

# PVC 浓度对热处理过程中 Pb 迁移转化的影响

程翔翔<sup>1</sup>, 章 骅<sup>1,2\*</sup>, 邵立明<sup>1,2</sup>, 何晶晶<sup>1,2</sup> (1. 同济大学固体废物处理与资源化研究所, 上海 200092; 2. 住房和城乡建设部村镇建设司, 农村生活垃圾处理技术与培训中心, 上海 200092)

**摘要:** 生活垃圾热处理过程中含氯化物的存在会使重金属转化为颗粒更小、更易挥发的重金属氯化物, 扩大其环境影响。本文采用热分析和管式炉模拟法, 研究在不同气氛下城市生活垃圾中典型有机氯化物——聚氯乙烯(PVC)对重金属 Pb 迁移转化的影响。结果表明, PVC 和 PbO 共存的体系中, PVC 在 250℃ 左右热分解产生 HCl, 并与 PbO 反应生成 PbCl<sub>2</sub> (501℃ 左右开始挥发) 而促进 Pb 迁移进入烟气。当 Cl:Pb 物质的量比为 2, 3, 5 和 10 时, 在空气气氛下 PVC 浓度的增加对 Pb 的挥发没有显著影响, 而在氮气气氛下, Cl:Pb=3 时, Pb 挥发率最大, 达到 88.19%, Cl:Pb=2 时, Pb 挥发率最小, 为 68.60%。

**关键词:** 热处理; 聚氯乙烯; 氯化铅; 迁移

中图分类号: X799.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)04-1645-09

**Effect of PVC concentration on the transformation and migration of Pb during thermal treatment.** CHENG Xiang-xiang<sup>1</sup>, ZHANG Hua<sup>1,2\*</sup>, SHAO Li-ming<sup>1,2</sup>, HE Pin-jing<sup>1,2</sup> (1. Institute of Waste Treatment and Reclamation, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Centre for the Technology Research and Training on Household Waste in Small Towns & Rural Area, Ministry of Housing and Urban-Rural Development, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2019,39(4): 1645~1653

**Abstract:** The migration and release of heavy metals during thermal treatment of municipal solid waste (MSW) is an environmental issue of great concern. Chlorine-containing compounds present in MSW could convert heavy metals into smaller particles and volatile chlorides during thermal treatment, thus cause serious environmental pollution. In this study, thermogravimetric analysis and tube furnace were used to investigate the effect of polyvinyl chloride (PVC) on the transformation and migration of Pb under different atmosphere. The results showed that PVC decomposed at 250°C, and then the released HCl reacted with PbO to form PbCl<sub>2</sub> (melting point: 501°C), which promoted the migration of Pb into the flue gas. The concentration of PVC (at the molar ratios of Cl:Pb = 2, 3, 5, and 10) had no significant effect on the volatilization of Pb under air atmosphere. While under N<sub>2</sub> atmosphere, the highest volatility of Pb could reach 88.19% at the molar ratio of Cl:Pb=3; the lowest volatility of Pb was 68.60% at the molar ratio of Cl:Pb=2.

**Key words:** thermal treatment; polyvinyl chloride; lead chloride; migration

热处理具有减量化、回收能源、完全分解有机物、彻底杀害病原菌等优点, 因此在生活垃圾处理工艺中占据的比例越来越高。2017 年我国城市生活垃圾焚烧量已达到 8463.3 万 t, 同比增长了 14.7%<sup>[1]</sup>。但是随着国家污染排放标准日益严格以及人们对生活环境要求日益提高, 焚烧等热处理过程带来的重金属和二噁英污染问题也受到广泛关注。

重金属在焚烧等热处理过程中的迁移转化途径主要有 3 种<sup>[2]</sup>: 重金属及其化合物不参与热转化反应, 或反应生成不易挥发的产物, 最终留在底渣中; 部分粒径在 1~100μm 之间的含重金属颗粒被高温烟气夹带进入烟气进而被捕集在飞灰中, 如含 Ni 和 Cr 等的颗粒; 重金属及烟气经过同相吸附或异相吸附过程进入飞灰。

研究表明, 生活垃圾焚烧过程中, 47%~73% 的 Cd 和 60%~100% 的 Hg 会进入飞灰中, 而 74%~94% 的

Zn 和 46%~79% 的 Pb 富集在炉渣中, 飞灰中 Hg、Cd、Pb、Zn 等重金属的浓度显著高于炉渣<sup>[3]</sup>。重金属 Pb、Cu 和 Zn 等在热处理过程中和含氯化物反应, 生成更易挥发、颗粒更小的重金属氯化物, 从而迁移至烟气中<sup>[4]</sup>。其中冷凝形成的亚微米颗粒能够穿过尾气处理装置, 进入到空气、水体或富集在食物链中, 造成环境危害<sup>[5]</sup>。Pb 是一种毒性很大的重金属, 长时间暴露于 Pb 环境中会造成人体中枢神经系统、造血功能以及肝肾功能紊乱, 严重时会导致脑缺氧死亡<sup>[6]</sup>。生活垃圾中 Pb 含量约为 10~50mg/kg<sup>[7-9]</sup>, 易发生氯化反应而迁移至烟气或飞灰中<sup>[10]</sup>而引起较大的环境影响, 因此是生活垃圾焚烧处理最受关注的重金属污染物之一<sup>[11-13]</sup>。本文以 Pb 为对象, 研究其

收稿日期: 2018-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21577102)

\* 责任作者, 教授, 06120@tongji.edu.cn

在热处理过程中的迁移转化行为。

研究者们采用热平衡计算法<sup>[14-15]</sup>、热分析法<sup>[16-17]</sup>、管式炉模拟法<sup>[14,18-19]</sup>、流化床法<sup>[20-21]</sup>和水泥窑共处置模拟法<sup>[22]</sup>等方法,对重金属在热处理过程中的氯化反应途径进行了一系列研究。结果表明,除氯化剂种类<sup>[15,23]</sup>外,反应条件如停留时间<sup>[24-25]</sup>、反应温度<sup>[24-27]</sup>、反应物浓度<sup>[17,28-29]</sup>、气体流速<sup>[25]</sup>、水蒸汽含量<sup>[16,28]</sup>等均对重金属的迁移转化有显著的影响。利用重金属氯化反应,还可进行资源回收和污染控制。如 Nowak 等<sup>[23,25-26]</sup>采用不同种类的无机氯化物处理城市生活垃圾焚烧飞灰,回收重金属;Vogel 等<sup>[24,30]</sup>利用聚氯乙烯(PVC)和 HCl 去除污泥灰中的重金属,并通过添加 MgO 提高 P 的生物可利用性,实现污泥中 P 资源的回收。

目前的研究主要采用真实垃圾或根据垃圾组成配制样品,热处理过程中多种宏量金属、微量重金属、不同氯源同时存在,重金属挥发和固定反应之间的竞争作用共同影响重金属的迁移和转化规律,从而限制了重金属氯化反应机理解析。Wang 等<sup>[31-32]</sup>以简单体系模拟关键反应物,研究了 4 种重金属氧化物(PbO、CdO、ZnO 和 CuO)的氯化反应。但并未对影响重金属氯化反应的重要因素——氯浓度进行研究。热处理过程中有机氯比无机氯对于重金属挥发的促进作用更大<sup>[32-33]</sup>,Watanabe 等<sup>[34]</sup>将生活垃圾中可燃氯归为有机氯,其含量为 2.7mg/g,而含氯量在 50%~60%之间的 PVC 被广泛应用于日用品、管材、线缆等塑料制品,是废弃物中有机氯的主要成分(含量波动大),在热处理过程中易和重金属反应而促进其挥发。因此本研究采用热分析系统和管式炉结合的方法模拟热处理过程,以垃圾中典型有机氯 PVC 和主要的重金属污染物 Pb 为对象,研究 Pb 的氯化机理和氯化物浓度对重金属 Pb 挥发的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

将黄色 PbO(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)置于 105℃烘箱中干燥 24h 后,与 PVC(分析纯,西格玛奥德里奇上海贸易有限公司,分子量 48000,粒径 75~150 $\mu\text{m}$ ),按 Cl:Pb 物质的量比为 2:1,3:1,5:1 和 10:1(PVC 质量百分比见表 1)配制样品(2PVC、

3PVC、5PVC 和 10PVC),在玛瑙研钵中研磨,使样品混合均匀。实际生活垃圾中 Cl 和 Pb 物质的量比一般大于 300,但鉴于有机氯的占比(波动较大)、其它重金属的竞争反应,本研究考查了适量(2PVC)和过量(3~10PVC)的情况。

表 1 实验样品中 PVC 与 PbO 的质量分数和摩尔分数(%)  
Table 1 Mass and molar fractions of PVC and PbO in the samples (%)

组分	PVC		PbO	
	质量分数	摩尔分数	质量分数	摩尔分数
2PVC	35.90	66.70	64.10	33.30
3PVC	45.65	75.00	54.35	25.00
5PVC	58.33	83.30	41.67	16.70
10PVC	73.69	90.91	26.31	9.09

### 1.2 热分析实验

采用热重(TG)和差示扫描量热(DSC)联用的同步热分析仪(德国 Netzsch 公司,STA449F5),连接傅里叶红外光谱仪(FTIR,德国 Bruker 公司, TENSOR 37),在空气或氮气气氛(流速 100mL/min)中测试样品(13mg 左右),每个样品 2 个平行。升温程序设置成 50~900℃,升温速率 10℃/min,停留时间为 60min。

### 1.3 管式炉模拟实验

将盛有(2.00 $\pm$ 0.01)g 样品的刚玉舟置于管式炉的石英管中,在空气或氮气气氛下(流速均为 1L/min),从室温加热至 900℃,升温速率和终点温度停留时间分别为 6℃/min 和 60min。石英管末端放置石英冷凝环用以收集冷凝产物。根据美国环保署 Method 29<sup>[35]</sup>,石英管末端连接 6 个吸收瓶,第 1 个为空瓶,第 2~5 个吸收瓶内装有 100mL 5% HNO<sub>3</sub>(V/V) 和 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(V/V)的混合溶液,用于吸收重金属,第 6 个吸收瓶内加入硅胶,所有吸收瓶置于装有冰水混合物的容器中。实验设置 2 个平行。

### 1.4 产物分析

采用 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司, D8Advance),分析管式炉模拟实验中冷凝环收集的冷凝产物和刚玉舟中的底渣产物。工作电流 40mA,电压 40kV,步长为 0.02°,每步扫描时间 0.1s。

固相底渣采用四酸消解法(HCl、HNO<sub>3</sub>、HF 和 HClO<sub>4</sub>)消解,消解后用等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国 Agilent 公司,720ES)测试 Pb 浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVC-PbO 反应机理

如图 1 所示,PVC 热分解经历了 2 个阶段.第一阶段 PVC 失重温度范围分别为 228~358℃(空气)、239~381℃(氮气),失重量分别为 62.85%(空气)和 64.12%(氮气),该阶段 2 种气氛下 PVC 分解过程相似:PVC 脱除 HCl 形成共轭双键,并生成少量 H<sub>2</sub>O 和苯等芳香烃化合物(图 2 的 FTIR 图谱),与其他研究结果一致<sup>[17,31,36-37]</sup>.该过程为吸热反应,在 280℃左右出现吸热峰.第二阶段空气和氮气气氛下的 PVC 热分解有明显区别.空气气氛下失重温度范围为 419~600℃,失重量为 36.58%,DSC 曲线在 550℃左右有很强的放热峰,因为该温度下残留的 PVC 分解产物被迅速氧化,释放出大量的热量.如图 2 所示,此过程的产物主要是 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 以及少量的 CO 和苯.而氮气气氛下的失重温度范围为 402~552℃,失重量为 29.98%,DSC 曲线在 440,500℃左右出现吸热峰,

分别对应于第一阶段生成产物的缩合反应(生成多环芳烃)<sup>[36]</sup>和焦油挥发.温度大于 500℃时,焦油和挥发性物质从液相中脱离,残炭以固定碳的形式留在底渣中<sup>[37]</sup>.

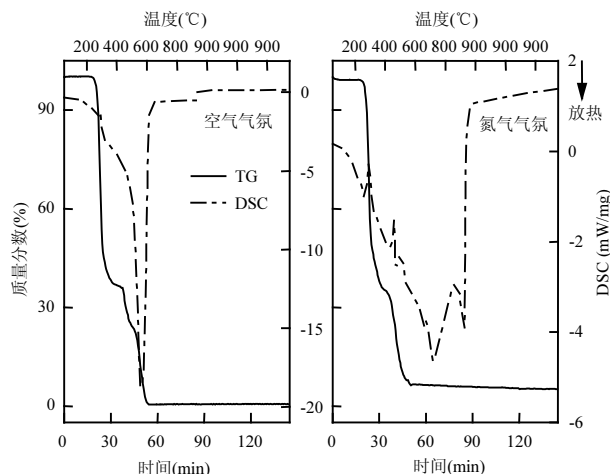


图 1 PVC 的热重(TG)和差示扫描量热(DSC)曲线

Fig.1 TG and DSC curves of PVC

箭头表示 DSC 放热峰方向

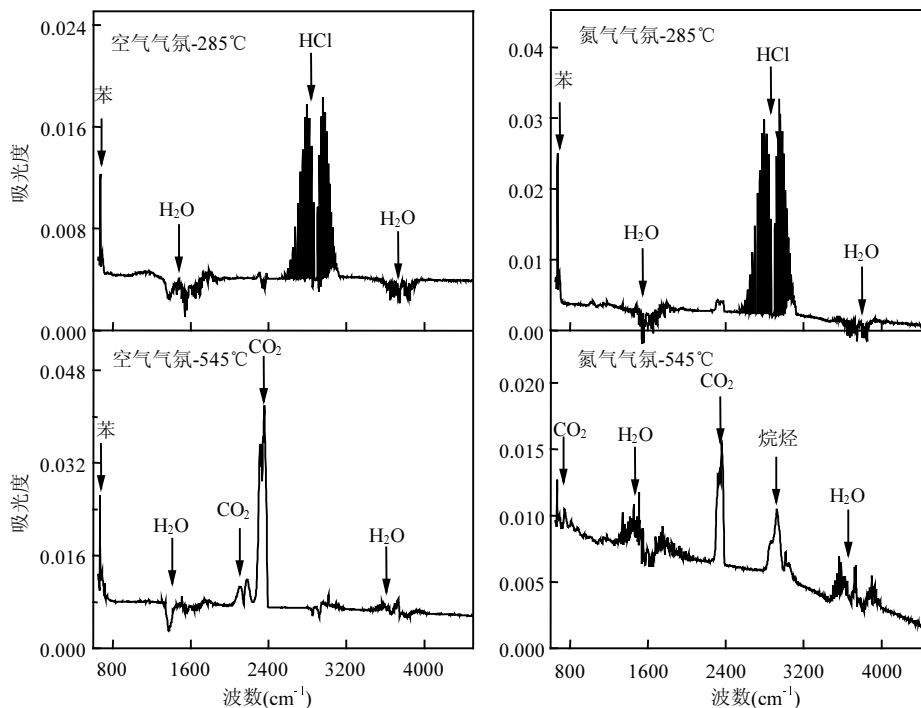


图 2 特征温度下 PVC 热分解气相产物的傅里叶红外光谱(FTIR)图谱

Fig.2 FTIR patterns of the gaseous products from PVC at characteristic temperatures

PVC-PbO 体系在空气和氮气气氛下的热分析结果分别如图 3、4 所示,也显示为 2 个阶段.空气气氛下第一阶段(280~330℃)PVC-PbO 体系失重峰值和放热峰值温度范围为 300~320℃,比纯 PVC(280℃)高

20~40℃左右.2PVC、3PVC、5PVC 和 10PVC 在第一阶段的失重率见表 2,均低于样品所含 PVC 在该阶段的理论失重率(由式 1 计算,分别为 22.56%、28.69%、36.66%和 46.31%),纯 PVC 的 DSC 曲线在 280℃左右

为吸热峰,而 PVC-PbO 体系在该温度下出现放热峰,表明 PVC 和 PbO 在该阶段发生了反应.而且随着 PVC 浓度增加,放热峰的面积逐渐减小,表明释放的热量也在相应减小,这是反应物的相对比例减小了的缘故.

$$W_x^* = W_{PVC} \times C_x^{PVC} / 100 \quad (1)$$

式中: $W_x^*$ 为假设 PVC 和 PbO 不发生反应的情况下样品  $x$ (2PVC、3PVC、5PVC 和 10PVC)在第一或第二阶段的理论失重率,%; $W_{PVC}$ 为纯 PVC 在第一或第二阶段的实际失重率,% ,  $C_x^{PVC}$ 表示样品  $x$  中 PVC 的质量分数,%.

根据 FTIR 结果(图 5),PVC-PbO 体系检测到 HCl 的时间和 HCl 达到峰值的时间均比纯 PVC 体系晚 2~3min,管式炉模拟实验中 PVC 与 PbO 反应的冷凝产物中检测到  $PbCl_2$  的存在(图 6、8),说明 PVC 是通过分解产生 HCl 然后和 PbO 发生反应生成  $PbCl_2$ (熔点为  $501^\circ C$ )和  $H_2O$ ,从而使 PVC-PbO 体系第一阶段的失重量比 PVC 体系小. PVC 刚开始分解时产生的 HCl 量较少,全部与 PbO 反应生成  $PbCl_2$ ,随着温度升高, $H_2O$  产生及 HCl 产生量增多而逸出,体系开始失重.

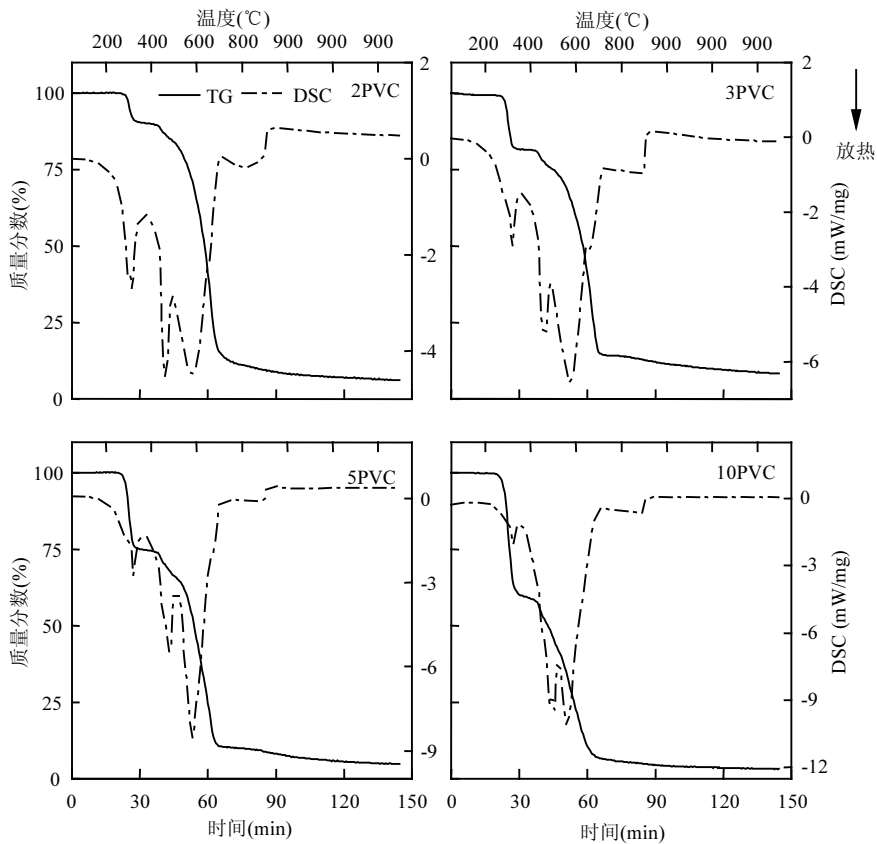
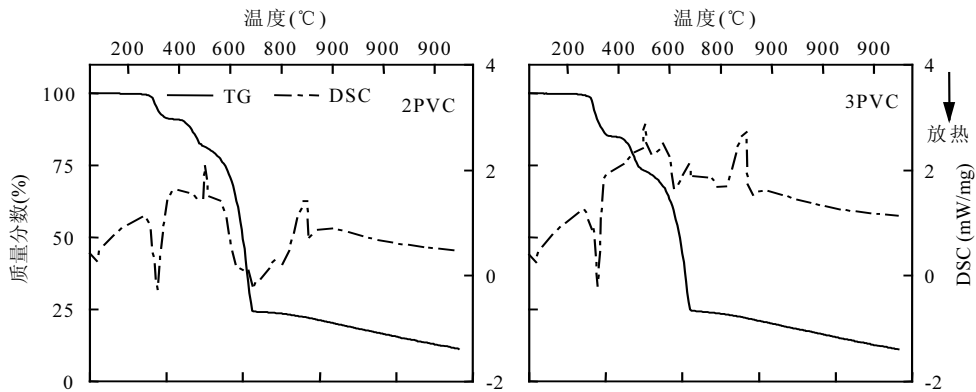


图3 空气气氛下 PVC-PbO 体系的热重(TG)和差示扫描量热(DSC)曲线

Fig.3 TG and DSC curves of PVC-PbO under air atmosphere

箭头表示 DSC 放热峰方向



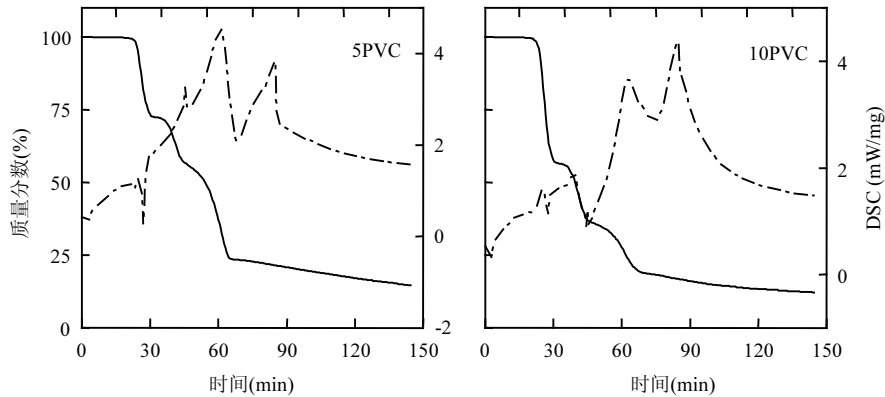


图4 氮气气氛下 PVC-PbO 体系的热重(TG)和差示扫描量热(DSC)曲线

Fig.4 TG and DSC curves of PVC-PbO under N<sub>2</sub>atmosphere

箭头表示 DSC 放热峰方向

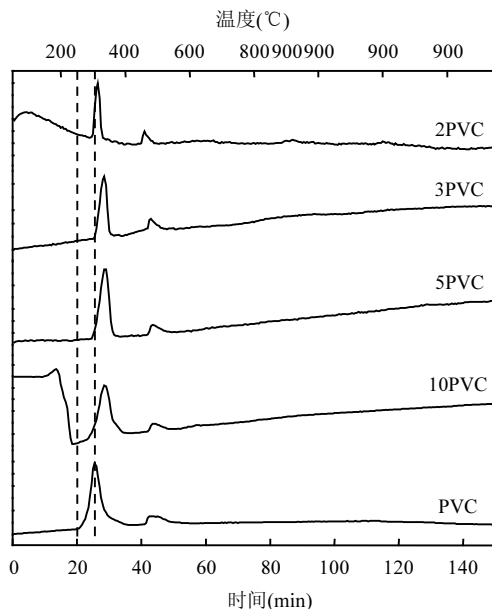


图5 空气气氛下 PVC-PbO 体系特征产物 HCl 的 FTIR 图谱

Fig.5 FTIR patterns of HCl from PVC-PbO under air atmosphere as time changed

## 2.2 PVC 浓度对重金属 Pb 挥发的影响

**2.2.1 热分析实验结果** 在空气气氛下,PVC-PbO 体系总失重率为 93%~97%(图 3),且随着 PVC 浓度的增大而增大.2PVC、3PVC、5PVC 和 10PVC 在第一阶段的失重率分别为 10.07%、18.48%、25.45% 和 40.44%,在第二阶段的失重量分别为 80.71%、70.15%、67.32%和 54.80%(表 2),失重温度范围为 430~690℃,DSC 曲线显示为 2 个放热峰,分别位于 480℃和 570℃左右.第二阶段 2PVC、3PVC、5PVC 和 10PVC 体系所含 PVC 理论失重率(由式 1 计算)为 13.13%、16.70%、21.34%和 26.96%,远小于体系在该阶段的实际失重率,是因为除了 PVC 脱 HCl 后

的产物在空气中氧化生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 之外,还有第一阶段的氯化产物 PbCl<sub>2</sub> 在温度达到熔点(501℃)后挥发导致的.

PVC-PbO 体系热处理后的残渣组分为未完全反应的 PbO 和源自 PVC 的少量残余物质(氧气气氛下为 PVC 中的极少量灰分;氮气气氛下为残炭和灰分),生成的 PbCl<sub>2</sub> 可全部挥发.假设 PbO 的存在对 PVC 热处理残余物质的量没有影响,则可以通过式 2、3 计算在此过程中 Pb 的挥发率,结果如表 2、3 所示.

$$R_x^* = R_{PVC} \times C_x^{PVC} / 100 \quad (2)$$

$$V_{x,Pb}^* = 100 - 100 \times (R_x - R_x^*) / (100 - C_x^{PVC}) \quad (3)$$

式中:  $R_x^*$  表示样品  $x$  中所含 PVC 经热处理后的理论残渣率,%; $R_{PVC}$  为纯 PVC 热处理后的实际残渣率; $V_{x,Pb}^*$  为样品  $x$  中的 Pb 在热处理过程中的挥发率,%; $R_x$  表示样品的实际残渣率,%.

计算结果表明空气气氛下 PVC 的浓度对 Pb 挥发影响不大,2PVC、3PVC、5PVC 和 10PVC 中 Pb 的挥发率均在 90%左右.

氮气气氛下 PVC-PbO 的总失重率约为 85%,PVC 浓度的改变对于体系的总失重几乎没有影响,总失重率低于空气气氛是因为氮气气氛下 PVC 热解有残炭生成.2PVC、3PVC、5PVC 和 10PVC 在第一阶段的失重分别为 9.14%、14.65%、27.05%和 41.62%,失重温度范围为 290~350℃;在第二阶段的失重分别为 69.16%、61.43%、48.59%和 42.19%,失重温度范围为 430~690℃.通过式 2、3 计算 Pb 的挥发率,结果如表 3 所示.2PVC、3PVC、5PVC 和 10PVC 的 Pb 挥发率分别为 83.60%、76.72%、66.02%

和 67.40%。Pb 的挥发率随着 PVC 浓度的增加(Cl:Pb 从 2 增至 5)而降低。因为在氮气气氛下 PVC 产生的残炭可和 PbO 反应生成 CO 或 CO<sub>2</sub> 逸出,且 PVC 含量越高,产生的残炭越多,逸出的 CO 和 CO<sub>2</sub> 越多,使计算得到的 Pb 挥发率也越低,式 3 计算方法会低估样品的 Pb 挥发率。Cl:Pb 继续增大至 10 时,由于样品中 PbO 的含量低(只有 5PVC 时的 63%),残炭对 Pb 挥发率的影响较小,因此 5PVC 和 10PVC 的挥发率统计上无显著性差异。

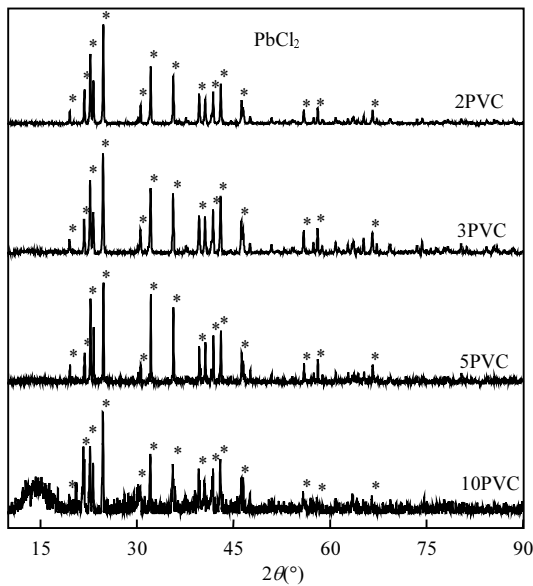


图 6 空气气氛下 PVC-PbO 体系冷凝产物的 XRD  
Fig.6 XRD patterns of the condensates of PVC-PbO under air atmosphere

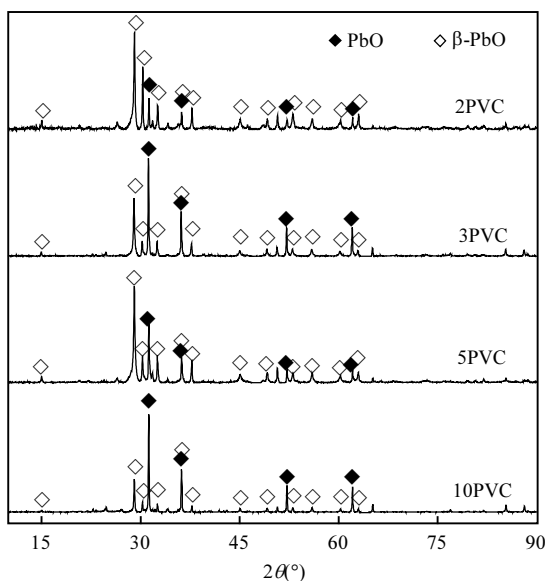


图 7 氮气气氛下 PVC-PbO 体系残渣产物的 XRD  
Fig.7 XRD patterns of the residues of PVC-PbO under N<sub>2</sub> atmosphere

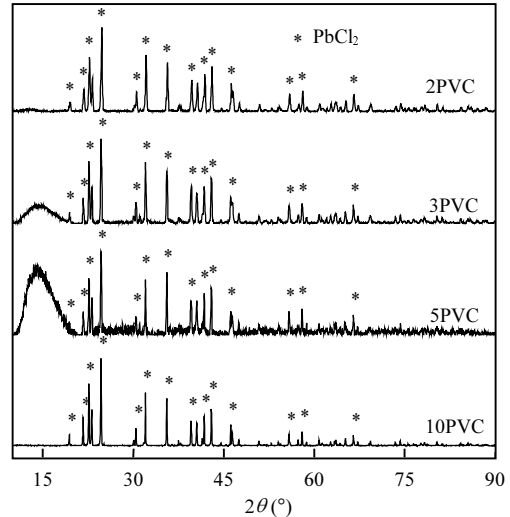


图 8 氮气气氛下 PVC-PbO 体系冷凝产物的 XRD  
Fig.8 XRD patterns of the condensates of PVC-PbO under N<sub>2</sub> atmosphere

2.2.2 管式炉模拟实验结果 管式炉模拟实验通过测量刚玉舟上底渣中 Pb 的含量,利用差值法计算 Pb 的挥发率。如图 9 所示,2PVC、3PVC、5PVC 和 10PVC 在空气气氛下的 Pb 挥发率分别为(91.47±1.23)%、(95.32±1.45)%、(87.48±2.32)%和(89.77±1.38)%,与热分析实验理论计算结果相似;在氮气气氛下 Pb 的挥发率分别为(68.60±3.51)%、(88.19±0.75)%、(76.56±3.01)%和(83.10±1.85)%,均低于在空气气氛下的 Pb 挥发率,在 PVC 含量相对较少(2PVC)时尤其明显。这是因为氧气参与了 HCl 向 Cl<sub>2</sub> 的转化<sup>[29]</sup>,提高了重金属氯化反应效率<sup>[25]</sup>。采用单因素方差分析研究 PVC 浓度对 Pb 挥发率影响的显著性,结果表明空气气氛下 PVC 浓度的改变对 Pb 挥发不具有显著性影响,而氮气气氛下 PVC 浓度的改变对 Pb 挥发有显著性影响。这可能是因为空气气氛下氧气的存在导致 Pb 挥发率相对较高,所以 PVC 浓度的提高对于 Pb 挥发率的影响不是很显著。对氮气气氛下不同 PVC 浓度下 Pb 挥发率进行 t-test 显著性检验,结果表明 Pb 挥发率 3PVC>10PVC≈5PVC>2PVC,5PVC 和 10PVC 之间不具有显著性差异,氯浓度的适当过量能够促进热解过程中 Pb 的挥发,但是 PVC 浓度过高反而会导致 Pb 挥发率的下降,这可能是因为氯化物在温度高于其熔点时熔化形成液体屏障或润湿样品形成小颗粒,阻碍传质过程的进行<sup>[23]</sup>。当 Cl:Pb>5 时,氮气气氛下 PVC 浓度的增加对于 Pb 的挥发则没有显著性影响。

底渣和冷凝产物的 XRD 分析结果如图 6、7、8 所示(空气气氛下样品失重率几乎达到 95%以上,收集不到底渣,故没有底渣的 XRD 测试结果).空气和氮气气氛下所有样品的冷凝产物均为  $\text{PbCl}_2$ ,表明  $\text{PbO}$  和 PVC 发生氯化反应,产物为  $\text{PbCl}_2$ ,且氯浓度的变化不会改变氯化反应的产物.在氮气气氛下,底渣组成均为  $\text{PbO}$  和  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,说明一部分  $\text{PbO}$  没有和 PVC 分解产生的  $\text{HCl}$  反应,而是被残炭还原生成了  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,这也是氮气气氛下 Pb 挥发率相对较低的原因之一.

上述研究表明,焚烧和热解过程中,Pb 与 PVC 分解的含氯产物均不可避免地发生氯化反应.实际生活垃圾焚烧过程中,Cl:Pb 物质的量比通常是过量的.源头上减少生活垃圾中的 PVC 是最有效的热处理过程重金属污染控制的方法.本研究加深了对重金

属 Pb 氯化迁移机理的了解,可为生活垃圾热处理过程中 Pb 污染控制和回收方法发展提供参考.

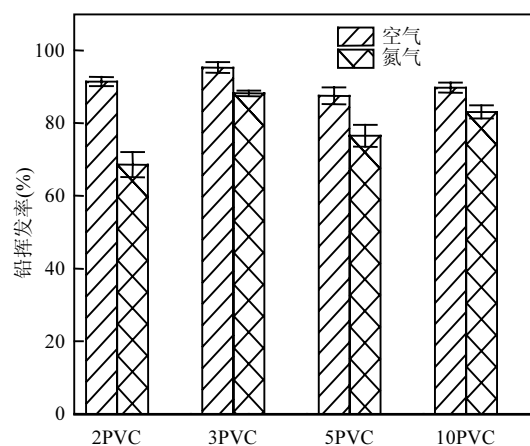


图9 管式炉模拟实验 PVC-PbO 体系的 Pb 挥发率  
Fig.9 Volatilization rate of Pb from the PVC-PbO mixtures in the tube furnace experiments

表 2 空气气氛下样品失重率和 Pb 挥发率(%)

Table 2 Mass loss and volatilization rate of Pb under air atmosphere (%)

样品	PVC 质量分数 $C_x^{\text{PVC}}$	第一阶段 实际失重率 $W_1$	第二阶段 实际失重率 $W_2$	实际总失重率 $W$	理论残渣率 $R_x^*$	Pb 挥发率 $V_{\text{pb}}^*$
2PVC	35.90	10.07±0.49	80.71±0.96	93.31±0.45	0.23	89.92±0.70
3PVC	45.65	18.48±0.03	70.15±0.76	93.12±1.54	0.29	87.86±2.82
5PVC	58.33	25.45±0.23	67.32±0.72	95.59±0.39	0.37	90.29±0.92
10PVC	73.69	40.44±0.06	54.80±0.32	96.52±0.19	0.46	88.54±0.72
PVC	100.00	62.85	36.58	99.37		

表 3 氮气气氛下样品失重率和 Pb 挥发率(%)

Table 3 Mass loss and volatilization rate of Pb under  $\text{N}_2$  atmosphere (%)

样品	PVC 质量分数 $C_x^{\text{PVC}}$	第一阶段 实际失重率 $W_1$	第二阶段 实际失重率 $W_2$	实际总失重率 $W$	理论残渣率 $R_x^*$	Pb 挥发率 $V_{\text{pb}}^*$
2PVC	35.90	9.14±1.23	69.16±3.91	87.63±3.45	1.86	83.60±5.38
3PVC	45.65	14.65±0.25	61.43±2.65	84.99±3.91	2.36	76.72±7.18
5PVC	58.33	27.05±0.54	48.59±3.01	82.82±2.57	3.02	66.02±6.17
10PVC	73.69	41.62±1.80	42.19±1.50	87.61±0.13	3.82	67.40±0.51
PVC	100.00	64.12	29.98	94.82		

### 3 结论

3.1 PVC-PbO 体系在热处理过程中的反应可以分为 2 个阶段.第一阶段温度范围 280~320℃(空气)或 290~350℃(氮气),PVC 先脱氯产生  $\text{HCl}$ ,然后和  $\text{PbO}$  发生氯化反应生成  $\text{PbCl}_2$ .第二阶段温度范围为 430~690℃,该阶段下 PVC 进一步失重,第一阶段生

成的  $\text{PbCl}_2$  也开始受热挥发.

3.2 利用残渣率计算热分析过程 Pb 的理论挥发率.结果表明空气气氛下 Pb 挥发率在 90%左右,PVC 浓度的改变对于 Pb 的挥发率没有显著影响;氮气气氛下由于部分  $\text{PbO}$  被热解残炭还原,使体系失重率增加,通过残渣率计算的 Pb 挥发率被低估.

3.3 管式炉模拟实验结果表明,空气气氛下 PVC 浓

度的改变对于 Pb 的挥发并没有显著的影响,与热分析实验结果一致.在氮气气氛下,3PVC 具有最大的失重率和 Pb 挥发率.空气气氛下 Pb 的挥发率比氮气气氛下更高.PVC 浓度的变化不会改变 Pb 和 PVC 的反应途径,气相冷凝产物均为  $\text{PbCl}_2$ ,氮气气氛下的底渣产物则为  $\text{PbO}$  和  $\text{Pb}_2\text{O}$ .

#### 参考文献:

- [1] 中国国家统计局.中国统计年鉴 [M]. 北京:中国统计出版社, 2018. National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. China Statistical Yearbook [M]. Beijing: China Statistics Press, 2018.
- [2] Barton R 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.
- [3] Zhang H, He P J, Shao L M. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration in Shanghai [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008,156:365-373.
- [4] Fernhdez M A, Marfiner L, Segarra M, et al. Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators [J]. *Environmental Science & Technology*, 1992,5(26):1040-1047.
- [5] Davis S, Gale T, Wendt J L. Competition for sodium and toxic metals capture on sorbents [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2000,32(2): 142-151.
- [6] 李焯玲. 靶场土壤中铅的环境行为及生物有效性研究 [D]. 合肥:中国科学技术大学, 2018. Li Y L. The environmental fate and bioavailability of lead in shooting range soils [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [7] 李建新. 垃圾焚烧过程重金属污染物迁移机理及稳定化处理技术研究 [D]. 杭州:浙江大学, 2004. Li J X. Transfer mechanism of heavy metals during MSW incineration and solidification/stabilization technology of heavy metals in MSW fly ash. Hangzhou: Zhejiang University, 2004.
- [8] 王 玮,魏小林,盛宏至. 城市生活垃圾中微量金属元素含量的特性分析 [J]. *环境工程*, 2004(5):48-50. Wang W, Wei X L, Sheng H Z. Characteristic analysis of trace metals contents in municipal solid waste [J]. *Environmental Engineering*, 2004,(5):48-50.
- [9] 张厚坚,刘海娟,黄世清,等. 城市生活垃圾焚烧处理过程中重金属迁移规律研究 [J]. *环境工程学报*, 2013,7(11):4569-4574. Zhang H J, Liu H J, Huang S Q, et al. Study on the migration rule of heavy metal in waste in incineration [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013,7(11):4569-4574.
- [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 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008,153(1/2):309-319.
- [11] Li W H, Ma Z Y, Huang Q X, et al. Distribution and leaching characteristics of heavy metals in a hazardous waste incinerator [J]. *Fuel*, 2018,233:427-441.
- [12] Wang L, Wang L A, Zhong S, et al. Pollution and risk assessment of heavy metal in soil surrounding a typical municipal solid waste incineration plant in Chongqing, China. [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2018,27(8):5486-5492.
- [13] 李友平,刘慧芳,周 洪,等. 成都市  $\text{PM}_{2.5}$  中有毒重金属污染特征及健康风险评价 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(7):2225-2232. Li Y P, Liu H F, Zhou H, et al. Contamination characteristics and health risk assessment of toxic heavy metals in  $\text{PM}_{2.5}$  in Chengdu [J]. *China Environmental Science*, 2015,35(7):2225-2232.
- [14] Kageyama H, Osada S, Nakata H, et al. Effect of coexisting inorganic chlorides on lead volatilization from  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  molten slag under municipal solid waste gasification and melting conditions [J]. *Fuel*, 2013,103:94-100.
- [15] Zhang Y, Chen Y, Meng A, et al. Experimental and thermodynamic investigation on transfer of cadmium influenced by sulfur and chlorine during municipal solid waste (MSW) incineration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008,153(1/2):309-319.
- [16] Fraissler G, Jöller M, Brunner T, et al. Influence of dry and humid gaseous atmosphere on the thermal decomposition of calcium chloride and its impact on the remove of heavy metals by chlorination [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, 48(1):380-388.
- [17] Zhu H M, Jiang X G, Yan J H, et al. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008,82(1):1-9.
- [18] 陈 勇,张衍国,李清海,等. 垃圾焚烧中硫化物对 Cd、Pb 迁移和转化的影响 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2008,(2):232-235. Chen Y, Zhang Y G, Li Q H, et al. Effects of sulfur compounds on Cd and Pb partitioning and speciation in a simulated MSW incinerator [J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 2008,(2): 232-235.
- [19] Li R, Zhao W, Li Y, et al. Heavy metal removal and speciation transformation through the calcination treatment of phosphorus-enriched sewage sludge ash [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015,283:423-431.
- [20] 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 [J]. *Waste Management*, 2003,23(2):117-124.
- [21] Falcoz Q, Gauthier D, Abanades S, et al. Kinetic Rate laws of Cd, Pb, and Zn vaporization during municipal solid waste incineration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009,43(6):2184-2189.
- [22] Yu S, Zhang B, Wei J, et al. Effects of chlorine on the volatilization of heavy metals during the co-combustion of sewage sludge [J]. *Waste Management*, 2017,62:204-210.
- [23] Nowak B, Frías Rocha S, Aschenbrenner P, et al. Heavy metal removal from MSW fly ash by means of chlorination and thermal treatment: Influence of the chloride type [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012,179:178-185.
- [24] Vogel C, Adam C. Heavy metal removal from sewage sludge ash by thermochemical treatment with gaseous hydrochloric acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011,45(17):7445-7450.
- [25] Nowak B, Pessl A, Aschenbrenner P, et al. Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010,179(1-3):323-331.



- [26] Nowak B, Aschenbrenner P, Winter F. Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash –A comparison [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013,105:195–201.
- [27] Chiang K Y, Wang K S, Lin F L, et al. Chloride effects on the speciation and partitioning of heavy metal during the municipal solid waste incineration process [J]. *Science of the Total Environment*, 1997, 203(2):129–140.
- [28] Li Q H, Meng A H, Jia J Y, et al. Investigation of heavy metal partitioning influenced by flue gas moisture and chlorine content during waste incineration [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 5(22):760–768.
- [29] Yu J, Sun L, Xiang J, et al. Vaporization of heavy metals during thermal treatment of model solid waste in a fluidized bed incinerator. [J]. *Chemosphere*, 2012,86(11):1122–1126.
- [30] Vogel C, Exner R M, Adam C. Heavy metal removal from sewage sludge ash by thermochemical treatment with polyvinylchloride [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,47(1):563–567.
- [31] Wang S, Zhang H, Shao L, et al. Thermochemical reaction mechanism of lead oxide with poly(vinyl chloride) in waste thermal treatment [J]. *Chemosphere*, 2014,117:353–359.
- [32] Wang S J, He P J, Xia Y, et al. Role of sodium chloride and mineral matrixes in the chlorination and volatilization of lead during waste thermal treatment [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016,143:130–139.
- [33] Peng T H, Lin C L. Influence of various chlorine additives on the partitioning of heavy metals during low-temperature two-stage fluidized bed incineration [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014,146:362–368.
- [34] Watanabe N, Yamamoto O, Sakai M, et al. Combustible and incombustible speciation of Cl and S in various components of municipal solid waste [J]. *Waste Management*, 2004,24(6):623–632.
- [35] U S Environmental Protection Agency. Method 29–Determination of metal emissions from stationary sources, office of air quality planning and standards [S]. 1996.
- [36] Marongiu A, Faravelli T, Bozzano G, et al. Thermal degradation of poly (vinyl chloride) [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003,70(2):519–553.
- [37] Ma S B, Lu J, Gao J S. Study of the low temperature pyrolysis of PVC [J]. *Energy & Fuels*, 2002,16(2):338–342.
- [38] 任浩华,王 帅,王芳杰,等.PVC 热解过程中 HCl 的生成及其影响因素 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(8):2460–2469.
- Ren H H, Wang S, Wang F J, et al. HCl generation reaction and its influence factors during PVC pyrolysis [J]. *China Environmental Science*, 2015,35(8):2460–2469.

**作者简介:**程翔翔(1994-),男,江西上饶人,同济大学硕士研究生,主要从事固体废物热处理研究。