

垃圾焚烧模拟烟气中镉的动态吸附实验*

卢欢亮¹ 王伟²

(1 广州市环境卫生研究所, 广州, 510170; 2 清华大学环境科学与工程系, 北京, 100086)

摘要 在生活垃圾焚烧烟气模拟净化实验中, 采用氯化镉作为气态重金属的发生源, 模拟改性钙基吸附剂对重金属的动态吸附, 并对重金属入口浓度、吸附温度、吸附剂投加量以及烟气组分等因素进行研究, 结果表明: (1) 反应温度对镉的去除有一定的影响, 温度升高, 去除率下降; (2) 钙基吸附剂对 Cd 的去除率随着 Cd 入口浓度的增加而降低; (3) 吸附剂投加量增加, 去除率随之增加, 但当加入量达到 100g 以上时, 去除率不再变化; (4) HCl 气体的存在能促进 Cd 的吸附, SO₂ 气体的存在则抑制 Cd 的吸附; (5) 随着吸附质 CdCl₂ 初始浓度的增加, 钙基吸附剂的吸附量逐渐增加并趋向平衡, 且与活性炭相当。

关键词 吸附剂, 烟气, 镉, 吸附.

城市生活垃圾在焚烧过程中, 易挥发性有毒重金属(如 Hg, Cd, Pb)经过挥发-冷凝后容易富集在亚微米级颗粒上并随烟气排放^[1], 喷射诸如活性炭粉末等特殊试剂, 吸附重金属形成较大颗粒从而被布袋除尘器捕集的方法是重要的控制途径之一, 但活性炭价格昂贵, 因此, 开发廉价高效的替代固体吸附剂成为重要趋势^[2-7]. 王德荣、程俊峰等^[8, 9]采用碱性添加剂(Na₂CO₃和 NaOH 等)改性冶金焦、成型焦和石灰类物质, 对酸性气体的净化效率有了大幅度的提高.

本文在生活垃圾焚烧烟气模拟动态实验中, 选择易挥发性的氯化镉作为气态重金属发生源, 对改性钙基吸附剂的吸附性能及其影响因素进行了研究.

1 实验部分

称取 100.0 g 轻质碳酸钙, 加入 NaCl 溶液浸泡 48 h, 并不断搅拌, 静置离心分离. 在 900 °C 和通 N₂ 气氛中煅烧 6 h, 所得产品过 100 目筛, 密封防潮备用.

垃圾焚烧烟气模拟净化系统主要包括模拟烟气系统、重金属气化装置、喷粉装置、反应塔和布袋除尘器五个部分. 模拟烟气由 O₂ (体积分数 6%—8%), CO₂ (10%—15%), SO₂ (60 × 10⁻⁶—100 × 10⁻⁶), HCl (300 × 10⁻⁶—500 × 10⁻⁶) 和平衡气体 N₂ 组成, 控制流量为 10m³ · h⁻¹. 模拟烟气经空气预热器预热后, 与石英管式炉中受热挥发的氯化镉蒸气一起进入管路, 与喷粉装置中喷射的吸附剂进行接触, 然后在吸附塔中进行吸附反应, 吸附时间为 20min, 最后经布袋除尘器拦截颗粒物. 用均匀布点法收集 10g 左右从布袋振动下来的飞灰样品, 用三酸消解法预处理后, 测定镉浓度, 计算去除率或吸附量.

采用 IRIS Intrepid II XSP 型等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 美国产)测定镉浓度.

2 结果与讨论

2.1 烟气的停留时间

根据流量与流速的关系, 当流量一定时, 气体流速与管径平方成反比. 本实验净化系统在喷粉装置与布袋除尘器之间加入了反应塔, 反应塔高约 2.0m, 塔外径为 10.8cm, 反应塔内径为其底部进口管径的 3 倍, 大大提高了烟气的停留时间. 因此, 烟气速度进入反应塔之后降为原来的 1/9, 烟气在反应塔的停留时间增长为原来的 9 倍, 气固并流, 高速气流带动物料强烈扰动、碰撞、混合, 而且粉

2008年3月17日收稿.

*国家自然科学基金(No. 20277024), 清华大学实验室开放基金资助项目.

体颗粒处于流化状态,能与气态重金属和酸性气体进行快速反应.以烟气流量为 $10\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 为例,烟气在吸附塔中的停留时间(约为 6.6s)超过了 2s,使粉体颗粒与烟气得以充分混合.以下均采用同样的实验条件.

2.2 温度对镉去除率的影响

在烟气中 Cd 含量为 $10\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 吸附剂的投加量为 100g 的条件下,根据实际焚烧烟气冷却后的温度应低于 200°C 的要求,改变模拟烟气的吸附温度范围为 $150^\circ\text{C}—190^\circ\text{C}$, 结果如图 1 所示.从图 1 可以看出,随着吸附温度的升高,吸附剂对 Cd 的去除率逐渐下降,这可能是吸附剂对 Cd 的吸附和脱附处于动态平衡当中,较高的温度更有利于脱附,从而降低了吸附剂本身的吸附量.另一方面,由于低温有利于重金属的吸附,实际工作中可以采用急冷的方式,使温度直接降到 150°C 以下.

2.3 模拟烟气中镉初始浓度对镉去除率的影响

在吸附温度为 150°C 、吸附剂投加量为 100g 的条件下,改变模拟烟气中气态镉的浓度范围为 $10—50\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 结果如图 2 所示.从图 2 可以看出,随着烟气中 Cd 浓度的增加,吸附剂对 Cd 的去除率逐渐下降,下降的斜率很大,而镉浓度在 $30\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以后,下降的斜率变缓,去除率趋于平衡;镉浓度在 $40\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以后,又出现大的下降.这可能是由于吸附是基于吸附剂的活性点与吸附质之间的亲和力而发生的作用,随着模拟烟气中吸附质 Cd 含量的增加,吸附剂上有限的吸附活性点逐渐被覆盖甚至饱和,因此,去除率逐渐降低.

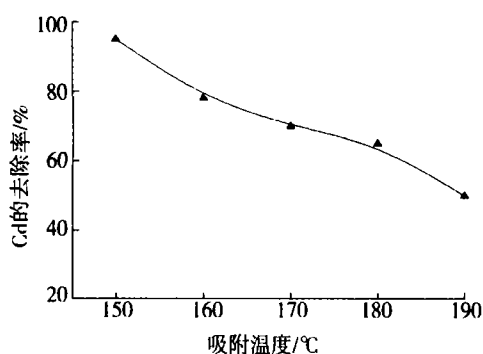


图 1 吸附温度对 Cd 去除率的影响

Fig. 1 The influence of temperature on Cd adsorption capacity

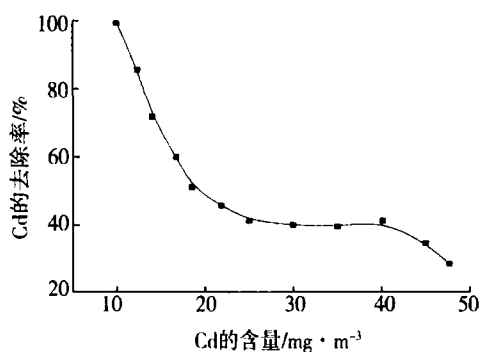


图 2 模拟烟气中 Cd 含量对去除率的影响

Fig. 2 The influence of Cd content in the flue gas on its adsorption capacity

2.4 吸附剂加入量对镉去除率的影响

在吸附温度为 150°C , Cd 入口浓度为 $10\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的条件下,改变吸附剂喷入量,实验结果如图 3 所示.从图 3 可以看出,在实验条件下,随着吸附剂加入量的增加,对 Cd 的去除率也随之增加;当吸附剂加入量达到 100g 以上时,去除率几乎不再变化,说明吸附剂的吸附过程已经完成,多余的吸附剂利用率降低了.另外,对相同的吸附剂加入量,在不同的温度条件下,随着温度的降低,去除率逐渐增加,这与 2.2 节的分析结果是一致的.

2.5 酸性气体成分对镉去除率的影响

为了考察体系中酸性气体对镉吸附效果的影响,在 Cd 入口浓度为 $10\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 吸附剂投加量为 100g, 吸附温度为 150°C 的条件下,改变酸性气体的成分,结果如图 4 所示.从图 4 可以看出,三种情况下吸附剂的吸附效果顺序为: SO_2 和 HCl 共存 $\approx \text{HCl} > \text{SO}_2$. 在 HCl 存在的情况下,吸附剂的吸附效果明显, HCl 促进了吸附剂的吸附,而 SO_2 的作用则相反.

对钙基吸附剂,当体系中只存在 SO_2 时,发生以下反应:



当体系中只存在 HCl 时,发生以下反应:



当存在较高浓度的 HCl 时,反应(3)很难发生,因此,体系中 CdCl_2 还是以气态形式存在,其吸

附量较大；当体系中 SO_2 和 HCl 共存，体系中的 SO_2 浓度与 HCl 相比较小，在对 CaO 的竞争性反应时后者发生的几率较大，因此，共存时的吸附量与 HCl 单独的情况下相当。

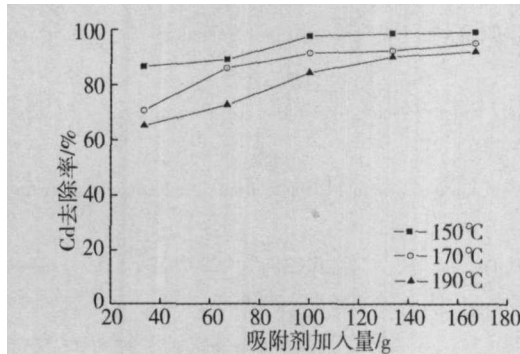


图3 吸附剂加入量对 Cd 去除率的影响

Fig. 3 The influence of adsorbent amount on Cd adsorption capacity

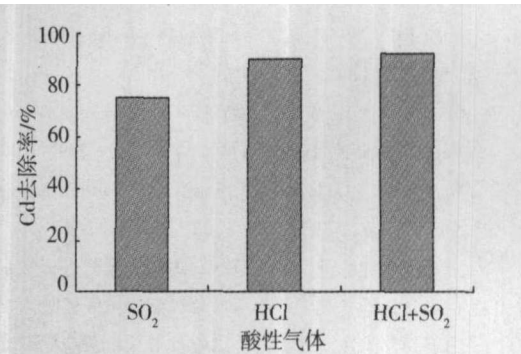


图4 酸性气氛对 Cd 去除率的影响

Fig. 4 The influence of acid gases on Cd adsorption capacity

2.6 钙基吸附剂与活性炭对镉吸附效果的比较

在吸附剂投加量均为 100g 、吸附温度为 150°C 的条件下，研究钙基吸附剂与粉状活性炭对不同初始浓度气态 CdCl_2 的吸附效果，结果如图 5 所示。从图 5 可以看出，无论钙基吸附剂还是活性炭，随着吸附质气态 CdCl_2 入口浓度（以 Cd 浓度表示）的增加，吸附剂的平衡吸附量都随之增加，并趋向某一数值。比如当 Cd 入口浓度为 $40\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时，钙基吸附剂的吸附量（约为 $1.05\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ）与活性炭的吸附量（约为 $1.02\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ）相当。而且，在本文的焚烧模拟烟气动态实验条件下，改性钙基吸附剂取得了与活性炭几乎相同的吸附效果，这与静态吸附实验所得的结果一致^[10]。

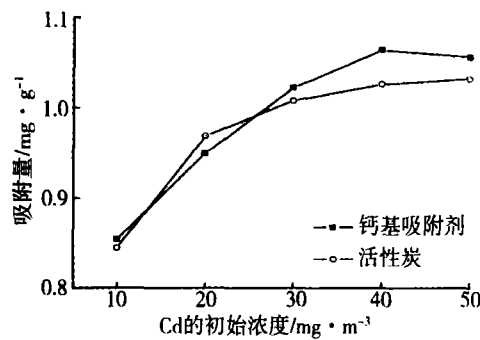


图5 钙基吸附剂与活性炭对 CdCl_2 蒸气的吸附效果

Fig. 5 Adsorption capacities of modified Calcium-based adsorbent and activated carbon

3 结论

改性钙基吸附剂能有效地去除垃圾焚烧模拟烟气中的重金属源 CdCl_2 ，且去除效率较高。随着吸附温度的升高，镉的去除率下降。随着模拟烟气中 Cd 初始浓度的增加，吸附剂的去除率下降。吸附剂加入量增加，对 Cd 的去除率也随之增加。酸性气体 HCl 的存在对镉的去除有一定的促进作用，而 SO_2 气体则会导致吸附效率的下降。在最佳实验条件下，随着吸附质 CdCl_2 入口浓度的增加，改性钙基吸附剂的吸附量逐渐增加并趋向最大值 ($1.05\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)，且与活性炭相当。

参 考 文 献

- [1] Evans J, Williams P T, Heavy Metal Adsorption onto Fly Ash in Waste Incineration Flue Gases [J]. *Trans. Chem., Part B*, 2000, 78 (1): 40—46
- [2] Uberoi N, Shadman F, High-Temperature Removal of Cadmium Compounds Using Solid Sorbents [J]. *Envir. Sci. and Technol.*, 1991, 25: 1285—1289

- [3] Ho T C, Chu H W, Hopper J R, Metal Volatilization and Separation during Incineration [J]. *Waste Mgmt.*, 1993, 13: 455—466
- [4] Lee S H D, Johnson I, Removal of Gaseous Alkali Metal Compounds from Hot Flue Gas by Particulate Sorbents [J]. *J. Engrg. Power*, 1980, 102: 397—402
- [5] Chen J C, Wey M Y, The Effect of Operating Conditions on the Capture of Metals with Limestone during Incineration [J]. *Envir. Int.*, 1996, 22 (6): 743—752
- [6] Chen J C, Wey M Y, Liu Y F et al. Dynamic Adsorption of Heavy Metals under Various Incineration Temperatures [J]. *J. Envir. Engrg.*, ASCE, 1998, 124 (8): 776—779
- [7] Masseron R, Gadiou R, Delfosse L. Study of the Adsorption of CdCl₂ Vapor on Various Minerals Using a Drop Tube Furnace [J]. *Envir. Sci. & Tech.*, 1999, 33 (20): 3634—3640
- [8] 王德荣, 林彦奇, 赵蔚等, 利用焦炭吸附进行燃煤烟气脱硫脱氮技术的研究 [J]. *环境保护科学*, 2002, 28 (109): 4—6
- [9] 程俊峰, 韩军, 刘迎辉等, 分级燃烧中固体吸附剂对痕量金属排放的影响 [J]. *环境科学*, 2001, 22 (6): 34—38
- [10] 卢欢亮, 王伟, 改性钙基吸附剂对垃圾焚烧模拟烟气中镉的吸附研究 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25 (8): 999—1003

DYNAMIC ADSORPTION OF CADMIUM VAPOR IN SIMULATED MSW FLUE GASES

LU Huan-liang¹ WANG Wei²

(1 Guangzhou Environmental Sanitation Institute, Guangzhou, 510170, China;

2 Dept. of Environmental Science & Engineering, Tsinghua Uni., Beijing, 100084, China)

ABSTRACT

A modified calcium-based adsorbent was used to adsorb cadmium vapor in a simulated MSW flue gas purifying system. Several factors concerning the adsorption performance were taken into consideration, including initial concentration of Cd vapor, temperature, injected dosage and flue gas components. The adsorption efficiency between modified calcium-based adsorbent and activated carbon was also compared. The results indicate that the adsorption trend of the modified calcium-based adsorbent is similar to that of activated carbon, which decreases with the increase of Cd inlet vapor concentration and the reaction temperature. In addition, the presence of SO₂ restrains the adsorption efficiency, while acid gas can enhance the adsorption process.

Keywords: adsorbent, flue gases, cadmium, adsorption.