

垃圾焚烧中吸附剂对 Cd、Pb 迁移分布的影响

吴荣, 李清海, 蒙爱红, 张衍国*, 陈勇

(清华大学热能工程系, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 利用管式炉和模拟垃圾, 研究了焚烧过程中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 等吸附剂对重金属 Cd、Pb 迁移分布的影响规律, 考察了不同吸附剂添加量、管式炉反应温度和停留时间的影响。结果表明, 在各反应温度下, SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 均有利于 Cd 停留在底渣中; 对于 Pb, SiO_2 、 Al_2O_3 亦使其易于停留在底渣中, 而 CaO 在高温时表现为使 Pb 更易于向飞灰迁移。上述影响的程度均随着吸附剂添加量的增加而增加。当反应炉温度为 850°C 时, 各吸附剂对于 Cd 的吸附效果顺序为 $\text{CaO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$, 对 Pb 的顺序为 $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{CaO}$ 。反应炉温度和停留时间的增加, 也都易于使 Cd、Pb 向飞灰迁移。

关键词: 焚烧; 迁移分布; 吸附; Cd; Pb

中图分类号: X705; TK09 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-2174-05

Effects of Adsorbents on Partitioning of Cd and Pb in MSW Incineration

WU Rong, LI Qing-hai, MENG Ai-hong, ZHANG Yan-guo, CHEN Yong

(Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Thermal Engineering Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: An incineration experiment using simulated municipal solid waste (MSW) in the tubular furnace was performed to study the effects of SiO_2 , Al_2O_3 and CaO on the partitioning of Cd and Pb under different operating conditions which included adsorbents percentage, furnace temperature and residence time. The results indicated that the increasing of SiO_2 , Al_2O_3 , CaO concentration were favorable for Cd to partition in the bottom ash. And for Pb, SiO_2 and Al_2O_3 had the same effects. However, the condition with CaO showed an opposite tendency of increasing Pb distribution in fly ash. While all of these adsorbents increasing, the effects were also enhanced. When the temperature of the tubular furnace was 850°C , the adsorption efficiencies of these adsorbents for Cd were in the sequence of $\text{CaO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$, and for Pb, $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{CaO}$. In addition, with increasing of tubular furnace temperature and residence time, there would be more Cd and Pb compounds moving to the fly ash.

Key words: incineration; partitioning; adsorption; cadmium; lead

城市生活垃圾的迅猛增长给城市发展带来了巨大的压力。焚烧是一种能有效实现垃圾“三化”处理的手段, 但不可避免地产生重金属等二次污染。添加吸附剂来捕获重金属是一项十分有前景的技术, 相关吸附剂对焚烧中重金属迁移分布的研究也有很多。一类是热力学计算^[1~4], 利用吉布斯自由能最小原理进行热力学平衡求解。但由于该方法考虑的是封闭系统, 区别于实际的开放系统, 而且忽略了反应动力学因素影响, 故其结果虽具有一定的参考价值, 但有较大的局限性。

实验研究则可弥补热力计算方法的不足, 结果也更具有工程指导意义。在前人的实验^[5~9]中所使用的吸附剂主要包括: 高岭土、矾土、硅藻土、轻质碳酸钙等。但这些吸附剂本身成分复杂, 主要化学成分包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 等, 难以清晰地分析其内部的吸附机制以及各成分对吸附效果的影响。考虑到我国垃圾中含有较多的灰土砖瓦及玻璃等无机组分^[10, 11], 其主要化学成分也是硅、铝等氧化物, 也会

对垃圾焚烧中重金属的迁移分布产生较大影响。为进一步了解吸附剂的吸附机制及垃圾中无机组分对重金属迁移分布的影响, 本试验在不同工况下, 对 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 3 种吸附剂对重金属 Cd、Pb 迁移分布的影响展开研究。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验所用装置为水平管式焚烧炉, 主要由气源、管式加热炉、飞灰捕捉装置、烟气吸收装置、温控等几个部分组成, 文献[12~14]中已有详尽描述。管式炉内石英管的尺寸为 $\phi 55 \text{ mm} \times 1200 \text{ mm}$, 并设计有一次风和二次风口。炉子采用程序升温至反应温度, 并通过 PID 自整定功能维持炉内反应温度, 并能保

收稿日期: 2008-09-10; 修订日期: 2008-11-15

作者简介: 吴荣(1986~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为垃圾焚烧污染控制及卧式循环床物料分析, E-mail: tr03@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhangyg@tsinghua.edu.cn

证中心区域有约 360 mm 的恒温段.玻璃纤维滤筒对焚烧产生的飞灰进行捕集,对 3 μm 以上颗粒捕捉效率可达 99.99% 以上.焚烧产生的烟气根据 US EPA Method 5 和 Method 29 进行吸收.同时为了防止烟气凝结,捕集等装置上均采取保温措施以保证烟温高于 100℃.

1.2 模拟垃圾组成

参考我国城市生活垃圾的组成,选定实验所模拟垃圾组分,包括可燃组分和吸附剂成分 SiO₂、Al₂O₃、CaO.其中可燃组分见表 1,而吸附剂选用平均粒径为 100 μm 左右的化学分析纯试剂.每次实验的模拟垃圾总重约为 5 g,另外为模拟垃圾的水分并控制燃烧速率,防止爆燃,添加 5 g 去离子水.也使模拟垃圾水分为 50%,与我国城市垃圾水分相当^[15].

表 1 模拟垃圾可燃组分(比例按总重 5 g 计算)

Table 1 Composition of combustible Part of simulated MSW

项目	所占质量分数/%	添加质量/g
面粉	40	2.00
纸	25	1.25
木屑	10	0.50
聚乙烯	10	0.50
布	5	0.25

考虑到重金属在垃圾中分布的不均性,本实验以相应的重金属醋酸盐固态药品添加.参考我国垃圾组分中重金属含量及前人已有的研究^[9, 12~14],本实验选取的重金属添加浓度(相对干垃圾)见表 2.由于模拟垃圾组分中 Cd、Pb 含量非常低,可忽略不计,故不考虑垃圾中的重金属背景浓度.

表 2 重金属添加浓度

Table 2 Heavy metal concentration of simulated MSW

重金属	添加量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	添加成分
Cd	200	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Pb	1 500	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

1.3 实验方法

通过控制模拟垃圾中 SiO₂、Al₂O₃、CaO 添加量(以垃圾总重为 5 g 计算,添加量为 0%~10%)、反应炉温度(550~1 000℃)以及停留时间(3~12 min) 3 个参数,研究 SiO₂、Al₂O₃、CaO 在不同条件下对垃圾焚烧中重金属 Cd、Pb 迁移分布的影响.首先配比较好相应的模拟垃圾,待反应温度到达设定的试验温度并稳定后,调节一、二次风(氧气)流量.其中一次风控制在 9 L $\cdot\text{min}^{-1}$ 左右,二次风控制在 3 L $\cdot\text{min}^{-1}$ 左右.然后将盛有样品的石英舟在给定时间内推入

炉子中部恒温区进行焚烧.待燃烧结束后将石英舟反向拉出.对收集到的底渣、飞灰和烟气样品首先按照 US EPA Method 3005a、3010b 和 3050b 方法进行消解.然后对处理后的溶液用 ICP-AES 测定其中的重金属含量.最后将所得底渣、飞灰和烟气样品的重金属分布进行归一化处理^[12~14],计算公式为:

$$\omega = \frac{\text{各种样品所得重金属量}}{\text{总所得重金属量}} \times 100\%$$

2 结果及分析

在各种实验条件下,发现烟气样品中得到的重金属含量都低于 ICP-AES 的检出限,这说明在管式炉焚烧中,Cd、Pb 基本分布于底渣和飞灰中.检验结果还发现 Cd 大部分分布于飞灰,Pb 则在底渣中含量较多.这是由 Cd、Pb 是中等挥发性金属这一特性所决定的.以下围绕底渣中 Cd、Pb 的分布结果进行具体分析,而由质量平衡可知,飞灰中的分布与底渣正好相反.

2.1 吸附剂添加量对 Cd、Pb 迁移分布的影响

模拟垃圾中的 SiO₂、Al₂O₃、CaO 添加量分别为 0.0%、2.5%、5.0% 和 10.0%,反应炉温度为 850℃,停留时间为 12 min.Cd、Pb 的迁移分布结果如图 1 和图 2 所示.

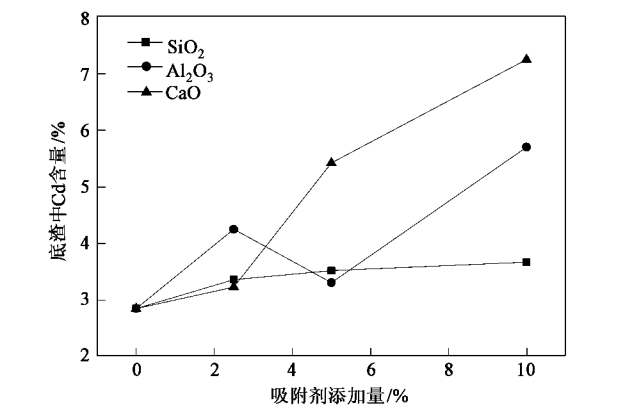


图 1 吸附剂添加量对底渣中 Cd 含量分布影响曲线
Fig.1 Effects of adsorbent content on Cd distribution in bottom ash

由图 1 可见,添加 SiO₂、Al₂O₃、CaO 均有利于 Cd 停留在底渣中,而且随着其各自添加量的增加,底渣中 Cd 含量不断增加.以 CaO 为例,当其添加量为 2.5% 时,Cd 在底渣中含量为 3.23%(为归一化结果,下同),当添加量增加到 10.0% 时,Cd 在底渣中含量达到 7.23%.从图 1 中还可以明显看出,850℃ 时 3 种吸附剂中 CaO 对 Cd 的吸附效果最好,Al₂O₃ 次之,SiO₂ 最差.

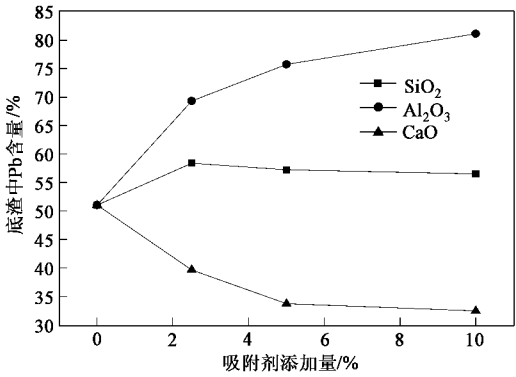


图 2 添加量对底渣中 Pb 含量分布的影响曲线
Fig.2 Effects of adsorbent content on Pb distribution in bottom ash

由图 2 可见,添加 SiO₂、Al₂O₃ 有利于 Pb 停留在底渣中,而且随着其各自添加量增加,底渣中 Pb 含量不断增加.以添加 Al₂O₃ 为例,添加量为 0% 时,底渣中 Pb 含量为 51.4%;添加量为 2.5% ~ 10.0% 时,底渣中 Pb 含量达到 69.35% ~ 81.14%. 对比添加 Al₂O₃ 和添加 SiO₂ 的各个工况,可以发现 850℃ 时 Al₂O₃ 对 Pb 的吸附效果明显好于 SiO₂. 而对于 CaO 的吸附效果与 Cd 不同,CaO 添加量的增加使 Pb 更易向飞灰转化.当添加 10.0% CaO 时,底渣中 Pb 的含量从 51.4% 降到了 32.45%. 导致此截然相反结果的原因主要有 2 个:①由于 CaO 的吸附机制主要是物理吸附,高温反应条件抑制了其吸附效果,使其不能体现出对易于沉积在底渣中 Pb 的吸附作用,而对于更易挥发的 Cd 则能表现出较好的吸附效果;②CaO 会与模拟垃圾灰中的酸性氧化物,如 Al₂O₃、SiO₂ 等生成更为稳定的盐,减少了这些氧化物与 Pb 生成稳定化合物,如 PbAl₂O₄ 等的可能,从而减少了 Pb 在底渣中的分布.这也意味着 CaO 可能更适用于对烟气中重金属的捕集.

2.2 温度对重金属 Cd、Pb 分布的影响

反应炉温度分别控制为 550、700、850 和 1 000℃,SiO₂、Al₂O₃、CaO 添加量为 0% 和 5%,停留时间为 12 min. Cd、Pb 的迁移分布结果如图 3 和图 4 所示.

由图 3 可见,添加 SiO₂、Al₂O₃、CaO 的工况,反应炉温度的提高都有利于 Cd 向飞灰中迁移.不添加任何吸附剂(空白)时,当温度从 550℃ 升到 1 000℃,底渣中 Cd 含量从 17.62% 降到 0.5%. 在 550 ~ 1 000℃ 不同的温度条件下,添加 SiO₂、Al₂O₃、CaO 时,底渣中 Cd 的含量普遍高于空白实验,这表明不同温度下吸附剂对 Cd 均有一定的吸附效果.但图 3

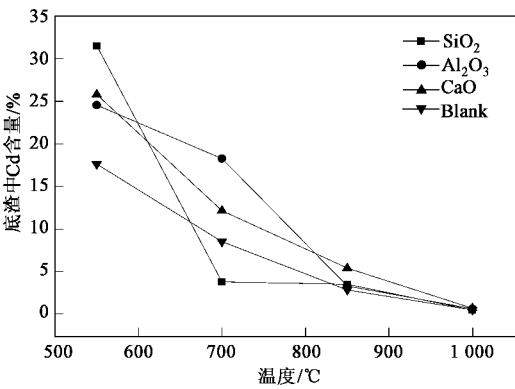


图 3 温度对底渣中 Cd 含量的影响曲线
Fig.3 Effects of furnace temperature on Cd distribution in bottom ash

也表明随着温度的升高,其吸附效果也逐渐减弱.当温度为 1 000℃ 时,各工况下底渣中 Cd 的含量都降到了 0.5% 左右,此时吸附效果可以忽略.这主要是温度升高极大地增加了 Cd 化合物的挥发速率所造成的.

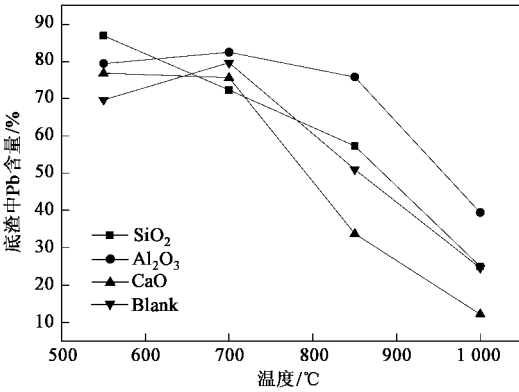


图 4 温度对底渣中 Pb 含量的影响曲线
Fig.4 Effects of furnace temperature on Pb distribution in bottom ash

与 Cd 类似,反应炉温度的提高一样有利于 Pb 向飞灰中迁移(图 4),且在全部实验温度下, SiO₂、Al₂O₃ 对 Pb 都具有较好的吸附效果,而且 Al₂O₃ 优于 SiO₂. 但当温度为 550℃ 时,添加 CaO 时底渣中 Pb 含量(76.85%)要高于空白实验(69.72%),但在温度为 700 ~ 1 000℃ 时,添加 CaO 时含量为 75.61% ~ 12.14%,空白实验中含量为 79.63% ~ 24.57%,前者明显低于后者,这也进一步说明了高温反应条件会抑制 CaO 的吸附作用,而只有在低温时 CaO 才对 Pb 表现出较好的吸附效果.

2.3 停留时间对重金属 Cd、Pb 分布的影响

停留时间分别控制为 3、6、9、12 min,反应炉温度为 850℃, SiO₂、Al₂O₃、CaO 添加量为 5%. Cd、Pb

迁移分布结果如图 5 和图 6 所示.

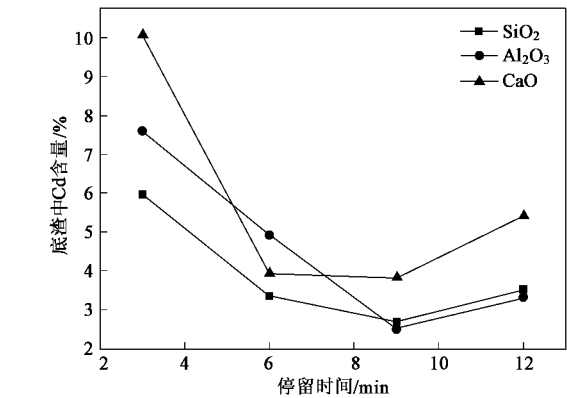


图 5 停留时间对底渣中 Cd 含量的影响曲线
Fig.5 Effects of residence time on Cd distribution in bottom ash

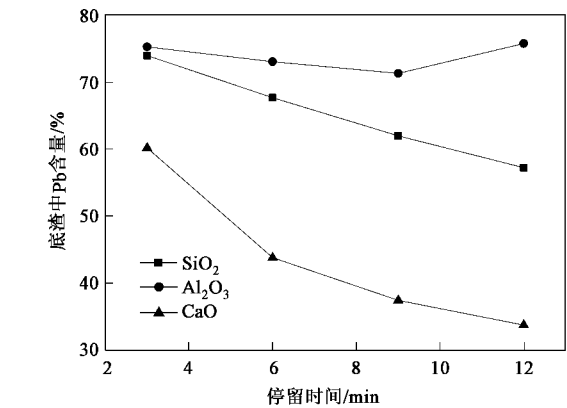


图 6 停留时间对底渣中 Pb 含量的影响曲线
Fig.6 Effects of residence time on Pb distribution in bottom ash

可以看出,随着停留时间的增加,各工况底渣中 Cd、Pb 含量都有不同程度的减少.随着停留时间从 3 min 增加到 12 min,添加 SiO₂ 工况下底渣中 Cd 含量从 5.96% 下降到 3.52%, Pb 含量从 73.98% 下降到 57.25%.添加 Al₂O₃、CaO 时也表现出相同的变化趋势.从图 5 还可以看出在 850℃ 时,对于 Cd 各吸附剂成分的吸附效果为 CaO > Al₂O₃ > SiO₂,对于 Pb 则为 Al₂O₃ > SiO₂ > CaO.对于 Cd,在停留时间达到 6 min 时,各工况底渣中 Cd 的含量都基本趋于稳定,这也说明了在 850℃ 的反应炉温度下 Cd 向飞灰迁移的过程到 6 min 基本结束.而对于 Pb,添加 SiO₂ 和 CaO 时,随着停留时间的增长,底渣中 Pb 含量不断降低.这也说明类似工况下 Pb 所需的稳定时间更长一些.停留时间对 Cd 和 Pb 影响的差别也是由其化合物挥发性决定的,Cd 化合物的挥发性要远高于 Pb.

2.4 回收率

回收率即得到的重金属与添加重金属之比,是实验可信性的关键.本实验中 Cd 的回收率在 80% 左右,Pb 在 70% 左右.表 3 列出了反应温度为 850℃ 时,吸附剂为 Al₂O₃ 时各工况下 Cd、Pb 的回收率.与前人相关研究的回收率^[8,9]相比,该结果已经较为满意,也表明实验结果是可信的.造成重金属损失的可能原因有:①石英管黏附作用造成损失;②消解未完全造成损失;③前期操作与后期处理时的累计损失.

表 3 850℃ 时重金属 Cd、Pb 在不同 Al₂O₃ 添加量
工况下的回收率/%

Table 3 Mass balance of Cd, Pb with different content of Al ₂ O ₃ at 850℃/%				
指标	Al ₂ O ₃ 添加量(质量分数)/%			
	0	2.5	5.0	10.0
Cd	73.3	73.7	85.4	73.8
Pb	66.5	62.8	68.0	73.2

3 结论

- (1) 反应炉温度为 850℃ 时,各吸附剂对于 Cd 的吸附效果顺序为 CaO > Al₂O₃ > SiO₂,对 Pb 的顺序为 Al₂O₃ > SiO₂ > CaO.
- (2) 在各反应温度下, SiO₂、Al₂O₃、CaO 均有利于 Cd 停留在底渣中.对于 Pb, SiO₂、Al₂O₃ 亦表现出了相同效果.而有所不同的是 CaO 在高温时表现为更有利于 Pb 向飞灰迁移.同时这些影响的程度均随着吸附剂添加量的增加而增加.
- (3) 反应炉温度和停留时间的增加,都有利于 Cd、Pb 向飞灰迁移.

参考文献:

[1] Chen J C, Wey M Y, Liu Z S. Adsorption Mechanism of Heavy Metals on Sorbents during Incineration [J]. Journal of Environmental Engineering, 2001, 127(1): 63-69.

[2] Durlak S K, Biswas P, Shi J. Equilibrium analysis of the affect of temperature, moisture and sodium content on heavy metal emissions from municipal solid waste incinerators [J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, 56(1-2): 1-20.

[3] Owens T M, Wu C Y, Biswas P. An equilibrium analysis for reaction of metal compounds with sorbents in high temperature systems [J]. Chemical Engineering Communications, 1995, 133(1): 31-52.

[4] 陈勇,张衍国,李清海,等.垃圾焚烧中吸附剂对镉进行脱除的热力学平衡研究 [J]. 燃烧科学与技术, 2008, 14(3): 239-245.

[5] Diaz-somoano M, Mart T M. High-temperature removal of cadmium from a gasification flue gas using solid sorbents [J]. Fuel, 2005, 84(6): 717-721.

[6] 卢欢亮,王伟,李艳虹,等.非金属矿物对模拟垃圾焚烧烟气中

- 氯化镉的吸附研究[J]. 环境卫生工程, 2005, **13**(3): 14-17.
- [7] Chen J C, Wey M Y, Lin Y C. The adsorption of heavy metals by different sorbents under various incineration conditions [J]. Chemosphere, 1998, **37**(13): 2617-2625.
- [8] Wey M Y, Hwang J H, Chen J C. The behavior of heavy metal Cr, Pb and Cd during waste incineration in fluidized bed under various chlorine additives[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1996, **29**(3): 494-500.
- [9] Wang K S, Chiang K Y, Lin S M, *et al.* Effects of chlorides on emissions of toxic compounds in waste incineration: Study on partitioning characteristics of heavy metal[J]. Chemosphere, 1999, **38**(8): 1833-1849.
- [10] 赵军. 我国城市生活垃圾的组成及其处理方法[J]. 山西能源与节能, 2003, (4): 32-34.
- [11] 张衍国, 李清海, 康建斌. 垃圾清洁焚烧发电技术[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2004. 12-15.
- [12] Zhang Y, Chen Y, Meng A, *et al.* Experimental and thermodynamic investigation on transfer of cadmium influenced by sulfur and chlorine during municipal solid waste (MSW) incineration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **153**(1-2): 309-319.
- [13] 陈勇, 张衍国, 李清海, 等. 垃圾焚烧中硫化物对重金属 Pb 迁移分布影响[J]. 环境科学, 2008, **29**(3): 819-824.
- [14] 陈勇, 张衍国, 李清海, 等. 垃圾焚烧中氯化物对重金属 Cd 迁移转化特性的影响[J]. 环境科学, 2008, **29**(5): 1446-1451.
- [15] 陆胜勇, 池涌, 严建华, 等. 垃圾焚烧中重金属污染物的迁移和分布规律[J]. 热力发电, 2003, (3): 24-28.