

文章编号: 0253-2409(2012)08-1019-06

模拟城市生活垃圾热处理过程中 Cd 与 Pb 挥发特性研究

于洁, 孙路石, 向军, 胡松, 苏胜, 邱建荣

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北武汉 430074)

摘要:以 Cd 与 Pb 为研究对象, 在流化床反应器上对模拟城市生活垃圾 Al_2O_3 热处理过程中重金属的动力学挥发特性进行了研究。分析了氧化还原条件、 H_2O 、 HCl 、 SO_2 及基体 Al_2O_3 对重金属的挥发特性影响。研究表明, Cd 具有较强的挥发性, 尤其是在通入 HCl 的情况下, 而 Pb 的挥发程度则较低, 同时氧浓度的增加会降低重金属的挥发。 Al_2O_3 颗粒中重金属的物理化学吸附以及重金属的扩散效应则同样在一定程度上抵制了重金属的释放, 而 SO_2 的通入则在一定程度上促进了 Cd 与 Pb 的释放。

关键词: 重金属; 固体废弃物; 流化床; 挥发特性

中图分类号: TK09; X705 **文献标识码:** A

Volatilization of Cd and Pb during thermal treatment of model solid waste in a fluidized bed incinerator

YU Jie, SUN Lu-shi, XIANG Jun, HU Song, SU Sheng, QIU Jian-rong

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The Cd and Pb volatilization behavior in model solid waste in a fluidized bed incinerator with Al_2O_3 bed material was investigated. The influence of redox conditions, H_2O , HCl , SO_2 and Al_2O_3 was examined. The results show that Cd has a great volatility, especially when HCl is added, while Pb volatilizes moderately. Increasing the oxygen concentration can lower the heavy metal volatilization. The sorption (either physical or chemical) of Al_2O_3 particles, coupling with the internal diffusion of gaseous metal species, may control the volatilization of heavy metals. When SO_2 is added, Cd and Pb show a higher volatility.

Key words: heavy metals; solid waste; fluidized bed; volatilization behavior

近年,随着中国经济的快速发展,城市生活垃圾急剧增加。2004年,中国已超越美国成为最大的固废生产国。到2030年,中国的固废年生产量将增长150% (从2004年的1.9亿吨/年增长到2030年的4.8亿吨/年)^[1]。这将对社会、环境及经济的发展产生严重的影响。焚烧法由于具有无害化程度高、减容效果显著及焚烧余热回收利用等特点^[2],已成为主要的固废处理方式之一。然而,垃圾焚烧过程中会产生颗粒物、重金属、二噁英及酸性气体等二次污染物^[3]。

鉴于垃圾焚烧过程中产生的二次污染,各国学者对城市生活垃圾热处理过程中污染物生成与排放机理进行了广泛的研究。近年研究表明^[3-5],垃圾焚烧过程中重金属的迁徙主要受到氯、硫、焚烧温度和焚烧气氛等条件的影响。Zhang等^[6]对上海市两个垃圾焚烧炉的重金属分布进行了研究,结果表明,80%的铜、74%~94%的锌和46%~79%的铅分布

在底灰中,而47%~73%的镉则转移到飞灰中。

与其他燃烧方式相比,流化床相具有炉型紧凑,燃烧适应性广,燃烧效率以及降低污染物(SO_x 和 NO_x)的排放等优势^[7]。最重要的是,由于流化床的运行温度低,因而可以降低重金属的挥发从而减少气相中重金属的含量。鉴于以上优势,本实验在小型流化床上进行。

本实验在流化床反应系统上对模拟城市生活垃圾 Al_2O_3 热处理过程中重金属的动力学释放过程进行了实验,研究了停留时间、 O_2 、 HCl 和 SO_2 浓度对重金属释放的影响,同时研究讨论了重金属与基体 Al_2O_3 可能产生的化学反应。

1 实验部分

1.1 实验装置

焚烧实验在一台实验型流化床系统上进行。图1为实验装置系统示意图。该系统主要由包括FB反应器、配气系统、预热器、尾气处理系统以及取样

收稿日期: 2011-11-04; 修回日期: 2011-01-23。

基金项目: 国家自然科学基金(50976038, 51021065); 湖北省自然科学基金(2009CDB409)。

联系作者: 孙路石, TEL: 027-87544779-8207, E-mail: Sunlushi@hust.edu.cn。

系统组成。FB反应器由Cr₂₅Ni₂₀不锈钢制造,内径60 mm,壁厚6 mm,长度800 mm。反应器采用外置电加热炉(8kW)维持反应所需的热量。反应器由五个K型热电偶实时检测温度场。气体流量通过

D07型质量流量计精确控制。所需气体经混气瓶混合后,经预热器加热到600℃,由反应器下部作为流化气体通入反应室中。

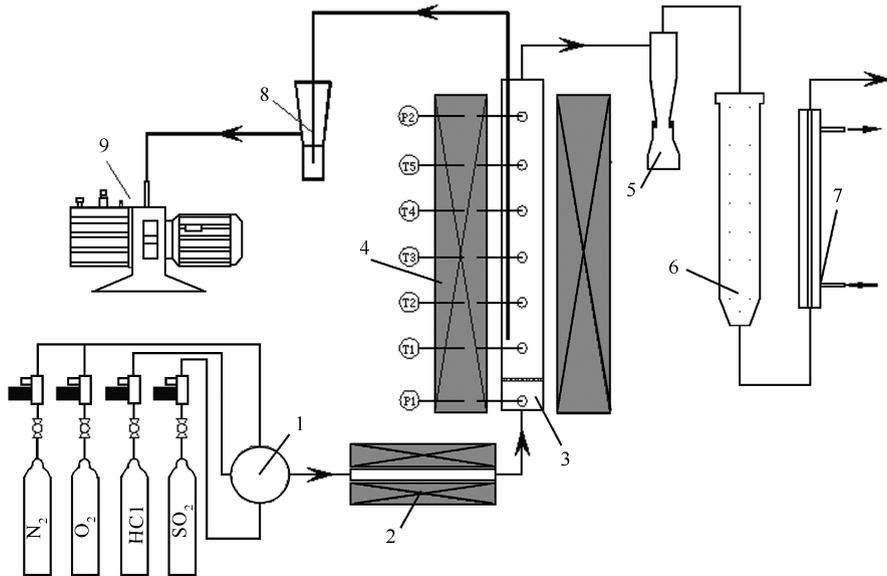


图1 实验装置系统示意图

Figure 1 Schematic of experimental system

1: gas mixing; 2: preheater; 3: fluidized bed reactor; 4: furnace; 5: cyclone;
6: bag filter; 7: cooling system; 8: particulate collector; 9: vacuum pump

1.2 Al₂O₃ 的性质

Al₂O₃ 是垃圾焚烧灰中的主要成分之一,由于在高温下不易破碎,因而采用 Al₂O₃ 颗粒为基体,以研究重金属的动力学挥发特性。表1为 Al₂O₃ 颗粒的物理性质。研究表明,CdCl₂ 与 PbCl₂ 是垃圾焚烧过程中最易形成的化合物,并且挥发性极高,因而本实验采用 CdCl₂ 与 PbCl₂ 为研究对象。首先,配制一定浓度的金属溶液,将 Al₂O₃ 颗粒分别在 CdCl₂ 和 PbCl₂ 重金属溶液中浸泡2 h,然后在85℃下干燥不低于24 h,使重金属均匀分布于颗粒中。干燥后的 Al₂O₃ 颗粒经微波消解仪消解,由AAS测定模拟样品中Cd和Pb的初始浓度 q₀ 约为1 000 mg/kg。

表1 Al₂O₃ 颗粒物理性质

Table 1 Properties of mineral matrix

| Properties | Al ₂ O ₃ |
|---|--------------------------------|
| Particle size <i>d</i> /mm | 1.0 ~ 1.2 |
| Density ρ / (kg·m ⁻³) | 1 265 |
| Specific surface area <i>A</i> / (m ² ·g ⁻¹) | 128 |
| Porous volume <i>v</i> / (cm ³ ·g ⁻¹) | 0.49 |
| Porous size <i>d</i> /nm | 12.4 |

1.3 实验方法

实验开始,通入所需流化气体,并将电炉以

20℃/min升到850℃。待系统稳定后,将450 g平均直径为0.5 mm的石英砂载入流化床中作为床料。当反应室温度稳定在850℃后,将40 g Al₂O₃ 颗粒通过给料装置送入流化床中。实验过程中每隔10 min用取样装置将 Al₂O₃ 颗粒从反应室中抽出,以检测颗粒中重金属的浓度,从而研究不同气氛下重金属的挥发特性,整个过程持续1 h。实验结束后将不同时间段抽出的 Al₂O₃ 颗粒经微波消解(Milestone ETHOS E.)处理,由AAS(Perkin Elmer AA-300)检测颗粒所含重金属的浓度 q₁。从而确定所研究重金属在不同时刻下重金属的释放率(1-q₁/q₀)。

本实验研究停留时间、O₂、HCl和SO₂浓度对重金属的挥发特性影响。为研究氧的影响,采用0% O₂(纯N₂)、5% O₂(synthetic gas)和20% O₂(air)作为流化气体。在不同流化气体下,通入不同浓度的HCl(8 147和16 295 mg/m³)及SO₂(5 700和14 300 mg/m³),以研究HCl和SO₂对重金属的释放影响。

2 结果与讨论

重金属在 Al₂O₃ 颗粒中的释放率取决于 Al₂O₃

颗粒的内部孔结构、温度、氧化还原条件以及所研究重金属的物理化学性质等^[8,9]。并且重金属在 Al_2O_3 颗粒中的物理化学吸附作用对于重金属的释放率同样有一定的抑制作用。本实验将对氧浓度、HCl以及 SO_2 浓度、 Al_2O_3 基体与重金属的化学反应和扩散效应进行实验研究。

2.1 不同 O_2 浓度下重金属的释放特性

图2是不同氧浓度下Cd的动力学释放曲线。由图2可以看出,Cd的释放率在不同气氛下具有相同的趋势,但最大释放率不同($N_2 > synthetic\ gas > air$)。在热处理的初始阶段($\sim 10\ min$),重金属的挥发率迅速增加,而随着热处理的进行,挥发率趋于稳定。这主要是由于存在于 Al_2O_3 颗粒表面的Cd在热处理初始阶段最先挥发,而吸附于颗粒内部的Cd

则受到扩散效应以及物理化学吸附作用的影响释放缓慢^[10],并且在扩散挥发过程中,Cd会与 Al_2O_3 基体发生化学反应,生成非挥发性Cd化合物,从而抑制了Cd的挥发。由图2可以看出,在不通入HCl的情况下,当流化气氛从 N_2 转化为synthetic gas时,Cd的最大挥发率从32%降低到18%。而在空气气氛下,Cd的挥发率为0%,表明在空气气氛下,Cd因吸附或化学反应转化为非挥发性化合物而完全存在于 Al_2O_3 颗粒中。在通入 $16\ 295\ mg/m^3$ HCl工况下,虽然Cd的挥发率相应增加,但氧浓度的增加同样对重金属起到一定的抑制作用。当流化气从synthetic gas变为air后,Cd的挥发率从40%降低到20%。

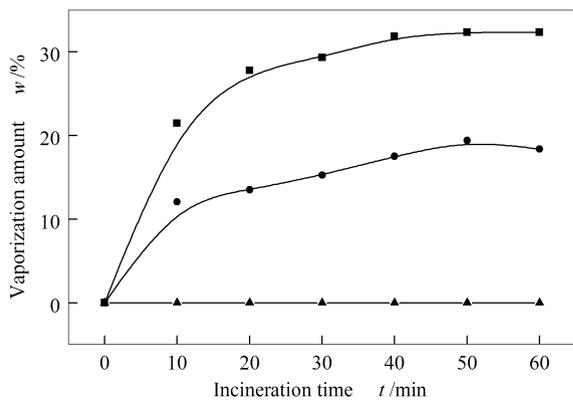
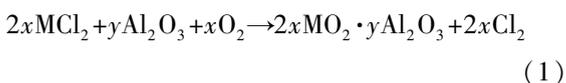


图2 不同 O_2 浓度下Cd的释放特性

Figure 2 Effect of O_2 on the Cd behavior

▲: air; ●: synthetic gas; ■: N_2 ; □: synthetic gas+HCl ($16\ 295\ mg/m^3$); △: air+HCl ($16\ 295\ mg/m^3$)

由图2可以看出,氧浓度的增加对Cd的挥发有显著的抑制作用。Jakob等^[11]研究了空气气氛下模拟飞灰中重金属的挥发实验,Cd的最大挥发率可达到90%以上。而本实验中,空气气氛下,Cd的最大挥发率仅为40%,这主要是由于内部扩散效应抑制了Cd的挥发,并且在高温氧化条件下,Cd在扩散过程中可能会生成非挥发性金属化合物。研究表明^[7],物理化学吸附作用同样会降低Cd的释放率。氧化气氛下,Cd与 Al_2O_3 基体会发生复杂的化学反应生成 $CdAl_2O_4$,如反应式(1)所示,同时氧浓度的增加会促进反应(1)的正向反应进行。热力学研究^[12]同样表明,在 Al_2O_3 大量存在下, $800\sim 900\ ^\circ C$ Cd、 Al_2O_4 为主要生成物。



尽管浸泡重金属后的 Al_2O_3 颗粒在 $85\ ^\circ C$ 下烘干24 h,但仍有一部分内部水吸附在 Al_2O_3 颗粒中。

在高温条件下,金属氯化物会与 Al_2O_3 和 H_2O 反应生成 $CdAl_2O_4$,如反应式(2)所示。很多研究^[10,13~15]证实了该反应是导致Cd挥发率偏低的一个主要原因。

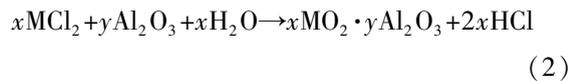


图3是在通入HCl的工况下,不同氧浓度对Pb的挥发率的影响。与Cd挥发性不同的是,在没有通入HCl的工况下,Pb几乎完全不挥发。因而本实验研究氧浓度对Pb释放率的影响是在通入HCl的条件下进行的。比较图2和图3可以看出,Pb与Cd具有相似的动力学释放趋势,氧浓度的增加同样会降低Pb的挥发。在氧浓度为0%的情况下,Pb的最大挥发率达到42%,随着氧浓度增加到5%,Pb的最大挥发率降低到35%。而在空气工况下,最大挥发率仅为22%。考察 $PbCl_2$ 及 PbO 的吉布斯自由

能(PbCl_2 :411.48 kJ/mol, PbO :583.61 kJ/mol)^[16],由此可以看出,流化气为氧气气氛并且不通入HCl的情况下,一部分 PbCl_2 可能转化为 PbO ,从而抑制Pb的挥发。Durlak等^[4]研究了热力学平衡系统中Pb的迁移行为,表明在存在过量 H_2O 的情况下 PbCl_2 会与 H_2O 反应生成 PbO 。由于 Al_2O_3 颗粒内存在的一部分内部水,因而在不通入HCl的情况下,PbO可能是Pb不挥发的主要原因。

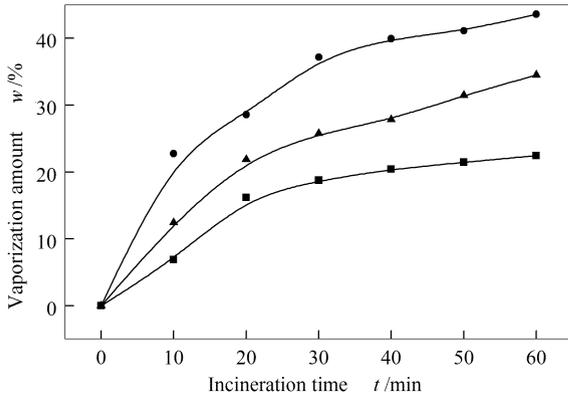


图3 不同 O_2 浓度下Pb的释放特性

Figure 3 Effect of O_2 on the Pb behavior

●: N_2 +HCl (16 295 mg/m^3); ▲: synthetic gas+HCl (16 295 mg/m^3); ■: air+HCl (16 295 mg/m^3)

2.2 HCl对重金属的挥发特性影响

HCl是影响重金属挥发的重要因素之一。本节实验研究了不同HCl浓度对重金属Cd、Pb释放率的影响。由图4和图5可见,HCl的通入对Cd和Pb释放率有很强的促进作用。在synthetic gas气氛下,HCl的通入促使Cd的释放率增加到40%。从图5可以看出,HCl对Pb的促进效果十分明显。 N_2 气氛下通入HCl,Pb的最大释放率增加到32%。随着HCl浓度增加到16 295 mg/m^3 时,Cd、Pb的最大释放率则分别相应增加到了80%和42%。

该实验中金属氯化物是主要的挥发性物质,HCl的促进作用主要体现在抑制镉铝酸盐的形成,而HCl对Pb的促进作用则主要体现在抑制 PbO 的生成。实验初始, Al_2O_3 颗粒进入流化床后,在Cd扩散释放过程中,会与 Al_2O_3 生成镉铝酸盐。HCl的通入则抑制了镉铝酸盐的形成。由图4可以看出,在synthetic gas气氛下,通入HCl(8 147 mg/m^3)前后,Cd的释放过程具有类似的趋势,在焚烧初始阶段,挥发率迅速增加,随着时间的延长释放率趋于稳定。而通入浓度为16 295 mg/m^3 的HCl后,Cd的释放率则迅速增加。这主要是由于,在synthetic gas气氛下,一部分HCl会与氧反应生成 Cl_2 与

H_2O ^[17]。并且低浓度HCl气氛下,HCl扩散到 Al_2O_3 中心的速率较低从而导致促进效果不明显。比较图2的结果同样可以看出,氧浓度的增加能够抑制HCl的促化作用。通入浓度为8 147 mg/m^3 的HCl后,随着流化气氛从synthetic gas转换为air,最大挥发速率降低了51.2%。

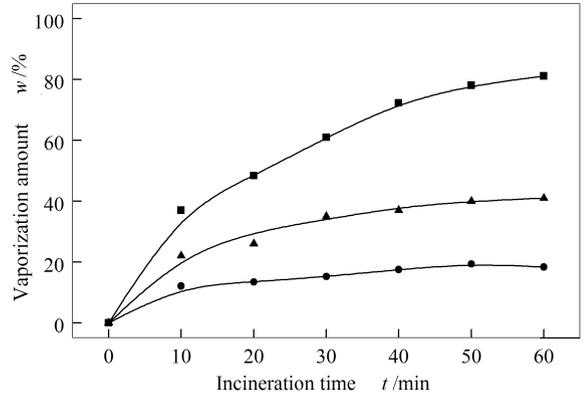


图4 HCl对Cd挥发特性的影响

Figure 4 Effect of HCl on the Cd behavior

●: synthetic gas; ▲: synthetic gas+HCl (8 147 mg/m^3); ■: synthetic gas+HCl (16 295 mg/m^3)

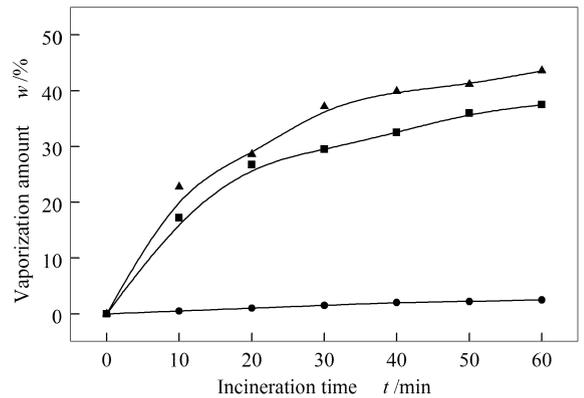


图5 HCl对Pb挥发特性的影响

Figure 5 Effect of HCl on the Pb behavior

●: N_2 ; ■: N_2 +HCl (8 147 mg/m^3); ▲: N_2 +HCl (16 295 mg/m^3)

2.3 SO_2 对重金属的挥发特性影响

图6和图7是 SO_2 不同浓度下,重金属Cd、Pb的释放过程曲线。由图6可见, SO_2 的通入对Cd释放率有相当强的促进作用。在 N_2 气氛下,随着 SO_2 (5 700 mg/m^3)的加入,Cd的释放率从30%增加到90%。而当 SO_2 的浓度增加到14 300 mg/m^3 时,Cd几乎完全挥发。 SO_2 对Pb的促进效果同样明显。从图7可以看出,在 N_2 和synthetic gas气氛下,通入 SO_2 (5 700 mg/m^3)后,Pb释放率从完全不挥发分别

增加到 14% 和 10%。而当 SO_2 浓度增加到 $14\ 300\ \text{mg}/\text{m}^3$ 时, Pb 的最大释放率则达到 24%。

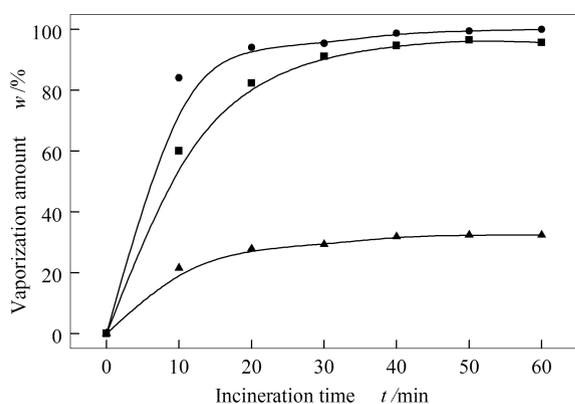


图 6 SO_2 对 Cd 挥发特性的影响

Figure 6 Effect of SO_2 on the Cd behavior

▲: N_2 ; ■: $\text{N}_2+\text{SO}_2(5\ 700\ \text{mg}/\text{m}^3)$;
●: $\text{N}_2+\text{SO}_2(14\ 300\ \text{mg}/\text{m}^3)$

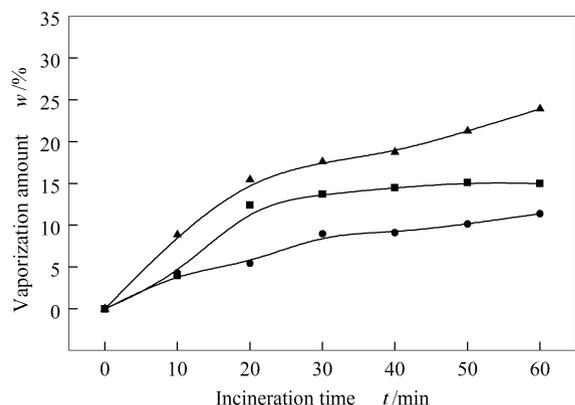


图 7 SO_2 对 Pb 挥发特性的影响

Figure 7 Effect of SO_2 on the Pb behavior

▲: $\text{N}_2+\text{SO}_2(14\ 300\ \text{mg}/\text{m}^3)$;
■: $\text{N}_2+\text{SO}_2(5\ 700\ \text{mg}/\text{m}^3)$;
●: synthetic gas+ $\text{SO}_2(14\ 300\ \text{mg}/\text{m}^3)$

前人研究表明^[18],硫化物对重金属挥发有显著的影响,硫化物的加入能够在一定程度上抑制重金属的挥发。而本实验中 SO_2 的加入,却促进了重金属的挥发。热力学平衡研究表明,焚烧温度低于 $800\ ^\circ\text{C}$ 时, $\text{CdSO}_4(\text{s})$ 、 $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 为 Cd、Pb 的主要存在形态。随着温度升高 ($>800\ ^\circ\text{C}$), $\text{CdCl}_2(\text{s})$ 、 $\text{PbCl}_2(\text{s})$ 则为主要生成物。Zhang 等^[5] 在管式炉上焚烧生活垃圾,研究表明, $800\ ^\circ\text{C}$ 以上,硫对 Cd 的挥发特性无明显影响。因而本实验条件下不可能产生 $\text{CdSO}_4(\text{s})$ 、 $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 。 SO_2 通入后,一方面会与 H_2O 、 O_2 反应,抑制金属铝酸盐的形成;另一方面 SO_2 可能会在高温下抑制金属氧化物的生成从促进重金属的挥发。

3 结 论

热处理过程中,不同的重金属在不同的气氛下的挥发行为具有较大差异,其中, Cd 具有较强的挥发率,特别是在通入 HCl 的工况下,最大释放率可达到 80% 以上。而 Pb 在不通入 HCl 的条件下,完全不挥发。

氧浓度的增加对于 Cd 与 Pb 挥发有明显抑制作用。在氧化气氛下, CdCl_2 、 PbCl_2 与 Al_2O_3 反应生成非挥发性物质 CdAl_2O_4 与 PbAl_2O_4 , 从而阻碍重金属的挥发。

HCl 对于重金属的挥发有很强的促进作用, HCl 浓度的增加会促使更多的 Cd 与 Pb 挥发到气相中。而氧浓度的增加则会抑制 HCl 的促进作用。 SO_2 由于具有还原特性,因而对重金属同样具有促进作用。

Cd 与 Pb 在 Al_2O_3 颗粒中较低的传质速率同样限制了其挥发率。并且重金属在扩散过程中,会与 Al_2O_3 基体发生化学反应从而抑制了重金属的释放。

参考文献

- [1] HOORNWEG D, LEADER T T, LAM P, CHAUDHRY M. Waste management in China: Issues and recommendations [Z]. East Asia Infrastructure Department, World Bank, Washington DC, 2005.
- [2] 孙路石, 陆继东, 张娟, ABANADES S, FLAMANT G, GAUTHIER D. 城市垃圾焚烧过程中重金属释放行为的试验研究 [J]. 燃烧科学与技术, 2003, 9(6): 516-520.
(SUN Lu-shi, LU Ji-dong; ZHANG Juan, ABANADES S, FLAMANT G, GAUTHIER D. Experimental investigation on heavy metal emission performance from incineration of municipal solid waste [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2003, 9(6): 516-520.)
- [3] WILLIAM P L, WENDT J O L. Toxic metal emissions from incineration: Mechanisms and control [J]. Prog Energy Combust Sci, 1993, 19(2): 145-185.
- [4] 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]. J Hazard Mater, 1997, 56(1/2): 1-20.
- [5] ZHANG Y G, CHEN Y, MENG A, LI Q, CHENG H. Experimental and thermodynamic investigation on transfer of cadmium influenced by sulfur and chlorine during municipal solid waste (MSW) incineration [J]. J Hazard Mater, 2008, 153(1/2): 309-319.
- [6] ZHANG H, HE P J, SHAO L M. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration in Shanghai [J]. J Hazard Mater, 2008, 156(1/3): 365-373.
- [7] CRUJEIRA T, LOPES H, ABELHA P, SARGACO C, GONCALVES R, FREIRE M, CABRITA I, GULYURTLU I. Study of toxic metals during combustion of RDF in a fluidized bed pilot [J]. Environ Eng Sci, 2005, 22(2): 241-250.

- [8] ABANADES S, FLAMANT G, GAUTHIER D. Kinetics of heavy metal vaporization from model wastes in a fluidized bed[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(17): 3879-3884.
- [9] BELEVI H, LANGMEIER M. Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerator: 2 laboratory experiments[J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(12): 2507-2512.
- [10] ABANADES S, FLAMANT G, GAUTHIER D. Modelling of heavy metal vaporisation from a mineral matrix[J]. J Hazard Mater, 2001, **88**(1): 75-94.
- [11] JAKOB A, STUCKI S, KUHN P. Evaporaton of heavy metals during the heat treatment of municipal solid waste incinerator fly ash[J]. Environ Sci Technol, 1995, **29**(9): 2429-2436.
- [12] ABANADES S, FLAMANT G, GAGNEPAIN B, GAUTHIER D. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration[J]. Waste Manage Res, 2002, **29**(7): 55-68.
- [13] JAKOB A, STUCKI S, STRUIS R P W J. Complete heavy metal removal from fly ash by heat treatment; Influence of chlorides on evaporation rates[J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**(11): 3275-3283.
- [14] MILLER B B, KANDIYOTI R, DUGWELL D R. Trace element behavior during co-combustion of sewage sludge with polish coal[J]. Energy Fuels, 2004, **18**(4): 1093-1103.
- [15] LIU J, FALCOZB Q, GAUTHIERB D, FLAMANTB G, ZHENG C Z. Volatilization behavior of Cd and Zn based on continuous emission measurement of flue gas from laboratory-scale coal combustion[J]. Chemosphere, 2010, **80**(3): 241-247.
- [16] CHIANG K, JIH J, LIN K. The effects of calcium hydroxide on hydrogen chloride emission characteristics during a simulated densified refuse-derived fuel combustion process[J]. J Hazard Mater, 2008, **157**(1): 170-178.
- [17] MATSUDAA H, OZAWAA S, NARUSEA K, ITOA K, KOJIMAB Y, YANASEC T. Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions[J]. Environ Sci Technol, 2005, **60**(2): 545-552.
- [18] VERHULST D, BUEKENS A. Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces[J]. Environ Sci Technol, 1995, **1**(30): 50-56.