

污泥焚烧中 Cd 形态转化的热力学平衡模拟

谢武明 孙水裕 刘敬勇

(广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要 采用热力学平衡分析方法, 结合典型污泥成分和焚烧条件预测了污泥焚烧过程中重金属 Cd 的转化和迁移规律。模拟计算中考虑了主量矿物质与 Cl、S 对 Cd 的形态转化的影响。研究表明, 污泥焚烧过程中, 在低温的条件下 Cd 主要以固体碳酸盐形式存在, 随着温度升高, 碳酸盐分解为固态 CdO, 随后有气态 Cd(OH)₂、Cd 和 CdO 生成, 并且在较高温下主要以气态 Cd 存在。焚烧体系中, 矿物质 SiO₂ 对 Cd 的形态转化影响大于其他矿物质, SiO₂ 能与 Cd 结合生成稳定的 CdSiO₃, 从而可有效抑制含 Cd 气态污染物的排放。焚烧体系中 Cl 较易与 Cd 结合形成 CdCl₂ 而导致 Cd 的挥发, Cl 含量的增加促进了 Cd 在焚烧体系中的挥发。在低温阶段, Cd 易与 S 结合形成固态硫酸盐, 抑制了金属的挥发; 在高温阶段, 金属的形态转化基本不受 S 的影响, 但是可以影响气态金属 Cd 的生成温度。根据污泥在不同焚烧温度、Cl 含量、S 含量条件下 Cd 的不同产物形态, 可以对 Cd 的污染进行有效控制。

关键词 污泥 焚烧 镉 形态 热力学平衡

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)07-1643-07

Thermodynamics equilibrium analysis of partitioning of cadmium during sludge incineration

Xie Wuming Sun Shuiyu Liu Jingyong

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

Abstract The thermodynamic equilibrium calculations were performed to reveal the distribution and transformation of the element Cd during incineration of the typical sewage sludge. The actual sewage sludge compositions and the combustion conditions were utilized in all simulations. The effects of major minerals and the different contents of sulphur and chloride on the Cd speciation transformation were considered during the calculations. The results showed that during the incineration of sewage sludge Cd was mainly in the form of solid carbonates at low temperatures, which decomposed into CdO with the increasing of temperature. The composite gases of Cd(OH)₂, Cd and CdO came into being at higher temperatures, in which the gas of Cd was the main form. During incinerations of sewage sludge with major minerals, the impact of SiO₂ on Cd transformation was stronger than the others, which shows that the stable solid CdSiO₃ combined easily between Cd and SiO₂, and the presence of SiO₂ can restrain the emissions of gaseous Cd pollutants. The CdCl₂ was formed easier by the presence of chloride during incineration, and the volatilization of Cd was advanced with the increasing of chloride. At low temperatures, the volatilization of Cd was restrained for the forming of the refractory solid metal sulfate. At high temperatures, the speciations of Cd were not affected with the presence of element S, but S could affect the formation temperature of gaseous metals. The pollution control of heavy metal Cd could be realized during incineration of the typical sewage sludge, for different speciations of Cd were formed at different incineration temperatures, major minerals and the contents of sulphur and chloride.

Key words sludge; incineration; cadmium(Cd); speciation; thermodynamic equilibrium

污泥的焚烧处理最大限度地实现废弃物的减量化、无害化、资源化, 而且可回收利用热能并减少占用土地资源, 与其他方法相比具有明显的优势。但焚烧中重金属不会消亡, 只是形成金属及化合物蒸气或亚微米颗粒, 发生迁移转化, 并最终等量排入环境中。研究表明^[1], 镉(Cd)及其化合物会严重损害

基金项目: 国家环境保护部“第一次全国污染源普查——城镇生活污染源与集中式污染治理设施产排污系数测算”资助(WPXC2007C700)

收稿日期: 2009-11-30; **修订日期:** 2010-03-15

作者简介: 谢武明(1974~), 男, 博士, 讲师, 主要从事污染控制与资源综合利用研究工作。E-mail: xiewuming@163.com

人类特别是儿童的骨髓造血系统和神经系统。Cd 已成为各国污泥焚烧标准中限排的重金属之一,焚烧中 Cd 排放到大气中,将对环境和人类健康造成巨大的威胁,成为国内外研究者关注的热点问题^[2-5]。

热力学平衡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,在煤焚烧体系重金属的迁移和转化使用较多^[6-9]。它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燃料焚烧过程中各种影响因素对重金属行为的影响。许多研究表明,Cd 具有较高的挥发性,通常存在于烟气中亚微米($<1\text{ }\mu\text{m}$)颗粒物上^[10],很难被传统的除尘设备高效的捕集,对大气环境危害较大。

本文采用热力学平衡分析的方法,对我国典型污泥焚烧中 Cd 的形态转化进行了分析,并分析了矿物质及 S、Cl 存在对 Cd 形态转化的影响,为污泥焚烧中 Cd 的污染控制提供科学依据。

1 热力学平衡计算原理与方法

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)的条件下,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 Gibbs 最小自由能法。Gibbs 自由能最小法是使用最久的化学平衡与相平衡同时求解的计算方法,这种方法的最大缺点就是收敛性不高,对初值要求严格。所以对复杂体系的计算难有通用性,编制适用于某一体系的计算程序,很难应用到另一体系的计算。目前,用于燃煤中微量元素研究的已商业化的热力学模拟软件包主要有: NASA-CEA^[11]、FACT^[9]、MTDATA、M INGT-SYS、SOLGASM IX^[12]、STANJAN^[13]、ALEXE^[14]和 GEMINI^[15]等。Frandsen 等^[16]比较了 4 种不同的热力学软件包: MINGYS、NASA-CET89、FACT 和 SOLGAS-MIX,4 种软件包对平衡分布的预言几乎相同,而对 Cd、Cr、Ni 和 Pb,4 种软件包的输出结果不同,差异

可能是由于不同的热力学软件包所使用的数据处理技术、收敛标准或热力学数据不同造成的。Yan 等^[17]评价了 SOLGASMIX、ALEX 和 GEMINI 3 种软件包的特点和使用范围。SOLGASMIX 软件对计算简单热力学体系很有效,然而对于含多个元素的复杂体系(如 20 个元素),则因为需要人工输入数据库,低温时收敛困难,很难求解。ALEX 中关于主量和微量元素的数据很全,关于微量元素的数据则较缺乏;目前所使用的热力学模拟软件往往自带数据库。文献^[18]中介绍了 GFEDBASE(Gibbs FreeEnergy DataBase)数据库,其中包含 33 种微量元素,大约 800 种化学形态的热力学数据。ALEX 自带数据库包括 30 种微量元素和微量元素的 600 种纯凝聚相、液相、气相和固相物质的热力学数据。FACT 系统自带包含有 6 000 种无机物质组分的热力学特性的数据库 FACTBASE,数据完备,功能强大。

本文采用的化学热力学计算软件 FACT 利用 Frandsen^[19]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^[20]。应用于污泥焚烧体系平衡计算程序的基本原理见图 1^[19]。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。计算此平衡条件下垃圾焚烧体系内各种气态物质和固态物质的组成和浓度。

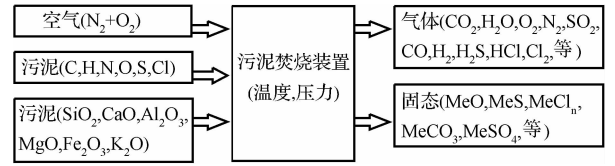


图 1 应用于污泥焚烧装置的 MINGSYS 平衡计算原理图
Fig. 1 Scheme of equilibrium system by MINGSYS
in sewage sludge incinerator (Me denotes metal)

用于污泥燃烧中 Cd 形态转化及分布预测的热力学平衡体系是只含有 Cd 一种微量元素和污泥中主量元素及氯元素、硫元素的简单体系,并假设烟气中只有理想气体组成的气相和纯凝聚相的理想模型;采用化学热力平衡模型进行预报分析时,是否考虑微量元素之间的相互作用,是否考虑微量元素所有可能发生的反应,以及是否考虑在熔融相 Cd 与

熔融物的结合会严重地影响模型的预报结果,因而,化学热力学方法在一些条件下与实验结果的偏差较大。现在的研究体系已逐渐发展成为包含污泥中 Cd 等多个微量元素,所有主量和次量元素及卤族元素在内的复杂体系,目的是为了考虑微量元素间的相互作用及所有可能存在的反应,使理想体系与实际体系预测结果接近。

2 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,燃烧温度条件为 400 ~ 1 800 K,压力为 1.013×10^5 Pa,过量空气系数 $\lambda = 1.2$ 。计算包括 11 种元素 Pb、C、H、O、N、S、Cl、Ca、Si、Al 以及相应的物质。计算中考察了常见矿物质如 SiO₂、CaO、Al₂O₃、MgO、Fe₂O₃、K₂O 及 S、Cl 的存在对 Cd 形态转化的影响。计算过程中涉及到 Cd 的各种典型物质包括气相和固相两大类,其中气相包括 Cd(g)、CdO(g)、CdCl₂(g)、CdS(g),固相包括 Cd(s)、CdO(s)、Cd(OH)₂(s)、CdCO₃(s)、CdAl₂O₄(s)、CdCl₂(s)、CdS(s)、CdSO₄(s)和 CdSiO₃(s)。中国城市污泥 Cd 含量变化范围

为 0.05 ~ 16.8 mg/kg,计算中采用中国城市污泥 Cd 含量均值 2.97 mg/kg 作为依据^[21],其他元素组成采用广东污泥实测数值均值(表 1)。

应强调的是,虽然 FACTsage 化学热力学平衡计算软件可较好模拟污泥燃烧过程中各元素的变化规律,但计算结果和真实的污泥燃烧反应过程相比,基于系统 Gibbs 自由能最小原理的化学热力学平衡计算仍存在以下局限性^[19,22,23]:①当燃烧区域温度较高、有足够的停留时间时,体系可达到化学热力学平衡状态;但如果燃烧区域温度较低,即使有足够的停留时间,整个体系也无法达到化学热力学平衡状态;②在实际燃烧区域,由于混合及传热条件的限制,参与燃烧的反应物可能存在一定的温度梯度及浓度梯度,可以在局部范围内达到平衡,但整体上难以达到平衡,造成实际燃烧结果和热力学平衡计算结果有一定的偏差;③实际燃烧过程中可能生成的所有相关化学物质在平衡计算中都必须考虑到,然而由于 FACTsage 软件本身的限制,反应产物的数量是有限的,因此,计算结果可能与实际情况产生某些偏差。虽然化学热力学平衡计算仅可获得在理想状态下各元素的变化规律,但对实际污泥燃烧过程重金属的排放行为仍然具有良好指导作用。

表 1 实验污泥的元素及矿物质组成

Table 1 The composition of elements and mineral matters in the sludge (%)

污泥来源	N	C	H	O	S	Cl	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
造纸厂	1.15	22.98	3.20	23.57	0.88	0.35	21.32	18.13	8.75	0.55	0.37	0.84
大坦沙	4.70	30.30	4.01	21.46	2.15	0.36	30.14	3.96	7.53	0.33	1.94	2.20
沥滘	4.56	25.95	4.29	19.17	1.68	0.50	35.41	2.82	6.73	0.28	2.06	2.23
开发区	4.48	33.73	5.25	22.98	2.55	0.21	28.41	3.71	4.14	0.25	2.19	1.36
猎德	2.88	17.46	3.51	16.14	1.22	0.21	37.16	3.21	9.16	0.22	2.27	3.40
肇庆厂	6.09	34.04	5.03	23.48	1.61	0.50	—	—	—	—	—	—
平均值	3.98	27.41	4.21	21.13	1.68	0.35	30.49	6.37	7.26	0.33	1.77	2.01

3 结果与分析

3.1 主成分条件下 Cd 的热力学平衡分析

图 2 表示污泥中仅有 C、N、H 和 O 存在情况下(温度为 400 ~ 1 800 K, $\lambda = 1.2$)焚烧过程中 Cd 的形态转化特征,其中 s 表示固相产物,g 表示气相产物(图 3 ~ 图 5 含义相同)。整体来看,焚烧系统温度为 400 ~ 1 800 K 范围内,Cd 主要以 CdCO₃(s)、

CdO(s)、Cd(OH)₂(g)、Cd(g)和 CdO(g)形式存在。温度在 400 ~ 550 K 之间,Cd 主要以 CdCO₃(s)形式存在,随着温度升高,500K 时 CdCO₃(s)开始分解为 CdO(s),并且温度在 550 ~ 825 K 较大范围之间,CdO(s)一直占主导地位;600 K 时开始有 Cd(OH)₂(g)产生,当温度超过 825 K 时,Cd(OH)₂(g)开始成为主要成分,温度达到 975 K 时,Cd(OH)₂(g)比例最高;当温度超过 900 K 时,Cd(OH)₂(g)开始分解为 Cd(g)和 CdO(g),其中在

1 000 ~ 1 800 K 之间 $\text{Cd}(\text{g})$ 的比例一直在增加,而 $\text{CdO}(\text{g})$ 在 1 200 K 时达到最大比例,随后随温度升高其比例开始减小,在 1 800 K 时 $\text{Cd}(\text{g})$ 大约占 95%, $\text{CdO}(\text{g})$ 大约为 5%。由上面分析可知, Cd 在低温的条件下主要以固体碳酸盐形式存在,随着温度升高,碳酸盐分解为 $\text{CdO}(\text{s})$,然后开始有气态 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 Cd 和 CdO 生成,在较高温度基本上以 $\text{Cd}(\text{g})$ 存在。一般污泥焚烧炉膛温度在 1 100 ~ 1 300 K,此时 Cd 以 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 、 $\text{Cd}(\text{g})$ 、 $\text{CdO}(\text{g})$ 3 种形式向大气排放,对环境构成很大危害。

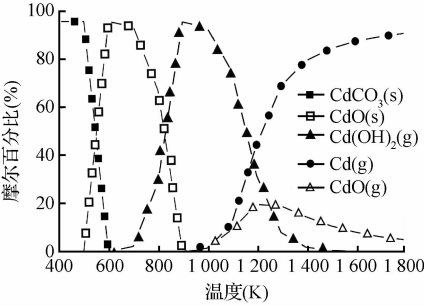


图 2 无 S、无 Cl、无矿物质条件下焚烧中 Cd 的形态转化
Fig.2 Equilibrium amounts of Pb species
without sulphur, chlorine and mineral elements

3.2 矿物质对 Cd 形态转化的影响

在系统温度为 400 ~ 1 800 K 范围,无 S、无 Cl、有矿物质(表 1)条件下污泥焚烧中 Cd 的形态主要以 $(\text{CdO})(\text{SiO}_2)(\text{s})$ 、 $\text{CdCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CdO}(\text{s})$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 、 $\text{Cd}(\text{g})$ 、 $\text{CdO}(\text{g})$ 存在(图 3)。低温条件下(400 ~ 450 K), Cd 主要以 $\text{CdSiO}_3(\text{s})$ 形式存在,并且 $(\text{CdO})(\text{SiO}_2)(\text{s})$ 能在 450 ~ 950 K 较宽温度范围存在,此时可能由于 $\text{CdCO}_3(\text{s})$ 受热分解的产物 $\text{CdO}(\text{s})$ 易于与矿物质 SiO_2 结合形成 $(\text{CdO})(\text{SiO}_2)(\text{s})$;700 K 时开始有 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 生成,并且当温度超过 950 K 时, $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 占主导地位,1 050 K 时 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 比例为最大;900 K 时, $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 开始分解为 $\text{Cd}(\text{g})$ 和 $\text{CdO}(\text{g})$,其中在 1 000 ~ 1 800 K 之间 $\text{Cd}(\text{g})$ 的比例一直在增加,而 $\text{CdO}(\text{g})$ 在 1 200 K 时达到最大比例,随后随温度升高其比例开始减小。考虑矿物质 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Fe_2O_3 和 K_2O 在焚烧体系中存在时,其中 SiO_2 对 Cd 的形态转化影响最大,体系中形成 $(\text{CdO})(\text{SiO}_2)(\text{s})$ 可以在较宽温度范围存在,抑制了 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 生成的温度,有利于控制 Cd 污染物的气态排放。陈勇等^[24]采用热力学平衡分析的方法

研究了 3 种吸附剂 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 在垃圾焚烧体系中对 Cd 进行脱除的影响,得出吸附剂 CaO 对 Cd 的化学吸附效果较差, SiO_2 和 Al_2O_3 对 Cd 的吸附效果较好, SiO_2 能在较大温度范围内对 Cd 进行高效的脱除,与本文模拟结果一致。已有研究表明,固体吸附剂对重金属的吸附过程是一个包含有吸附、凝结、扩散和化学反应的复杂过程,对烟气中的重金属蒸气的清除非常有效,在金属蒸气还未结核前,使有毒重金属与活化了的吸附剂进行吸附和化学反应从而达到捕获或固化重金属元素的目的^[25-29],其中吸附剂的吸附效率与重金属元素种类、吸附剂特性、喷入模式、运行温度、燃烧气氛以及空气流动速率等因素有关^[30,31]。目前,使用固体吸附剂对煤和垃圾燃烧中捕获重金属总量的研究较多,可以考虑把固体吸附剂应用到污泥焚烧过程中来控制重金属 Cd 的排放。

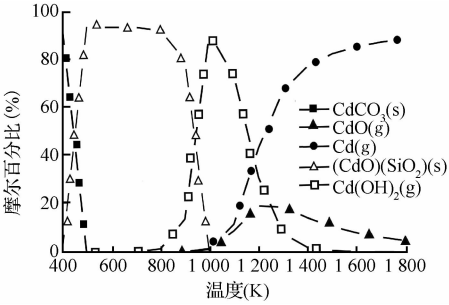
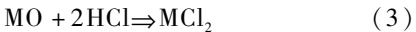
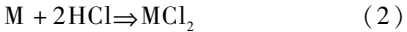


图 3 无 S、无 Cl、有矿物质条件下焚烧中 Cd 的形态转化
Fig.3 Equilibrium amounts of Cd species with mineral
elements and without sulphur and chlorine

3.3 氯化物对 Cd 迁移的影响

已有研究表明^[27,32] 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:



并且这些氯化物的熔沸点较低。Sucan 等^[33]通过实验研究发现,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一系列的化学反应,这样生成产物的熔沸点普遍比较低,它们容易挥发也容易发生冷凝并富集在飞灰表面上。图 4 表示只有元素 Cl、未考虑污泥中矿物质成分(SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Fe_2O_3 ,表 1)、未考虑 S 情况下 Cd 形态的分布情况,其中图 4(a)、4(b)、4(c)、4(d)分别表示 Cl 含量为 0.5%、1%、2% 和 3%。由

图 4 可以看出,温度在 400 ~ 1 800 K 之间,Cd 主要以 $\text{CdCl}_2(\text{s})$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 、 $\text{Cd}(\text{g})$ 、 $\text{CdO}(\text{g})$ 形式存在。以 Cl 含量为 1% 为例,温度在 400 ~ 800 K 之间,体系中主要以 $\text{CdCl}_2(\text{s})$ 形式存在,当温度超过 850 K 时, $\text{CdCl}_2(\text{s})$ 开始向 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 转化,温度达到 900 K 时, $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 所占的比例最大,其后 Cd 转化受 Cl 的影响较小。与图 2 对照可以看出,Cl 较易与 Cd 结合而形成 $\text{CdCl}_2(\text{s})$ 。不同含 Cl 比例对 Cd 影响也有较大差别,主要表现在低温 400 ~ 900 K 范围,随着 Cl 含量的增高, $\text{CdCl}_2(\text{s})$ 向 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 转化速率有减少的趋势, $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$

在转化过程中存在温度范围变窄,导致在高温阶段 $\text{Cd}(\text{g})$ 和 $\text{CdO}(\text{g})$ 生成速率有加快的趋势。以上分析可以看出,有 Cl 存在情况下可以加快 Cd 在焚烧体系中的挥发,这与 Verhulst 等^[34] 模拟研究结果一致。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、人体健康的巨大危害。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、重金属污染物排放的有效控制有着重要意义。

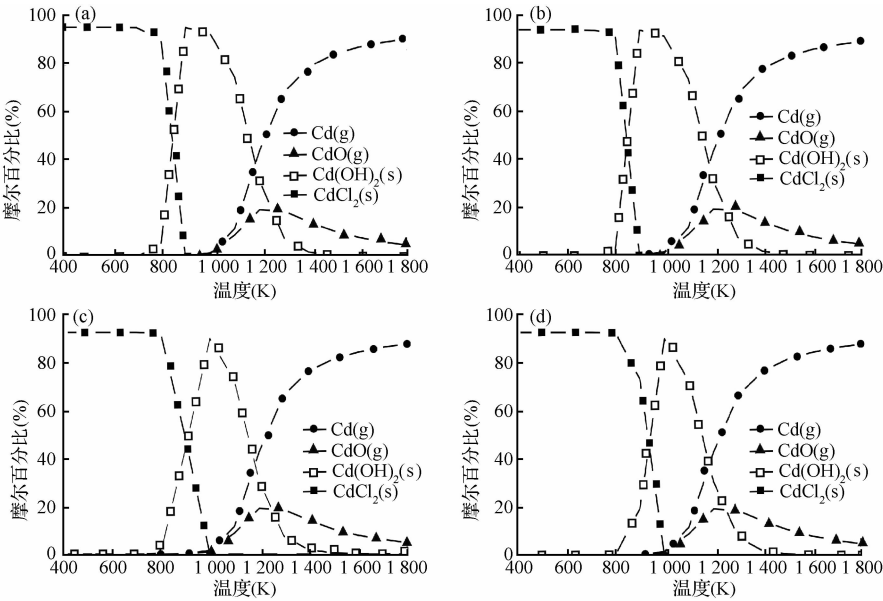


图 4 有 Cl、无 S、无矿物质条件下焚烧中 Cd 的形态转化
Fig. 4 Equilibrium amounts of Cd species with chlorine and without mineral elements and sulphur

3.4 S 对焚烧中 Cd 转化的影响

图 5 表示当焚烧体系中 S 含量分别是 0.5%、1%、2% 和 3% 时,未考虑 Cl 及矿物质条件下 Cd 的热力学平衡分布。可以看出 S 主要对温度在 400 ~ 1 100 K 之间 Cd 转化有较大影响。以 S 含量为 1% 为例,温度在 400 ~ 950 K 之间,Cd 主要以 $\text{CdSO}_4(\text{s})$ 存在,900 K 时 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 开始形成,超过 975 K 时 $\text{CdSO}_4(\text{s})$ 开始向 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 转化。随着 S 含量的增加, $\text{CdSO}_4(\text{s})$ 向 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 转化有加快的趋势,并且 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 存在范围变宽。与图 2 对照可以发现,焚烧体系中有 S 存在情况下,生成的 $\text{CdSO}_4(\text{s})$ 较 $\text{CdCO}_3(\text{s})$ 稳定,并且 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 生成温度滞后。以上分析可以看出,在有硫存在条

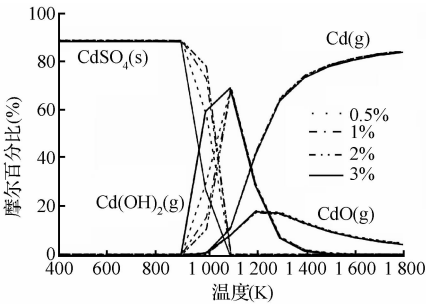


图 5 有 S、无 Cl、无矿物质条件下焚烧中 Cd 的形态转化
Fig. 5 Equilibrium amounts of Cd species with sulphur elements and without mineral and chlorine

件下,低温阶段由原来金属的碳酸盐和氧化物都转

化为金属的硫酸盐,由于硫酸盐比较稳定,抑制了金属的挥发特性;在高温阶段,金属的形态转化基本不受S的影响,但是可以影响气态金属物质的生成温度。这也在Zhang等^[35]实验研究中得到证实。

4 结 论

Cd在污泥焚烧体系中形态转化复杂,在缺乏化学反应动力学模型和实验条件限制的情况下,使用热力平衡模型研究燃烧过程中Cd的行为是一种比较有效的研究手段,它可以表明Cd在烟气或底渣中进行的化学平衡反应以及各种形态。考虑污泥主成分矿物质及S、Cl条件下,对污泥焚烧中Cd形态转化进行热力平衡计算后,可以得出如下结论:

(1)污泥焚烧过程中Cd在低温的条件下主要以固体碳酸盐形式存在,随着温度升高,碳酸盐分解为固态CdO,然后开始有气态Cd(OH)₂、Cd和CdO生成,在较高温度主要以气态Cd存在;

(2)焚烧体系中,存在的矿物质SiO₂能与Cd结合生成稳定的CdSiO₃,并且SiO₂对Cd的形态转化影响要比其他矿物质大,可以抑制含Cd气态污染物的排放;

(3)焚烧体系中Cl较易与Cd结合而形成CdCl₂而导致Cd的挥发,不同含Cl比例对Cd影响也有较大差别,Cl含量的增加对Cd在焚烧体系中的挥发有促进作用;

(4)低温阶段Cd易与S结合形成固态金属的硫酸盐,抑制了金属的挥发特性;在高温阶段,金属Cd的形态转化基本不受S的影响,但是可以影响气态金属物质Cd的生成温度。

参 考 文 献

- [1] Reis M. F., Sampaio C., Brantes A., *et al.* Human exposure to heavy metals in the vicinity of Portuguese solid waste incinerators Part 1: Biomonitoring of Pb, Cd and Hg in blood of the general population. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **2007**, 210(3~4): 439~446
- [2] Marani D., Braguglia C. M., Mininni G., *et al.* Behaviour of Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, and Zn in sewage sludge incineration by fluidised bed furnace. *Waste Management*, **2003**, 23(2): 117~124
- [3] Takahiro M., Yoshizo S., Hidekazu N., *et al.* Combustion characteristics of sewage sludge in an incineration plant for energy recovery. *Fuel Processing Technology*, **2009**, 90(6): 778~783
- [4] Tang P., Zhao Y. C., Xia F. Y., *et al.* Thermal behaviors and heavy metal vaporization of phosphatized tannery sludge in incineration process. *Journal of Environmental Sciences*, **2008**, 20(9): 1146~1152
- [5] Toledo J. M., Corella J., Corella L. M., *et al.* The partitioning of heavy metals in incineration of sludges and waste in a bubbling fluidized bed: 2. Interpretation of results with a conceptual model. *Journal of Hazardous Materials*, **2005**, 126(1~3): 158~168
- [6] Frandsen F., Kimd J., Rasmussen P. Trace elements from combustion and gasification of coal: An equilibrium approach. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **1994**, 20(3): 115~138
- [7] 孟韵,张军营,钟秦. 煤燃烧过程中有害痕量元素形态分布的化学热力学平衡分析. *燃料化学学报*, **2005**, 33(1): 28~32
- [8] 孟韵,张军营,钟秦,等. 燃煤过程中痕量元素砷和硒形态转化的热力学平衡模拟. *环境污染治理技术与设备*, **2002**, 3(9): 1~5
- [9] Thompson D., Argent B. B. Thermodynamic equilibrium study of trace element mobilization under pulverized fuel combustion conditions. *Fule*, **2002**, 81(3): 345~361
- [10] Zhang Y. G., Chen Y., Meng A. H., *et al.* Experimental and thermodynamic investigation on transfer of cadmium influenced by sulfur and chlorine during municipal solid waste(MSW) incineration. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 153(1~2): 309~319
- [11] Gordon S., McBride B. J. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications Technical Report. NASA RP-1311 National Aeronautics and Speac Administration, **1996**
- [12] Eriksson G. Thermodynamic studies of high temperature equilibrium III: SOLGAS, a computer program for calculating composition and heat condition of an equilibrium mixture. *ACTA Chemica Scandinavica*, **1971**, 25(7): 2651~2658
- [13] Owens T. M., Wu C. Y., Biswas P. An equilibrium analysis for reaction of metal compounds with sorbents in high temperature systems. *Chem. Eng. Comm.*, **1995**, 133(1): 31~35
- [14] Yan R., Gauthier D., Flamant G., *et al.* Thermodynamic study of the behavior of minor coal elements and their affinities to sulfur during coal combustion. *Fuel*, **1999**, 78(15): 1817~1829
- [15] Hooke R., Jeeves T. A. Direct search: Solution of numerical and statistical problems. *Journal of the Association for*

- Computing Machinery, **1961**, 8(2): 211 ~ 229
- [16] Frandsen F., Erickson T. A., Kuhnel V., *et al.* Equilibrium speciation of As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, and Se in oxidative thermal conversion of coal: A comparison of thermodynamic packages. In: Eberhards, ed. High Temperature Gas Clean. Germany: Institut fuer Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universitaet Karlsruhe(TH), **1996**. 462 ~ 473
- [17] Rong Yan, Gauthier D., Flamant G. Partitioning of trace elements in the flue gas from coal combustion. Combustion and Flame, **2001**, 125(1 ~ 2): 942 ~ 954
- [18] Frandsen F., Kim D. J., Rasmussen P. Trace elements from combustion and gasification of coal: An equilibrium approach. Prog. Energy. Combust. Sci., **1994**, 20(3): 115 ~ 138
- [19] Frandsen F. Trace elements from coal combustion. In: (13th Edn. ed.), Ph. D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, **1995**
- [20] 许志宏, 王乐珊. 无机热化学数据库. 北京: 科学出版社, **1987**. 50 ~ 74
- [21] 陈同斌, 黄启飞, 高定, 等. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势. 环境科学学报, **2003**, 23(5): 561 ~ 569
- [22] 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. 燃料化学学报, **2003**, 31(6): 584 ~ 588
- [23] 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. 过程工程学报, **2007**, 7(5): 989 ~ 998
- [24] 陈勇, 张衍国, 李清海, 等. 垃圾焚烧中吸附剂对镉进行脱除的热力学平衡研究. 燃烧科学与技术, **2008**, 14(3): 239 ~ 245
- [25] Punjak W. A., Uberoi M., Shadman F. High-temperature adsorption of alkali vapors on solid sorbents. AIChE. Journal, **1989**, 35(7): 1186 ~ 1194
- [26] Wu B. Multi-functional sorbents, for the removal of sulfur and metallic contaminants from high-temperature gases. Environ. Sci. Technol., **1995**, 29(6): 1660 ~ 1665
- [27] Chen J. C., Wey M. Y., Liu Z. S. Adsorption mechanism of heavy metals on sorbents during incineration. Journal of Environmental Engineering, **2001**, 127(1): 63 ~ 69
- [28] 程俊峰, 韩军, 刘迎晖, 等. 分级燃烧中固体吸附剂对痕量金属排放的影响. 环境科学, **2001**, 22(6): 34 ~ 38
- [29] Gullett B. K., Raghunathan K. Reduction of coal-based metal emissions by furnace sorbent injection. Energy & Fuels, **1994**, 8(5): 1068 ~ 1076
- [30] Biswas P., Wu C. Y. Control of toxic metal emissions from combustor using sorbents: A review. Journal of the Air & Waste Management Association, **1998**, 48(2): 113 ~ 127
- [31] Linak W. P., Wendt J. O. L. Toxic metal emissions from incineration: Mechanisms and control. Progress in Energy and Combustion Science, **1993**, 19(2): 145 ~ 185
- [32] Vassileva S. V., Braekman D. C. Behavior, capture and inertization of some trace elements during combustion of refuse-derived char from municipal solid waste. Fuel, **1999**, 78(10): 1131 ~ 1145
- [33] Sucan K., Durlak A., Prati B. Equilibrium analysis of the effect of temperature, moisture and sodium content on heavy metal emissions from municipal solid waste incinerators. Journal of Hazardous Materials, **1997**, 56(1 ~ 2): 1 ~ 20
- [34] Verhulst D., Buekens G. Thermodynamic behaviour of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces. Environ. Sci. Technol., **1996**, 30(1), 50 ~ 56
- [35] Zhang Y. G., Li Q. H., Meng A. H., *et al.* Effects of sulfur compounds on Cd partitioning in a simulated municipal solid waste incineration. Chinese Journal of Chemical Engineering, **2007**, 15(6): 889 ~ 894