰中重金属浓度的大小反映了原生垃圾中相应的重金属含量的高低。

3、为了研究不同焚烧工况对重金属分布特性的影响，我们在余杭热电厂垃圾焚烧炉上进行了实验，对流化床焚烧炉的底渣（residue）、百叶窗分离下来的飞灰（fly ash）进行了样品采集，对全煤工况、垃圾和煤混烧工况进行了比较，分析两种工况下重金属的分布；对正常垃圾和煤混烧工况、添加吸附剂工况（添加 CaO 和添加 CaCO₃）进行比较，分析了三种工况对重金属分布的影响。文中同时还比较分析了燃煤飞灰、垃圾焚烧飞灰以及煤与垃圾混烧飞灰三种灰中的重金属。研究表明：①全煤工况下飞灰和底渣中重金属含量均低于煤与垃圾混烧工况，尤其是 Hg 的含量明显比垃圾和煤混烧工况低很多。可见垃圾焚烧比煤燃烧更容易产生重金属污染。②不同的重金属在焚烧过程中的分布比例不一样，重金属 Hg 极易挥发以气态形式出现在烟气中，而 Pb、Cd 以气固两相出现，且多认为 Cd 的沸点低大部分出现在飞灰中，Pb 大部分在飞灰和底灰中，由于沸点相对来说比较高尤以底灰中居多。而重金属 Cu 有很高的沸点相比之下更易停留在底渣中。焚烧过程中 Zn 在底渣中的含量也很高。③全煤工况、煤与垃圾混烧工况对 Ni、Cr 分布的影响不是很显著。④垃圾焚烧过程中添加吸附剂使部分重金属转移到粗颗粒的灰中，对降低重金属污染物的排放有一定作用。从吸附效果来看，CaO 对 Hg、Cd、Cu 的吸附效果要好于 CaCO₃，对 Cr 则没有吸附作用。而

CaCO_3 则对 Pb、Ni、Cr 有很强的吸附作用。⑤根据平衡原理,说明细微颗粒中的重金属减少了,即利用固体吸附剂控制重金属排放是有效的。⑥加入吸附剂比不加入吸附剂除尘前烟气中重金属浓度要低。除尘前烟气温度越高,烟气中所富集的重金属浓度越高。⑦对于垃圾焚烧灰、煤与垃圾混烧灰以及燃煤飞灰,其中的各种重金属浓度含量依次递减,即垃圾灰>煤与垃圾混烧灰>煤灰且垃圾灰中各种重金属浓度含量相应的比煤灰中重金属浓度含量高很多。⑧焚烧中重金属的行为受重金属本身特性(蒸发压力和沸点)、原生垃圾组成(含氯量等)以及焚烧环境等等因素的影响。

4、利用实验室小型管式炉,研究焚烧温度对重金属分布特性的影响。实验中我们选用典型垃圾组分在不同温度下进行燃烧试验,模拟相应的烟气组成,对不同温度下汞排放的价态和其余几种重金属(Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr)在烟气中所占百分比进行分析。根据垃圾中重金属的来源以及我国城市垃圾的一般成分,我们挑选了几种含重金属比较多的垃圾组分进行配比用于管式炉焚烧。其中厨余垃圾 41%,报纸 18.6%,其它纸 18%,塑料 6.1%,棉布 8.5%,杂草 7.8%。研究表明:①汞极易挥发,在温度超过 350°C 时就完全挥发,且烟气中主要以元素态汞为主(95%左右)。在 200°C 管式炉焚烧中,由于温度低垃圾不能充分燃烧,因此大部分汞还是以固态形式残留在灰渣中,随着实验温度的增加,垃圾中的汞开始挥发进入到烟气中,而以固态形式存在于残渣中的汞含量相对来说比较低,当温度大于 450°C 以后,残渣中汞含量基本上不再变化,占原生垃圾中汞含量的 26%左右。②在 $200\text{--}250^\circ\text{C}$ 时, Pb 的挥发量很低,大于 250°C , 烟气中重金属 Pb 浓度有个显著增加,挥发量达到 20%,其后随温度变化增加开始缓慢。当温度大于 600°C 时,烟气中重金属浓度第二次显著增加,焚烧温度为 750°C 时,挥发量达到 37%左右,焚烧温度继续增加到 900°C 时,挥发量则变化不大; Cd 的挥发温度很低,在 250°C 时就开始有少量挥发,其后随焚烧温度的增加挥发量开始显著增加,在 600°C 时挥发量达到 60%左右,然后随温度的增加挥发量变化不大,在 900°C 时挥发量为 62%左右; Cu 的主要挥发温度是在 600°C 以上,在 250°C 挥发量虽然增加,但增加不大; Zn 的挥发温度相对于其它几种重金属来说比较低,在 200°C 挥发量就开始增加,到 450°C 时挥发量在 32%左右,在更高温度下焚烧,挥发量则增加不大,在 900°C 时,挥发量约为 34%; Ni 在 450°C 以前,挥发量随焚烧温度增加变化不大,在 450°C 时,挥发量约为 3%。当温度大于 450°C 时,重金属 Ni 的挥发量开始显著增加,在 750°C 挥发量为 11%左右,其后随温度升高,挥发量增加不大; Cr 的挥发量在 $200\text{--}750^\circ\text{C}$ 之间缓慢增加,在 750°C 以后,挥发量变化不大。由于 Cr 及其化合物的沸点都比较高,因此其挥发量也比较低,在 900°C 时 Cr 的挥发量也只有 9%左右。③Hg 为挥发性元素, Pb、Cu、Zn 为半挥发性元素, Ni、Cr 为不挥发性元素。④管式炉中我们测得的烟气中重金属含量

要低于实际值，这是因为一些重金属会随着烟气的冷却而凝结在管壁上。

5、研究垃圾中有机氯和无机氯在不同燃烧温度下对重金属分布的影响，以及同一温度下有机氯和无机氯对重金属分布的影响。实验中添加的有机氯为PVC小丸，无机氯为食盐NaCl，添加比例为5%。研究表明：①当焚烧温度较低时，垃圾中氯的存在对重金属分布无影响，只有在较高温度下氯的存在才会影响金属的挥发性。焚烧垃圾中氯的存在对不同重金属的影响温度不同，这同金属及其化合物的性质有关。②垃圾中氯存在对重金属的影响温度分别为：Hg和Pb大于350℃；Cd大于450℃；Cu大于750℃；Zn大于600℃；氯存在在200-900℃之间对Ni和Cr在烟气中分布几乎无影响。③垃圾焚烧过程中氯的存在使重金属更易向飞灰或烟气中迁移，使烟气中重金属含量增加，其原因被认为是氯的参与延迟了金属化合物的凝结过程，并且降低了露点温度。④垃圾中有机氯(PVC)对重金属分布特性影响要大于无机氯(NaCl)。⑤提出了一个影响率E的概念，认为E的值越大，则添加氯对重金属分布特性的影响越大。⑥对于主要分布在烟气中的重金属，本身就具有很强的挥发性，因此氯的存在并不改变其分布(如Hg)；而主要分布在底渣中的重金属，由于其金属或化合物本身就很难挥发，因此氯的存在对其挥发性影响也不是很显著(如Ni、Cu)；只有那些分布在飞灰和烟气之间或分布在底渣和飞灰之间的重金属，焚烧氯的存在才会显著改变这些金属的分布特性，使其分布更易从飞灰中迁移到烟气中或从底渣中迁移到飞灰中，典型的如Pb、Zn、Cd。

学术价值与意义

垃圾焚烧过程中有关重金属排放已经成为燃烧污染中的一个新兴而前沿的领域，成为愈来愈关切的热点，而我国在此领域的研究则刚刚开始。实验中针对管式炉，研究了温度、添加氯对重金属分布的影响，以及在垃圾焚烧电厂进行了实炉测试，研究了不同工况下重金属的分布，以及通过添加吸附剂研究对重金属分布排放特性的影响。这些在我国尚无人进行研究，因此研究工作深入、全面并填补了我国在此领域的空白，其中尤其是实炉的测试，具有创新性。它对于我国制定和完善垃圾焚烧过程中重金属污染排放标准、为重金属控制提供依据，以及对发展燃烧学科具有重要意义。

研究展望

前一阶段我们研究的重点是重金属的分布特性，如焚烧后(现场灰样)重金属的分布特性、不同工况下重金属分布特性。同时在小型实验台(管式炉)研究焚烧过程中重金属的行为特征以及分布特性，这一阶段烟气和灰样扮演了重要的

角色，它们反映着焚烧过程中的细微变化。过去的这段工作内，我们还同时阅读了国外大量有关于焚烧过程中重金属行为研究的文献，这为我们下一阶段的工作提供了便利。下一阶段研究工作的主要任务是，继续利用实验室小型管式炉，焚烧含有特定重金属的溶液和垃圾混合物，模拟相应的烟气组成，研究焚烧过程中①不同升温速率以及不同滞留时间（通过载气的速率控制）下重金属的行为。②配合其余方向分析焚烧过程中重金属的参与对 PAH 等污染物的影响等。③有机氯和无机氯等因素的影响，研究其对渗滤特性影响的原由（主要通过分析灰的形态和组成等）。

随着各国对垃圾焚烧炉污染排放的限制越来越严格，目前国外的发展一个重要的方向是集中在如何有效控制焚烧中重金属污染物（主要为 Hg、Pb、Cd 三种金属）的排放浓度上。因而下一阶段的工作还将在实验室小型流化床三段燃烧实验台上进行控制技术和控制机理的研究探讨：①利用流化床燃烧温度低、接触时间长等优点在床料中掺杂不同的吸附剂，研究的目的是比较掺杂在床料中不同的吸附剂的吸附效果和前后的形态变化。②在烟气中逆喷活性炭，分析其控制机理及建立相应的控制模型。

当然这些工作的开展在今后还必须根据实际情形作相应调整。除了实验室领域的研究外，另一方面就是继续对垃圾焚烧电厂进行系统的变工况实验，对各个工况下重金属进行平衡分析，进一步研究其迁移和分布、排放特性。

攻读硕士学位期间参加的研究项目和发表的论文

参加的研究项目:

- 1、城市生活垃圾清洁焚烧的基础研究, 浙江省青年科技人才培养专项资金, RC99041
- 2、国家重点自然科学基金, N59836210
- 3、大规模处理城市生活垃圾清洁焚烧技术, 浙江省科学技术委员会
- 4、垃圾洁净燃烧的关键基础研究, 59836210

文章发表:

- 1、葛俊、徐旭、张若冰、陆胜勇、池涌、严建华, 垃圾焚烧重金属污染物控制现状, 《环境科学研究》, 已录用
- 2、张若冰、池涌、徐旭、陆胜勇、何杰、严建华、岑可法, 垃圾焚烧过程中重金属分布特性的研究, 《中国工程热物理学会第十届年会论文集》收录, 同时被《工程热物理学报》录用。

致 谢

在硕士论文完成之际，我首先要感谢我的三位导师：严建华教授、池涌教授和岑可法院士，本文的全部工作都是在他们的悉心指导和热心关怀下完成的，其中池涌教授从本文的选题、实验环节的进行直至最后的定稿都给予了很大的帮助。两年半的学习，导师们不仅在工作和生活中给予了我关心，而且还教会了我如何进行科研、如何面对困难和挫折以及如何做人，这些都必将成为影响我今后工作和学习的宝贵财富。在此，我谨向我的三位导师表示我最诚挚的谢意。

其次要感谢废弃物焚烧组的倪明江教授、李晓东教授、黄国权教授、蒋旭光教授、杨家林研究员、马增益副教授给我的帮助和指导。还要感谢邱坤赞老师和王飞老师，他们兄长般的关心将永留在我的心底。特别要提及的是师姐徐旭博士、师兄陆胜勇博士及师弟尤孝方博士，没有他们的帮助和配合，我想我难以完成我的论文。

我要感谢 99 级焚烧课题组的硕士生同学何杰、付钢、陈亮、江爱鹏、黄景涛及王新军，是他们的笑声和关心伴我度过了这一段难忘的硕士生涯。我还要感谢我的师兄师弟师妹们，感谢我们之间的友好相处、相互合作。他（她）们分别是姚艳硕士、陈彤硕士、祁明峰硕士、杨忠灿硕士、李琦硕士、尚娜博士、卫成业博士、李水清博士、金玉其博士、李润东博士、张志宵博士、李鑫博士、张东平博士、范家峰硕士等同学。

感谢实验室的谷月玲老师和朱燕群实验师以及其他帮助我的实验室老师们。

我还要感谢我们能源 99 级的全体硕士生同学，感谢我们之间的相互宽容、相互理解、相互帮助。

回首这两年半的学习生涯，我要特别感谢我的室友任容、温占波和郑晓红，正是因为有了你们，我的生活才变得异常精彩。

我要特别感谢我的男友 cynicism，感谢他在生活和工作中对我的支持和理解，让我没有后顾之忧专心完成我的论文。

最后，我还要感谢我的家人和远方的挚友，感谢他们在我成长过程中给予我的关怀。

张若冰

2002 年 1 月

于浙大求是园