

生活垃圾焚烧烟气中重金属排放水平及影响因素分析

钱莲英¹,王稚真²,徐亚平²,鞠耀明²

(1. 浙江省环境监测中心,浙江 杭州 310012;2. 浙江环境监测工程有限公司,浙江 杭州 310012)

摘要:通过对浙江省生活垃圾焚烧炉排放烟气中重金属的监测,分析生活垃圾焚烧烟气中重金属排放水平。结果表明,汞及其化合物的检出率最高,为95.7%,其次为铬和锰,检出率均为60%,且在不同的焚烧炉中重金属排放浓度差异较大,检出率最低的为铊和镉,且排放浓度均较低;焚烧炉排放烟气中汞及其化合物、镉+铊及其化合物、锑+砷+铅+铬+钴+铜+锰+镍及其化合物排放浓度均低于国标排放限值,最大占标率分别为76%、4%、21.9%。焚烧烟气中的重金属含量与焚烧垃圾中的重金属含量有关,烟气通过废气处理设施,可有效地减少重金属等污染物的排放。

关键词:重金属;垃圾焚烧;烟气污染;排放水平;影响因素

中图分类号:X51 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2020)02-0061-04

Emission Level and Influence Factor of Heavy Metals in the Flue Gas from Municipal Solid Waste Incineration

QIAN Lian-ying¹, WANG Zhi-zhen², XU Ya-ping², JU Yao-ming²

(1. Zhejiang Province Environmental Monitoring Center, Hangzhou, Zhejiang 310012, China;
2. Zhejiang Environmental Monitoring Engineering Limited Company, Hangzhou, Zhejiang 310012, China)

Abstract: The heavy metals emission level in the flue gas of municipal solid waste incineration in Zhejiang was investigated. The results showed that the detection rate of Hg and its compounds was the highest as 95.7%. Next were Cr and Mn with the detection rate of 60%, and the emission concentrations were great different in various incinerators. Tl and Cd had the lowest detection rate and low emission concentration. The emission concentration of Hg and its compounds, Cd, Tl and their compounds, Ti, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni and their compounds were all lower than national standard emission limits. The largest proportion of emission to the standard limits were 76%, 4% and 21.9% respectively. The content of heavy metals in the flue gas was related to that in the waste. The emission of heavy metals and other pollutants could be effectively reduced by flue gas treatment.

Key words: Heavy metals; Waste incineration; Flue gas pollution; Emission level; Influence factor

垃圾焚烧发电因兼顾无害化、资源化及减量化等优点而成为垃圾处理的新方向。垃圾焚烧产生的烟气二次污染引起民众的强烈关注,垃圾焚烧带来的重金属污染也愈来愈被人们所重视。

重金属是焚烧炉烟气中毒害性相对较大的一类污染物,在焚烧过程中不能被生成和破坏,只发生迁移和转化^[1]。部分重金属在高温下由固态变成气态,以气态的形式存在于烟气中或附在烟气颗粒物上,除被布袋除尘器去除留在飞灰中外,其余将被排放到大气中,并在大气中长时间停留,不为环境中的微生物所降解。今通过对浙江省生活垃

圾焚烧炉排放烟气中重金属的监测,研究垃圾焚烧烟气中重金属排放水平,并对焚烧烟气中重金属含量的影响因素作分析探讨。

1 生活垃圾焚烧烟气中重金属污染控制标准

自2002年1月1日起实施的《生活垃圾焚烧

收稿日期:2019-01-04;修订日期:2020-03-04

基金项目:浙江省环保科技计划基金资助项目(No.2016A006)

作者简介:钱莲英(1967—),女,浙江嵊州人,教授级高级工程师,学士,从事环境监测与评价工作。

污染控制标准》(GB 18485—2001)^[2](以下简称《旧标准》)对加强污染控制、防治二次污染、促进生活垃圾焚烧设施技术进步发挥了重要作用,该标准对烟气中汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)的排放作了限值要求。随着垃圾焚烧行业本身技术水平的进步和环保要求的提高,修订后的《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB 18485—2014)^[3](以下简称《新标准》)自2016年1月1日起实施,对生活垃圾焚烧设施运行和污染排放控制提出更加严格的要求,对重金属的控制也更为严格,汞及其化合物的排放限值从0.2 mg/m³收紧为0.05 mg/m³。重金属的控制项目也有增加,《旧标准》中规定Cd的排放限值为0.1 mg/m³,《新标准》中控制项目变更为“镉(Cd)+铊(Tl)及其化合物”,排放限值为0.1 mg/m³;《旧标准》中规定Pb的排放限值为1.6 mg/m³,《新标准》中控制项目增加至“锑(Sb)、砷(As)、铅(Pb)、铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、锰(Mn)、镍(Ni)及其化合物”这8种挥发特性接近的重金属之和,排放限值收紧至1.0 mg/m³。

2 生活垃圾焚烧烟气中重金属监测

2.1 监测内容

生活垃圾焚烧设备的规模、燃烧方式、烟气净化工艺、工况都会对烟气污染物排放产生影响^[4]。2014年—2016年,浙江省环境监测中心对分布在省内各个地区、不同规模、不同炉型的40座生活垃圾焚烧炉的废气做了46座·次监测,其中2014年—2015年按《旧标准》要求监测36座·次,重金属监测项目为汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)及其化合物;2016年按《新标准》要求监测10座·次,重金属监测项目为汞(Hg)及其化合物,镉(Cd)、铊(Tl)、锑(Sb)、砷(As)、铅(Pb)、铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、锰(Mn)、镍(Ni)及其化合物。焚烧炉的处理量为225 t/d~600 t/d,其中炉排炉25座,循环流化床焚烧炉15座。监测的焚烧炉均采用现阶段的主流处理工艺^[5],即“半干法除酸+活性炭喷射吸附二噁英+布袋除尘”的烟气末端处理工艺,其中有15座配有SNCR脱硝装置(选择性非催化还原脱硝),采用“SNCR脱硝+干法或半干法除酸+活性炭喷射吸附二噁英+布袋除尘”工艺。

监测断面设置在焚烧炉烟气净化系统出口,按照《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157—1996)(以下简称《采样

方法》)的要求布点并采样,监测废气温度、含湿量、流速等烟气状态参数和重金属浓度,每次监测均以等时间间隔采集3个样品,计算测定均值。

2.2 监测方法

烟气参数采用《采样方法》规定的固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法;Hg及其化合物采样和分析均参照《空气和废气监测分析方法》第四版(增补版),分析方法为冷原子荧光光度法;镉、铊、锑、砷、铅、铬、钴、铜、锰、镍及其化合物前处理方法参照《空气和废气监测分析方法》第四版(增补版),分析方法参照《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 657—2013)。

2.3 监测结果

焚烧炉排放的废气中重金属的监测结果汇总见表1。由表1可知,2014年—2015年监测的36座焚烧炉排放的烟气中汞、镉、铅及其化合物质量浓度均符合《旧标准》要求,《新标准》实施后监测的10座焚烧炉排放的烟气中汞及其化合物、镉+铊及其化合物、铅+锑+砷+铬+钴+铜+锰+镍及其化合物质量浓度均符合《新标准》污染物排放限值要求。烟气中11种重金属检出率结果表明,在生活垃圾焚烧排放烟气中,汞及其化合物的检出率最高,为95.7%,46座·次的重金属监测中只有2次未检出,其次为铬和锰,检出率均为60%,检出率较低的为铊、镉、锑、砷、钴,未检出重金属铊及其化合物,只有1座焚烧炉检出了镉及其化合物。

2.4 排放浓度分布

烟气中重金属含量分布见图1。由图1可见,生活垃圾焚烧炉排放烟气中,检出重金属质量浓度绝对值最高的为铅及其化合物,其次为锰及其化合物。相对于标准限值,汞及其化合物质量浓度最为接近,其监测结果最大值为0.038 mg/m³,对照《新标准》(GB 18485—2014)中汞及其化合物的控制指标0.05 mg/m³,最大占标率为76%,与美国标准限值0.03 mg/m³相比^[6],已经超标。虽然烟气中铅及其化合物浓度分布差距较大,大多数焚烧炉为未检出,但有两家企业的烟气中铅及其化合物测定值分别为0.194 mg/m³和0.261 mg/m³,已超过美国标准0.14 mg/m³的限值^[6]。2016年按《新标准》监测的10座·次焚烧炉,烟气中锰及其化合物质量浓度差距较大,40%的焚烧炉为未检出,然而有一台焚烧炉的烟气中锰及其化合物质量浓

表1 重金属监测结果

Table 1 Monitoring results of heavy metals

污染物	监测焚烧炉数量 n/座	未检出的焚烧炉数量 n/座	检出率/%	测定值范围 $\rho/(mg \cdot m^{-3})$	平均值 $\rho/(mg \cdot m^{-3})$
汞及其化合物	46	2	95.7	—~0.038	0.0126
铅及其化合物	46	33	28.3	—~0.261	0.0464
镉及其化合物	46	45	2.2	—~0.018	0.018
铊及其化合物	10	10	0	—	0.001
锑及其化合物	10	8	20	—~0.0071	0.0041
砷及其化合物	10	8	20	—~0.0035	0.0018
铬及其化合物	10	4	60	—~0.0558	0.0225
钴及其化合物	10	6	40	—~0.0273	0.0101
铜及其化合物	10	5	50	—~0.030	0.0143
锰及其化合物	10	4	60	—~0.175	0.0521
镍及其化合物	10	5	50	—~0.011	0.0080

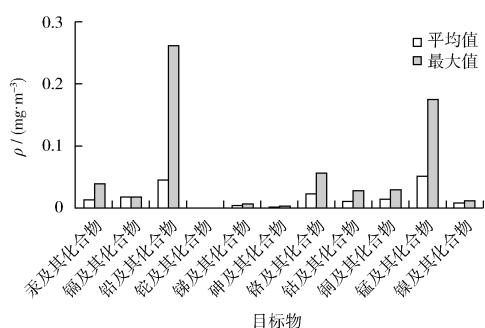


图1 重金属含量分布

Fig. 1 Distribution of heavy metals content

度为 $0.175 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。其他金属如镉、铬、锑、铊、砷、钴测定值均较低, 镉 + 铊及其化合物监测结果最大值为 $0.004 \text{ mg}/\text{m}^3$, 对照《新标准》中的控制指标 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$, 最大占标率为 4%; 铅 + 锑 + 砷 + 铬 + 钴 + 铜 + 锰 + 镍及其化合物监测结果最大值为 $0.219 \text{ mg}/\text{m}^3$, 对照《新标准》中的控制指标 $1.0 \text{ mg}/\text{m}^3$, 最大占标率为 21.9%。

3 重金属排放的影响因素

3.1 进炉燃烧垃圾中的重金属含量

垃圾分类不彻底, 原生垃圾中含有不等量的各类金属废弃物, 如垃圾中的油漆、电池、灯管、化学溶剂、废油、油墨等, 其中所含的重金属(如汞、铅、镉、铬、铜、锌、锰等)在焚烧过程中将发生迁移和转化, 富集于直径 $< 1 \mu\text{m}$ 的飞灰颗粒中。由于常规的颗粒捕集设备对小颗粒飞灰捕集效率很低, 这些富集了有毒重金属的细小颗粒将被排放到大气中。Hasselriis 等^[7]在对典型垃圾组分中重金属测定后指出, 即便是去除了明显易生成重金属污染的垃圾源, 焚烧后仍将有重金属存在。

3.2 垃圾焚烧的运行环境

Vogg 等^[8]指出垃圾焚烧中各种重金属的释放不仅与高温焚烧过程有关, 还与烟气中非金属成分有关。含有重金属的垃圾在进入垃圾焚烧炉后, 由于重金属的特性(如沸点), 垃圾的组分(氯、硫、碱金属等), 炉内运行环境(熔融温度、时间、气氛、添加剂)等因素的作用, 重金属在焚烧过程中会发生迁移和转化, 主要分布在烟气、飞灰和底灰中。

Belevi 等^[9]在研究炉中重金属向烟气中迁移转化规律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。

陆胜勇等^[10]把重金属的整个迁移过程分为 6 步, 蒸发(挥发态的化合物)—化学反应—颗粒的夹带和扬析—金属蒸气的冷凝、颗粒凝聚蒸气—颗粒的炉壁沉降—烟气净化(颗粒捕集等)。其中夹带、扬析及净化等过程与重金属本身无关, 而和锅炉的运行及设备性能有关。

3.3 废气末端处理工艺

在现阶段焚烧炉采用的废气处理工艺中, 半干法脱酸系统石灰浆液滴与烟气中的酸性气体发生反应的同时, 还使重金属产生凝结。活性炭喷射系统中的活性炭喷入烟道后, 即在烟道内开始吸附二噁英、Hg 等重金属污染物, 随后与烟气一起进入袋式除尘器中吸附在滤袋表面, 与通过滤袋表面的烟气充分接触, 最终达到去除烟气中重金属的目的。即烟气通过废气处理设施, 可有效地减少重金属等污染物的排放。

4 结语

监测结果显示,对垃圾焚烧炉排放烟气采用半干法脱酸+活性炭喷射吸附+布袋除尘器等处理工艺,排放的废气中重金属浓度可以达到《新标准》要求。在各类重金属中,汞及其化合物的检出率最高,为95.7%,其次为铬和锰,检出率较低的为铊、镉、锑、砷、钴。生活垃圾焚烧炉排放烟气中,检出重金属浓度绝对值最高的为铅及其化合物,其次为锰及其化合物;相对于标准限值,汞及其化合物最大占标率最高;烟气中铅及其化合物、锰及其化合物浓度分布差距较大,其他金属如镉、铬、锑、砷、钴浓度均较低,镉+铊及其化合物的最大占标率为4%;铅+锑+砷+铬+钴+铜+锰+镍及其化合物浓度监测结果的最大占标率为21.9%。由于重金属在环境中具有相对稳定性和难降解性,不能被微生物降解,很难从环境中清除出来,使得重金属污染治理十分困难。对焚烧企业产生的重金属污染进行研究,掌握重金属在焚烧产物中的分布,对避免焚烧所带来的重金属二次污染具有一定意义。

[参考文献]

- [1] 赵曦,喻本德,张军波.城市生活垃圾焚烧重金属迁移、分布

(上接第51页)

[参考文献]

- [1] USEPA. Endocrine disruptor screening and testing advisory committee (EDSTAC) final report [R]. Washington D. C.: USEPA, 1998.
- [2] 国务院.水污染防治行动计划[EB/OL].[2017-03-04].http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-04/16/content_9613.htm.
- [3] 薛南冬,王洪波,徐晓白.水环境中农药类内分泌干扰物的研究进展[J].科学通报,2005,50(22):2441-2449.
- [4] 史熊杰,刘春生,余珂,等.环境内分泌干扰物毒理学研究[J].化学进展,2009,21(2/3):340-349.
- [5] 王泰,张祖麟,黄俊,等.海河与渤海湾水体中溶解态多氯联苯和有机氯农药污染状况调查[J].环境科学,2007,28(4):730-735.
- [6] 罗慧,王新红,汤丽,等.中国部分沿海海域水体中溶解态有机氯农药和多氯联苯的残留分布特征[J].海洋环境科学,2010,29(1):115-119.
- [7] 张琴,包丽颖,刘伟江,等.我国饮用水水源内分泌干扰物的污染现状分析[J].环境科学与技术,2011,34(2):91-96.
- [8] 吴伟恒,阮爱东,戴韵秋,等.我国天然水体中环境雌激素的污染现状及其生态效应研究进展[J].四川环境,2014,33(5):154-158.

和形态转化研究[J].环境科学导刊,2015,34(3):49-55.

- [2] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.GB 18485—2001 生活垃圾焚烧污染控制标准[S].北京:中国环境科学出版社,2001.
- [3] 环境环保部,国家质量监督检验检疫总局.GB 18485—2014 生活垃圾焚烧污染控制标准[S].北京:中国环境科学出版社,2014.
- [4] 钱莲英,徐哲明,潘荷芳,等.生活垃圾焚烧炉烟气新标准可达性分析[J].环境监测管理与技术,2016,28(2):57-60.
- [5] 毛凯,丁海霞,崔小爱.生活垃圾焚烧发电烟气处理技术综述及其优化控制建议[J].污染防治技术,2018,31(5):10-13,39.
- [6] 徐海云.全球生活垃圾焚烧处理发展分析[J].城市管理与科技,2014(6):21-24.
- [7] HASSELRIIS F, LICATA A. Analysis of heavy metal emission data from municipal waste combustion[J]. Journal of Hazardous Material, 1996, 47(1-3):77-102.
- [8] VOGG H, BRAUN H, METZGER M, et al. The specific role of cadmium of mercury in municipal solid waste incineration[J]. Waste Management & Research, 1986, 4(1):65-74.
- [9] BELEV H, MOENCH H. Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 1. field studies[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(12):2501-2506.
- [10] 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,2003,32(3):24-28.

- [9] 程晨,陈振楼,毕春娟,等.中国地表饮用水水源地有机类内分泌干扰物污染现况分析[J].环境污染与防治,2007,29(6):446-450.
- [10] 陈军,张宗祥,杨文武,等.固相萃取-气质联用法测定水中有机氯农药和氯苯类化合物[J].环境监测管理与技术,2015,27(1):46-49.
- [11] 马晗宇,刘菲,刘玉龙.气相色谱法测定地下水中有毒农药和多氯联苯[J].岩矿测试,2010,29(5):527-530.
- [12] 薛南冬,赵淑莉,李炳文.固相萃取-气相色谱法测定水中多种农药类内分泌干扰物[J].中国环境监测,2007,23(3):1-6.
- [13] 环境保护部.HJ 699—2014 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法[S].北京:中国环境科学出版社,2014.
- [14] 环境保护部.HJ 715—2014 水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法[S].北京:中国环境科学出版社,2014.
- [15] 黄思静,汪义杰,许振成.快速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法测定底泥中的有机氯农药[J].中国环境监测,2013,29(4):130-134.
- [16] 吴丽娟,杨丽莉,胡恩宇,等.液液萃取-气质联用法测定饮用水源地水中SVOCs[J].环境监测管理与技术,2014,26(1):35-38.
- [17] 郭敏,吴文铸,宋宁慧,等.固相萃取-GC/MS法测定水中持久性有机污染物[J].环境监测管理与技术,2016,28(2):41-45.