



姚洪, 华中科技大学教授, 煤燃烧国家重点实验室主任, 博士生导师。国际燃烧学会 Fellow, 《Journal of Material Cycles and Waste Management》期刊副主编, 中国动力工程学会常务理事, 中国工程热物理学会燃烧分会副主任委员, 担任怀柔国家实验室、科技支撑碳达峰碳中和行动方案、十四五煤炭清洁高效利用重点研发计划、2030 煤炭清洁高效利用重大攻关等专家组专家。从事固体燃料燃烧及污染物控制、新能源技术开发等研究工作, 承担科技部重点研发计划、国际合作、重大仪器、863、基金委等项目, 发表论文 300 余篇, 国际大会报告 40 余次, 获发明专利 50 余项。研究工作获湖北省自然科学一等奖(2016)、国际燃烧学会杰出论文奖(2010、2014)、日本燃烧学会(2007)和美国 Pittsburgh 国际煤利用会议(2002)优秀论文奖等。



移动扫码阅读

李帅, 胡红云, 黄永达, 等. 垃圾焚烧电厂重金属排放与控制[J]. 能源环境保护, 2023, 37(3): 36-49.

LI Shuai, HU Hongyun, HUANG Yongda, et al. Emission and control of heavy metals in municipal solid waste incineration power plants[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(3): 36-49.

垃圾焚烧电厂重金属排放与控制

李 帅¹, 胡红云¹, 黄永达¹, 徐斯华¹, 朱晶晶¹, 郭光召², 龚丽芳^{1, 2}, 姚 洪^{1, *}

(1. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 瀚蓝绿电固废处理(佛山)有限公司, 广东 佛山 528200)

摘要:城市生活垃圾产量不断增长,使得垃圾焚烧电厂已成为我国主要的重金属排放源之一。针对垃圾焚烧造成的重金属污染危害问题,本文总结了我国垃圾焚烧电厂重金属的排放现状,概述了国内外关于垃圾焚烧电厂重金属的控制标准,指出垃圾产量持续增加的形势下重金属的排放与控制不容忽视;并从重金属的释放行为、形态转化及产物中质量分布三方面阐明了焚烧过程中重金属的迁移转化规律,分析了重金属释放的影响因素和形态转化的反应机理,介绍了掺烧其他有机固废对重金属迁移、分布特性的影响;最后总结了垃圾焚烧电厂重金属的控制技术,详细介绍了吸附剂、烟气净化装置和飞灰处理处置方法对重金属的控制效果,论述了强化烟气净化装置协同脱除能力以及开发可抗酸性气体的高效吸附剂的重要性,且固化稳定化后飞灰中重金属的浸出风险值得进一步关注。

关键词:垃圾焚烧电厂; 重金属; 排放特性; 迁移转化规律; 控制技术

中图分类号:X705

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2023)03-0036-14

Emission and control of heavy metals in municipal solid waste incineration power plants

LI Shuai¹, HU Hongyun¹, HUANG Yongda¹, XU Sihua¹, ZHU Jingjing¹,
GUO Guangzhao², GONG Lifang^{1, 2}, YAO Hong^{1, *}

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Grandblue (Foshan) Green Electricity Solid Waste Management Co., Ltd., Foshan 528200, China)

Abstract: With the increasing production of municipal solid waste (MSW), MSW incineration power plants have become one of the main emission sources for heavy metals in China. Aiming at addressing the pollution problem of heavy metals caused by MSW incineration, this paper summarizes the emission status of MSW incineration power plants in China, overviews control standards of heavy metals at home

收稿日期:2023-04-01;责任编辑:蒋雯婷

DOI:10.20078/j.eep.20230405

基金项目:国际(地区)合作与交流项目(52220105006);湖北省重点研发计划项目(2021BCA157)

作者简介:李 帅(1998—),男,山东潍坊人,博士研究生,研究方向为固废焚烧污染物控制。E-mail: nyshuaili@hust.edu.cn

通讯作者:姚 洪(1968—),男,湖北黄冈人,教授,博士生导师,研究方向为固体燃料热转化与污染物控制。E-mail: hyao@hust.edu.cn

and abroad, and points out that the emission and control of heavy metals should not be ignored under the continuous increasing production of MSW. Besides, the migration and transformation behavior of heavy metals during MSW incineration is summarized from three aspects: volatilization behavior, speciation transformation, and mass distribution in incineration products. The influencing factors of volatilization and reaction mechanism of speciation transformation are analyzed. The effects on migration and distribution of heavy metals when co-incineration with other organic solid wastes are also introduced. Finally, the control technologies of heavy metals in MSW incineration plants are summarized. Meanwhile, the removal effects of adsorbents, air pollution control devices and fly ash treatment methods on heavy metals are introduced in detail. It is of great importance to strengthening the synergistic removal capacity of air pollution control devices (APCDs) and developing high efficiency adsorbents which could resist acid gas. Moreover, the leaching risk of heavy metals should be paid more attention in fly ash after solidification and stabilization.

Keywords: MSW incineration power plants; Heavy metals; Emission characteristics; Migration and transformation behavior; Control technologies

0 前 言

随着我国经济社会的发展和城市化进程的不断加快,城市生活垃圾(Municipal Solid Waste, MSW)的产量也逐年增加。据统计,2021年我国城市生活垃圾清运量为24 869.2万t,无害化处理率已经达到99.9%^[1]。目前生活垃圾无害化处理处置方式主要为焚烧和卫生填埋,焚烧因其无害化、减量化且可以利用余热发电实现资源化等优势得到了迅速发展和应用,已超过卫生填埋成为我国大中城市生活垃圾的主流处置方式。截至2021年底,全国建有垃圾焚烧电厂583座,年处理能力达到18 019.7万t,占城市生活垃圾无害化处理能力的比例已达到68.1%^[1]。《“十四五”城镇生活垃圾分类和处理设施发展规划》提出,全面推进生活垃圾焚烧设施建设,鼓励有条件的县城推进生活垃圾分类和处理设施建设,到2025年底,全国城镇生活垃圾焚烧处理能力达到80万t/d。由此可见,焚烧将成为我国主流的生活垃圾处置方式。

虽然垃圾焚烧符合“三化”的处理原则,但焚烧产物仍不可避免地造成环境污染。垃圾焚烧电厂是我国大气中重金属的重要来源之一,烟气排放的重金属可通过干湿沉降对生态环境造成累积性污染,然后进一步通过皮肤接触或饮食摄入等途径进入人体,富集在人体中的重金属可引起组织器官损伤甚至引发癌症^[2]。除此之外,垃圾焚烧产生的飞灰也因富含重金属且浸出毒性高被列入《国家危险废物名录》,飞灰的处理不当可使得

重金属释放进入周围环境从而对土壤、地下水等造成严重污染^[3]。垃圾飞灰产量巨大,炉排炉垃圾飞灰质量生成率在3%~5%之间,流化床飞灰为10%~15%,2022年我国产生的飞灰已超过6万t^[4]。近年来随着国家环保标准的逐渐严格,垃圾焚烧电厂重金属的排放问题已引起社会广泛关注。基于此,本文总结了垃圾焚烧过程汞(Hg)、硒(Se)、砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)、锌(Zn)、铜(Cu)、铬(Cr)等重金属的排放特性与控制技术,并分析了发展趋势以期垃圾焚烧电厂重金属的排放控制提供参考和指导。

1 垃圾焚烧电厂重金属的排放现状与控制标准

随着城市生活垃圾无害化处置中焚烧的占比不断增大,其排放的重金属问题也日益凸显,Hu等^[5]发现2004—2010年期间城市生活垃圾焚烧烟气Hg排放的年增长率达到了37.3%,2010年Hg排放量达到了6.1t;Zhou等^[6]通过焚烧厂数据和局部排放因子统计出2015年我国垃圾焚烧行业Hg、As、Cd、Pb、Cr等重金属的烟气排放量分别为20、0.4、6、33、33t;Fu等^[7]建立了2006—2017年中国垃圾焚烧电厂全面的污染物排放历史清单,数据表明2017年全国337座垃圾焚烧电厂烟气共计排放2.154t Hg、0.862t As、1.168t Cd、9.916t Pb、4.805t Cu和3.574t Cr。2014年我国颁布的《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB 18485—2014)要求自2016年起已有的垃圾焚烧炉烟气中重金属排放浓度执行更为严格的标准,

使得我国垃圾焚烧电厂烟气排放的 Hg、Cd、Pb、Cr 等重金属有所下降。表 1 列举了中国和其他国家生活垃圾焚烧烟气中重金属的排放限值^[8-9], 浓度均以 11% 氧气标准干烟气为基准。可以看出各国重金属的排放标准有所差别, 中国在 Hg 的排放限值上与其他国家基本保持一致, 而对于 Cd + Tl、Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni 等重金属的排放标准较欧盟、美国和新加坡更为宽松, 但我国也有部分省市基于欧盟标准出台了地方标准, 甚至比欧盟标准更为严格, 如深圳市要求新建的垃圾焚烧设施三类重金属的排放限值分别为 0.02、0.04、0.3 mg/Nm³。

垃圾焚烧产生飞灰带来的重金属排放是最重

要的排放形式。Wang 等^[3]报道 2016 年中国垃圾焚烧电厂通过飞灰排放的重金属 Hg、As、Cd、Pb、Zn、Cu、Cr 分别为 14.7、242、112、2 960、36 400、7 320、182 t。垃圾飞灰中重金属可浸出转移到周围环境进而造成危害, 因此, 我国 2008 年颁布的《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008) 要求飞灰必须处理达标后才可进入生活垃圾填埋场进行填埋处置, 其中重金属 Hg、Se、As、Cd、Pb、Zn、Cu、Cr 的浸出浓度分别不超过 0.05、0.1、0.3、0.15、0.25、100、40、4.5 mg/L。伴随我国垃圾产量的持续增长, 垃圾焚烧行业仍然面临着较大的重金属排放问题, 同时在环保标准日益严格的情况下重金属的控制尤为重要。

表 1 中国、欧盟、美国和新加坡生活垃圾焚烧烟气重金属排放限值(日平均)

Table 1 Emission limits of heavy metals from MSW incineration flue gas in China, EU, USA and Singapore (daily average)

重金属	单位	中国 GB 18485—2014	欧盟 2010/75/EU	美国(>250 t/d) US EPA 2006	美国(35~250 t/d)	新加坡 SS 593:2013
Hg	mg/Nm ³	0.05	0.05	0.036	0.057	0.05
Cd + Tl *	mg/Nm ³	0.1	0.05	0.007	0.014	0.05
Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni **	mg/Nm ³	1.0	0.5	0.1	0.14	0.5

注: * 表示美国标准只给出了 Cd 的排放限值; ** 表示美国标准只给出了 Pd 的排放限值

2 垃圾焚烧过程中重金属的迁移转化特性

为了更好地控制垃圾焚烧电厂重金属的排放, 需要明晰垃圾焚烧过程中重金属的迁移转化特性。垃圾焚烧过程中重金属的迁移转化路径如图 1 所示, 易挥发的重金属通过蒸发释放的方式生成气态重金属, 挥发性强的重金属会有部分随

焚烧烟气直接排入大气, 一些挥发的重金属以生成气态氯化物等方式进入烟气, 烟气中的气态重金属与烟气组分发生均相反应后在降温过程中通过均相成核、冷凝、凝并及异相反应等方式富集在亚微米颗粒物或转移到飞灰上。而难挥发的重金属在焚烧过程中伴随着颗粒破碎重新分布, 部分重金属被烟气夹带直接进入飞灰中, 大颗粒物中

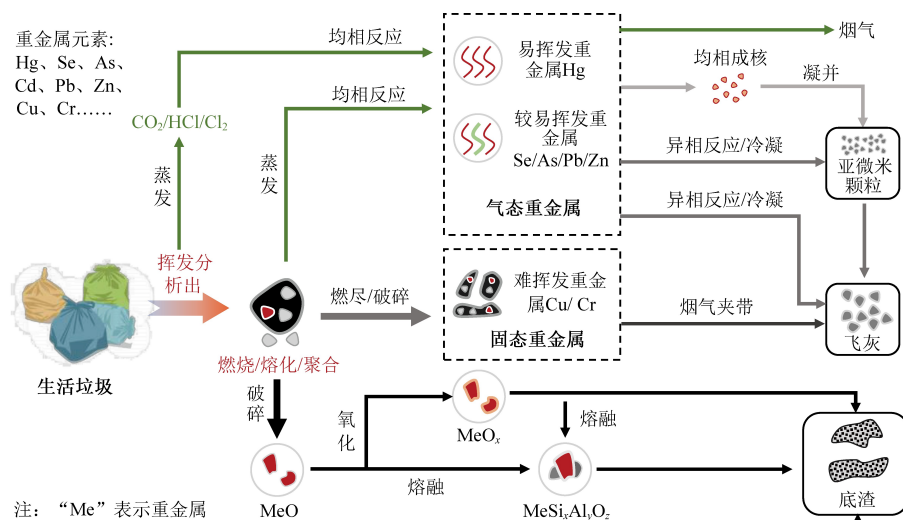


图 1 垃圾焚烧过程重金属的迁移转化路径^[11]

Fig. 1 Migration and transformation paths of heavy metals during MSW incineration^[11]

的重金属通过氧化熔融等方式进入底渣中^[10]。总的来说,垃圾焚烧排放过程中重金属的迁移转化路径主要分为蒸发-凝结-反应和破碎-夹带两种,蒸发-凝结-反应是(较)易挥发性重金属排入烟气或飞灰的重要途径,这一路径主要经历蒸发释放、均相反应和非均相气固转化(冷凝/成核/反应)等三个核心过程,而难挥发的重金属主要通过破碎-夹带的机械迁移方式进入飞灰。

2.1 重金属的挥发释放行为

Cahill 和 Davison 等^[12-13]发现不同形态重金属的熔沸点是影响垃圾焚烧过程中重金属迁移转

化尤其是释放阶段的主要因素,表 2 对比了重金属及其化合物的熔沸点^[11, 14-16],其中 Hg 的熔沸点最低,所以其挥发性最强而主要以气相形式存在于烟气中,Cr 的沸点最高,因此其难以蒸发进而主要存在底渣中,其他重金属的熔沸点差异较大,所以挥发释放的比例也不尽相同。

除此之外,垃圾本身存在的氯、硫也会对重金属的蒸发释放造成影响。生活垃圾中塑料(PVC)以及厨余垃圾(含 NaCl)分别是有机氯和无机氯的主要来源,有机/无机氯可与重金属生成沸点更低的重金属氯化物从而促进其挥发释放。李建新

表 2 重金属及其化合物的熔沸点

Table 2 Melting and boiling points of heavy metals and their compounds

℃

元素	单质态	氯化物	氧化物	硫化物	硫酸盐
Hg	-39/357	276/302	—/357	—/300	—
Se	217/685	—	—/315	100/—	—
As	817*/613	300/707	313/460	310/707	57/193
Cd	321/769	568/967	—/1 559	1 480/—	1 000/—
Pb	328/1 740	501/954	886/1 470	1 114/1 281	1 170/—
Zn	420/907	283/600	1 975/2 360	1 700/—	—/1 020
Cu	1 083/2 595	630/993	1 326/—	200**	590/650
Cr	1 857/2 672	1 150/1 300	2 266/4 000	—/1 500	100/—

注:数据格式显示为熔点/沸点;—表示该数据未知;*表示在 100 MPa 压力下;**表示 200 ℃ 以下分解

等^[17]对比了不同温度下 5% 比例氯的加入对重金属挥发释放的影响,研究表明对于挥发性强的重金属 Hg、Cd、Pb、Zn,有机氯的影响大于无机氯,对于难挥发的重金属 Cu、Cr,氯的影响较小。分析得出主要原因为 PVC 的分子间结合力比 NaCl 小,易分解产生更多的氯。有机氯的加入对重金属挥发释放的促进作用更为明显,尤其是对易挥发性重金属影响较大,并且焚烧温度越高影响越显著,如 Shen 和 Zhang 等^[18-19]基于在线分析系统发现氯的加入后通过生成 $\text{AsCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{SeCl}_2(\text{g})$ 会不同程度地增加焚烧过程中 As、Se 的释放。当氯的添加量进一步增大时,也会促进难挥发的重金属逐渐释放。生活垃圾中的硫含量较低,其主要来源是工业过程中使用的硫化物、硫酸盐以及废弃物中的有机硫及单质硫等。Verhulst 等^[20]通过热力学平衡计算发现低温下硫与重金属生成较为稳定的硫酸盐从而抑制重金属的释放,但温度升高时,硫酸盐也会分解从而减弱抑制作用。而在强氧化环境下,硫并不会明显地促进重金属释放。陈勇等^[21-22]采用管式炉研究 S、 Na_2S 、 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 对焚烧过程中重金属挥发特性的影响,结

果表明 S、 Na_2S 与 Cd 反应生成硫化物和硫酸盐抑制 Cd 的释放,使得 Cd 更多地分布在底渣中, Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 对 Cd 的挥发没有明显影响,而不同形态的硫都会促进 Pb 的释放。

生活垃圾中水分及碱(土)金属(CaO、MgO、 K_2O 和 Na_2O)可通过与垃圾中氯硫反应影响重金属氯化物或硫化物的生成,间接影响焚烧过程中重金属的释放。此外,温度和气氛等也会影响重金属的蒸发释放。一般认为,Pb、Zn、Cu、Cr 等重金属的饱和蒸汽压随温度升高逐渐增大,提高温度会增加重金属的挥发,也有部分学者认为温度对重金属释放的影响有限^[23]。柯春城等^[11]对于富氧气氛下重金属的蒸发释放做了系列研究,发现 CO_2/O_2 气氛可在一定程度上降低重金属 Cr、Cd 的挥发,但会促进 Zn 的释放。

2.2 焚烧过程中重金属的形态转化规律

烟气冷却过程中以高温蒸发释放到烟气中的气态重金属进一步与烟气组分/飞灰颗粒反应而发生形态转化。气态重金属的均相转化过程复杂且难准确测量,目前主要通过热力学模拟及量子化学计算等方法对焚烧产物中重金属形态进行研

究。温度超过 100 °C 后 Hg 已完全挥发, 高于 700 °C 时大部分以 Hg^0 形式存在, 更高温度下会生成 $\text{HgO}(\text{g})$, 气相中 Hg 一般以二价形式存在, Hg^0 被焚烧烟气中的 HCl 、 Cl_2 氧化生成 HgCl_2 , 而 SO_2 会与 Cl_2 或 $\text{HgO}(\text{g})$ 反应从而抑制 Hg^0 的氧化^[24]。焚烧烟气中气态 Se、As 分别主要以 SeO_2 、 As_2O_3 的形式存在, Zhang 等^[19, 25] 研究发现 SeO_2 、 As_2O_3 与烟气中的 HCl 反应生成 SeCl_2 、 AsCl_3 , 当温度超过 400 °C 后 SeO_2 即开始反应, 而 AsCl_3 的生成温度则超过 1 000 °C。Wu 等^[26] 发现烟气中的 SeO_2 可被 NH_3 还原成 Se^0 , 而 Se^0 的挥发温度较高易结晶析出; Zou 等^[27] 则证明 CO 通过两种途径与 As_2O_3 发生均相反应, 最终 As_2O_3 被 CO 还原为亚氧化物。Verhulst 等^[20] 通过热力学模拟计算发现温度达到 400 °C 后烟气中 Cd 主要以 CdCl_2 的形式存在, 超过 1 000 °C 时元素态 Cd 是气态 Cd 的主要成分。Song 等^[28] 则发现低温下 Pb 主要以 PbCl_2 的形式存在, 而 PbCl_2 高温下和 SO_2 反应生成 PbSO_4 。Li 等^[29] 通过 Cr—O—H—Cl 体系的动力学模拟表明高温区间 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 与 Cr 反应生成 $\text{CrO}(\text{OH})_2$, 然后烟气中的 HCl 进一步促进铬被氧化为六价的 CrO_2Cl_2 。

焚烧过程中重金属非均相转化过程主要有冷凝、成核及表面反应等方式, Fernandez 等^[30] 发现热力学稳定性强的重金属氧化物通过机械迁移构成飞灰粗颗粒的基体, 而重金属氯化物经历蒸发-凝结或与颗粒物反应分布在飞灰表面, 形成可溶性高的化合物。Linak 等^[31] 表明烟气降温区间内 (<800 °C), 重金属蒸气的压力超过该温度下对应

的饱和压力后形成过热蒸汽, 继而在飞灰颗粒物的表面冷凝或反应, 没有冷凝的重金属蒸汽则均匀核化形成亚微米级的金属颗粒气溶胶并进一步团聚长大。Yao 和 Naruse 等^[32] 发现气相中 Pb 过饱和后会均匀成核, 形成大量直径小于 0.1 μm 的超细颗粒。焚烧过程中烟气温度的湿度等条件改变可形成饱和蒸汽环境使重金属发生相变凝并, 一方面增大细颗粒物的粒径和质量, 另一方面表面相变散发热量使颗粒物在热泳力的作用下进一步碰撞团聚长大。

由图 2 可见使重金属冷凝或反应的飞灰颗粒物主要来源于炉内焚烧初生飞灰、半干法脱酸浆液引入的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和喷射的活性炭(以目前应用最广泛的半干法脱酸为例)。焚烧产生的原生飞灰及活性炭表面呈多孔的不规则结构, 它们较大的比表面积促进重金属在其表面的冷凝和物理吸附, 这主要受范德华力和布朗扩散力的影响^[23]; 重金属还与初生飞灰中活性组分和喷入的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等发生化学反应后被固定下来。Yuan 等^[33] 的研究证明 150~200 °C 内飞灰和 $\text{SeO}_2(\text{g})$ 主要发生物理反应, 飞灰中硅铝基成分和半干法脱酸引入的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是与气相 Se 反应的主要组分。

此外, 烟气中 SO_2/HCl 不利于飞灰对气态重金属的反应, 柳帅等^[34] 发现 150 °C 时 SO_2 通过直接吸附在颗粒物表面与 Hg 的吸附产生竞争, 同样 SO_2/HCl 可与气相 Se、As 竞争飞灰中 Ca/Fe/Al 等矿物质的活性位点。

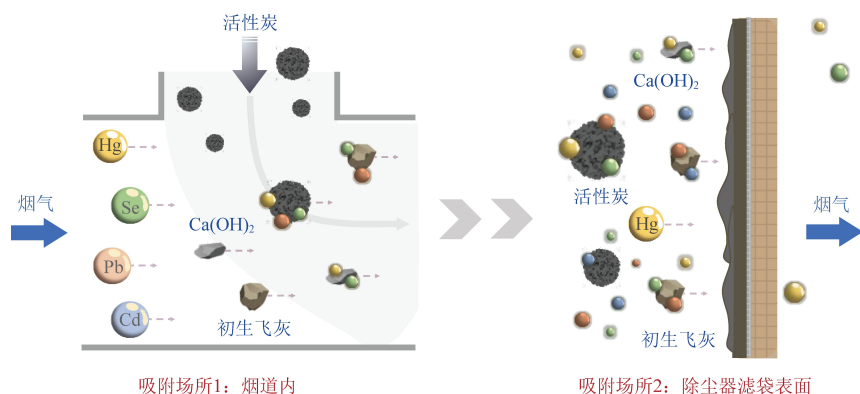


图 2 多源颗粒与气态重金属的反应过程

Fig. 2 The reaction process of gaseous heavy metals and multi-source particles

2.3 重金属在焚烧产物中的质量分布特征

焚烧过程中各重金属历经的路径不同, 导致重金属在垃圾焚烧产物中的分布差别较大, 有学者采用美国 EPA Method OHM 方法(Hg)和 EPA

Method 29(其他重金属)测量排放烟气中重金属的浓度, 并分析垃圾焚烧产物中重金属的质量分布(见表 3)^[16, 35-38]。可以看到挥发性最强的 Hg 主要以气态形式排入大气, 比例最高可达 100%,

其次存在于飞灰中;重金属 Se、As、Cd、Pb、Zn 主要分布在飞灰和底渣中,大部分 Se 存在垃圾飞灰中(85%以上),而 As、Cd、Pb、Zn 受垃圾组分及运行工况等影响,在飞灰和底渣中的比例变动较大;Cu、Cr 属于难挥发性的重金属,所以主要分布于底渣中,底渣中占比最高分别可达 97.0%、98.1%。此外,Zhou 等^[39]研究不同粒径垃圾飞灰颗粒物

(Particulate Matters, PM)上重金属的分布特性,发现 Zn、Pb、Cu、Cd 等挥发性金属易富集于细颗粒中,PM_{2.5-1}和 PM₁上富集较多,并且以可溶态和可交换态为主。余卓君等^[40]采用静电低压撞击器对垃圾焚烧电厂的飞灰颗粒物(PM₁₀)进行采样,同样发现 Cd、Pb、Zn、Cu 和 Cr 主要富集于细颗粒尤其是 PM_{2.5}上。

表 3 垃圾焚烧产物中重金属的质量分布

Table 3 Mass distribution of heavy metals in waste incineration products

%

元素	烟气	飞灰	底渣	参考文献
Hg	47.0~100.0	0~52.0	0~36.7	[16, 35~38]
Se	0.3~1.3	85.7~87.7	12.0~13.1	[35]
As	1.0~8.0	23.3~84.5	11.6~76.0	[16, 35, 37]
Cd	1.0~33.0	38.0~90.0	10.0~48.0	[16, 36~37]
Pb	1.0~5.0	25.0~99.4	0.6~71.0	[16, 35~37]
Zn	1.0~4.0	37.0~74.0	21.0~59.0	[16, 36~37]
Cu	0.1~1.0	2.5~10.0	89.0~97.0	[16, 36]
Cr	0.1~1.0	1.9~39.0	60.0~98.1	[16, 35, 37]

2.4 掺烧其它固废过程中重金属的迁移分布特性

随着垃圾分类的实施和垃圾焚烧电厂的超前建设,垃圾焚烧企业的日处置规模面临缩减的问题,另一方面我国废皮革、废织物、废橡胶、污泥等工业有机固废的产量逐年增加,因此采用生活垃圾焚烧设施协同处置工业有机固废,可有效实现焚烧企业发展与工业有机固废处置需求互补,为我国无废城市的建设提供技术选择。严骁等^[41]在 500 t/d 的往复式炉排炉上进行污泥掺烧(0~15%)实验探究灰渣中重金属的分布,结果表明污泥的引入促进 Cd 向飞灰中富集,≤15%的污泥掺烧比例不会明显改变 Hg、Pb、Cu、Cr 等重金属的排放分布特性。庄僊等^[42]基于 500 t/d 机械炉排炉开展含水率 30%的污泥协同焚烧(0~15%)实验,结果说明排放烟气中重金属的质量浓度符合污染控制标准,且掺烧后飞灰中 Pb 的分布略有上升,污泥引入增加的 SO₂也会改变重金属的分布,同时,污泥中的 P 元素含量较高,与重金属反应(如与 Cu 反应生成 Cu₃(PO₄)₂)后进入飞灰中。王思琪等^[43]在管式炉开展陈腐垃圾掺烧实验,结果发现随掺烧比例增大重金属 Cu、Pb、Zn 的挥发逐渐降低,而 Cr、Cd 表现出相反的趋势,主要因为陈腐垃圾和生活垃圾中重金属赋存形态不同,同一条件下不同形态重金属的挥发比例存在较大差别。此外,Lan 等^[44]在 350 t/d 的炉排炉进行长期

的医疗废弃物协同焚烧试验,期间医废掺烧比例不超过 10%,通过采样对比掺烧前后垃圾飞灰中重金属含量(如图 3 所示),可以看出掺烧后飞灰中难挥发重金属 Cr 的浓度显著增加,一方面因为医疗废弃物中重金属 Cr 的掺入,另一方面则由于烟气中 HCl 浓度升高促进 Cr 向飞灰迁移。飞灰中 Pb 含量下降,而其他重金属 As、Cd、Cu、Zn 的含量没有显著差异。

3 重金属的控制技术

为实现垃圾焚烧电厂重金属排放控制,目前主要采用的方式包括焚烧前的垃圾分类减少重金属引入和挥发;焚烧后的烟气降温阶段通过吸附剂和烟气净化装置(Air Pollution Control Devices, APCDs)协同脱除气态及颗粒态重金属,并对飞灰中重金属进行重点控制以降低重金属的浸出风险。

3.1 垃圾分类

焚烧前垃圾分类一方面将垃圾中富含重金属的废铁、废旧电池及电器等组分分离,从源头减少重金属的引入;另一方面厨余垃圾的单独处理可减少无机氯的引入,降低重金属的挥发^[23]。Wang 等^[45]研究上海市生活垃圾强制分类后飞灰中重金属的浓度变化,结果发现分类后飞灰中重金属 Cu、Pb、Zn 的含量明显下降,而 Cr、Cd 变化不大。但垃圾组分复杂,分类后仍存在重金属,所以焚烧

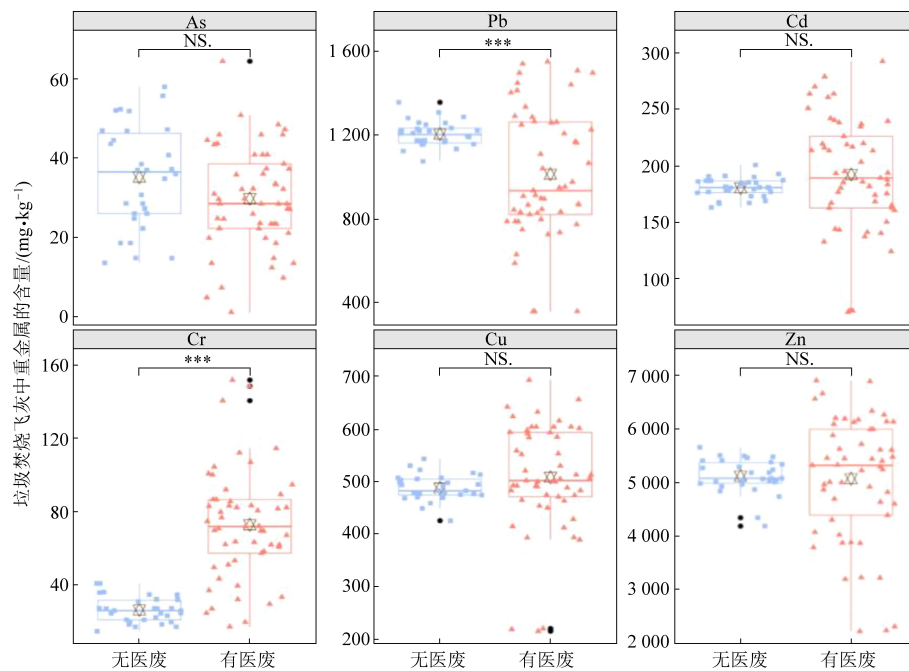


图3 掺烧医疗废弃物前后垃圾飞灰中重金属含量^[44]

Fig. 3 Contents of heavy metals in fly ashes before and after co-incineration with medical waste^[44]

前的重金属控制不能完全达到效果,仍需强化焚烧后的重金属控制。

3.2 吸附剂

在合适的烟气区间喷射吸附剂可与重金属发生表面反应,继而形成大颗粒后被除尘装置捕集。针对三种典型的重金属 Hg、As、Pb,表4列举了不同温度下部分常用吸附剂的吸附性能^[46-59]。活性炭是垃圾焚烧电厂广泛应用的吸附剂,具有发达的孔隙结构和较大的比表面积,可通过物理吸附脱除烟气中的气态重金属 Hg、Se、As 等,且活性炭表面有羰基、羧基等含氧官能团,可与气态重金属发生化学吸附。Gao 等^[60]通过密度泛函理论探究氧化汞在活性炭上的吸附性能与机理,发现氧化汞在活性炭上的吸附属于化学吸附,烟气中 SO₂ 的存在不影响活性炭对氧化汞的吸附。Ochiai 等^[61]的研究表明 HCl 可促进活性炭对于 Hg⁰ 的吸附,而 SO₂ 则抑制活性炭对 Hg⁰ 的吸附作用。Wang 等^[62]通过量子化学计算发现活性炭对 Se 的吸附属于化学吸附,SO₂ 通过增强活性位点的电负性促进 Se 的吸附。Wu 等^[63]研究活性炭对 As 的吸附结果发现 As₂O₃ 强烈地吸附在活性炭表面,低浓度 SO₂ 引起电子效应来增强活性炭对 As₂O₃ 的吸附,而高浓度的 SO₂ 争夺活性炭表面的吸附位点而抑制 As₂O₃ 吸附。此外,也有学者对活性炭进行改性来提高其对重金属的吸附性能,Wu 等^[53]在多孔炭上进行 Fe₂O₃ 负载改性,结果表明

活性炭和 Fe₂O₃ 通过吸附和氧化协同作用捕集 As₂O₃、Fe₂O₃ 和 As₂O₃ 之间的电子共享和轨道杂化有效提升活性炭的 As 吸附能力。而干法喷射过程中,消石灰和小苏打也具有吸附重金属的效果,Yuan 等^[33]发现低温下(130~230℃)Ca(OH)₂ 对 SeO₂ 具有良好的吸附能力,其表面的 O 原子提供吸附活性位点,HCl、SO₂ 和 H₂O 对 Ca(OH)₂ 的 Se 吸附性能具有抑制作用,主要由于 HCl、SO₂ 分子与 Ca(OH)₂ 表面的 O 位发生竞争反应,削弱 Ca(OH)₂ 的 Se 吸附能力。李岩松等^[64]探究 140~220℃ 内 NaHCO₃ 对 SeO₂ 的吸附性能,结果表明温度升高后 NaHCO₃ 的吸附性能增强,升温过程导致其分解产生活性更高的 Na₂CO₃,Na₂CO₃ 表面 O 原子可与 Se 成键结合在一起。

此外,学者们也对 CaO、Fe₂O₃、Al₂O₃、石灰石和高岭土等无机矿物吸附剂的重金属吸附性能进行研究。Chen 等^[58]对比不同温度下 Al₂O₃、高岭土及矾土对重金属 Pb、Cd、Cu 和 Cr 的吸附性能,发现吸附剂的最佳吸附温度各不相同,但不同温度下吸附剂对重金属的吸附顺序相同: Cd < Cr < Cu < Pb。Yao 等^[59]分析 800℃ 时高岭土、石灰石、莫来石和沸石等天然矿物对 Pb/Cd 的吸附能力,发现天然矿物具有对 Pb/Cd 的吸附能力,其中高岭土的吸附效果最好。而 Cheng 等^[65]进行了 Si/Al 基吸附剂对 Pb 和 Cd 的吸附实验,结果表明高岭石和蒙脱石的重金属吸附能力优于 SiO₂ 和

表 4 不同吸附剂的重金属 (Hg、As、Pb) 吸附性能
Table 4 Adsorption capacity of heavy metals (Hg、As、Pb) by different adsorbents

重金属	吸附剂	反应温度/℃	吸附量/吸附效率	单位	参考文献
Hg	活性炭	200	80	%	[46]
	改性活性炭	80~120	88	%	[47]
	改性活性炭	150	90	%	[48]
	改性硅藻土	140	91	%	[49]
	CuMn ₂ O ₄	50~350	>90	%	
	Nano-MnO ₂	100~300	92	%	[50]
	MnO _x /Al ₂ O ₃	100~350	92	%	
As	生物质焦炭	150	0.1	mg/g	[51]
	活性炭	350	10.0	mg/g	[52]
	改性活性炭	350	27.2	mg/g	[53]
	CaO	600	0.6	mg/g	
	Fe ₂ O ₃	600	1.4	mg/g	[54]
	Al ₂ O ₃	600	0.2	mg/g	
	α-Fe ₂ O ₃	600	0.3	mg/g	[55]
	γ-Al ₂ O ₃	750	7.1	mg/g	[56]
	高岭土	950	0.2	mg/g	
Pb	改性高岭土	950	0.3	mg/g	[57]
	矾土	700	50	%	
	Al ₂ O ₃	800	42	%	[58]
	SiO ₂	800	11	%	
	高岭土	800	40	%	
	沸石	800	25	%	[59]
	莫来石	800	14	%	
	石灰石	800	6	%	

Al₂O₃,对 Pb 的吸附能力明显强于 Cd,高温下 Si/Al基吸附剂对 Pb/Cd 的吸附以化学吸附为主。樊聪慧等^[66]则分别探究 CaO、γ-Al₂O₃、MgO、方解石和白云石等无机矿物的 Se 吸附性能,发现 700 ℃以下对 Se 的吸附能力依次为 CaO > 方解石 > 白云石 > γ-Al₂O₃ > MgO,吸附方式均为化学吸附。邢浩轩等^[52]通过热力学平衡和吸附能计算,证实高岭土可将 As³⁺氧化成 As⁵⁺,形成 As-O-Al 或 As-Al 的结构,从而吸附固定气态 As。众多学者也对无机矿物进行改性以进一步提高重金属的吸附能力,吴振东等^[67]发现 K₂CO₃改性后的石灰石对 Cr、Cu 的吸附性能有所提升,而 Al₂(SO₄)₃改性后石灰石对 Pb、Zn、Cr 和 Cu 的吸附性能均有所增强。Zhang 等^[68]采用预热活化和磷酸盐浸渍相结合的方法制得改性高岭土,通过化学吸附生成铝硅酸盐铅和磷酸铅而提升对 Pb 的吸附性能,但酸性气体通过竞争活性位点而抑制 Pb 的吸附。

Hu 等^[69]对 γ-Al₂O₃进行硝酸锰修饰改性,并进行不同条件下 As₂O₃ 的吸附实验,结果发现改性 γ-Al₂O₃对 As 的吸附强度增加,主要原因为 Mn 的加入使更多的电子转移到稳定状态,增加了 As 吸附产物的稳定性。综上,吸附剂可有效地控制烟气中的气态重金属(尤其是易挥发性重金属),但焚烧烟气中高浓度的 HCl、SO₂对吸附剂的不利影响、吸附剂的使用成本及进入飞灰后的处置问题仍需要进一步考虑。

3.3 烟气净化设备

垃圾焚烧电厂目前常规的烟气净化装置包括旋转喷雾反应塔(Rotary Spray Semi-dry Scrubber, SDS),布袋除尘器(Fabric Filter, FF)和选择性催化还原系统(Selective Catalytic Reduction, SCR),随着酸性气体排放标准的逐步严格,在现有烟气净化设施的基础上加装湿法烟气脱硫系统(Wet Flue Gas Desulfurization, WFGD)可实现酸性气体

的高效脱除(如图 4 所示)。Hasselriis 等^[70]对装有干法脱酸和布袋除尘器的垃圾焚烧电厂进行采样,发现烟气净化装置对 Hg 的去除率最低为 46.72%,Se 的脱除率达到 81.72%,而 As、Cd、Pb、Zn、Cu、Cr 的脱除率均超过 98.30%,而在装有旋转喷雾反应塔和布袋除尘器的电厂,烟气净化装置对 Hg 的脱除率为 54.07%,对 As、Cd、Pb 和 Cr 脱除率超过 99.67%。李思奇^[35, 38]等发现经过布袋除尘器后 Hg 会再次释放进入烟气中,主要由于布袋除尘器较高的温度及设备震动使得活性炭吸

附的 Hg 发生脱附;将脱酸方式由半干法改为湿法后,Se 的脱除率达到 91.32%,说明湿法烟气脱硫系统的 Se 脱除控制能力优于旋转喷雾反应塔。此外,Hg 在由 V_2O_5 、 WO_3 和 TiO_2 组成的 SCR 催化剂上会发生氧化反应,活性氯是 Hg^0 的主要氧化剂, Hg^0 与表面氯原子发生 Eley-Rideal 反应生成 Hg^{2+} ,但其他重金属(如 As)可抢占 SCR 催化剂的活性位点造成催化剂中毒^[24, 71]。总体而言,垃圾焚烧电厂中烟气净化设备可在脱酸、脱尘或脱硝的过程中实现重金属的协同脱除。

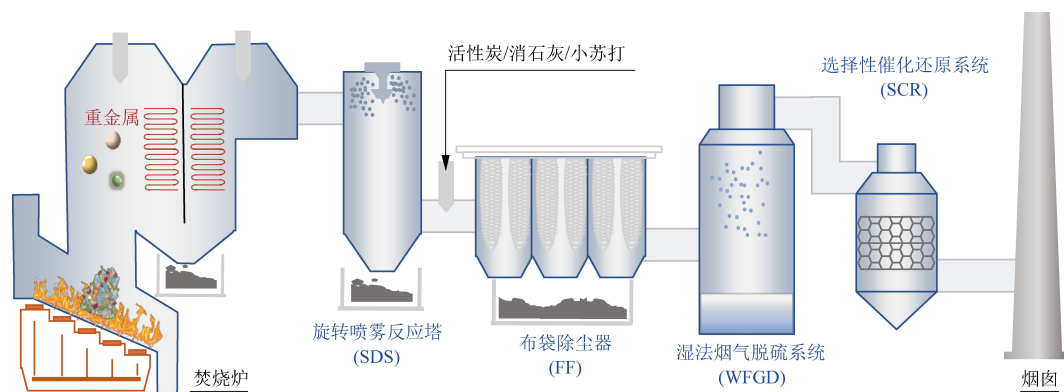


图 4 垃圾焚烧电厂烟气净化装置示意图

Fig. 4 Schematic diagram of air pollution control devices in MSW incineration power plant

3.4 飞灰中重金属的控制技术

3.4.1 固化/稳定化处理

飞灰中重金属固化/稳定化的现有工艺主要包括水泥固化、化学药剂稳定化、沥青固化和地聚物固化等。其中水泥固化技术将水泥添加到垃圾焚烧飞灰中,利用水泥水化反应将重金属固定于混凝土块中,进而实现飞灰无害化处置。该工艺技术简单、成本低、原料来源广泛,是现阶段广泛应用的飞灰处置技术。蒋建国等^[72]研究发现水化反应在 1 d 内基本完成,且当水泥/飞灰质量比 $>10\%$ 时,重金属的浸出浓度满足危废填埋场的入场标准。然而,大量水泥的投入会使飞灰增容增重,同时飞灰中存在的可溶性氯盐会导致重金属固化效果变差^[73],因此水泥通常会与其他化学药剂混合使用,以实现最佳的固化/稳定化效果。Jiang 等^[74]对比分析了螯合剂、 Na_2S 、石灰对飞灰中重金属浸出的抑制效果,结果表明螯合剂的重金属稳定效果最佳,并具有更宽泛的 pH 适用范围。严建华等^[75]研究发现,沥青固化飞灰后,Cd、Zn、Cu 的浸出量随沥青添加量增加而减小,Pb、Cr 的浸出量则先增后减。此外,硫化物和 NaOH 也具有重金属固化效果,当 S 元素添加量为 6.7%,

NaOH 与 S 以 1 : 2 的摩尔比加入飞灰时,上述 5 种重金属的固化率可达 97% 以上。地聚物在碱激发剂的作用下可将重金属固化在 Si/Al 组分团聚形成的三维网状结构中,进而实现飞灰的无害化。Zhang 等^[76]分析地聚物对 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的固化效果,并采用水、 H_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 $MgSO_4$ 四种溶液测试固化体 0 d 浸提后的重金属浸出率,结果表明 Pb^{2+} 在不同溶液中的固化率均高于 99.5%, Cd^{2+} 在 H_2SO_4 中的释放率超过 35%,在其余溶剂中固化率超过 99.95%; Cr^{6+} 的稳定效果较差,固化率低于 25%。

3.4.2 热处理

热处理法可有效降低飞灰中重金属的浸出风险,根据处理温度对垃圾焚烧飞灰热处理技术进行划分,温度由低至高依次为水热、烧结、高温熔融、等离子体熔融。水热法一般将飞灰与碱性溶液混合,使飞灰在 150~200 °C 内合成硅铝酸盐矿物进而固化重金属。马晓军等^[77]对比分析 150 °C 水热处理 12 h 后炉排炉飞灰和流化床飞灰中重金属的形态分布,发现水热处理后飞灰中酸可溶态重金属的比例明显减少,残渣态重金属占比显著增高,其中炉排炉飞灰中 Pb 的残渣态占比由

44.9%提升到 85.5%。然而长时间的高压处理对设备要求较高,并且高盐废液的处置等问题有待解决。烧结法适宜的温度范围为 900~1 200 ℃,刘富强等^[78]研究了不同烧结条件对飞灰中重金属的固定效果,发现飞灰中的氯盐及温度升高促进飞灰中重金属的挥发,对飞灰进行水洗预处理或磷酸预处理可有效提升重金属在高温下的稳定性。飞灰高温熔融通常在 1 300 ℃以上,高温环境中飞灰颗粒发生多晶转变和熔融相变,由固相转变为液相,再经冷却转变为致密的玻璃体。Wang 等^[79]分析了飞灰经旋流熔融炉处理后熔渣的浸出特性,熔渣浸出浓度远低于美国 EPA 标准限

值,浸出浓度由高到低依次为 Zn、Cu、Cr、Cd、Pb、As、Hg。不同形态的重金属熔沸点存在差异,熔融过程中重金属化合物发生相变、化学反应和挥发,进而在熔渣和二次飞灰中重新分布。对于沸点较低的 PbCl_2 、 CdCl_2 ,熔融处理过程中的挥发率超过 90%^[80]。同时飞灰中的盐分也促进重金属的挥发,因此需要对飞灰进行预处理以脱除盐分。谢康^[81]等采用碱(土)金属氯化物熔盐作为反应介质,在 600~800 ℃的范围内实现飞灰中重金属的有效提取与稳定,同时较低的处理温度有效地抑制热处理过程中盐分和重金属的挥发(如图 5 所示)。

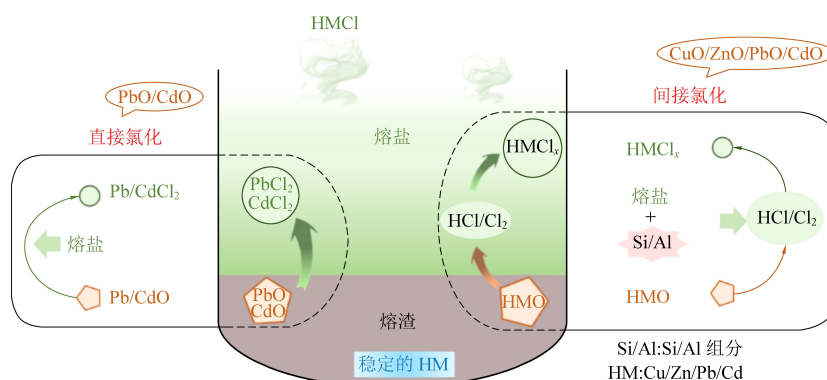


图 5 飞灰熔盐热处理中重金属的迁移转化机理^[81]

Fig. 5 Migration and transformation mechanism of heavy metals in fly ash during molten salt thermal treatment^[81]

3.4.3 协同处置

垃圾飞灰主流的协同处置技术现有水泥窑协同处理和制陶粒轻骨料等,可实现垃圾飞灰的大量消纳。经水泥窑高温处理后,样品中残留的重金属稳定性较好,但部分易挥发的重金属会转移到焚烧烟气中。郑元格等^[82]研究发现水泥窑协同处置垃圾飞灰制得的水泥产品和固化块中重金属浸出浓度均远低于国标要求。黄健等^[83]研究水泥窑协同处置飞灰过程中重金属的挥发特性,结果表明 1 450 ℃时 Cr、Zn、Cu 的挥发率小于 40%,而 Pb、Cd 的挥发率达到 90%以上。此外,飞灰中 ZnO、PbO 等组分会延长水泥的固化时间^[84]。

垃圾飞灰还可作为陶粒轻骨料的原材料,黄建立等^[85]利用飞灰烧制的陶粒制备实心发泡保温砌块,其采用标准浸出方法检测陶粒重金属的浸出浓度,结果表明 As、Cd、Pb、Zn、Cu、Cr 均低于《生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范(试行)》(HJ 1134—2020)中规定的浓度限值。

4 总结与展望

针对目前我国垃圾焚烧电厂重金属的排放现

状及控制形势,本文总结了我国垃圾焚烧电厂的重金属排放情况,介绍了各国关于烟气中重金属的排放控制标准;从重金属的蒸发释放行为、形态转化规律及产物中质量分布特征三方面阐述了垃圾焚烧过程中重金属的迁移转化规律,详述了重金属挥发释放的关键影响因素及形态转化的不同路径,介绍了现阶段掺烧其他有机固废对重金属迁移、分布的影响;总结了垃圾焚烧电厂烟气中重金属的控制方式,强化烟气净化装置协同脱除能力以及开发可抗酸性气体的高效吸附剂具有应用前景;总结了我国垃圾飞灰中重金属的控制方法,指出固化稳定化后飞灰中重金属的浸出风险仍可能升高,其他处理处置技术目前大部分处于研究推广阶段,此外还应重点关注飞灰资源回收处理过程中重金属的控制问题。

虽然众多学者较为深入地研究了垃圾焚烧过程中重金属的迁移转化规律及排放控制技术,但随着我国垃圾分类政策的稳步推进,分类后的入炉垃圾热值显著提高,焚烧过程中温度等条件改变后重金属的形态转化规律需要进一步探索;此外,生活垃圾焚烧设施协同处置工业有机固废等

将进一步成为行业发展趋势, 掺烧不同种类和比例的工业有机固废对重金属迁移分布特性的影响值得重点关注; 协同焚烧其它固废后垃圾飞灰的生成特性与组成结构会发生明显变化, 飞灰中重金属释放特性的改变也不可忽视, 这对飞灰处理处置方式的选择提出了新的要求; 最后, 需建立垃圾焚烧电厂重金属控制技术的评估体系, 根据电厂的实际情况, 制定针对性的重金属综合控制方案。

参考文献 (References):

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2022.
- [2] TANG Ling, GUO Jing, WAN Ruxing, et al. Air pollutant emissions and reduction potentials from municipal solid waste incineration in China [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 319: 121021.
- [3] WANG Ping, HU Yuanan, CHENG Hefa. Municipal solid waste (MSW) incineration fly ash as an important source of heavy metal pollution in China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 461-475.
- [4] CHEN Zhen, LI Jiangshan, POON Chisun, et al. Physicochemical and pozzolanic properties of municipal solid waste incineration fly ash with different pretreatments [J]. *Waste Management*, 2023, 160: 146-155.
- [5] HU Dan, ZHANG Wei, CHEN Long, et al. Mercury emissions from waste combustion in China from 2004 to 2010 [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 62: 359-366.
- [6] ZHOU Qi, YANG Jianxun, LIU Miaomiao, et al. Toxicological risk by inhalation exposure of air pollution emitted from China's municipal solid waste incineration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(20): 11490-11499.
- [7] FU Zhiqiang, LIN Shumin, TIAN Hezhong, et al. A comprehensive emission inventory of hazardous air pollutants from municipal solid waste incineration in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 826: 154212.
- [8] 刘汝杰, 戴仪, 屠健. 国内外垃圾焚烧排放标准比较[J]. *电站系统工程*, 2017, 33(1): 21-23.
- LIU Rujie, DAI Yi, TU Jian. Comparison of standards for waste incineration emissions at home and abroad [J]. *Power System Engineering*, 2017, 33(1): 21-23.
- [9] 张化强, 何俊彪, 徐超, 等. 基于新加坡、中国澳门特别行政区生活垃圾焚烧烟气净化工艺分析与研究: 中国环境科学学会 2021 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场[C]. 天津: 中国环境科学学会, 2021.
- [10] 柯春城. 城市生活垃圾典型组分 O_2/CO_2 燃烧重金属迁移特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021: 11-17.
- KE Chuncheng. Study on heavy metals migration behaviors of municipal solid waste typical components under oxy-fuel combustion [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021: 11-17.
- [11] BARTON ROBERT G, CLARK W D, SEEKER W R. Fate of metals in waste combustion systems [J]. *Combustion Science and Technology*, 1990, 74(1-6): 327-342.
- [12] CAHILL C A, NEWLAND L W. Comparative efficiencies of trace metal extraction from municipal incinerator ashes [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1982, 11(3-4): 227-239.
- [13] DAVISON R L, NATUSCH David F S, WALLACE John R, et al. Trace elements in fly ash: Dependence of concentration on particle size [J]. *Environmental Science & Technology*, 1974, 8: 1107-1113.
- [14] 郭建, 李永华, 陈鸿伟, 等. 垃圾电厂锅炉重金属的迁移及控制[J]. *锅炉技术*, 2007, 38(4): 76-80.
- GUO Jian, LI Yonghua, CHEN Hongwei, et al. Migration and control of heavy metals in boilers of waste-to-energy plants [J]. *Boiler Technology*, 2007, 38(4): 76-80.
- [15] WANG Kuen Sheng, CHIANG Kung Yuh, CHU Wen Ti. Fate and partitioning of heavy metals affected by organic chloride content during a simulated municipal solid waste incineration process [J]. *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 1997, 32(7): 1877-1893.
- [16] BELEVI Hasan, MOENCH Hermann. Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 1. Field Studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(12): 2501-2506.
- [17] 李建新, 严建华, 池涌, 等. 垃圾焚烧氯对重金属迁移特性的影响[J]. *燃料化学学报*, 2003, 31(6): 579-583.
- LI Jianxin, YAN Jianhua, CHI Yong, et al. Effect of chlorine incineration on migration characteristics of heavy metals [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, 31(6): 579-583.
- [18] SHEN Fenghua, LIU Jing, DONG Yuchen, et al. Insights into the effect of chlorine on arsenic release during MSW incineration: An on-line analysis and kinetic study [J]. *Waste Management*, 2018, 75: 327-332.
- [19] ZHANG Zhen, LIU Jing, SHEN Fenghua. On-line detection and kinetic study of selenium release during combustion, gasification and pyrolysis of sawdust [J]. *Chemosphere*, 2021, 277: 130363.
- [20] VERHULST Dirk E, BUEKENS Alfons G, SPENCER Philip J, et al. Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30: 50-56.
- [21] 陈勇, 张衍国, 王智微, 等. 垃圾焚烧中硫化物对重金属 Cd 迁移分布影响[J]. *热力发电*, 2008, 37(2): 27-31.
- CHEN Yong, ZHANG Yanguo, WANG Zhiwei, et al. Influence of sulfur compounds in MSWI incineration upon transfer and distribution of heavy metal Cd [J]. *Thermal Power Generation*, 2008, 37(2): 27-31.
- [22] 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.
- CHEN Yong, ZHANG Yanguo, LI Haiqing, et al. Effects of

- sulfur compounds on Pb partitioning in a simulated MSWI incineration[J]. *Environment Science*, 2008, 29(3): 819-824.
- [23] 张刚. 城市固体废物焚烧过程二噁英与重金属排放特征及控制技术研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013: 17-23.
- ZHANG Gang. Study on PCDD/F and heavy metal emission characteristics and control technology during municipal solid waste incineration[D]. Gunagzhou: South China University of Technology Gunagzhou, 2013: 17-23.
- [24] ZHAO Shilin, PUDASAINEE Deepak, DUAN Yufeng, et al. A review on mercury in coal combustion process: Content and occurrence forms in coal, transformation, sampling methods, emission and control technologies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 73: 26-64.
- [25] ZHANG Zhen, LIU Jing, SHEN Fenghua, et al. Temporal influence of reaction atmosphere and chlorine on arsenic release in combustion, gasification and pyrolysis of sawdust[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121047.
- [26] WU Yangwen, ZHOU Xinyue, HAN Jian, et al. Interaction mechanism between Se species in flue gas and $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalyst: An in-depth experimental and theoretical study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125615.
- [27] ZOU Chan, WANG Chunbo, ANTHONY Edward. The effect of CO on the transformation of arsenic species: A quantum chemistry study[J]. *Energy*, 2019, 187: 116024.
- [28] SONG Wenjia, JIAO Facun, YAMADA Naoomi, et al. Condensation behavior of heavy metals during oxy-fuel combustion: Deposition, species distribution, and their particle characteristics[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(10): 5640-5652.
- [29] LI Xiaoyu, CHEN Juan, XIAO Yi, et al. Fate of chromium with the presence of HCl and steam during oxy-coal combustion: Quantum chemistry and experimental study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125218.
- [30] FERNÁNDEZ M A, MARTINEZ Liuis, SEGARRA Mercè, et al. Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26: 1040-1047.
- [31] LINAK William P, WENDT Jost O L. Toxic metal emissions from incineration: Mechanisms and control[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1993, 19(2): 145-185.
- [32] YAO Hong, NARUSE Ichiro. Combustion characteristics of dried sewage sludge and control of trace-metal emission[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(6): 2298-2303.
- [33] YUAN Bing, HU Hongyun, HUANG Yongda, et al. Effect of hydrated lime on the migration behavior of selenium in the MSWI plants: Experimental and theoretical study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134603.
- [34] 柳帅, 段钰锋, 陈明明, 等. 烟气及飞灰组分对溴改性飞灰脱汞特性的影响[J]. *化工进展*, 2018, 37(4): 1599-1607.
- LIU Shuai, DUAN Yufeng, CHEN Mingming, et al. Effect of flue gas and fly ash components on mercury removal by bromine modified fly ash[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(4): 1599-1607.
- [35] 李思奇. 垃圾焚烧厂典型痕量元素排放与分布[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2021: 28-44.
- LI Siqi. Emission and distribution of typical trace elements in MSW incineration[D]. Beijing: North China Electric Power University (Beijing), 2021: 28-44.
- [36] BRUNNER Paul H, MÖNCH Hermann. The flux of metals through municipal solid waste incinerators[J]. *Waste Management & Research*, 1986, 4(1): 105-119.
- [37] MORSELLI Luciano, ZAPPOLI Sergio, MILITERNO Simonetta. The presence and distribution of heavy metals in municipal solid waste incinerators[J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 1993, 37(3-4): 139-145.
- [38] WANG Jiawei, LIU Liyuan, LI Siqi, et al. Mercury emissions and distribution in a waste incineration plant based on the 30B and Ontario Hydro methods[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 328: 129663.
- [39] ZHOU Jizhi, WU Simiao, PAN Yun, et al. Enrichment of heavy metals in fine particles of municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash and associated health risk[J]. *Waste Management*, 2015, 43: 239-246.
- [40] 余卓君, 吴建会, 张裕芬, 等. 垃圾焚烧厂排放颗粒物组分粒径分布特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2533-2539.
- YU Zhuojun, WU Jianhui, ZHANG Yufen, et al. Characteristics of component particle size distributions of particulate matter emitted from a waste incineration plant[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6): 2533-2539.
- [41] 严骁, 贾燕, 李淑圆, 等. 污泥掺烧对焚烧后固体废物污染物排放的影响[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(1): 285-291.
- YAN Xiao, JIA Yan, LI Shuyuan, et al. Effect of sludge adulteration on the discharge of solid waste pollutants after incineration[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(1): 285-291.
- [42] 庄倩, 许榕发, 罗伟铿, 等. 市政污泥与生活垃圾掺烧的重金属排放特征与风险[J]. *生态环境学报*, 2020, 29(1): 199-206.
- ZHUANG Xi, XU Rongfa, LUO Weikeng, et al. Heavy metal emission characteristics and risks in the co-combustion of sludge sewage and municipal solid waste[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29(1): 199-206.
- [43] 王思琪, 唐玉婷, 陈鹏宇, 等. 模拟陈腐垃圾焚烧过程中P/Cl/S对6种重金属迁移特性的影响[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(1): 237-244.
- WANG Siqi, TANG Yuting, CHEN Pengyu, et al. Effects of P/Cl/S on the migration characteristics of six heavy metals during the co-combustion of simulated aged waste[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16(1): 237-244.
- [44] LAN Dongying, ZHANG Hua, WU Tingwei, et al. Repercussions of clinical waste co-incineration in municipal solid waste

- incinerator during COVID-19 pandemic[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127144.
- [45] WANG Yao, SHI Yu, ZHOU Jizhi, et al. Implementation effect of municipal solid waste mandatory sorting policy in Shanghai [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 298: 113512.
- [46] ZHOU Qiang, DUAN Yufeng, HONG Yaguang, et al. Experimental and kinetic studies of gas-phase mercury adsorption by raw and bromine modified activated carbon [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 134: 325-332.
- [47] ZHAO Weimeng, GENG Xinze, LU Jincheng, et al. Mercury removal performance of brominated biomass activated carbon injection in simulated and coal-fired flue gas[J]. *Fuel*, 2021, 285: 119131.
- [48] 张星, 李彩亭, 樊小鹏, 等. CeCl_3 /活性炭纤维去除模拟烟气中单质汞的实验研究[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(5): 816-821.
- ZHANG Xing, LI Caiting, FAN Xiaopeng, et al. Experimental research of removing elemental mercury from simulated flue gas by CeCl_3 -loaded activated carbon fiber[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(5): 816-821.
- [49] LIU Huan, ZHAO Yongchun, ZHOU Yuming, et al. Removal of gaseous elemental mercury by modified diatomite [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 652: 651-659.
- [50] YANG Yingju, LIU Jing, WANG Zhen. Reaction mechanisms and chemical kinetics of mercury transformation during coal combustion[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 79: 100844.
- [51] ZHAO Shilin, LIAO Yiren, XIE Xingyu, et al. As_2O_3 removal from coal-fired flue gas by the carbon-based adsorbent: Effects of adsorption temperature and flue gas components[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138023.
- [52] WU Dawei, LIU Jing, YANG Yingju, et al. Experimental and theoretical study of arsenic removal by porous carbon from MSW incineration flue gas[J]. *Fuel*, 2022, 312: 123000.
- [53] WU Dawei, YANG Yingju, LIU Jing. As_2O_3 capture from incineration flue gas by Fe_2O_3 -modified porous carbon: Experimental and DFT insights[J]. *Fuel*, 2022, 321: 124079.
- [54] ZHANG Yue, WANG Chunbo, LI Wenhan, et al. Removal of gas-phase As_2O_3 by metal oxide adsorbents: Effects of experimental conditions and evaluation of adsorption mechanism[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(10): 6578-6585.
- [55] ZHAO Pengcheng, GUAN Jian, LIU Qianyan, et al. Microspherical $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for highly efficient gaseous arsenic capture in simulated flue gas under a wide temperature range [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(23): 19581-19591.
- [56] HU Hongyun, CHEN Dunkui, LIU Huan, et al. Adsorption and reaction mechanism of arsenic vapors over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the simulated flue gas containing acid gases[J]. *Chemosphere*, 2017, 180: 186-191.
- [57] XING Haoxuan, LIU Huan, ZHANG Xiuju, et al. In-furnace control of arsenic vapor emissions using Kaolinite during low-rank coal combustion: Influence of gaseous sodium compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(20): 12113-12120.
- [58] CHEN Jyh Cherng, WEY Mingyen, LIN Yaochi. The adsorption of heavy metals by different sorbents under various incineration conditions[J]. *Chemosphere*, 1998, 37(13): 2617-2625.
- [59] YAO Hong, MKILAH Iddi S N, NARUSE Ichiro. Screening of sorbents and capture of lead and cadmium compounds during sewage sludge combustion [J]. *Fuel*, 2004, 83(7): 1001-1007.
- [60] GAO Zhengyang, LIU Xiaoshuo, LI Ang, et al. Adsorption behavior of mercuric oxide clusters on activated carbon and the effect of SO_2 on this adsorption: A theoretical investigation [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2019, 25(5): 142.
- [61] OCHIAI Ryota, UDDIN Md Azhar, SASAKA Eiji, et al. Effects of HCl and SO_2 concentration on mercury removal by activated carbon sorbents in coal-derived flue gas[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(10): 4734-4739.
- [62] WANG Ruobing, ZOU Chan. Effects of $\text{CO}_2/\text{NO}/\text{SO}_2$ in flue gas on selenium adsorption on carbonaceous surface[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2021, 99(12): 2691-2701.
- [63] WU Dawei, LIU Jing, YANG Yingju, et al. The role of SO_2 in arsenic removal by carbon-based sorbents: A DFT study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128439.
- [64] 李岩松, 邓双, 胡红云, 等. 基于实验和密度泛函理论的 NaHCO_3 吸附 SeO_2 机理研究[J]. *燃料化学学报*, 2023, 51(2): 236-243.
- LI Yansong, DENG Shuang, HU Hongyun, et al. Study on the mechanism of SeO_2 adsorption by NaHCO_3 based on experiment and density functional theory[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(2): 236-243.
- [65] CHENG Haoqiang, HUANG Yaji, ZHU Zhicheng, et al. Experimental and theoretical studies on the adsorption characteristics of Si/Al-based adsorbents for lead and cadmium in incineration flue gas [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 858: 159895.
- [66] 樊聪慧. 矿物吸附剂对燃煤烟气中痕量元素硒的捕集研究[D]. 南京: 东南大学, 2021: 19-36.
- FAN Conghui. Study on the capture of trace element selenium in coal-fired flue gas by mineral adsorbents[D]. Nanjing: Southeast University, 2021: 19-36.
- [67] 吴振东. O_2/CO_2 气氛下城市固体废弃物燃烧重金属迁移特性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018: 60-68.
- WU Zhendong. Study on heavy transfer characteristics of municipal solid waste in the incineration process under O_2/CO_2 atmosphere[D]. Guangzhou: South China University of Technology Guangzhou, 2018: 60-68.
- [68] ZHANG Aijia, LIU Jing, YANG Yingju, et al. Experimental and theoretical studies on the adsorption performance of lead by thermal pre-activation and phosphate modified kaolin sorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138762.
- [69] HU Pengbo, WANG Shujuan, ZHUO Yuqun. Research on As_2O_3 adsorption enhancement characteristics of Mn-modified

- γ - Al_2O_3 [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 131660.
- [70] HASSELRIIS Floyd, LICATA Anthony. Analysis of heavy metal emission data from municipal waste combustion[J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 47(1): 77-102.
- [71] XING Jiaying, WANG Chunbo, HUANG Yulin, et al. Mechanism of the arsenic adsorption over $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ SCR catalyst: An experimental combined theoretical analysis[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 254: 117610.
- [72] 蒋建国, 许鑫, 张妍. 城市垃圾焚烧飞灰的硅酸盐水泥稳定化效果研究[J]. 环境科学, 2006, 27(12): 2564-2569.
- JIANG Jianguo, XU Xin, ZHANG Yan. Investigation of leaching characteristics of heavy metals during cement stabilization of fly ash from municipal solid waste incinerator[J]. Environmental Science, 2006, 27(12): 2564-2569.
- [73] POLETTINI A, POMI R, SIRINI P, et al. Properties of portland cement - stabilised MSWI fly ashes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 88(1): 123-138.
- [74] JIANG Jianguo, WANG Jun, XU Xin, et al. Heavy metal stabilization in municipal solid waste incineration fly ash using heavy metal chelating agents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 113(1): 141-146.
- [75] 严建华, 马增益, 彭雯, 等. 沥青固化城市生活垃圾焚烧飞灰的实验研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(4): 730-733.
- YAN Jianhua, MA Zengyi, PENG Wen, et al. Experimental study on solidification of MSW incinerator fly ash by mixing with asphalt[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, 24(4): 730-733.
- [76] ZHANG Jianguo, PROVIS John L, FENG Dingwu, et al. Geopolymers for immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(2): 587-598.
- [77] 马晓军. 水热法处理生活垃圾焚烧飞灰中重金属和二恶英的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013: 47-60.
- MA Xiaojun. Study on hydrothermal treatment of heavy metals and PCDD/Fs in MSWI fly ash[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013: 47-60.
- [78] 刘富强, 秘田静, 钟瑞琳. 烧结条件对垃圾焚烧飞灰中重金属固定率的影响[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(5): 47-50.
- LIU Fuqiang, BEI Tianjing, ZHONG Ruilin. Influence of sintering conditions on heavy metal immobilization rate of MSWI fly ash[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(5): 47-50.
- [79] WANG Xuetao, JIN Baosheng, XU Bin, et al. Melting characteristics during the vitrification of MSW incinerator fly ash by swirling melting treatment[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2017, 19(1): 483-495.
- [80] 严建华, 李建新, 池涌, 等. 垃圾焚烧飞灰重金属蒸发特性试验分析[J]. 环境科学, 2004, 25(2): 170-173.
- YAN Jianhua, LI Jianxin, CHI Yong, et al. Characteristic analysis of heavy metals' evaporation of MSWI fly ash[J]. Environmental Science, 2004, 25(2): 170-173.
- [81] 谢康. 垃圾焚烧飞灰熔盐热处理中重金属转化机理及熔盐循环特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020: 11-26.
- XIE Kang. Study on the transformation mechanisms of heavy metals and the cyclic characteristics of molten salts during the molten salt thermal treatment of municipal solid waste incineration fly ash[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020: 11-26.
- [82] 郑元格. 固体废物焚烧飞灰水泥窑协同处置技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010: 24-37.
- ZHENG Yuange. Research disposal of solid waste incineration fly ashes by cement rotary kiln co-processing[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010: 24-37.
- [83] 黄健. 水泥窑炉协同处置垃圾焚烧飞灰过程中重金属挥发特性研究[J]. 水泥, 2017, 6: 12-15.
- HUANG Jian. Study on volatilization characteristics of heavy metals during the collaborative disposal of waste incineration fly ash in cement kiln[J]. Cement, 2017, 6: 12-15.
- [84] FERNÁNDEZ OLMO I, CHACON E, IRABIEN A. Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(8): 1213-1219.
- [85] 黄建立, 金宜英, 舒郅斐, 等. 利用飞灰烧结陶粒制备实心发泡自保温砌块的研究[J/OL]. 环境工程: 1-7(2022-04-03)[2023-03-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.x.20221209.1230.001.html>.
- HUANG Jianli, JIN Yiyi, SHU Zhifei, et al. Study on the preparation of foamed self-insulating blocks using fly ash sintered ceramsite[J/OL]. Environmental Engineering: 1-7(2022-04-03)[2023-03-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.x.20221209.1230.001.html>.