

城市污泥焚烧过程中重金属形态与分布的热力学平衡分析

刘敬勇, 孙水裕

(广东工业大学 环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要: 采用化学热力学平衡分析方法, 应用污泥实测数据预测 4 种不同来源的污泥焚烧过程中重金属 Pb、Ni、Mn、Cr、Zn 和 Cu 的迁移和转化规律。结果表明: 重金属 Ni、Mn 和 Zn 在低温条件下受矿物质 Al_2O_3 、CaO、 SiO_2 和 Fe_2O_3 的影响较大, 易形成稳定的固体而存在于炉渣中; Cr 易形成氧化物而基本不受矿物质的影响, Pb 的形态转化受多种因素的制约且易于挥发; 随着焚烧温度的升高, 重金属 Pb、Cu 和 Zn 从对应的金属固态盐类或氧化物逐渐转化为气态的金属氯化物、氧化物, 再到气态单质进入灰飞或大气中; Mn、Ni 和 Cr 易形成不易挥发的稳定固体而存在于炉渣中; 焚烧体系中 S 能与 Ni、Cu 和 Pb 结合形成硫酸盐, 而对 Mn、Cr 和 Zn 的形态转化影响较小; 焚烧体系中 Cl 对 Pb 的挥发影响最大, 其次为 Cu 和 Zn, 影响较小或者不受影响的金属是 Ni、Cr 和 Mn。

关键词: 污水; 污泥; 焚烧; 重金属; 形态; 热力学

中图分类号: X705

文献标志码: A

Thermodynamic equilibrium analysis of heavy metals speciation transformation and distribution during sewage sludge incineration

LIU Jing-yong, SUN Shui-yu

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The chemical thermodynamic equilibrium calculations were performed to reveal the migration and transformation of the heavy metals, such as Pb, Ni, Mn, Cr, Zn and Cu, during incineration of four sewage sludges. The actual sewage sludge compositions and combustion conditions were utilized in all simulations. The results show that the heavy metals Ni, Mn and Zn are affected greatly by the minerals, such as Al_2O_3 , CaO, SiO_2 , Fe_2O_3 , and form some stable solids easily which exist in the residual slag at low temperature. Under the same condition, Cr is easy to form its oxides and does not affected by the minerals, but Pb is transformed to other volatile forms easily and affected by many other factors. With increasing temperature, the heavy metals Pb, Cu and Zn transfer from their solid salts, oxides to gas metal chlorides, oxides, and finally to gas elements, which enter into the fly ash or the atmosphere. The elements Mn, Ni and Cr are easy to form some stable, high melting point and non-volatile oxides existing in their residual slags. During the incineration, the element S reacts with Ni, Cu and Pb, and forms sulfates, while the transformation of Mn, Cr and Zn affected by sulfur is less. When there is Cl in the incineration system only, the effect of Cl on the volatilization of Pb is the greatest, followed by the volatilizations of Cu and Zn, Ni, Cr and Mn has less effect or no effect.

Key words: sewage; sludge; incineration; heavy metal; speciation; thermodynamic analysis

随着我国工业化水平和人民生活水平的提高, 各种污泥的排放量也日益增多, 而传统的填埋法由于占地面积较大, 在发达国家已经很少使用, 取而代之的

是焚烧法^[1]。污泥的焚烧处理可以在占用最少土地资源的情况下最大限度地实现废弃物的减量化、无害化和资源化, 而且其产生的热能可以回收利用。污泥中

基金项目: 广东省教育部产学研合作专项基金资助项目(2008B090500253)

收稿日期: 2009-09-11; 修订日期: 2010-02-01

通信作者: 孙水裕, 教授, 博士; 电话: 020-39322293; E-mail: sysun@gdut.edu.cn

除了包含大量的病原物, 盐类以及多氯联苯、二噁英等难以降解的有毒有害物质外, 还含有大量的 Cu、Zn、Cr 和 Pb 等重金属^[2]。这些重金属元素在焚烧中的转化对烟气、飞灰和底渣有直接影响, 处置不好将造成二次污染^[3]。

由于污泥焚烧是一个包含热解、挥发份燃烧和焦炭燃尽等十分复杂的过程^[4], 到目前为止, 人们对不同来源污泥焚烧过程中重金属导致的污染物的生成、转化和防治的认识还不够, 大部分研究集中在对飞灰及底渣等重金属的最终浓度上, 而对不同来源城市污泥焚烧过程中整个温度范围的重金属分布研究较少。热力学方法作为研究在一定的宏观条件下整个体系所发生的反应的方向和限度, 在煤、生活垃圾、生物质焚烧体系平衡中微量元素的迁移和转化使用较多^[5-7]。该方法可以分析在燃烧体系温度和压力下微量元素热力学上的化学组成及其形态, 并且通过计算能够深入了解污泥焚烧过程中各种影响因素对重金属行为的影响。目前, 应用最广的平衡方法是最小 Gibbs 自由能方法。试验发现, 污泥焚烧飞灰和底渣中重金属浓度均超出我国土地环保质量标准的最高范围。因此, 污泥焚烧飞灰和底渣产生较高毒性的危险废物, 为了减少重金属对环境的危害, 本文作者采用热力学平衡方法对不同来源城市污泥焚烧中重金属元素的迁移和转化过程进行分析, 为如何减少焚烧中的重金属污染提供参考。

1 污泥焚烧体系热力学平衡分析原理与方法

1.1 热力学平衡原理

污泥在焚烧装置中的热解、气化、燃烧过程属于多相多组分体系的化学反应过程。在一定的温度、压力和原始反应物(指进入燃烧装置中的空气、污泥及辅助燃料等)条件下, 将整个装置看作封闭的理想反应体系, 分析在此条件下整个污泥焚烧体系达到热力学平衡状态时各物质的组成、浓度及聚集状态。

1.2 热力学平衡分析方法

在化学热力学中处理复杂体系的化学平衡较常用的是平衡常数法和最小 Gibbs 自由能法。本文作者采用的化学热力学计算软件(FACT)利用 FLEMMING^[8]的 MINGSYS 计算程序, 即是基于 Gibbs 最小自由能法: 在等温等压条件下以体系的 Gibbs 自由能最小作为平衡判据, 利用 Lagrange 待定系数法求解此时各组分的组成和浓度^[9]。应用于污泥焚烧体系平衡计算程

序的基本原理见图 1^[8]。在一定温度压力下, 空气污泥等原始反应物质加入污泥焚烧装置中进行各种复杂的化学反应, 当体系达到化学平衡时, 整个体系的 Gibbs 自由能为最小。计算此平衡条件下污泥焚烧体系内各种气态物质和固态物质的组成和浓度。

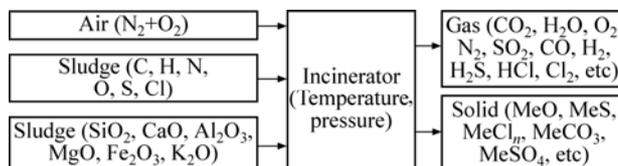


图1 应用于污泥焚烧装置的 MINGSYS 平衡计算原理示意图^[8]

Fig.1 Schematic diagram of equilibrium system by MINGSYS in sewage sludge incinerator (Me denotes metal)^[8]

2 实验

2.1 样品采集与污泥组成分析

实验中所用的污泥取自广州 4 个大型污水处理厂, 分别命名为 S1、S2、S3 和 S4, 具体情况见表 1。其中, 3 个城市污水处理厂采用传统的活性生物污泥处理工艺, 规模较大(占广州总污水处理量的 60%以上), 在广州市污水处理中具有一定的代表性。样品于 2008 年按照季度同期在 4 个污水处理厂的终端传送带上采集, 每种污泥采 4 批, 每批采集时间是 2 h, 每隔 0.5h 采集 1 个样品, 然后进行混合。污泥用铝箔包封, 避光运回实验室等量混匀, 然后将混匀后的污泥样品置于阴凉、通风处晾干, 平铺于硬质白纸上, 用玻璃棒等压散, 用玛瑙研钵研磨至样品全部通过孔径为 150 μm 的尼龙筛, 混匀后装瓶备用。污泥的元素分析及其工业分析见表 2。

2.2 污泥理化性质和金属元素含量测定

采用《土壤农业化学分析方法》^[10]及城市污水处理厂污泥检验方法(CJ/T221—2005)^[11]上的常规分析方法测定样品的含水率、pH 值、有机质、TN、TP 和主量元素 Si、Al、Ca、K、Mg 和 Fe 的含量。

污泥中重金属总量采用微波消解(CEM-MARS)-原子吸收法进行测定, 具体步骤如下: 分别准确称取 0.2 g 上述制备好的干污泥样(每个样品置 4 个平行样)置于 FR21 型全聚四氟乙烯密封增压微波消解罐中, 加入 5 mL HNO₃ 和 1 mL HF, 旋紧消化罐盖, 将溶样晃动几次, 静置过夜。在 120 °C 下消解 5 min, 在 150 °C 下消解 10 min, 在 180 °C 下消解 5 min 后取出

冷却约 30 min, 然后水浴(100)除酸约 20 min, 用 2% HNO_3 (体积分数)介质洗涤溶样杯 3 次, 合并于 50 mL 容量瓶中备测, 并以相同条件做空白试验。分析所用试剂均为优级纯, 所用的水均为超纯水, 分析过程用国家标准土壤参比物质(GSS—1)进行质量控制, 其结果符合质控要求。

2.3 热力学平衡计算过程

影响自由能的因素有物质的化学组成和结构, 物质的凝聚状态(气、液、固), 物质的数量, 压力、温度。在计算过程中, 使用真实污泥组成数据, 燃烧温度为 400~1 800 K, 压力为 1.013×10^5 Pa, 过量空气系数 $\lambda=1.2$ 。每一个计算体系中包括一个痕量元素(见表 3)和污泥的主要成分(C、H、N、O、S 和 Cl, 见表 2)及主要矿物组分(SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O

和 Fe_2O_3 , 见表 3)。为了考察 Cl 对重金属挥发的影响, 本研究计算了只有 Cl 元素和污泥主成分(C、H、N 和 O)(未考虑矿物组分)情况下 6 种重金属的热力学平衡。

3 热力学平衡计算结果与分析

3.1 污泥燃烧中重金属的形态分布

图 2 所示为 4 种不同污泥(S1、S2、S3、S4)在焚烧过程中 Pb 在 400~1 800 K 的热力学平衡计算结果, 给出污泥焚烧过程中 Pb 元素随系统温度和污泥种类不同的平衡分布规律。由图 2 可看出, 不同来源的 4 种污泥焚烧过程中 Pb 的形态主要以 $\text{PbCl}_2(\text{s})$ ($\text{PbO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_6(\text{s})$)、 $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 、 $\text{PbCl}_4(\text{g})$ 、 $\text{PbCl}_2(\text{g})$ 、 $\text{PbCl}(\text{g})$ 、 $\text{PbO}(\text{g})$ 、 $\text{Pb}(\text{g})$ 存在。在系统温度为 400~500 K

表 1 污水处理厂基本情况

Table 1 Description of waste water treatment plants(WWTP)

Waste water treatment plant	Treatment scale/ ($10^4 \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	Service area/ km^2	Population equivalent	Treatment process	Disposal and usage of sludge	Proportion of industrial wastewater
KFQ	3.00	9.6	6.0×10^4	Activated biological sludge	Landfill	70%
DTS	60.66	89.7	142.7×10^4	Activated biological sludge	Sanitary landfill	40%
LJ	40.00	124.5	134.3×10^4	A2/O	Building material	< 5%
LD	103.67	158.0	225.8×10^4	Activated biological sludge	Building material	< 5%

表 2 污泥样品的工业分析和元素分析

Table 2 Proximate and ultimate analysis of different sludges

Sample	Mass fraction/%									
	N	C	H	O	S	Cl	$M_{\text{ad}}^{1)}$	$V_{\text{ad}}^{1)}$	$A_{\text{ad}}^{1)}$	$\text{FC}^{1)}$
S1	4.483	33.73	5.245	22.976	2.551	0.213	8.73	56.12	31.33	3.82
S2	4.702	30.30	4.009	21.459	2.154	0.355	7.58	49.72	36.27	6.43
S3	4.562	25.95	4.294	19.165	1.677	0.497	5.50	48.80	43.38	2.32
S4	2.876	17.46	3.513	16.144	1.220	0.213	4.76	33.05	58.92	3.27

1) M_{ad} : Moisture; V_{ad} : Volatile matter; A_{ad} : Ash; FC: Fixed carbon; ad: Air drying.

表 3 污泥中重金属及矿物质含量

Table 3 Contents of heavy metals and minerals in different sludges

Sample	Content/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)						Content, w/%					
	Pb	Ni	Mn	Cr	Cu	Zn	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	K_2O
S1	81.2	148	1844	121.0	4567	785	28.41	3.71	4.14	0.250	2.186	1.359
S2	104.0	132	1152	87.0	274	987	30.14	3.96	7.53	0.333	1.943	2.202
S3	82.4	74	214	49.6	190	909	35.41	2.82	6.73	0.283	2.057	2.227
S4	69.9	78	394	51.9	146	609	37.16	3.21	9.16	0.217	2.271	3.403

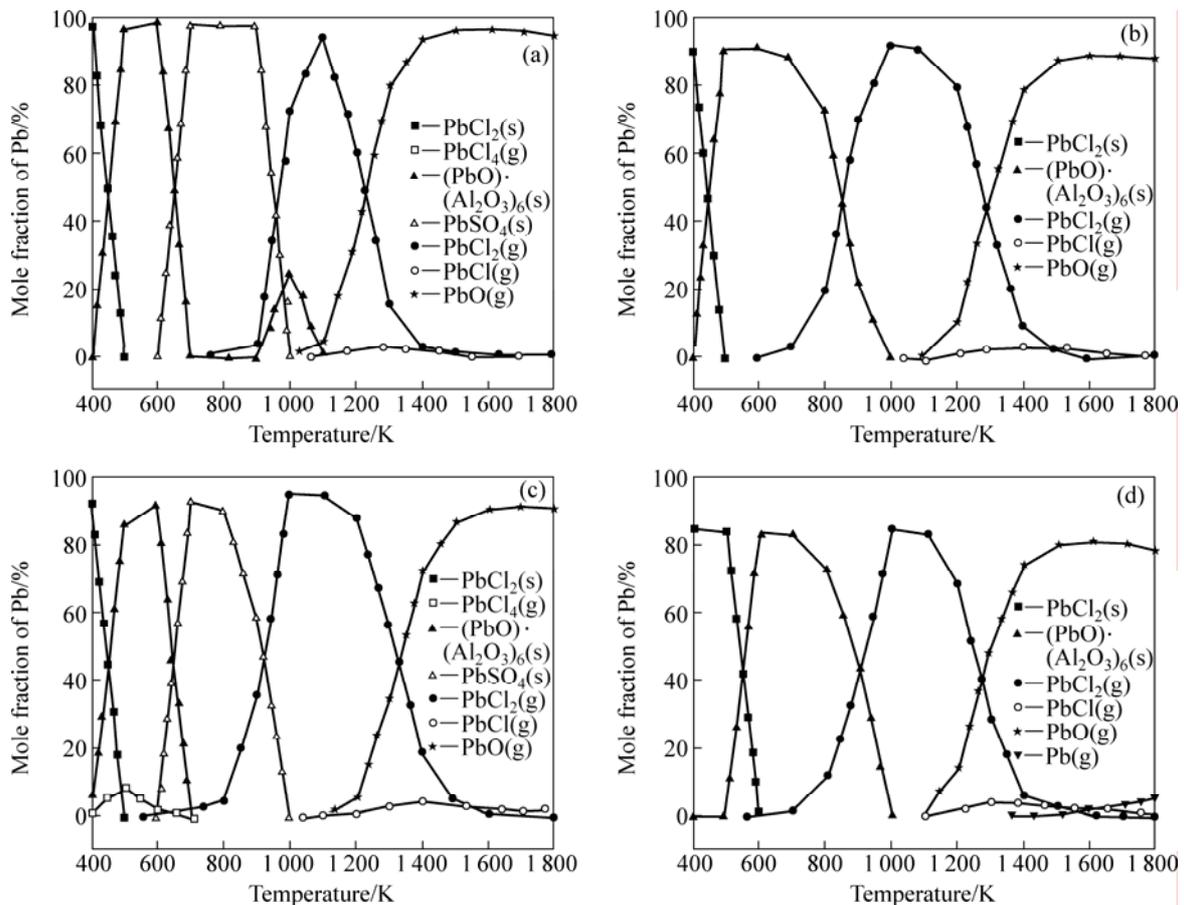


图2 4种污泥焚烧过程中Pb的热力学平衡分布

Fig.2 Equilibrium distribution of Pb during incineration of four sludges: (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

范围, Pb 主要以 $\text{PbCl}_2(\text{s})$ 为主, 随着温度的升高, $\text{PbCl}_2(\text{s})$ 逐渐转化为 $(\text{PbO}) \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_6(\text{s})$ 熔融物; 当温度达到 1 000 K 时, Pb 主要以 $\text{PbCl}_2(\text{g})$ 气体形式存在; 在 1 200 K 左右, $\text{PbCl}_2(\text{g})$ 开始分解成为 $\text{PbO}(\text{g})$ 和一小部分 $\text{PbCl}(\text{g})$ 。

S1 和 S3 污泥在焚烧温度为 600~1 000 K 范围时, Pb 主要以 $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 存在, 而 S2 和 S4 焚烧过程中未发现 $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 的生成, 在此温度范围主要以 $(\text{PbO}) \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_6(\text{s})$ 和 $\text{PbCl}_2(\text{g})$ 存在, 可能与污泥中 S 和 Cl 的摩尔比有关。由图 2 还可以看出, 当温度低于 1 300 K 时, 污泥在焚烧过程中 Pb 主要以 $\text{PbCl}_2(\text{g})$ 和 $\text{PbCl}_4(\text{g})$ 挥发为主; 当温度高于 1 400 K 时, Pb 主要以 $\text{PbO}(\text{g})$ 挥发为主, 可以看出 Cl 对 Pb 的挥发起重要作用, 而 S 和 Al_2O_3 在某种程度上可以抑制 Pb 的挥发。

图 3 表示 4 种不同污泥(S1, S2, S3, S4)焚烧过程中 Zn 在 400~1 800 K 的热力学平衡计算结果。由图 3 可看出, 4 种不同来源污泥焚烧过程中, Zn 的形态主要以 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4(\text{s})$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ 、 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7(\text{s})$ 、

$\text{ZnCl}_2(\text{g})$ 、 $\text{Zn}(\text{g})$ 存在。在系统温度为 400~1 100 K 范围, Zn 主要与 Al 的氧化物结合形成 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4(\text{s})$; 当温度升高到 1 200 K, $\text{ZnAl}_2\text{O}_4(\text{s})$ 逐渐减小转化为 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ 和 $\text{ZnCl}_2(\text{g})$; 当温度超过 1 300 K 时, Zn 主要与 Ca 和 Si 的氧化物结合形成稳定的 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7(\text{s})$; 当温度超过 1 500 K 时, Zn 就开始变为 $\text{Zn}(\text{g})$ 。

由于 4 种污泥样品中 CaO、 SiO_2 及 Cl 含量不同, 污泥 S2、S3、S4 焚烧过程中有 $\text{ZnCl}_2(\text{g})$ 的生成, 而在污泥 S1 中未发现有 $\text{ZnCl}_2(\text{g})$ 。由此可以看出, 污泥 S3 焚烧过程中生成 $\text{ZnCl}_2(\text{g})$ 的比例最大, 可能与 S3 污泥中 Cl 含量最大有关。整体来看, Zn 在 1 100~1 600 K 范围主要以 $\text{ZnCl}_2(\text{g})$ 形式挥发, 高于 1 600 K 时主要以 $\text{Zn}(\text{g})$ 形式挥发, 低温范围 Zn 比较稳定, 这可能由于当污泥被加热时, ZnO 会与飞灰中的主要成分 SiO_2 和 Al_2O_3 发生如下反应: $\text{ZnO} + \text{SiO}_4 = \text{Zn}_2\text{SiO}_4$, $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{ZnAl}_2\text{O}_4$, 分别生成稳定的硅锌矿 (Zn_2SiO_4) 和尖晶石 (ZnAl_2O_4), 从而抑制了 Zn 的蒸发, 这与 JUNG 等^[12]研究垃圾焚烧过程中有关 Zn 的结论一致。

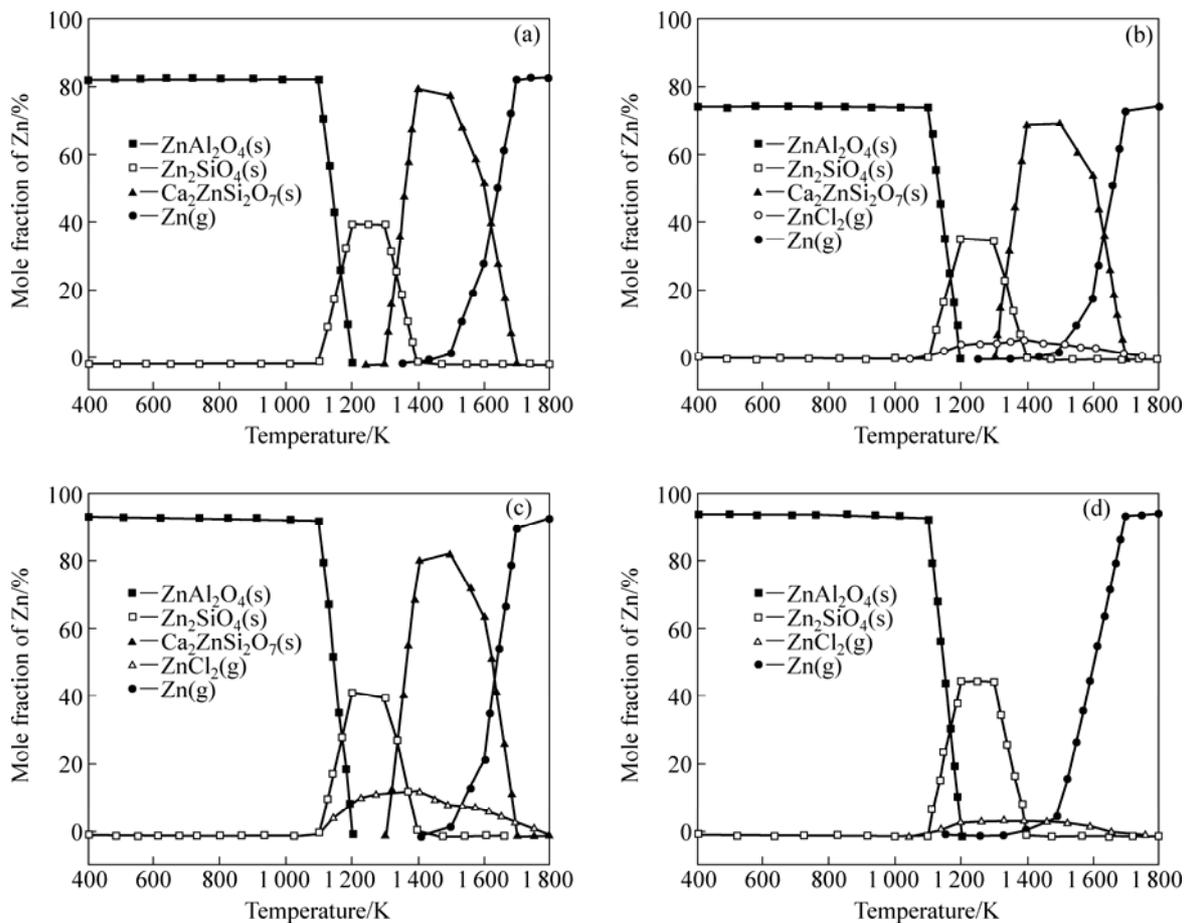


图 3 4 种污泥焚烧过程中 Zn 的热力学平衡分布

Fig.3 Equilibrium distribution of Zn during incineration of four sludges: (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

图 4 所示为 4 种不同污泥(S1、S2、S3、S4)焚烧过程中 Ni 在 400~1 800 K 的热力学平衡计算结果。由图 4 可看出, 4 种不同来源污泥焚烧过程中 Ni 的形态主要以(NiO)·(Fe₂O₃)(s)、(NiO)·(Fe₂O₃)(s)、NiSO₄(s)、NiSO₄·(H₂O)(s)和 Ni(OH)₂(g)存在。当系统温度为 400~900 K 时, Ni 主要和 Fe₂O₃ 结合形成晶体 (NiO)·(Fe₂O₃)(s); 当温度为 900~1 600 K 时, Ni 由晶体 (NiO)·(Fe₂O₃)(s) 转化为高熔点的熔融物 (NiO)·(Fe₂O₃)(s₂); 当温度为 1 400 K 时, 开始有 Ni(OH)₂(g)的生成; 当温度高于 1 700 K 时, Ni(OH)₂(g) 占主导地位。污泥 S1 焚烧过程中 Ni 的转化在 400~1 000 K 范围内, 有别于其它 3 种污泥, 焚烧过程中生成 NiSO₄·(H₂O)(s)及 NiSO₄ 这可能与其中含 S 最高有关。结合 4 种污泥来看, Ni 在污泥焚烧过程中不易挥发, 这可能与 Ni 及其化合物本身难挥发有关, 这也印证 WANG 等^[13]的研究结论, 但是当温度高于 1 400 K 时, 会有 Ni(OH)₂(g)生成, 因此控制 Ni(OH)₂(g)的生成是防止重金属 Ni 污染的主要途径。

图 5 所示为 4 种不同污泥(S1、S2、S3、S4)焚烧

过程中 Mn 在 400~1 800 K 的热力学平衡计算结果。由图 5 可看出, 4 种不同来源的污泥焚烧过程中, Mn 的形态主要以 MnO₂(s)、Mn₂O₃(s)、Mn₂Al₄Si₅O₁₈(s)、Mn₃Al₂Si₃O₁₂(s)存在, 当焚烧温度为 400~700 K 时, Mn 主要以 MnO₂(s)形式存在; 当温度达到 600 K 时, MnO₂(s)逐渐转化为 Mn₂O₃(s); 在温度超过 750 K 时, Mn 主要与 Al₂O₃ 及 SiO₂ 结合形成 Mn₂Al₄Si₅O₁₈(s), 当温度升高到 1 100 K 时, Mn₂Al₄Si₅O₁₈(s)开始向 Mn₃Al₂Si₃O₁₂(s)转化; 在温度高于 1 200 K 时, Mn 全部转化为 Mn₃Al₂Si₃O₁₂(s)。在焚烧过程中, 污泥 S4 未发现有 Mn₂O₃(s)生成, 由 MnO₂(s)直接转化为 Mn₂Al₄Si₅O₁₈(s), 可能与其污泥中 Mn、Al₂O₃ 及 SiO₂ 含量有关。从整体来看, 在污泥焚烧过程中, Mn 在 400~1 800 K 范围内不易挥发, 都以铝硅酸盐形式存在于焚烧炉渣中。

图 6 所示为 4 种不同污泥(S1、S2、S3、S4)焚烧过程中 Cr 在 400~1 800 K 范围的热力学平衡分布。由图 6 可看出, 4 种不同来源污泥焚烧过程中, Cr 的形态主要以(MgO)·(Cr₂O₃)(s)、Cr₂O₃(s)、CrO₃(g)、CrO₂(g)、

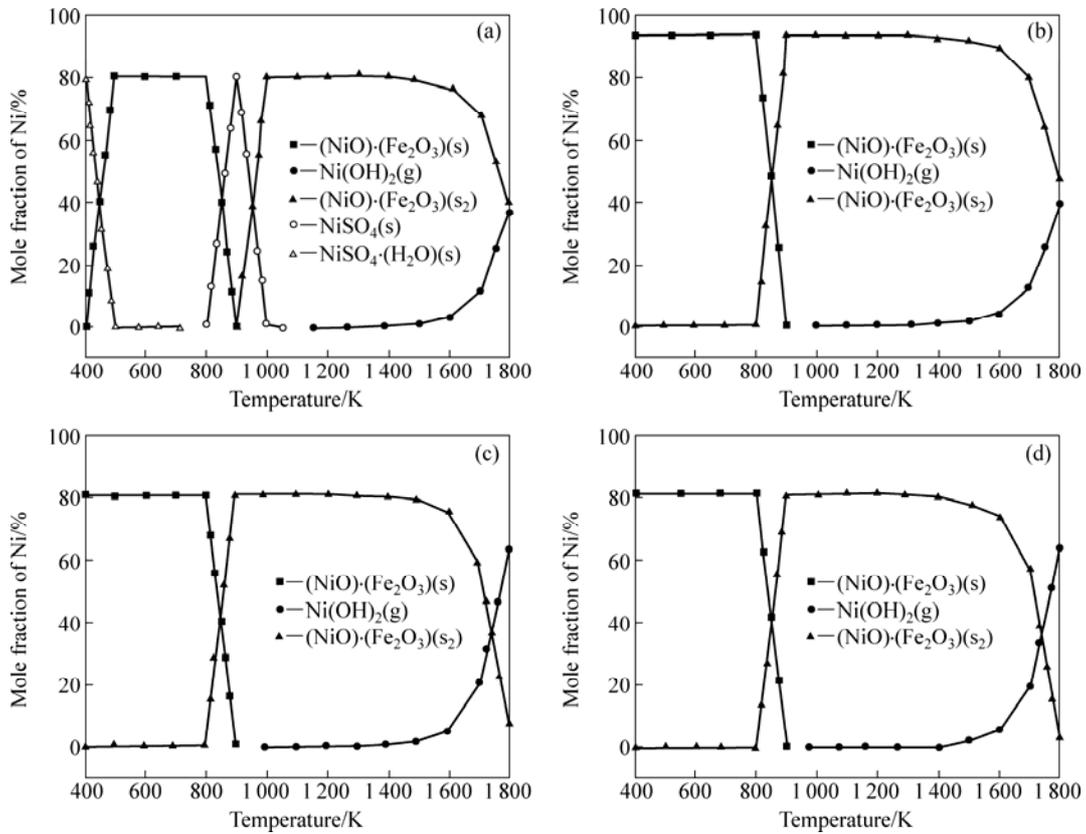


图4 4种污泥焚烧过程中Ni的热力学平衡分布

Fig.4 Equilibrium distribution of Ni during incineration of four sludges: (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

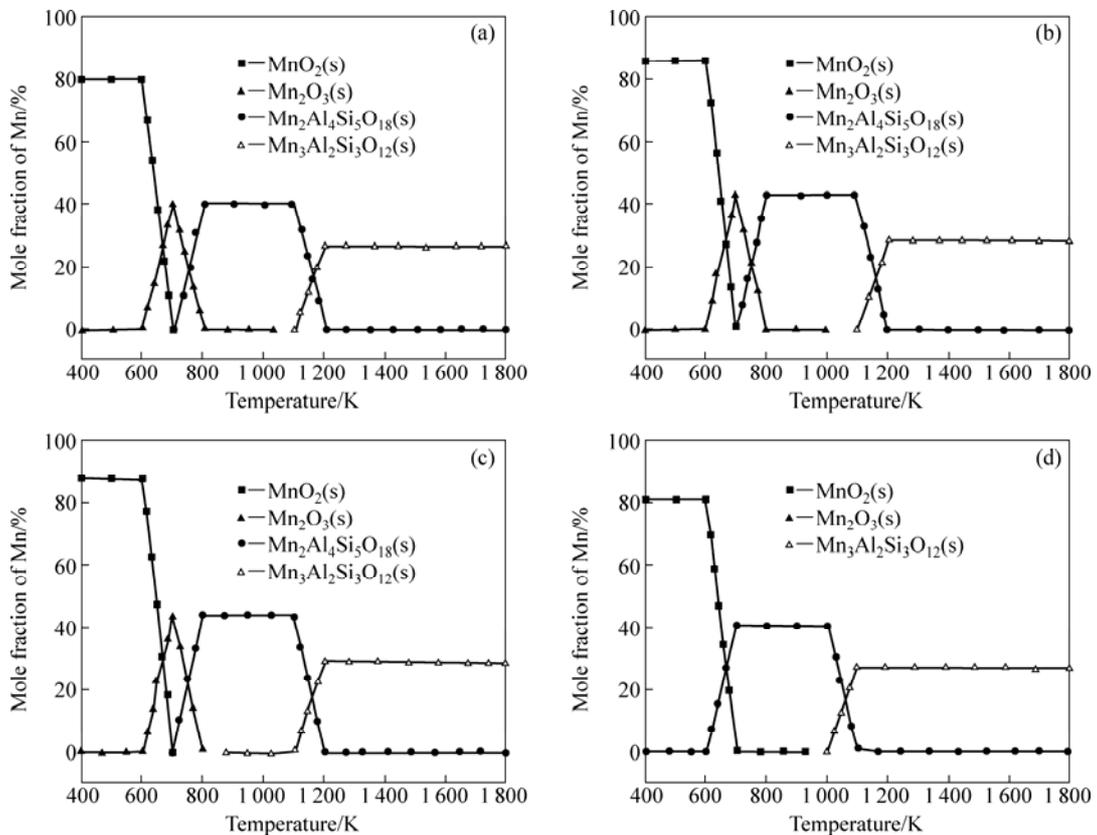


图5 4种污泥焚烧过程中Mn的热力学平衡分布

Fig.5 Equilibrium distribution of Mn during incineration of four sludges: (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

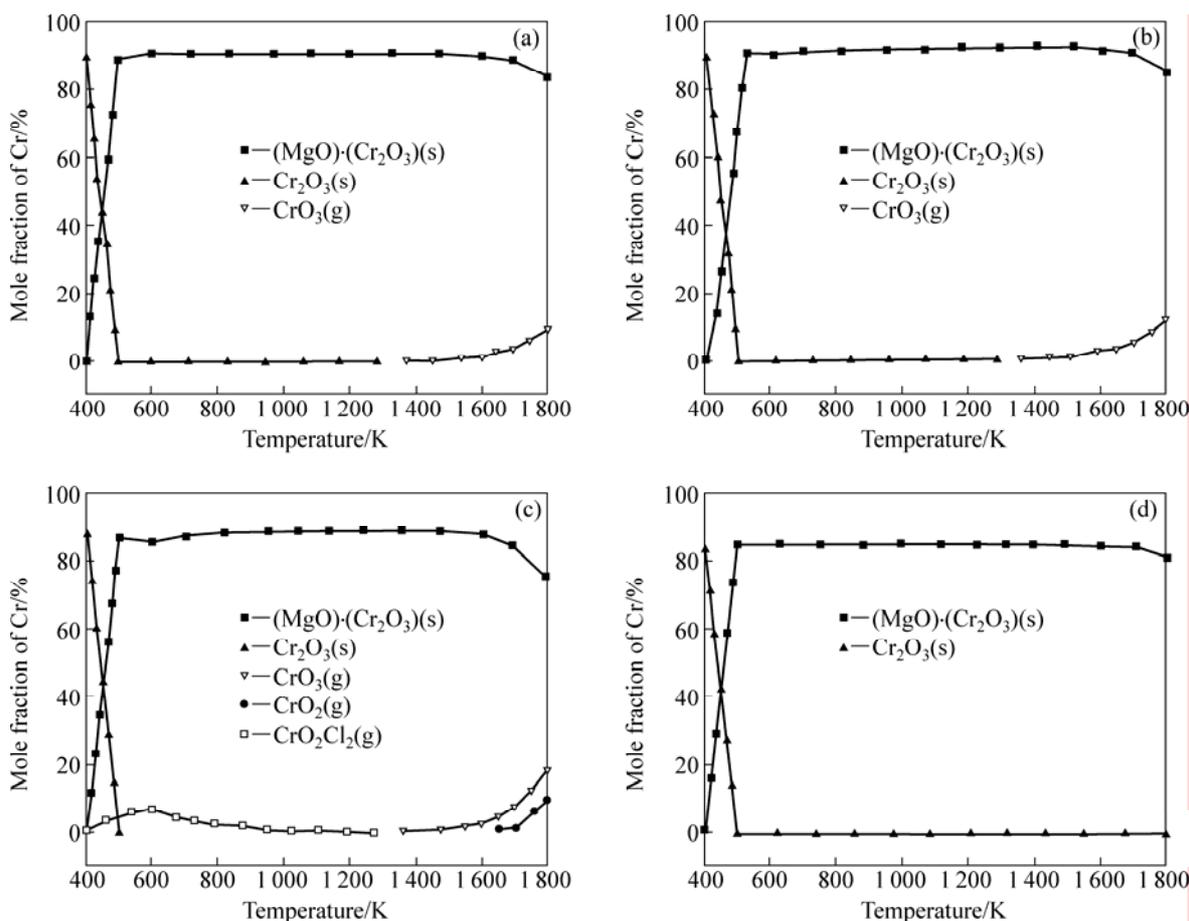


图 6 4 种污泥焚烧过程中 Cr 的热力学平衡分布

Fig.6 Equilibrium distribution of Cr during incineration of four sludges: (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

CrO₂Cl₂(g)存在。在燃烧初期(温度为 400~500 K), Cr 较易形成 Cr₂O₃(s); 当温度高于 500 K 时, Cr 较易与 MgO 结合形成(MgO)·(Cr₂O₃)(s)稳定化合物; 在温度高于 1 500 K 时, 也有部分 CrO₃(g)(污泥 S1、S2、S3)及 CrO₂(g)(污泥 S3)生成, 其中污泥 S3 在 500~800 K 时还有 CrO₂Cl₂(g)生成, CrO₂Cl₂(g)的生成可能与 S3 污泥中 Cl 含量最高有关。整体来看, 污泥焚烧过程中, Cr 在 500~1 700 K 范围不易挥发, 主要以 (MgO)·(Cr₂O₃)(s)形式存在于焚烧炉渣中; 只有温度高于 1 500 K 时, 才有小部分 Cr 的氧化物气体逸出。

图 7 所示为 4 种不同污泥(S1、S2、S3、S4)焚烧过程中 Cu 在 400~1 800 K 范围的热力学平衡计算结果。由图 7 可看出, 4 种不同来源污泥在焚烧过程中, Cu 的形态主要以 CuO(s)、Cu₃SO₄(OH)₄(s)、CuO·(Fe₂O₃)(s)、CuCl(g)、(CuCl)₃(g)、Cu(g)存在。在燃烧初期, 当温度为 400~500 K 时, 对于 S1 和 S3 污泥, 部分 Cu 以 Cu₃SO₄(OH)₄(s)形式存在; 当温度高于 500 K 时, Cu 主要以 CuO(s)存在; 当温度达到 700 K 时, CuO(s)开始与 Fe₂O₃ 结合形成稳定的

CuO·(Fe₂O₃)(s) 化合物; 当温度达到 1 100 K 时, CuO·(Fe₂O₃)(s)开始向 CuCl(g)及 (CuCl)₃(g)转化, 其中 CuCl(g)占主导; 当温度高于 1 500 K 时, 小部分 CuCl(g)转化为 Cu(g), Cl 对 Cu 热力学平衡作用方程主要如下: 6CuCl₂(s) ⇌ 2(CuCl)₃(g)+3Cl₂; (CuCl)₃(g) ⇌ 3CuCl(g)。整体来看, 污泥焚烧过程中 Cu 在温度高于 1 100 K 时才以氯化物形式挥发。

通过向污泥中添加不同比例的物质(石灰、石灰石、高岭土、铁盐等), 对含有各种添加剂的污泥进行焚烧, 能在不同程度上抑制重金属的排放。UBEROI 等^[14]通过比较硅石、矾土、高岭土、铁矾石、石灰石在热重量反应器中对 Pb 和 Cd 的捕获效率后, 指出其去除机理不在于物理吸附, 而在于化学吸附或反应吸附。CHEN 等^[15]比较几种不同的吸附剂如高岭土、矾土、氧化铝对重金属 Pb、Cr、Cu 的吸附情况, 发现吸附剂在不同环境下的吸附效果是不同的, 在各个运行温度下, 3 种吸附剂对重金属的吸附顺序由大至小依次为 Pb、Cu、Cr; 并且发现, 当垃圾内无机氯存在时, 使吸附剂的吸附性能提高, 而有机氯的存在使

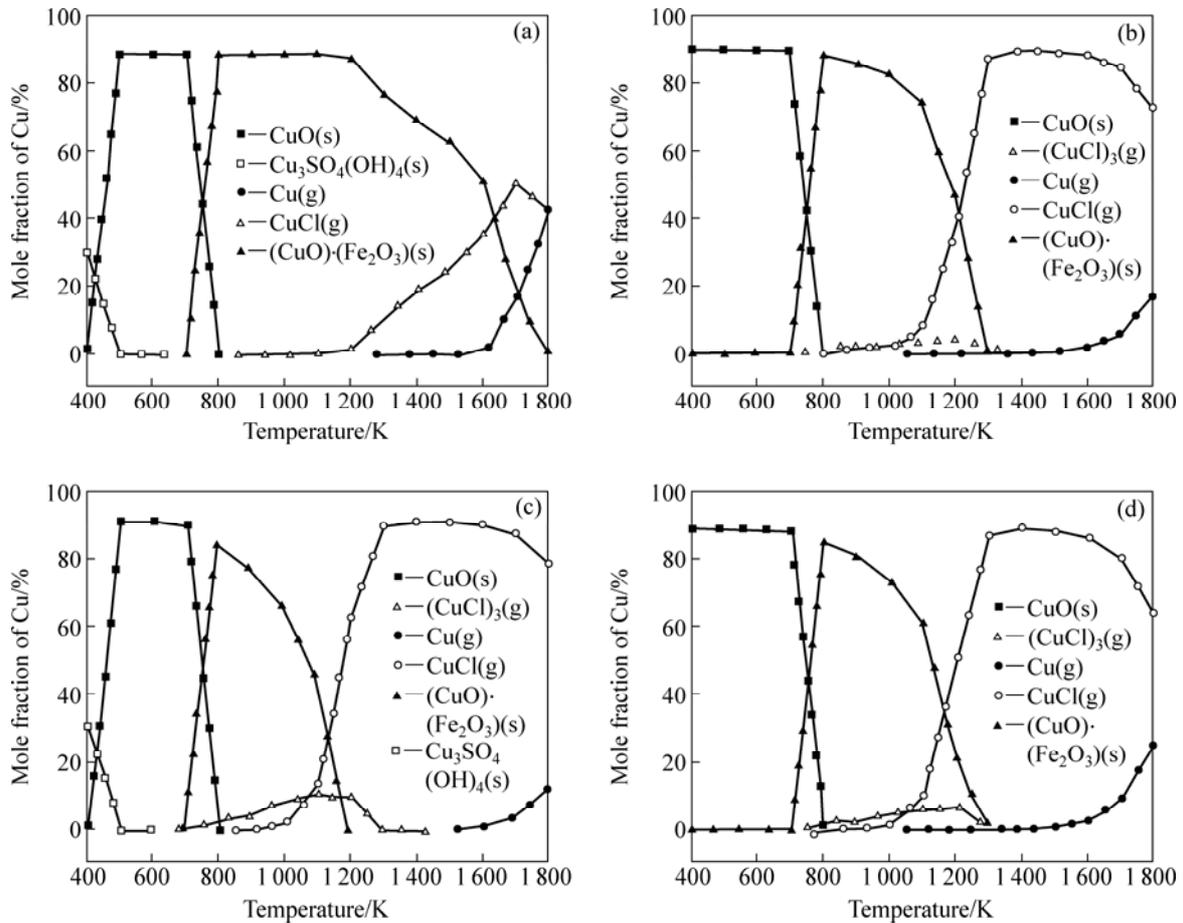


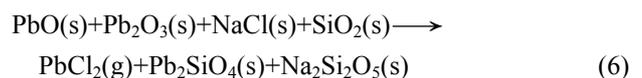
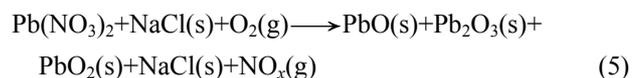
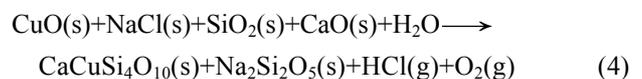
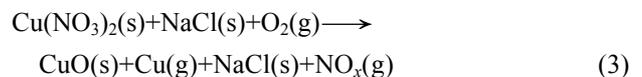
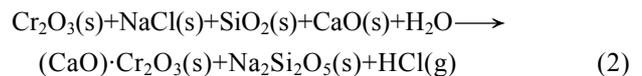
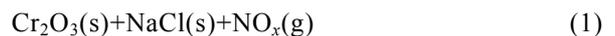
图7 4种污泥焚烧过程中Cu的热力学平衡分布

Fig.7 Equilibrium distribution of Cu during incineration of four kinds of sludge: (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

吸附能力下降。对比图 2~7 可以发现，污泥中 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO 和 S 等可以与重金属形成稳定的化合物如 PbSO₄(s)、(PbO)·(Al₂O₃)₆(s)、ZnAl₂O₄(s)、Zn₂SiO₄(s)、Ca₂ZnSi₂O₇(s)、(NiO)·(Fe₂O₃)(s)、(NiO)·(Fe₂O₃)(s)₂、NiSO₄(s)、Mn₂Al₄Si₅O₁₈(s)、Mn₃Al₂Si₃O₁₂(s)、(MgO)·(Cr₂O₃)(s)、Cu₃SO₄(OH)₄(s)、(CuO)·(Fe₂O₃)(s)，这些物质具有高熔点高稳定性，在很大程度上拟制了这些重金属的挥发，进而防止其进入大气环境中，这与李润东^[16]的研究结果比较吻合。

3.2 Cl 对重金属形态分布的影响

已有研究表明^[17-18]：固体废弃物中金属及其化合物在高温条件下会与氯化物反应： $M+Cl_2 \rightarrow MCl_2$ ； $M+HCl \rightarrow MCl_2+H_2$ ； $MO+HCl \rightarrow MCl_2+H_2O$ 。CHEN 等^[19]通过试验研究发现，污泥焚烧过程中加入一定的无机氯，这些无机氯可能会与重金属发生下列化学反应：



这样生成产物的熔沸点普遍比较低，容易挥发，也容易发生冷凝并富集在飞灰表面上。本文作者也模拟了只有 Cl 元素、未考虑污泥中矿物质成分(SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Fe₂O₃，见表 3)情况下重金属形态的分布情况(见图 8)。由图 8 可以看出，即使只有 Cl 元素存在情况下，重金属 Cr 和 Mn 在 400~1800 K 范围都没有氯化物生成，表明污泥在氧化氛围

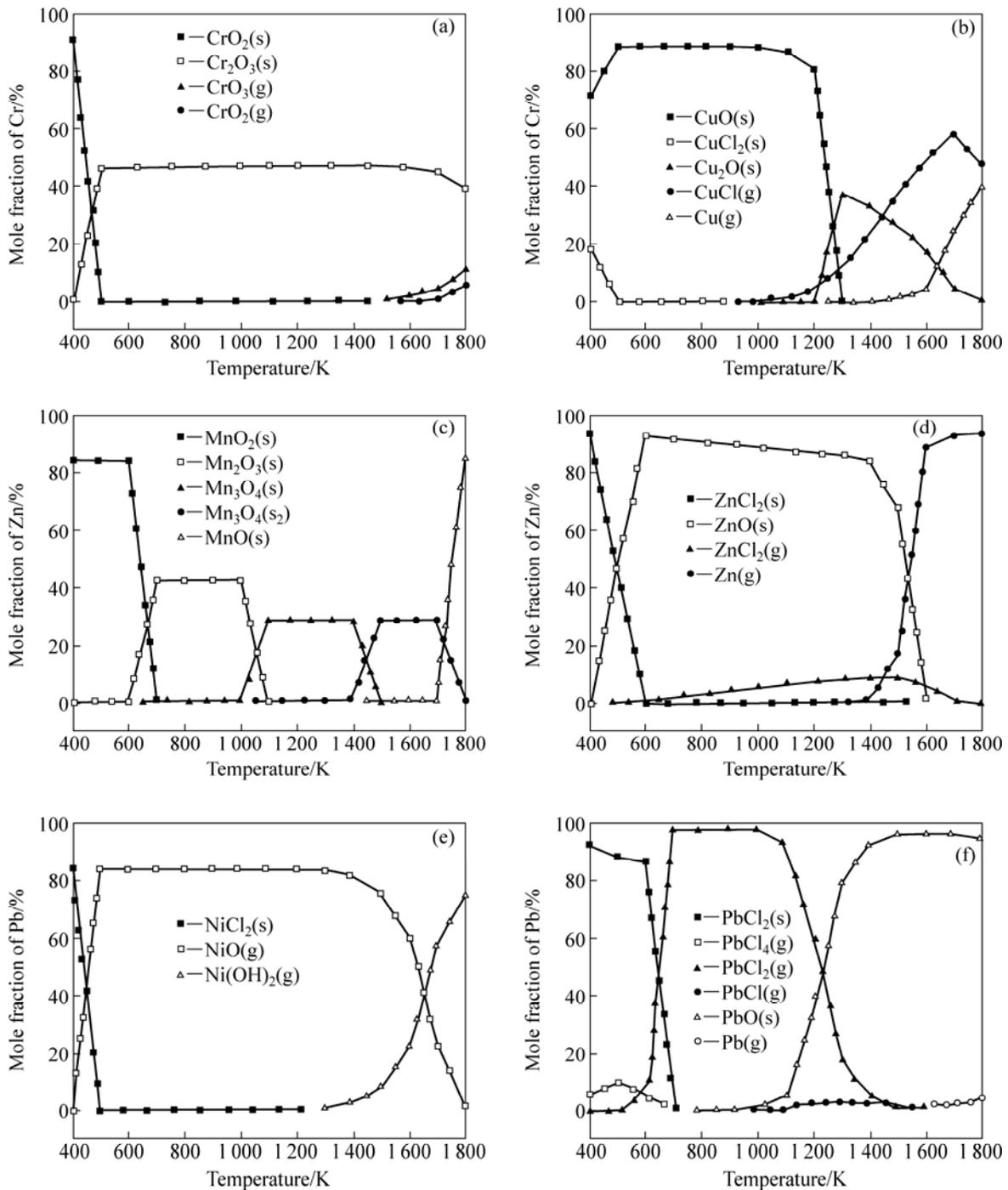


图 8 Cl 对污泥焚烧过程中重金属形态分布的影响

Fig.8 Effects of Cl on balance distribution of heavy metals speciation during incineration

(过量空气系数 $\lambda=1.2$) 焚烧过程中, Cr 和 Mn 易于形成重金属的氧化物, 这与考虑污泥中矿物质成分模拟结果相同(见图 5 和 6), 说明污泥焚烧过程中, Cl 化物对 Cr 和 Mn 分布影响不大, 这与祝建中和胡志华^[20]利用管式炉的研究结果相吻合, 也说明了亲氧元素 Cr 不受 Cl 的影响。对于 Pb 来讲, 在焚烧过程中产生了 $PbCl_2(s)$ 、 $PbCl_4(s)$ 和 $PbCl_2(g)$ 3 种氯化物, 由于 $PbCl_2(s)$

熔沸点较低, 在焚烧温度较低(600 K)情况下, $PbCl_2(s)$ 就会转化为 $PbCl_2(g)$, 因此, 焚烧过程中 Cl 对 Pb 的形态转化作用过程可用以下反应方程式来表示: $400\sim 600\text{ K}, PbCl_2(s)+2Cl\rightleftharpoons PbCl_4(g)$; $600\sim 1\ 200\text{ K}, PbCl_4(g)\rightleftharpoons PbCl_2(g)+2Cl(g)$ 。说明污泥焚烧过程中, Pb 易于形成 $PbCl_2(g)$ 而排放进入大气或者灰飞中, 这与 WEY 等^[21]研究结果一致。对于重金属 Zn 和 Cu, 焚

烧过程中有两种重金属的氯化物生成,其中 $ZnCl_2(s)$ 在较低温度(600 K)就可以生成,但 $ZnCl_2(s)$ 占总 Zn 的含量较少($< 15\%$, 摩尔分数),Cl 对 Zn 形态转化热力学反应方程主要有 $ZnCl_2(s) \rightleftharpoons ZnCl_2(g)$ $ZnCl_2(g) \rightleftharpoons Zn(g) + 2Cl$; $CuCl(g)$ 在较高温度(约 1 100 K)下开始生成,在 1 700 K 时 Zn 的含量达到最高(约 50%, 摩尔分数),这可能与 Cu 和 Zn 是亲硫性有关。

张衍国等^[22]研究表明,亲硫元素在飞灰中的富集程度随元素沸点的升高而逐渐减小,具有明显的负相关关系。即 3 种亲硫元素 Cu、Pb、Cd,它们的沸点由大到小的顺序依次为 Cu、Pb、Cd,它们在飞灰中的富集程度由大到小的顺序依次为 Cu、Pb、Cd,因此,它们在灰渣中的残留率由大到小的顺序依次为 Cu、Pb、Cd。综合图 8 也可以得出相似的结论,Cl 对 Pb 的挥发影响较大,其次为 Cu 和 Zn,影响较小或者不受影响的金属是 Ni、Cr 和 Mn,这也与文献[23]报道的结果一致。在焚烧过程中,重金属同氯结合生成易挥发的重金属氯化物,这会导致大量的重金属无法残留在焚烧的底渣中,而是进入烟气并随烟气一同排入大气环境中,从而造成对环境、人畜健康的巨大危害。因此,研究焚烧过程中氯化物对重金属污染物排放的影响,对于危险废弃物的焚烧处理以及重金属污染物排放的有效控制有着重要意义。

4 结论

1) 在低温条件下,不同来源污泥焚烧过程中重金属 Ni、Mn、Zn 受矿物质 Al_2O_3 、CaO、 SiO_2 、 Fe_2O_3 影响较大,易形成稳定高熔点固体而存在于炉渣中,Cr 易形成氧化物而基本不受矿物质的影响,而 Pb 的形态转化受多种元素的制约并易于挥发。

2) 重金属 Pb、Cu、Zn 随着焚烧温度的升高从对应金属的固体盐类、氧化物逐渐转化为金属气态氯化物、氧化物、金属气态单质,随后进入大气或灰飞中,Mn、Ni、Cr 易形成稳定固体不易挥发而存在炉渣中。

3) 在考虑矿物质条件下,S 能与 Ni、Cu、Pb 结合形成硫酸盐,而对 Mn、Cr、Zn 的形态转化影响较小;焚烧体系中 Cl 对 Pb 的挥发影响最大,其次为 Cu 和 Zn,影响较小或者不受影响的金属是 Ni、Cr 和 Mn。

REFERENCES

[1] WERTHER J, OGADA T. Sewage sludge combustion[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1999, 25(1):

55-116.

- [2] 刘敬勇,孙水裕,许燕滨,谢武明,陈涛,陈敏婷. 广州市污泥中重金属的存在特征及其农用生态风险评价[J]. 环境科学学报, 2009, 29(12): 2545-2556.
LIU Jing-yong, SUN Shui-yu, XU Yan-bin, XIE Wu-ming, CHEN Tao, CHEN Min-ting. Heavy metal characteristics in sewage sludge and its potential ecological risk assessment for agriculture use in Guangzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(12): 2545-2556.
- [3] VELDEN DE V M, DEWIL R, BAEYENS J, JOSSON L, LANSSENS P. The distribution of heavy metals during fluidized bed combustion of sludge (FBSC)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1): 96-102.
- [4] 刘敬勇,孙水裕,龙来寿,陈涛,陈敏婷. 金属化合物对工业污水污泥燃烧的催化作用及机制[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(23): 51-60.
LIU Jing-yong, SUN Shui-yu, LONG Lai-shou, CHEN Tao, CHEN Min-ting. Catalytic actions and reaction mechanism of compounds with metal elements on the combustion of mixed industrial sludge[J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2009, 29(23): 51-60.
- [5] THOMPSON D, ARGENT B B. Thermodynamic equilibrium study of trace element mobilization under pulverized fuel combustion conditions[J]. Fuel, 2002, 81(3): 345-361.
- [6] 李季,杨学民,林伟刚. 城市生活垃圾焚烧体系化学热力学平衡分析[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(6): 584-588.
LI Ji, YANG Xue-min, LIN Wei-gang. Thermodynamics equilibrium analysis of municipal solid wastes in incineration system[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(6): 584-588.
- [7] 陈安合,杨学民,林伟刚. 生物质燃烧过程中 Cl 及碱金属逸出的化学热力学平衡分析[J]. 过程工程学报, 2007, 7(5): 989-998.
CHEN An-he, YANG Xue-min, LIN Wei-gang. Thermodynamic equilibrium analysis on release characteristics of chlorine and alkali metals during combustion of biomass residues[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(5): 989-998.
- [8] FLEMMING F. Trace elements from coal combustion[D]. Copenhagen: Technical University of Denmark, 1995.
- [9] 许志宏,王乐珊. 无机热化学数据库[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 50-74.
XU Zhi-hong, WANG Le-shan. Database of inorganic thermochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1987: 50-74.
- [10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 1-638.
LU Ru-kun. The methods for agricultural chemical study[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000: 1-638.
- [11] CJ/T221—2005. 城市污水处理厂污泥检验方法[S].
CJ/T221—2005. Determination method for municipal sludge in wastewater treatment plant[S].

- [12] JUNG C H, MATSUTI T, TANAKA N. Behavior of metals in ash melting and gasification-melting of municipal solid waste(MSW)[J]. Waste Management, 2005, 25(3): 301-310.
- [13] WANG K S, CHIANG K Y, TSAI C C, SUN C J, TSAI C C, LIN K L. The effects of FeCl₃ on the distribution of the heavy metals Cd, Cu, Cr, and Zn in a simulated multimetal incineration system[J]. Environmental International, 2001, 26(4): 257-263.
- [14] UBEROI M, PUNJAK W A, SHADMAN F. The kinetics and mechanism of alkali removal from flue gas by solid sorbents[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1990, 16(4): 205-211.
- [15] CHEN J C, WEY M Y, LIN Y C. The adsorption of heavy metals by different sorbents under various incineration condition[J]. Chemosphere, 1998, 37(13): 2617-2625.
- [16] 李润东, 刘连芳, 李爱民. 添加剂对污泥流化床焚烧过程重金属迁移特性影响[J]. 热力发电, 2004(10): 11-14.
LI Run-dong, LIU Lian-fang, LI An-min. Influence of additive on transference of heavy metal during the incineration of sludge in fluidized bed combustor [J]. Thermal Power Generation , 2004(10): 11-14.
- [17] VASSILEVA S V, BRAEKMAN D C. Behavior, capture and inertization of some trace elements during combustion of refuse-derived char from municipal solid waste[J]. Fuel, 1999, 78(10): 1131-1145.
- [18] SUCAN K, DURLAK A, PRATIM B. 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.
- [19] CHEN J C, WEY M Y. Adsorption mechanism of heavy metals on sorbents during incineration[J]. Journal of Environmental Engineering, 2001, 127(1): 63-69.
- [20] 祝建中, 胡志华. 垃圾焚烧过程中影响重金属分布因素的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(12): 48-52.
ZHU Jian-zhong, HU Zhi-hua. A study on factors influencing distribution of heavy metals in waste incineration[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2004, 5(12): 48-52.
- [21] WEY M Y, YU L J, JOU S I. The influence of heavy metals on the formation of organics and HCl during PVC-containing waste[J]. Journal of Hazardous Material, 1998, 60(3): 259-270.
- [22] 张衍国, 奉 华, 邓高峰, 吴占松. 城市污水污泥焚烧过程中的重金属迁移特性[J]. 环境保护, 2000(12): 35-36.
ZHANG Yan-guo, FENG Hua, DENG Gao-feng, WU Zhan-song. Migration property of heavy metal in the incineration of sewage sludge[J]. Environmental Protection, 2000(12): 35-36.
- [23] FRAISSLER G, JOLLER M, MATTENBERGER H, BRUNNER T, OBERNBERGER I. Thermodynamic equilibrium calculations concerning the removal of heavy metals from sewage sludge ash by chlorination[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2009, 48(1): 152-164.

(编辑 李艳红)