

## 污泥焚烧过程中 Pb 的迁移行为及吸附脱除

刘敬勇<sup>1\*</sup>, 孙水裕<sup>1</sup>, 陈涛<sup>2</sup>, 陆少游<sup>3</sup>, 王玉洁<sup>1</sup>, 谢武明<sup>1</sup>, 杜青平<sup>1</sup>, 杨佐毅<sup>1</sup>, 李磊<sup>1</sup> (1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 深圳市疾病预防控制中心, 广东 深圳 518055)

**摘要:** 在一维固定燃烧炉上进行了城市污水污泥层燃模拟实验, 重点研究了不同焚烧工况条件下重金属 Pb 的迁移行为和形态转化特征, 并利用 4 种固体吸附剂(CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粉煤灰和高岭土)对污泥焚烧过程中 Pb 的排放进行脱除, 同时把结果与热力学模型计算进行了对比. 热力学平衡计算得到污泥焚烧过程中 Pb 主要以 PbO(g)形式挥发, 当氯化物存在时, Pb 主要以 PbCl<sub>2</sub>(g)形式挥发, 并且 Cl 有促进 Pb 挥发的趋势; 当硫化物存在时, Pb 主要以 PbSO<sub>4</sub>(s)形式存在, 阻滞了 Pb 的挥发; 固体吸附剂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaO 的加入有稳定的 (PbO)(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(s)、PbSiO<sub>3</sub>(s) 和 CaPbO<sub>4</sub>(s) 化合物生成, 延缓了 PbO(g) 生成温度, 并且 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Pb 脱除效果优于 SiO<sub>2</sub> 和 CaO. 焚烧实验得到, 随着焚烧温度的升高, 焚烧底渣中 Pb 的残留量有减小趋势, 并且底渣中 Pb 的易还原态比例逐渐增加, 残渣态比例有下降趋势; 焚烧时间的延长, 对焚烧过程中 Pb 的挥发影响不大, 但底渣中 Pb 的残渣态比例有所减小. 焚烧过程中水分的增加导致 Pb 的氯化态向氧化态转变, 阻滞了 Pb 的氯化物挥发, 而空气过剩系数的增加, 导致 Pb 的残留率下降. 污泥焚烧过程中固体吸附剂 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粉煤灰和高岭土的加入有利于 Pb 的残留并固定在焚烧底渣中, 从控制 Pb 挥发角度来看, CaO 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的效果要优于粉煤灰和高岭土.

**关键词:** 污泥焚烧; Pb; 形态; 迁移; 吸附剂; 热力学平衡分析

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2014)02-0466-12

**Migration behavior of Pb and its vaporization control during sewage sludge incineration process.** LIU Jing-yong<sup>1\*</sup>, SUN Shui-yu<sup>1</sup>, CHEN Tao<sup>2</sup>, LU Shao-you<sup>3</sup>, WANG Yu-jie<sup>1</sup>, XIE Wu-ming<sup>1</sup>, DU Qing-ping<sup>1</sup>, YANG Zuo-yi<sup>1</sup>, LI Lei<sup>1</sup> (1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Shenzhen Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518055, China). *China Environmental Science*, 2014,34(2): 466-477

**Abstract:** Staged incineration was carried out on laboratory-scale tube furnace for the sewage sludge incineration treatment. Partitioning, transformation and removal of Pb were investigated under different combustion conditions and four solid sorbents including CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fly ash and kaolin were added in sewage sludge incineration process in order to reduce the Pb emissions effectively. The calculation of thermodynamics equilibrium was conducted to identify the Pb removal simultaneously. Thermodynamic equilibrium calculation results indicated that Pb mainly volatilized as the form of PbO (g) during sludge incineration process. PbCl<sub>2</sub> (g) was the main volatile substance in the presence of Cl compounds which can promote Pb volatilization. PbSO<sub>4</sub> (s) generated while sulfide compounds existed, which would inhibit the volatilization of Pb during incineration. Stable compounds including (PbO)(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(s), PbSiO<sub>3</sub>(s) and CaPbO<sub>4</sub>(s) were formed and the temperature of PbO(g) formation was delayed by adding the sorbents Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and CaO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was more efficient for removal of Pb than SiO<sub>2</sub> and CaO. The results of incineration experiments showed that the residue of Pb in incineration bottom ash had a decreasing trend with increasing incineration temperature and the proportion of reducible Pb fraction increased in the bottom ash, while that of residual fraction showed a descending trend. The increasing incineration time had little influence on the volatilization of Pb, but the proportion of Pb residual fraction decreased in the

收稿日期: 2013-05-25

基金项目: 国家自然科学基金(51308132); 广东省自然科学基金(S2013040013022); 广东省科技计划项目(2012B050300023); 广东省高校优秀青年创新人才培养项目(LYMI1059; 2012LYM\_0055)

\* 责任作者, 副教授, www053991@126.com

bottom ash. Pb would change from chloride states to the oxidation states as a result of the increasing moisture, which inhibited the volatilization of Pb chloride. With the increasing excess air coefficient, the residual rate of Pb decreased in the bottom ash. With the increase ratio of the solid adsorbent, the residual rate of Pb increased gradually and immobilized in the bottom ash. The CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were superior to fly ash and kaolin in the controlling of Pb volatilization.

**Key words:** sewage sludge incineration; Pb; fraction; migration; sorbents; thermodynamics equilibrium simulation

城市污水处理厂每天产生大量污泥,其中水分高(达 80%以上)、体积庞大、容易腐化发臭、含有重金属而导致其难处理。目前城市污水污泥处理处置方法主要有堆肥、填埋、焚烧和深海投放等。但是,随着对其环境危害性的认识,很多国家已经制定并实施了相关环境法令,严格禁止含有可生物降解有机物的污泥进行填埋,鼓励对其进行焚烧处理<sup>[1]</sup>。焚烧处理主要优势在于减少其体积的 80%~90%,可以有效地破坏有机微量污染物和病原体的化学结构,从而降低其毒性,而且焚烧过程产生的能量可进行回收利用。然而城市污泥焚烧过程中重金属的挥发又易造成二次污染,因而,在实际应用中重金属向大气中的排放也成为必需解决的关键问题<sup>[2]</sup>。

西欧国家对固体废物焚烧系统中可能产生的对环境造成危害的金属元素进行了规定,其中包括 Ag、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Pb、Mn、Ni、Sb、Se、Sn、Tl、V、Zn<sup>[3-4]</sup>。通过对我国 111 个城市共 193 个污水处理厂污泥成分的统计表明,污水污泥中通常包含最多的元素是 Zn,其次是 Cu、Mn、Cr、Pb、Ni、As、Cd 等,甚至也包含少量的 Hg<sup>[5]</sup>。这些重金属元素按照挥发性通常分为 3 类<sup>[6]</sup>:第一类元素(如 Mn、Ni 等)焚烧后主要残留在底渣中,第三类元素(如 Hg、Se)主要以气相形式排放进入大气,而第二类元素(如 Pb、Cd 等)主要富集在细颗粒上或者本身形成细颗粒,这类元素也被称为半挥发性重金属,它与另一种类型的污染物(可吸入颗粒物)密切联系在一起。由于目前的除尘系统对于可吸入颗粒物的脱除效果并不理想,这种以细颗粒形式排放到大气中的重金属将危害到人类的健康。

由于固体废物焚烧环境的复杂性,焚烧中重金属元素的迁移不仅受单个元素的化学特性、焚烧器类型、烟气收集净化系统影响外,还受到焚烧条件、烟气成分等因素的影响<sup>[7-12]</sup>,并且氯化物的存

在可加速重金属的挥发历程<sup>[13-14]</sup>。热力学模拟计算也表明在较低的温度下,硫化物的出现可以导致稳定的金属硫酸盐形成,从而抑制了 Pb 的挥发,而固体吸附剂可以对挥发的 Pb 进行捕集,并且无机氯及硫酸盐存在的时候可以提高这些吸附剂捕集效率<sup>[15-17]</sup>;另外焚烧过程中 Pb 的挥发行为与物料含水率、焚烧停留时间等有很强的相关性,但这些因素的影响还未达成一致结论<sup>[18-20]</sup>。以上的研究主要集中在城市垃圾焚烧过程中 Pb 的迁移转化规律及污染控制方面<sup>[21-24]</sup>,但是污泥焚烧过程中 Pb 的迁移转化也与污泥燃烧工况有很大关联<sup>[12,25]</sup>,并且焚烧工况对 Pb 的迁移影响还存在相悖的结论<sup>[18,26]</sup>。因此本论文系统研究污泥不同焚烧工况对 Pb 的迁移分布及形态转化的影响显得尤为必要。

污泥高温热处理过程中 Pb 主要有两种迁移途径:一种是被固定在焚烧底渣中,底渣中重金属含量及存在形态会影响其资源综合利用;另外一种随着烟气扩散到大气中,这将会对大气环境造成很大的危害。本文利用热力学平衡计算方法预测了污泥高温热化学处理过程中 Pb 的迁移和形态转化特征及吸附剂对 Pb 的脱除效果,并利用管式炉重点考察了污泥在不同焚烧温度、停留时间、不同含水率、不同焚烧气氛和添加不同固体吸附剂等条件下重金属 Pb 在底渣中的分布规律及存在形态,为如何把 Pb 稳定化在底渣中并减小焚烧底渣资源化利用时 Pb 的毒害影响提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集与制备

污泥取自广州某开发区污水净化厂脱水污泥(GZSS),该厂的污水处理规模为 3.0×10<sup>4</sup>m<sup>3</sup>/d,其中工业废水约占 70%,采用活性污泥法进行深度处理。采回后的污泥置于阴凉、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 150μm(100 目)尼龙筛装瓶

备用.样品的工业分析和元素分析见表 1,污泥的理化性质及重金属分析见表 2.

表 1 污泥样品的元素分析和工业分析(%)

Table 1 The proximate and ultimate analysis of sludge(mass fraction, %)

试样	$\omega(N)$	$\omega(C)$	$\omega(H)$	$\omega(O)$	$\omega(S)$	$\omega(Cl)$	$\omega(M_{ad})$	$\omega(V_{ad})$	$\omega(A_{ad})$	$\omega(FC)$
GZSS	4.483	33.730	5.245	22.976	2.551	0.213	8.730	56.120	31.330	3.820

表 2 污泥中重金属含量及矿物质含量百分比

Table 2 The contents of heavy metals and minerals in the sludge

试样	重金属(mg/kg)							矿物质(%)					
	Pb	Ni	Mn	Cr	Cu	Zn	Cd	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
GZSS	134.21	220.78	1844	191.41	5845	987	4.99	28.41	3.71	4.14	0.25	2.186	1.359

### 1.2 污泥热处理模拟实验装置

实验装置(图 1)主要包括供气部分、管式炉反应器、烟气过滤、烟气吸收、温度检测及控制、系统气密性检测等,该实验装置能有效模拟实际焚烧炉中重金属迁移分布<sup>[27]</sup>.焚烧室为一内径为 22mm、长 60mm 的石英管,燃烧室采用具有 PID 自整定功能的 SK2-2-130 快速升温管式炉(天津中环实验电炉有限公司),程序跟踪精度为 $\pm 2^{\circ}C$ .实验装置的主体部分管式电炉,其结构为高铝炉管外绕电热丝,炉膛管水平放置,炉温均匀,炉温

可以在 0~1200 $^{\circ}C$ 根据需要设定.温度控制系统有两种方式,其中 KSY 系列控制器采用智能温控仪表,专用模块,具有控制精度高、超温保护功能.供气系统由钢瓶组成,可以模拟不同燃烧气氛.供气系统由多孔玻璃板吸收瓶抽气泵和流量计组成,连接管路均采用硅胶管,烟气通过玻璃纤维滤筒过滤和捕集.由于本实验中焚烧污泥的量较少,并未对吸收液中重金属进行分析,仅对焚烧后底渣进行了分析研究,而后面的吸收瓶主要用来吸收焚烧烟气.

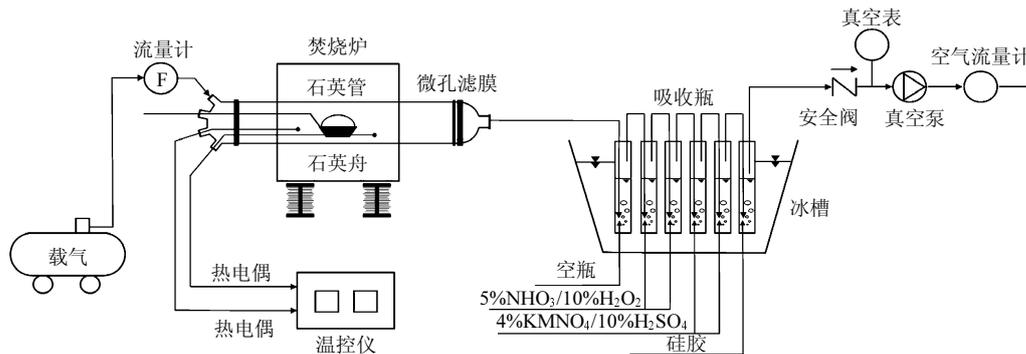


图 1 模拟污泥焚烧实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the laboratory scale simulated tube incinerator

### 1.3 实验方法

本次考察的实验工况包括焚烧时间、焚烧温度、污泥含水率及焚烧空气过剩系数 $\lambda$ ;固体吸附剂采用的是 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、高岭土及粉煤灰,添加固体吸附剂与污泥的质量比设定为 1/5、1/10、1/15、1/20、1/40,然后把吸附剂与污泥混匀,具体焚烧工况见表 3.待管式炉反应

温度达到设定温度且稳定后,在给定时间将样品(装在瓷舟里面)缓慢推入燃烧室中部,调节流量使得充分燃烧,待燃烧结束后将样品反向拉出冷却,混匀备用.焚烧后的底渣取出磨细全部过 120 目尼龙筛后,按照 US EPA method 3005a 进行消解,然后利用火焰原子吸收光谱法(FAAS)进行测定.

表 3 污泥焚烧不同实验工况

Table 3 Experimental operating conditions of sewage sludge incineration

焚烧条件	焚烧工况					
焚烧时间(min)	5	10	20	25	30	60
焚烧温度(°C)	500	700	800	900	1000	1100
污泥含水率(%)	0	22	55	65	75	/
过剩系数 $\lambda$	1	1.1	1.2	1.5	2	

注: $\lambda$ =实际空气量( $V$ )/理论空气量( $V_0$ ),其中理论空气量 $V_0$ 利用元素含量按照文献[28]计算, $V_0 = \frac{1}{0.21} \left[ 1.867C + 5.6(H - \frac{O}{8}) + 0.7S \right]$ .

C、H、O、S表示污泥中的元素含量(%)

焚烧后底渣中重金属形态分析采用欧共体参考物质署提出的三步连续分级提取法(简称 BCR 法)<sup>[29]</sup>.每个样品设置 3 个平行样(测定数据为 3 次测定的平均值),每个批次实验设置两个空白样品.提取程序将金属分为 4 个形态:酸可交换态(F1)、易还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4).

样品表面形态和成分组成采用扫描电镜-能谱分析(SEM-EDS)(型号规格:S-3400N-II,日本株式会社 日立高新技术公司).矿物相分析采用转靶全自动 X 射线粉末衍射仪 XRD (DPmax2400,日本 RIGAKU 公司)(Cu-K $\alpha$  辐射,管压 40kV,管流 100mA,扫描速度 4°/min,扫描范围 5°~70°).

在污泥焚烧过程中,控制不同参数,探索污泥中重金属 Pb 在焚烧过程中的迁移特性.为更好解释实验现象,特引入重金属残留率(FIX)定义如下:

$$FIX = \frac{C_2 \times m_2}{C_1 \times m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:FIX 为重金属在底渣中的残留率,%; $C_1$ 为污泥中重金属的含量,mg/kg; $m_1$ 为污泥质量,g; $C_2$ 为污泥焚烧后的底渣中重金属含量,mg/kg; $m_2$ 为污泥焚烧后的底渣质量,g.

## 2 热力学平衡分析

### 2.1 热力学平衡预测模型理论及实验条件

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.本文采用的化学热力学计算软件 FACT(Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics)利用 Flemming F 的 MINGSYS(MINimization of the

total Gibbs energy for a SYstem)计算程序<sup>[30]</sup>,即基于 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<sup>[31]</sup>,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.

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.FACTsage 软件包含污泥所有成分组成的化合物数据库,输入各元素的化学符号后,软件本身会自动选择所有这些输入元素之间可能的生成物质,还可以根据经验人为的去掉一些不可能生成的物质;然后,输入各元素或各物质的量,再选择温度范围和压力及温度步长等条件进行计算.

在计算过程中使用真实污泥的组成数据,燃烧温度条件为 400~1800K,压力为  $1.013 \times 10^5$  Pa,过量空气系数 $\lambda=1.2$ ,温度步长为 100K. 计算包括 10 种元素 Pb、C、H、O、N、S、Cl、Ca、Si、Al 以及相应的物质,除此之外还包含了常规的燃烧产物如 H<sub>2</sub>、OH、O<sub>2</sub>、C、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub> 以及相关的氯化物如 Cl、Cl<sub>2</sub>、ClO、HOCl 和 HCl 等. 计算中选用了 3 种吸附剂,分别为 CaO、SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,污泥中其他数据见表 1 和表 2.

### 2.2 不同成分对 Pb 形态转化影响的热力学平衡模型预测

由图 2(a)可见,在系统温度为 400~1800K 范围内,考虑污泥主元素 C、H、O、N,未考虑 Cl、S 和矿物质条件下,污泥焚烧过程中 Pb 主要以 PbCO<sub>3</sub>(s)、PbO(s)、PbO(g)和 Pb(g)存在(图 2(a)). Pb 在 400~500K 之间主要以 PbCO<sub>3</sub>(s)存在,当温度超过 500K 时,PbCO<sub>3</sub>(s)逐渐分解为 PbO(s),并且 PbO(s)在较宽的温度范围 500~900K 都占主导地位;当温度超过 900K 时,PbO(s)开始向 PbO(g)转化,在温度达到 1000K 时,系统中 PbO(g)的比例最大,当温度达到 1500K 时,PbO(g)才分解一小部分为 Pb(g).

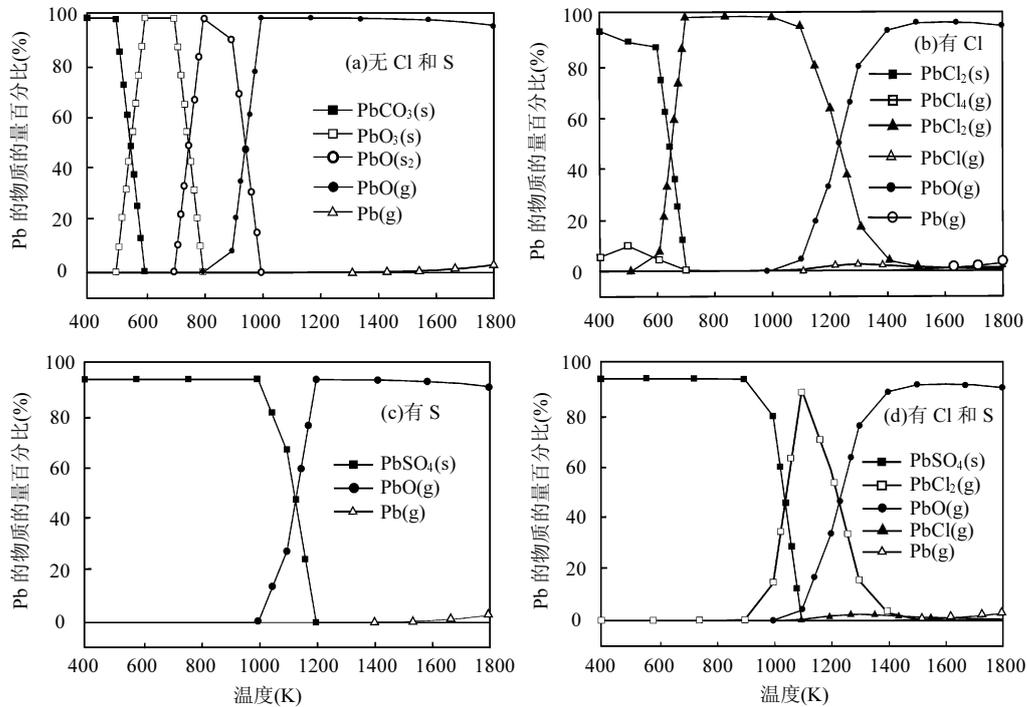


图2 焚烧过程中污泥典型成分对 Pb 形态转化的影响

Fig.2 Effect of different components on Pb species during sludge incineration

从图 2(b)可以看出,在系统温度为 400~1800K 范围内,考虑污泥中主元素 C、H、O、N 及 Cl,未考虑 S 和矿物质条件下,污泥焚烧处理过程中 Pb 主要以  $\text{PbCl}_2(\text{s})$ 、 $\text{PbCl}_4(\text{g})$ 、 $\text{PbCl}_2(\text{g})$ 、 $\text{PbCl}(\text{g})$ 、 $\text{PbO}(\text{g})$ 、 $\text{Pb}(\text{g})$  存在. Pb 在较低温度 400~650K 范围主要以  $\text{PbCl}_4(\text{g})$ 、 $\text{PbCl}_2(\text{s})$  存在,随着温度的升高,在 650~1400K 范围  $\text{PbCl}_4(\text{g})$  和  $\text{PbCl}_2(\text{s})$  都转化为  $\text{PbCl}_2(\text{g})$ ;当温度超过 1400K 时, $\text{PbCl}_2(\text{g})$  逐渐转化为  $\text{PbCl}(\text{g})$ 、 $\text{PbO}(\text{g})$ ,并且  $\text{PbO}(\text{g})$  比例占绝对优势,这与 Verhulst 等<sup>[32]</sup>利用 ChemSage 模拟结果一致.对比图 2(a)可见,有 Cl 的存在,导致  $\text{PbCl}_2(\text{g})$  在较大温度范围存在,可见 Cl 的存在可促进 Pb 的挥发.

在系统温度为 400~1800K 范围,无 Cl、无矿物质、有 S 存在条件下污泥焚烧中 Pb 的形态主要以  $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 、 $\text{PbO}(\text{g})$ 、 $\text{Pb}(\text{g})$  存在(图 2(c)). Pb 在 400~1150K 之间主要以稳定的  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  存在,当温度超过 1150K 时  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  逐渐分解为  $\text{PbO}(\text{g})$ ,当温度达到 1250K 时,系统中  $\text{PbO}(\text{g})$  占的比例最大,当温度达到 1500K 时, $\text{PbO}(\text{g})$  分解一部分为  $\text{Pb}(\text{g})$ .与图 2(a)

对照可见,S 化物的存在延迟了  $\text{PbO}(\text{g})$  的生成,可以减小 Pb 向大气排放.当同时考虑 C、H、O、N、Cl 及 S 存在时,Pb 的形态主要以  $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 、 $\text{PbCl}_2(\text{g})$ 、 $\text{PbO}(\text{g})$ 、 $\text{PbCl}(\text{g})$ 、 $\text{Pb}(\text{g})$  存在(图 2d).对照图 2(b)、图 2(c)及图 2(d)可以看出,Cl 及 S 同时存在可以使  $\text{PbCl}_2(\text{g})$  产生范围变小,降低 Pb 的挥发,这与 Lars 等<sup>[33]</sup>的结果一致.

### 2.3 不同吸附剂对 Pb 脱除效果的热力学平衡模型预测

采用吸附剂的方法捕集重金属时,其目标是有害重金属与吸附剂发生吸附反应,所以分别用含 Ca、Si、Al 氧化物分别与 Pb 反应生成含 Pb 化合物占总 Pb 的百分比来考察吸附剂对 Pb 的脱除效果,其中添加吸附剂与 Pb 的物质的量比为 1000.由图 3(a)可见,温度在 400~1000K 之间 Pb 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  结合形成稳定的固体化合物  $(\text{PbO})(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{s})$ ,当温度超过 1000K,  $(\text{PbO})(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{s})$  分解为  $\text{PbO}(\text{g})$ .由图 3(b)可见,当加入吸附剂 CaO 时,温度在 900~1100K 之间会形成稳定的  $\text{CaPbO}_4(\text{s})$ ;当加入吸附剂  $\text{SiO}_2$  时,温度在

800~1100K 之间分别形成稳定的固体  $PbSiO_3(s)$ ,  $Cl$  及  $S$  条件下,温度较低范围内有  $(PbO)(Al_2O_3)$  温度超过 1100K 不受吸附剂  $CaO$  及  $SiO_2$  加入 (s)生成,但在 1000~1400K 范围内,污泥中本身具有的矿物质成分不能抑制  $Pb$  以  $PbCl_2(g)$ 、 $PbO(g)$  的形式挥发.

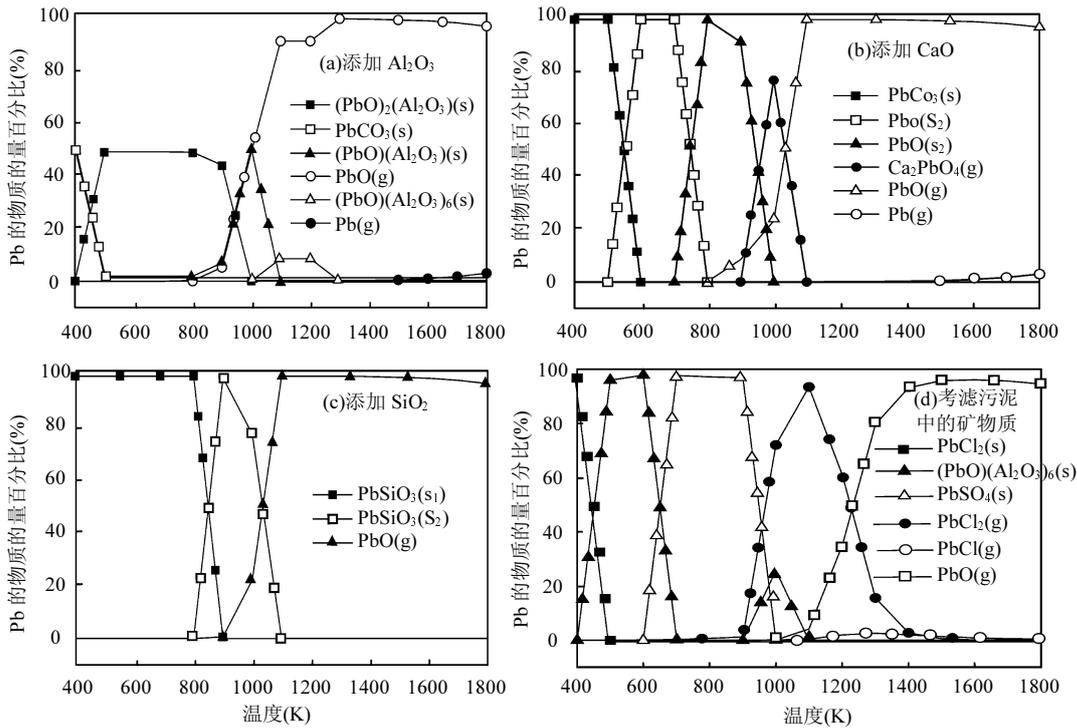


图 3 热处理过程中不同吸附剂对 Pb 脱除的影响

Fig.3 Effects of sorbents on Pb removal during sludge incineration

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同焚烧温度对 Pb 的迁移及形态转化的影响

考察了含水率为 0 的干污泥分别在不同温度下,热处理停留时间为 20min,空气过剩系数  $\lambda=1.2$  条件下的  $Pb$  在底渣中的含量及残留率.从图 4(a)可以看出,不同温度条件下, $Pb$  在焚烧底渣中有一定的富集,含量为 150~250mg/kg,并且温度从 500℃升到 800℃时, $Pb$  的含量变化不大,当温度超过 1000℃时, $Pb$  的挥发量较为明显.

按照 BCR 法将污泥焚烧渣中的  $Pb$  可以分为 4 种形态即:酸可交换态(F1),易还原态(F2),可氧化态(F3)和残渣态(F4).由图 5(b)可见,焚烧温度为 500℃时, $Pb$  在活动态中主要以可氧化态存在(占 16.15%),而酸可交换态及易还原态比例小于 5%.随着温度的升高, $Pb$  的易还原态比例逐渐增加,残

渣态比例有下降的趋势,另外还可以看出  $Pb$  的 4 种形态有相互转化的现象.当温度达到 1100℃时,残渣态向易还原态及可氧化态转化,可能是部分含  $Pb$  的铝硅酸盐发生了分解的缘故<sup>[34]</sup>.

不同焚烧温度条件下,污泥底渣微观结构(图 6)也有较大的变化:温度较低时,颗粒之间堆积较为疏松,并且表面比较粗糙,凸凹不平,颗粒分布很不均匀,表面没有熔融的痕迹;随着温度升高到 1100℃,可以看出颗粒在高温条件下发生了部分熔融,小颗粒都逐渐熔融在一起,结合成致密坚硬的块状颗粒,颗粒表面比较光滑,基本上看不到小孔,温度升高,致使底渣颗粒之间逐渐发生反应,结合形成了致密坚硬块状固体,阻碍了  $Pb$  挥发进程,并且有利于重金属的稳定化.XRD 分析结果表明,随着温度的升高出现了  $NaAlSi_3O_8$ 、 $K_8Al_2Si_4O_{15}$ 、 $Fe_2Al_2O_4$ 、 $MgFeAlO_4$  等物质,表明

污泥烧结机制的发生<sup>[35]</sup>,污泥在高温下结焦会导致重金属 Pb 含量及形态发生变化。

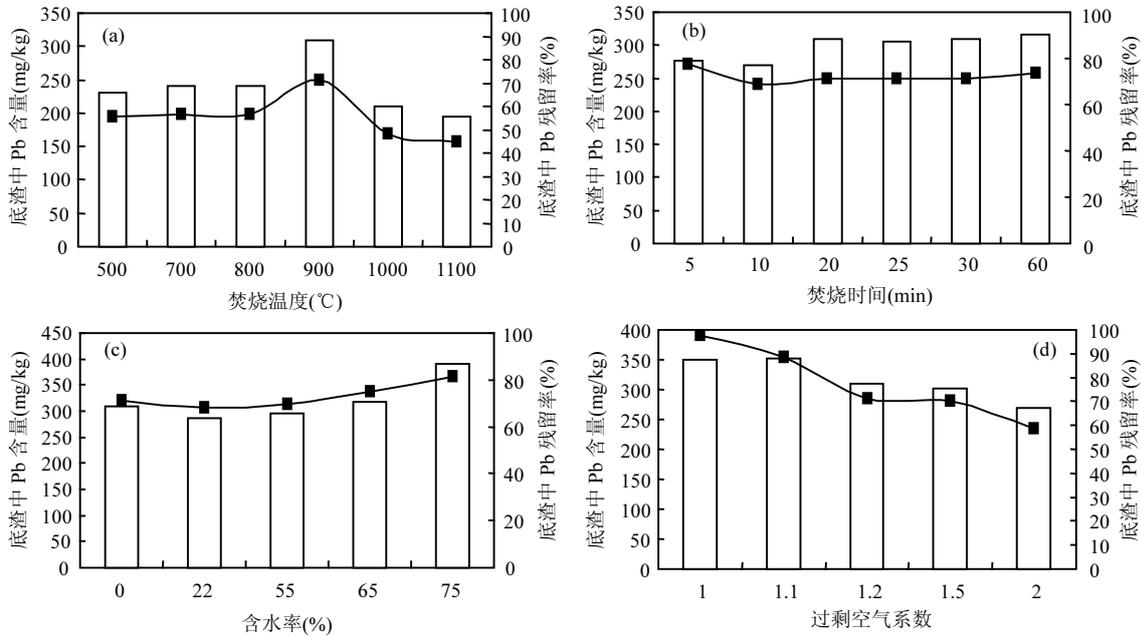


图 4 不同热处理条件下重金属 Pb 在底渣中的含量及残留率变化

Fig.4 Pb contents and its fixation rate in the bottom ash under different incineration conditions

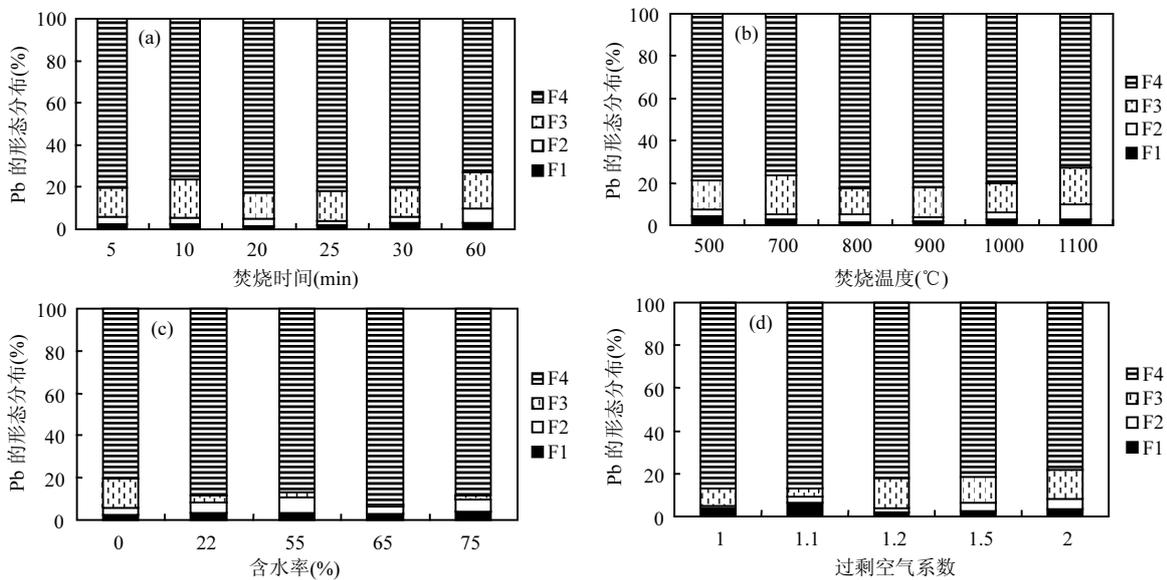


图 5 不同焚烧条件下重金属 Pb 在底渣中的形态变化

Fig.5 Variety of Pb fraction in the bottom ash under different incineration conditions

对不同温度条件下的焚烧底渣进行了 EDS 分析,结果显示不同温度条件下底渣中的主要成分为 Al、Si、P、S、Fe、Ca,这些主要成分含量差别不大(图 7).以焚烧温度为 800℃为例(图 8),

块状颗粒中 C、Si 含量较高,而絮状颗粒中 O、Al、P、K、Cu 含量较高,并且两者与整个面分析成分都有较大的差异,可见不同的元素在不同的颗粒中富集的能力不同.由于不同金属的逐级冷

凝,不同金属在飞灰颗粒中的分布呈现出一定的规律,其中 Pb 在飞灰颗粒核心位置浓度较高<sup>[36]</sup>,而 Si、Al、Ca、Na、K 等在飞灰颗粒表面的浓度较高。

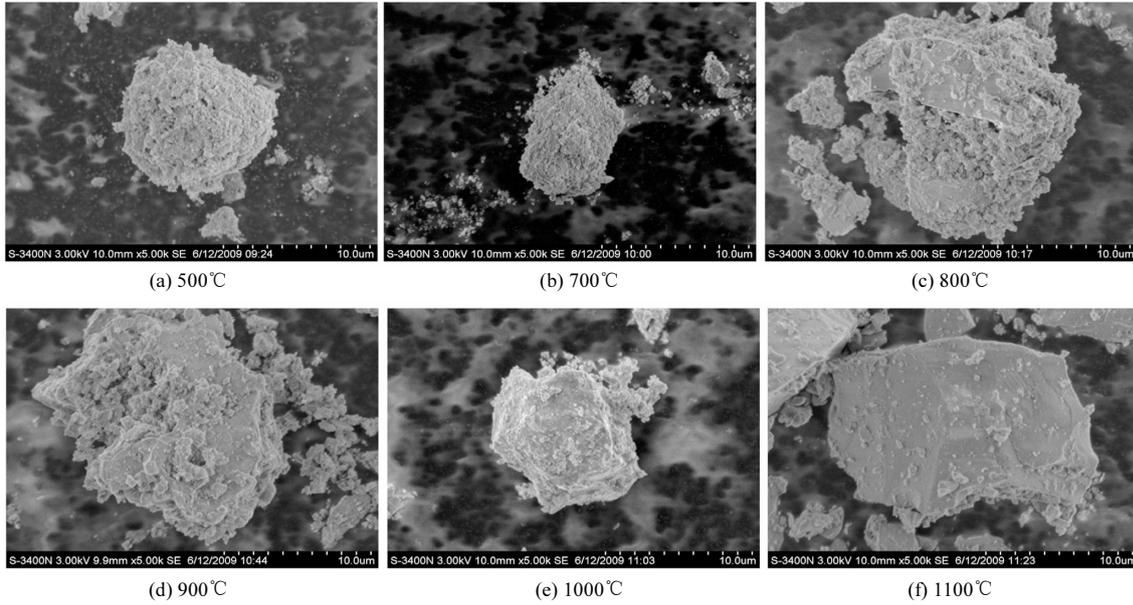


图 6 污泥在不同温度焚烧后底渣的扫描电镜图谱

Fig.6 SEM image of bottom ash after sewage sludge incineration at different temperature

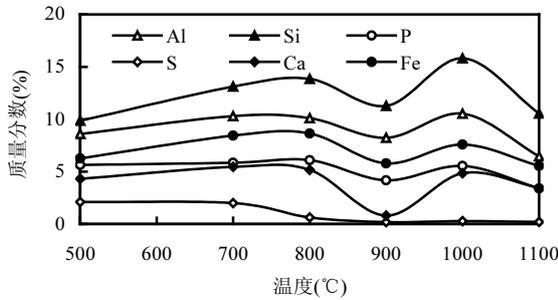


图 7 不同焚烧温度条件下底渣中主量元素的变化特征  
Fig.7 The content of the main elements in the bottom slag at different temperature

### 3.2 不同焚烧时间对 Pb 迁移与形态转化的影响

分别考察了污泥在停留时间为 5,10,20,25,30,60min,热处理温度为 900°C,污泥含水率为 0,空气过剩系数 λ=1.2 条件下的 Pb 迁移与残留特性.由图 4(b)可以看出,随着焚烧时间的延长,5~10min 内 Pb 在底渣中的残留率逐渐减小,而 10min 后 Pb 的残留率基本不变,并且焚烧底渣中 Pb 含量也有增加的趋势.可见时间的延长,增加了 Pb 的挥

发量,但是这种影响不大.底渣中重金属 Pb 的形态分析表明[图 5(a)],时间的延长对酸可交换态影响不大,但是可以增加易还原态的比例,减小了残渣态比例.由 XRD 分析可以看出,在 900°C 焚烧条件下,经过 5min 的焚烧时间后即出现  $K_8Al_2Si_4O_{15}$ ,  $NaAlSiO_4$  等物质,试验设置的停留时间对 XRD 的峰高影响不大,表明 5min 后烧结机制对重金属 Pb 的影响基本相同.

### 3.3 不同污泥含水率对 Pb 迁移与形态转化的影响

考察了污泥含水率分别为 0%、22%、55%、65%、75%,焚烧温度为 900°C,焚烧时间为 20min,空气过剩系数 λ=1.2 条件下的重金属 Pb 的迁移特性.由图 4(c)可以看出含水率对重金属 Pb 的残留率影响较大,其中含水率在 0~55%时,Pb 残留率变化不大,当含水率增加到 55%,重金属 Pb 的残留率均明显增加,与含水率为 0 的污泥焚烧后的固定率相比,增幅在 10%左右.当改变水分的比例会引起焚烧气氛变化,使焚烧变得更为复杂,其中,水分比例增加时,水加速传质,促使焚烧产生的氯和氯化氢

更易与生成的水蒸气作用,导致 Pb 的氯化态向氧化态转变<sup>[37]</sup>,抑制了 Pb 的氯化物生成和挥发;另外,当炉内的高温烟气遭遇到水汽时,温度下降,导致 Pb 等挥发物的冷凝,从而影响重金属 Pb 的迁移行

为,这与 Durlak 等<sup>[18]</sup>利用热力学平衡分析的研究结论相吻合.底渣中 Pb 的形态分析表明(图 5(c)),随着含水率的增加,Pb 的可氧化态比例减小,残渣态比例增加,而酸可交换态的比例变化不大.

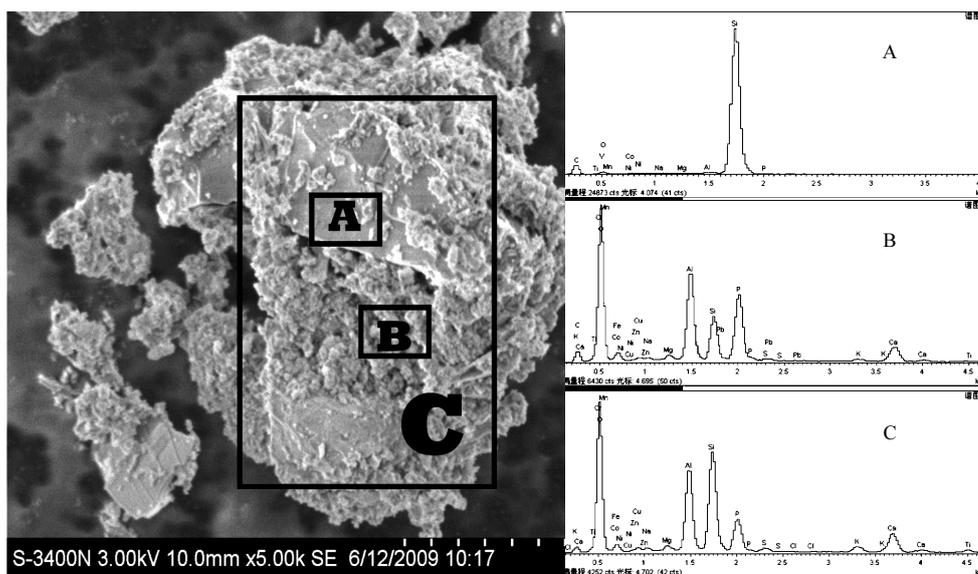


图 8 污泥焚烧后底渣不同颗粒的 SEM-EDS(图 A 块状;B 絮状;C 整个面)

Fig.8 SEM-EDS image of bottom ash after sewage sludge incineration at different locations

### 3.4 不同焚烧空气过剩系数对 Pb 迁移与形态转化的影响

考察了空气过剩系数  $\lambda$  分别为 1、1.1、1.2、1.5、2 条件下,污泥含水率为 0,焚烧温度为 900℃,焚烧时间为 20min 条件下的 Pb 的迁移特性.污泥焚烧所需要的理论空气量  $V_0$  是根据污泥所含的元素 C、H、O、S 的含量确定(表 1),利用式(2)计算理论空气量  $V_0$ .

$$V_0 = \frac{1}{0.21} \left[ 1.867C + 5.6 \left( H - \frac{O}{8} \right) + 0.7S \right] \quad (2)$$

从图 4(d)可以看出,当  $\lambda$  从 1 增加到 1.2 时,焚烧底渣中 Pb 的含量有下降的趋势;当  $\lambda$  从 1.5 增加到 2 时,底渣中 Pb 的含量有显著的降低,另外就 Pb 的残留率来看,随着  $\lambda$  的增加,Pb 的残留率有下降的趋势,底渣中 Pb 的形态分析结果表明[图 5(d)],当  $\lambda$  在 1~1.1 之间时,Pb 的活动态(F1+F2+F3)变化不大;当  $\lambda$  从 1.2 增加到 2 时,Pb 的活动态从 20.5%增加到 26.68%,当  $\lambda$  在 1.5 时 Pb 的残渣态比例最高.污泥不完全燃烧可导致能源的不完全利用和有机氯化物

如 PCDD/F 的产生<sup>[38]</sup>,当空气过剩系数较高时,得到较低的 Pb 残留率,并且焚烧炉中挥发态的 Pb 可能被空气流速带出.由于在合适的氧化环境中生成的金属氧化物具有较高的熔点<sup>[39]</sup>,因此建议污泥焚烧时,空气过剩系数在 1.5 左右较为合适,此时 Pb 的存在对底渣及大气污染减小.

### 3.5 不同吸附剂对 Pb 迁移与形态转化的影响

向干污泥样品中添加 4 种固体吸附剂(CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,高岭土,粉煤灰),添加剂与污泥的质量比设定为 1/5、1/10、1/15、1/20、1/40,然后把添加剂与污泥混匀.污泥焚烧条件为:温度为 900℃,焚烧时间为 20min,空气过剩系数为  $\lambda=1.2$ .图 9 对比了 4 种吸附剂对重金属的吸附效果,当固体吸附剂添加比例为 1/10 时,从控制重金属 Pb 挥发角度来看,CaO 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 要优于粉煤灰和高岭土.

当 CaO 添加比例从 1/40 到增加到 1/10 时,Pb 的残留率从 79.51%增加到 89.55%.对添加 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,高岭土比例分别是 1:40 及 1:5 两种焚烧底渣进行了 XRD 分析,结果表明底渣主要以 Ca-

Si-Al 的氧化物组成,包括  $\text{NaAlSiO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{K}_8\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{15}$  等,其中 Pb 可能与高岭土生成了  $\text{PbAl}_2\text{SiO}_8$  或  $\text{PbAl}_2\text{O}_4$ ,Pb 可能与 CaO 生成  $\text{CaPbO}_4$  有利于抑制 Pb 的挥发<sup>[40-41]</sup>.

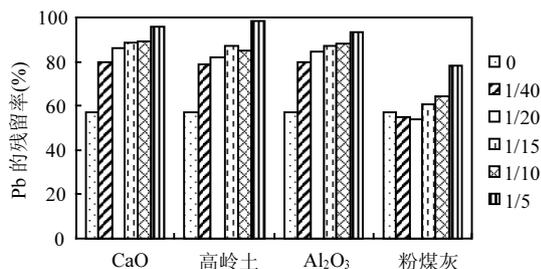


图9 污泥添加不同比例固体吸附剂焚烧后底渣中 Pb 的残留率

Fig.9 The residual rate of Pb in the bottom ash after adding different proportion of adsorbents during sludge incineration

添加剂对重金属的吸附包括物理吸附和化学吸附,其中物理吸附主要以重金属蒸汽在孔内凝结为主,尽管污泥焚烧中痕量元素的浓度达不到饱和,但由于孔内扩散、开尔文效应和灰焦颗粒和固体添加剂高比表面性,使得挥发出来的痕量元素可以在高于露点的温度下凝结,即发生毛细管凝聚;化学吸附是添加剂表面和内部小孔表面存在的活性位(如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  等),这些活性位在高温下可以与重金属化合物反应生成稳定的晶体和玻璃体,导致 Pb 残留在底渣中.其实固体吸附剂活性中心与重金属化合物分子的相互作用取决于重金属的化学性质,另外这些活性位的分布也是不均匀的,所以各重金属化合物对活性位的竞争具有选择性<sup>[12,40]</sup>.向污泥中添加固体添加剂,会引起底渣性质的改变,不同添加剂对痕量元素具有不同的抑制效果;另外,对不同的重金属,各吸附剂所表现出的吸附能力也不同,这主要与吸附剂组分、吸附剂粒径、粒径分布、表面积的大小、及活性位的多少等因素有关系<sup>[42]</sup>.

### 3.6 实验与模型计算结果对比分析

以加入固体吸附剂脱除 Pb 的实验和热力学平衡模型计算结果做为对比基础.本次实验研究使用的吸附剂有 CaO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、粉煤灰和高岭土,其中高岭土的化学式是  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,具有

从周围介质中吸附各种离子及杂质的性能,在加热至接近其熔点(一般超过  $1000^\circ\text{C}$ )时,物质自发地充填粒间隙而致密化,升温过程中会发生一系列物理化学变化(脱水作用、分解作用、生成莫来石,易熔杂质熔化生成玻璃相充填于质点间的空隙等),而导致制品收缩的性能,焙烧时,坯料中若混有大量的石英,它将发生晶型转化.另外一种吸附剂粉煤灰的化学组成类似于粘土的化学组成,组要包括  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、CaO 和未燃尽炭.

从图 2(a)可以看出,未加吸附剂时, $\text{PbO}(\text{g})$ 开始生成时的温度为  $800\text{K}$ ,当加入吸附剂  $\text{SiO}_2$  后  $\text{PbO}(\text{g})$ 开始形成时的温度比不加吸附剂温度有所升高(表 4),而加入 CaO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后其温度基本不变;随着温度升高,  $(\text{PbO})(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{s})$ 、 $\text{PbSiO}_3(\text{s})$  和  $\text{CaPbO}_4(\text{s})$  向  $\text{PbO}(\text{g})$  转化超过 50% 比例时,三种吸附剂都比不加吸附剂温度有所提升(表 4),其中提升温度顺序为  $T(\text{CaO}) = T(\text{SiO}_2) > T(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ;当 Pb 完全以  $\text{PbO}(\text{g})$  形式存在时,提升温度顺序为  $T(\text{Al}_2\text{O}_3) > T(\text{SiO}_2) = T(\text{CaO})$ .从抑制  $\text{PbO}(\text{g})$  的挥发效果来看, $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 CaO 抑制  $\text{PbO}(\text{g})$  生成的温度区间分别为  $800 \sim 1050\text{K}$ 、 $400 \sim 1000\text{K}$ 、 $900 \sim 1050\text{K}$ ,其中加入 CaO 仅在较窄的温度范围有  $\text{CaPbO}_4(\text{s})$  存在,而加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在较宽的温度范围内有  $(\text{PbO})(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{s})$  存在,因此热力学模型表明吸附剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  从抑制 Pb 挥发的角度来讲要优于吸附剂 CaO,这与本次实验结果并不能较好吻合.

表4 污泥焚烧过程中添加吸附剂前后  $\text{PbO}(\text{g})$  生成温度变化

Table 4 The range of temperature with different proportions of  $\text{PbO}(\text{g})$  after adding sorbents

吸附剂类型	$\text{PbO}(\text{g})$ 形成温度 (K)	$\text{PbO}(\text{g})$ 比例>50%时的温度(K)	$\text{PbO}(\text{g})$ 的比例=100%时的温度(K)
未加吸附剂	800	950	1000
$\text{Al}_2\text{O}_3$	800	1000	1300
$\text{SiO}_2$	900	1050	1100
CaO	800	1050	1100

本次热力学模型计算与重金属 Pb 的迁移行为模拟实验结果有一定的差异,可能由于 Pb 向气相转变受到其形成的氯化物蒸发压力和气固相质量转换条件等因素限制,并且污泥在焚烧室内停留时间较长,而烟气排出时间较短,Pb 平均的蒸发百分

比明显低于热力学计算所设定的挥发值;另外在污泥焚烧实验中,含量较高的固相重金属元素与其他固相主要元素反应生成稳定的硅酸盐和铝酸盐;实验中维持空气送风,因而随着可燃物质的殆尽,烟气中氧浓度的提高,氯化反应受到阻碍,重金属的挥发释放受到抑制;为了简化热力学平衡计算,未考虑合成污泥样品的主要元素,如 Si、Ca、Al、P 等,因而,潜在稳定的硅酸盐和铝酸盐形成和主要元素与 Cl 可能发生的反应被忽略。

应强调的是,虽然 FACTsage 化学热力学平衡计算软件可较好地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<sup>[43-44]</sup>: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,但对污泥实际燃烧过程 Pb 的排放行为及控制仍然具有良好指导作用。

## 4 结论

4.1 热力学平衡模型计算得到污泥焚烧过程中 Pb 主要以 PbO(g)形式挥发;当氯化物存在时,Pb 主要以 PbCl<sub>2</sub>(g)形式挥发,并且氯化物有促进 Pb 挥发的趋势;当硫化物存在时,有 PbSO<sub>4</sub>(s)生成,硫化物可以阻滞 Pb 的挥发。另外热力学平衡模型计算得到污泥焚烧过程中固体吸附剂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaO 的加入有稳定的 (PbO)(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(s)、PbSiO<sub>3</sub>(s) 和 CaPbO<sub>4</sub>(s) 化合物生成,延缓了 PbO(g)生成温度,并且 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Pb 脱除效果优于 SiO<sub>2</sub> 和 CaO。

4.2 随着焚烧温度的升高,焚烧底渣中 Pb 的残留量有减小的趋势,并且底渣中 Pb 的易还原态比例逐渐增加,残渣态比例有下降的趋势;焚烧时间的延长,对焚烧过程中 Pb 的挥发影响不大,但底渣中 Pb 的残渣态比例有所减小。

4.3 焚烧过程中含水率对重金属 Pb 的迁移影响较大,水分的增加导致 Pb 的氯化态向氧化态转变,抑制了 Pb 的氯化物的挥发;随着空气过剩系数的增加,Pb 的残留率有下降的趋势,但当空气过剩系数过高,挥发态的 Pb 可能被空气流速带出而导致 Pb 污染物外排;污泥焚烧过程中四种固体吸附剂 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粉煤灰和高岭土的加入有利于 Pb 的残留并固定在焚烧底渣中,从控制 Pb 挥发角度来看,CaO 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 要优于粉煤灰和高岭土。

## 参考文献:

- [1] Manara P, Zabaniotou A. Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion – A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012,16(5):2566–2582.
- [2] José M T, José C, Luis M C. The partitioning of heavy metals in incineration of sludges and waste in a bubbling fluidized bed: 2. Interpretation of results with a conceptual model [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005,126(1–3):158–168.
- [3] European directive 94/67 on incineration of hazardous wastes [S]. 1994.
- [4] Riaeq R G, Hansell D W, Seeker W R. Prediction of metals emissions and partitioning in coal-fired combustion systems [J]. *Fuel Processing Technology*, 1994,39(1/3):219–236.
- [5] 马学文,翁焕新,章金骏.中国城市污泥重金属和养分的区域特性及变化 [J]. *中国环境科学*, 2011,31(8):1306–1313.
- [6] Clarke L B, Sloss L L. Trace elements emissions from coal combustion and gasification [R]. London: IEA Coal Research Report, 1992,356–367.
- [7] 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]. *J. Environ. Sci.*, 2010,22(5):760–768.
- [8] Ginsberg T, Liebig D, Modigell M, et al. Multizonal thermochemical modelling of heavy metal transfer in incineration plants [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2012,90(1):38–44.
- [9] Linak W P, Wendt J O L. Toxic metal emissions from incineration: mechanisms and control [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1993,19:145–185.
- [10] Cahill C A, Newland L W. Comparative efficiencies of trace metal extraction from municipal incinerator ashes [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1982,11:227–239.
- [11] Belevi H, Moench H. Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators.1.Field Studies [J]. *Environ.*

- Sci. Technol., 2000,34:2501-2506.
- [12] 刘敬勇,孙水裕.污泥焚烧中铅的形态转化及脱除的热力学平衡研究 [J]. 高等学校化学学报, 2010,31(8):1605-1613.
- [13] Wang K S, Chiang K Y, Tsai C C, et al. The effects of FeCl<sub>3</sub> on the distribution of the heavy metals Cd, Cu, Cr, and Zn in a simulated multimetal incineration system [J]. Environment International, 2001,26:257-263.
- [14] Wang K S, Chiang K Y, Lin S M, et al. Effect of chlorides on emissions of toxic compounds in waste incineration: Study on partitioning characteristics of heavy metal [J]. Chemosphere, 1999,38:1833-1849.
- [15] Verhulst D, Buekens G. Thermodynamic behaviour of metal chlorides and sulfates under the conduction of incineration furnaces [J]. Environ. Sci. Technol., 1996,30(1):50-56.
- [16] 吴 荣,李清海,蒙爱红,等.垃圾焚烧中吸附剂对 Cd、Pb 迁移分布的影响 [J]. 环境科学, 2009,30(7):2174-2179.
- [17] Chen J C, Wey M Y, Yao-Chi Lin. The adsorption of heavy metals by different sorbents under various incineration conditions [J]. Chemosphere, 1998,37(13):2617-2625.
- [18] Durlak S K, Biswas P, Shi J C. Equilibrium analysis of the affect of temperature, moisture and sodium content on heavy metals missions from municipal solid waste incinerators [J]. Journal of Hazardous Materials, 1997,56:1-20.
- [19] Zhao Y C, Stucki S, Ludwig C, et al. Impact of moisture on volatility of heavy metals in municipal solid waste incinerated in a laboratory scale simulated incinerator [J]. Waste Management, 2004,24:581-587.
- [20] Abanades S, Flamant G, Gauthier D. Kinetics of heavy metal vaporization from model wastes in a fluidized bed [J]. Environ. Sci. Technol., 2002,36:3879-3884.
- [21] Chen J C, Wey M Y, Ou W Y. Capture of heavy metals by sorbents in incineration flue gas [J]. Sci. Total Environ., 1999,228:67-77.
- [22] José C, José M T. Incineration of doped sludges in fluidized bed. Fate and partitioning of six targeted heavy metals. I. Pilot plant used and results [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000,80:81-105.
- [23] José M T, José C, Luis M C. The partitioning of heavy metals in incineration of sludges and waste in a bubbling fluidized bed: 2. Interpretation of results with a conceptual model [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005,126:158-168.
- [24] Liu Z S. Control of heavy metals during incineration using activated carbon fibers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142:506-511.
- [25] 刘敬勇,孙水裕.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 [J]. 中国有色金属学报, 2010,20(8):355-365.
- [26] Morf L S, Brunner P H, Spaun S. Effect of operating conditions and input variations on the partitioning of metals in a municipal solid waste incinerator [J]. Waste Management, 2000,18:4-15.
- [27] Jorg W, Stucki S. Similarity laws for the tubular furnace as a model of a fixation-bed waste incinerator [J]. Chemical Engineering and Technology, 1999,22:209-222.
- [28] Tchobanoglous G, Theisen H, Vigil S. Intergrated solid waste management engineering principles and management issues [M]. 1st ed., McGraw-Hill, 2000:294-295.
- [29] Quevauviller P H, Rauret G, López-Sánchez J F, et al. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure [J]. Sci. Total Environ., 1997,205:223-234.
- [30] Flemming F. Trace elements from coal combustion [D]. Copenhagen: Technical University of Denmark, 1995.
- [31] 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.
- [32] Verhulst D, Buekens G. Thermodynamic behaviour of metal chlorides and sulfates under the conduction of incineration furnaces [J]. Environ. Sci. Technol., 1996,30(1):50-56.
- [33] Lars S, Flemming J F, Johan E H. On the fate of heavy metals in municipal solid waste combustion Part I: devolatilisation of heavy metals on the grate [J]. Fuel, 2003,82(18):2273-2283.
- [34] Liu Z Z, Qian G R, Sun Ying, et al. Speciation evolutions of heavy metals during the sewage sludge incineration in a laboratory scale incinerator [J]. Energy Fuels, 2010,24:2470-2478.
- [35] 刘 刚,池 涌,蒋旭光,等.电镀污泥焚烧后的灰渣分析 [J]. 动力工程, 2006,26:577-579.
- [36] Werthera J, Ogadab T. Sewage sludge combustion [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1999,25:55-116.
- [37] Zhao Y C, Stucki S, Ludwig Ch, et al. Impact of moisture on volatility of heavy metals in municipal solid waste incinerated in a laboratory scale simulated incinerator [J]. Waste Management, 2004,24:581-587.
- [38] Murakami T, Suzuki Y, Nagasawa H, et al. Combustion characteristics of sewage sludge in an incineration plant for energy recovery [J]. Fuel Processing Technol., 2009,90:778-783.
- [39] 刘连芳,李爱民,李润东,等.污泥热化学处理过程中重金属在底灰中的残留特性研究 [J]. 沈阳航空工业学院学报, 2004,21:73-75.
- [40] Scotto M V, Uberoim. Metal capture by sorbents in combustion processes [J]. Fuel Processing Technology, 1994,39:357-372.
- [41] Yao H. Study on fundamental emission characteristics of trace metal compounds and their control in combustion processes [D]. Japan: Toyohashi University of Technology, 2002.
- [42] 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.
- [43] 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):585-588.
- [44] 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.

**作者简介:** 刘敬勇(1979-),男,河南南阳人,副教授,博士,主要从事固体废物处理处置过程中污染物的控制工作。