

# 垃圾焚烧中氯化物对重金属 Cd 迁移转化特性的影响

陈勇, 张衍国\*, 李清海, 祖玉群, 陈昌和

(清华大学热能工程系热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

**摘要:**采用管式炉和模拟垃圾对垃圾焚烧中氯化物对重金属 Cd 迁移转化特性的影响进行了研究, 使用 ICP-AES(美国 EPA 消解方法)、SEM、EDS 和 XRD 分析技术对重金属浓度、灰渣表面形貌、成分和灰渣 X 射线衍射物相等进行了分析。结果表明, 氯化物的加入均使得 97% 以上的 Cd 分布于飞灰中, 且随氯化物含量的增加在飞灰中的分布逐渐增加。有机氯 PVC 和无机氯 NaCl 含量的变化对 Cd 迁移分布的影响没有显著差别。PVC 对 Cd 迁移分布影响受温度影响显著, 550°C 时 Cd 在飞灰中分布为 80.51%, 850°C 时 Cd 在飞灰中的分布上升为 97.91%, 但在温度超过 CdCl<sub>2</sub> 的熔点 568°C 后温度的影响较小。NaCl 对 Cd 的迁移分布受温度影响不明显, 加入 NaCl 后 550°C 时 Cd 在飞灰中分布为 95.02%, 1000°C 时在飞灰中的分布为 96.58%。氯化物存在下停留时间对 Cd 迁移分布没有显著影响。底渣和飞灰的 SEM/EDS 和 XRD 分析表明, PVC 和 NaCl 对 Cd 迁移转化作用机理不同。

**关键词:**垃圾焚烧; 重金属; 镉; 氯化物; 迁移分布; 形态转化

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1446-06

## Effects of Chlorides on Cd Partitioning and Speciation in a Simulated MSW Incinerator

CHEN Yong, ZHANG Yan-guo, LI Qing-hai, ZHUO Yu-qun, CHEN Chang-he

(Key laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Thermal Engineering Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The effects of chlorides (including inorganic chloride NaCl and organic chloride PVC) on Cd emission in MSW (municipal solid waste) incineration was investigated using a simulated tubular furnace and the simulated MSW spiked with heavy metals. The concentrations of heavy metals were measured by ICP-AES after the digesting of samples including bottom ash, fly ash and flue gas according to related USEPA Methods. Heavy metal species in bottom ash and fly ash were identified by X-ray diffraction technique and the spectra of elements distributed and micrographs of bottom ash and fly ash were detected by energy dispersive X-ray system and scanning electron microscope, respectively. The results indicated that the emission of Cd tended to be enhanced with the increasing of chloride content, and 97% Cd partitioned in fly ash after spiked chlorides. However, the content effect of inorganic chloride NaCl and inorganic chloride PVC on Cd emission had no significant difference. The effect of PVC on Cd partitioning was affected by temperature, 80.51% Cd partitioned in fly ash at 550°C and 97.91% Cd partitioned in fly ash at 850°C, when temperature went above the melting point of CdCl<sub>2</sub> (568°C), the effect of temperature became less important. The effect of NaCl on Cd partitioning was not affected by temperature, 95.02% Cd partitioned in fly ash at 550°C and 96.58% Cd partitioned at 1000°C when spiked NaCl. Residence time had no significant effect on Cd partitioning with spiked chlorides. The two different mechanisms of chlorides effects on Cd emission were identified by bottom ash and fly ash analysis using SEM/EDS and XRD technique.

**Key words:** MSW incineration; heavy metal; cadmium; chloride; partitioning; speciation

焚烧法是一种具有减量化、无害化、资源化等优点的垃圾处理技术, 但设计、运行的缺陷和不足使得垃圾焚烧不可避免地产生二次污染, 特别是其中的重金属污染, 已成为目前垃圾焚烧环保方面的研究热点<sup>[1~7]</sup>。前人研究表明<sup>[8~12]</sup>, 垃圾焚烧中重金属的迁移分布不仅与焚烧环境、重金属及化合物的物化特性有关, 还与垃圾中氯、硫、水分等组分有关。垃圾中含有大量的塑料和厨余, 其中含有的 PVC 和 NaCl 是形成焚烧中自由氯和 HCl 的主要来源。一定条件下生成的氯及 HCl 与重金属反应, 生成颗粒小、沸点低的重金属氯化物。重金属氯化物的蒸发压力高于氧化态, 从而加剧了重金属的挥发。垃圾焚烧中氯对

重金属迁移转化的影响极为重要, 逐渐成为国际上研究的热点<sup>[13~16]</sup>, 但国内关于氯化物对单一重金属 Cd 的迁移转化尚未展开深入研究。Cd 极易在飞灰中富集, 富集因子可达 100, 同时 Cd 在飞灰中的多环芳烃(PAHs)和低环 PAHs 之间的反应起着重要作用, 已成为各国垃圾焚烧中限排的重金属之一。本实验以 Cd 为对象, 深入研究了氯化物对 Cd 迁移转化特性的影响。

收稿日期: 2007-06-18; 修订日期: 2007-08-21

作者简介: 陈勇(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为固体废弃物的清洁燃烧及污染防治, E-mail: yong-chen03@mails.tsinghua.edu.cn

\* 通讯联系人, E-mail: zhangy@ mail.tsinghua.edu.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 垃圾配制

实验中所用垃圾是根据中国垃圾的典型成分及比例配制而成, 模拟垃圾的组成及成分分析见表 1。实验中垃圾使用面粉、硬纸壳、木屑、棉布、聚乙烯(PE)及惰性物质( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ )来模拟真实垃圾中典型成分如厨余、纸张、木头、破布、塑料以及少量的不可燃质(如玻璃、陶瓷、砂土等)。通过加入去离子水调节模拟垃圾中的水分含量为 50%, 用以模拟高水分含量的中国垃圾。重金属添加时不考虑模拟垃圾组分中的重金属背景浓度。为了分析方便, 重金属的添加浓度高于实际垃圾中重金属浓度, Cd 的添加浓

度为 0.2 g/kg, 所添加的重金属化合物为  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。研究中分别考察 2 种氯化物( $\text{NaCl}$ 、PVC)含量、温度和停留时间对 Cd 迁移转化的影响。氯含量(占垃圾质量分数)考察范围为 0%、2%、4% 和 8%。添加时不同氯化合物的添加量折算到含相同的当量氯含量。在氯含量为 4.0% 质量分数的条件下分别研究焚烧温度和停留时间对 Cd 迁移分布的影响。在 4.0% 质量分数氯含量、焚烧温度 850°C、焚烧时间 12 min 实验条件下对焚烧底渣和飞灰样品进行物相分析、扫描电镜分析及能谱分析, 研究不同氯化合物对垃圾焚烧中重金属形态转化及灰渣表面形貌的影响, 探讨不同氯化物对垃圾焚烧中 Cd 迁移转化的影响机理。

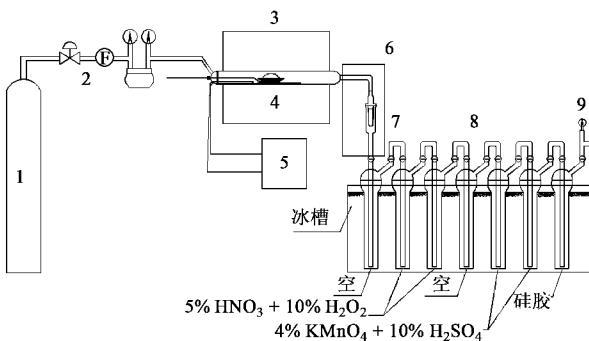
表 1 模拟垃圾组成及分析

Table 1 Composition of the simulated MSW sample

模拟垃圾样品原料	元素分析/%					工业分析/%			模拟样 配比/%
	C	H	O	N	S	水份	灰份	挥发份	
面粉	43.47	6.74	46.76	2.93	0.10	12.75	0.54	79.04	40
纸张	39.44	5.60	53.73	1.13	0.10	9.41	7.46	83.55	25
木屑	48.04	6.34	44.65	0.97	未检出	42.56	0.57	56.51	10
塑料	85.34	14.57	0.09	0	未检出	0.09	0.56	99.87	10
棉布	41.34	6.28	50.88	1.47	0.03	6.73	0.82	92.33	5
惰性物质( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ )									10

### 1.2 实验装置

图 1 为管式炉实验系统示意。Jorg 等<sup>[17]</sup>的研究证实该方法是一种有效模拟实际炉排焚烧炉重金属迁移分布的实验手段。



1. 气瓶; 2. 流量控制器; 3. 管式炉; 4. 石英管反应器; 5. 温控仪; 6. 保温系统; 7. 玻璃纤维过滤器; 8. 烟气吸收装置; 9. 热电阻

图 1 实验装置示意

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

装置由供气部分、管式炉反应器、飞灰捕捉、烟气吸收、温度检测及控制、气密性检测等部分组成。焚烧室为内径为 55 mm, 长 1.2 m 的石英管, 设计有一次风和二次风的入口, 通过控制一、二次风的流量

调节控制燃烧效果。燃烧室采用具有比例、积分和微分调节(PID)自整定功能的 KSG60-11 快速升温管式炉加热, 程序跟踪精度为  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。飞灰由玻璃纤维滤筒进行捕集, 该滤筒对粒径 3 以上的颗粒捕捉效率为 99.99%。根据 US EPA Method 5, 必须保证过滤器处温度在 100°C 以上, 防止烟气冷凝。烟气吸收根据 US EPA Method 5 和 Method 29 进行。

### 1.3 实验步骤及分析方法

设定实验温度, 待燃烧室温度稳定后, 将盛有垃圾样品的石英舟缓慢推入燃烧室中部, 调节一、二次风流量使燃烧充分, 待燃烧结束后将石英舟反向拉出。焚烧时间为 12 min, 在实验前另有实验确定, 焚烧时间的确定依据主要确保垃圾充分燃烧完全。实验过程中对焚烧炉出口飞灰过滤系统进行保温, 防止烟气冷凝, 影响飞灰捕集。实验结束后, 收集石英舟中的残余物视为底灰, 滤筒中的捕捉物和石英管冲洗下来的残留物视为飞灰, 吸收瓶中的捕捉物视为烟气中重金属。

捕捉物质经消解后使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)进行分析, 消解程序参照 US EPA Method 3 005a、3 010b 和 3 050b。重金属在底渣、飞灰和烟气中分布采用归一化分布表示:

归一化分布 = (底渣、飞灰和烟气中各自重金属质量) ÷ (底渣、飞灰和烟气中所测量到的重金属质量总和)

使用扫描电子显微镜(SEM)对焚烧后的底渣和飞灰样品进行表面形貌观察分析, 使用能谱分析(EDS)对样品表面的特征形貌的成分进行表征, 结合粉末X射线衍射对底渣和飞灰样品中重金属的物相分析, 从而获得氯化物对重金属Cd迁移转化的影响规律和作用机理。

## 2 结果与分析

### 2.1 氯化物含量对Cd迁移分布的影响

图2为850℃、停留时间12 min条件下氯化物含量对Cd在底渣、飞灰和烟气中迁移分布的影响。

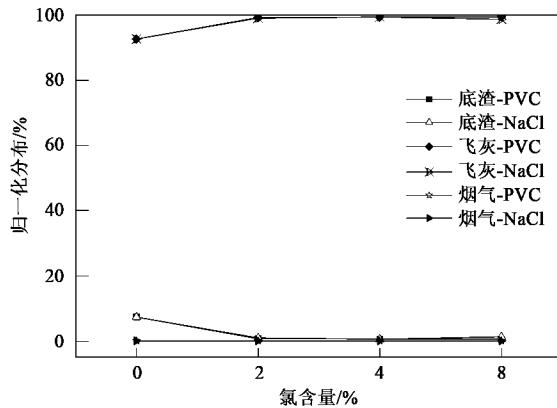


图2 氯含量对重金属Cd迁移分布的影响

Fig. 2 Effects of chlorides content on Cd partitioning (850℃)

未加入氯时,Cd在底渣中的归一化分布(以下简称分布)为7.33%,在飞灰中为92.67%,烟气中为0.加入2%质量分数的NaCl后,Cd在底渣中分布降为0.89%,在飞灰中的分布增为99.11%.而加入2%质量分数的PVC后Cd在底渣中的分布为0.66%,在飞灰中的分布为99.34%.随着氯化物加入量的增加,Cd在底渣中分布有所降低,在飞灰中的分布有所升高,但随氯含量增加Cd在底渣、飞灰和烟气的分布变化不显著.有机氯PVC和无机氯NaCl含量对Cd迁移分布的影响没有显著差别.

### 2.2 焚烧温度对Cd迁移分布的影响

图3为NaCl和PVC分别存在下温度对Cd迁移分布的影响.实验表明,随着温度的升高,PVC对Cd迁移分布的影响受温度影响显著.550℃下Cd在底渣中的分布为19.49%,700℃时为5.00%,850℃时为2.09%,1000℃时为0.49%.随温度的升高,Cd在

底渣中的分布显著降低,同理在飞灰中的分布显著升高.加入NaCl后Cd在底渣中的分布随温度的升高而逐渐降低,同理在飞灰中的分布逐渐升高,但影响幅度有限,NaCl对Cd迁移分布的影响受温度的影响不显著.整个考察温度范围内,未检测到Cd在烟气中的分布.

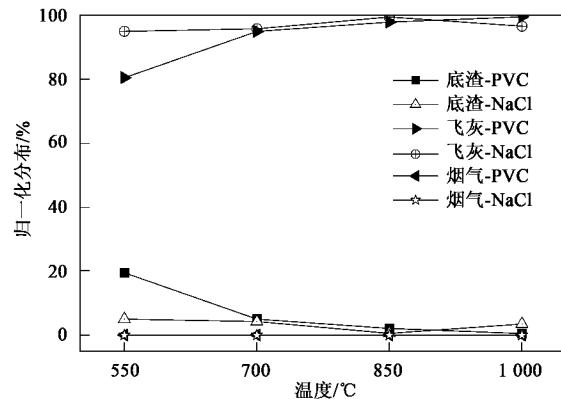


图3 氯化物存在下温度对重金属Cd在底渣中迁移分布的影响

Fig. 3 Effect of temperature on Cd partitioning spiked chlorides

### 2.3 停留时间对Cd迁移分布的影响

图4为NaCl和PVC分别存在下垃圾焚烧停留时间对Cd迁移分布的影响.

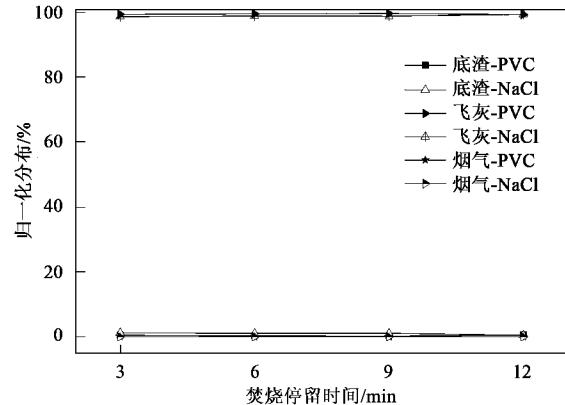


图4 氯化物存在下停留时间对重金属Cd迁移分布的影响

Fig. 4 Effect of residence time on Cd partitioning spiked chlorides

实验发现,停留时间的增加使得Cd从底渣向飞灰迁移的比例增加,但增加幅度有限.加入PVC后停留时间为3 min时Cd在飞灰中分布为99.50%,6 min时的分布为99.65%,9 min时的分布为99.75%,12 min时的分布为99.42%,相差在1%以内.同理加入NaCl后3 min时Cd在底渣中的分布为1.25%,6 min时为1.03%,9 min时为1.08%,12 min时为0.51%,加入NaCl后停留时间对Cd的影响也

一样不显著。

#### 2.4 底渣和飞灰的 SEM/EDS 分析

图 5(a)、5(b) 为分别加入 NaCl 和 PVC 后 1000 倍下底渣典型的 SEM 图。底渣的 SEM 图像显示, 加入 NaCl 后, 焚烧底渣有明显的浅色块状物质和较为灰色的颗粒物质。经 EDS 能谱分析表明, 浅色块状物质主要成分为 Na、Cl, 为滞留在底渣中的无机氯 NaCl, 其它灰色物质的成分主要是 Ca、Si、O、Cl, 其中 Ca、O 含量最高, 质量分数分别为 41.51% 和 37.02%, 为垃圾焚烧后的灰份物质。加入 PVC 后的底渣较为疏松, 有明显的块状物质。其中块状物质主要是 Al 的氧化物, 其它疏松物质主要成分为 Ca、O、Si、Mg、Na、Al、P 等。EDS 分析显示, 无论加入 NaCl 还是 PVC, 底渣中均未发现有 Cd 的分布, 这与 ICP-AES 分析结果一致。

图 5(c)、5(d) 为分别加入 NaCl 和 PVC 后飞灰典型的 SEM 图像。由图可见, 两者有显著差别。加入 NaCl 的飞灰低倍(1000×)下有明显的脉状物质和球状颗粒物质, EDS 分析显示脉状物质主要成分为 Cd、Cl、Na、O、K、Si, 质量百分含量分别为 39.38%、44.33%、9.12%、3.83%、2.65% 和 0.68%。球状颗粒在高倍(8000×)下其表面光滑, 十分规则[图 5(c)]。EDS 分析表明其成份主要为 Cd、Cl、O 和少量的 Na、S, 质量分数分别为 65.50%、20.22%、11.44%、1.02% 和 1.82%, 旁边的细颗粒物质主要是一些细颗粒灰, 成分主要是 Ca、Mg、Na、Al、Si 等物质。加入 PVC 的飞灰在低倍(1000×)下有明显长条脉状物质和球状颗粒物质, 但球状不如加入 NaCl 时飞灰中的球状物质规则。球状物质主要成分为 Cd、Cl、O、Si、Ca, 质量分数分别为 65.96%、15.51%、15.06%、

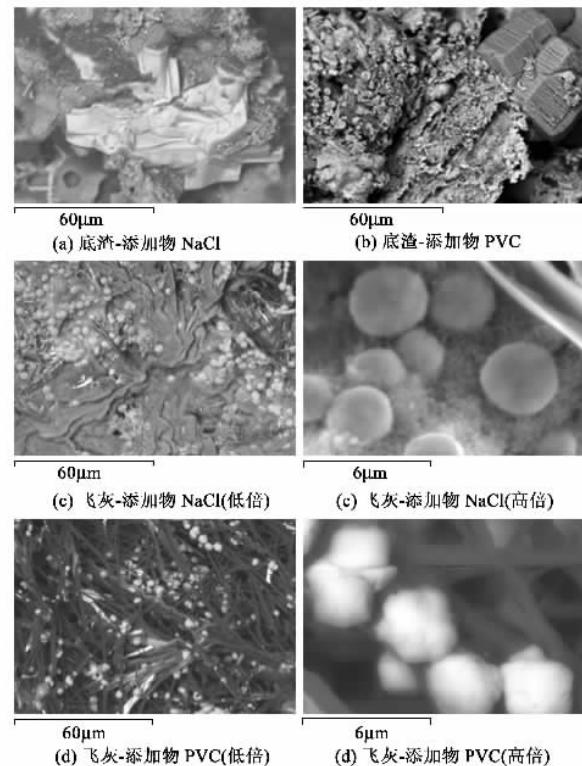


图 5 加入氯化合物后底渣、飞灰的典型 SEM 图像

Fig.5 Typical SEM image of bottom ash and fly ash spiked chlorides

2.01% 和 1.47%。脉状物质主要成分为 O、Cd、Si、Cl、Ca、Al、Na, 质量分数分别为 40.53%、19.80%、14.43%、13.48%、5.48%、3.86% 和 2.42%。

#### 2.5 底渣和飞灰的 XRD 分析

对分别加入 NaCl 和 PVC 的垃圾焚烧底渣和飞灰进行 X 射线衍射(XRD)物相分析, 其中表 2 列出了底渣和飞灰中 Cd 的主要物相成分。

表 2 氯化物对底渣和飞灰中 Cd 的主要物相影响的 XRD 分析

Table 2 Effects of chlorides on Cd speciation in bottom ash and fly ash identified by XRD technique

添加物	底渣中 Cd 的物相	飞灰中 Cd 的物相
NaCl	ND	CdCl <sub>2</sub> (NaCl) <sub>6</sub> 、Na <sub>2</sub> CdCl <sub>4</sub> 、K <sub>2</sub> CdCl <sub>6</sub> 、K <sub>2</sub> CdSiO <sub>4</sub> 、NaCdO <sub>2</sub> 、CdO
PVC	ND	Na <sub>2</sub> CdCl <sub>4</sub> 、K <sub>4</sub> CdCl <sub>6</sub> 、K <sub>6</sub> CdO <sub>4</sub> 、Na[Cd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]、CdCl <sub>2</sub>

分析结果表明, 无论加入 NaCl 还是 PVC, 底渣中主要物相为 SiO<sub>2</sub> 和 NaCl, 未检测到 Cd 的任何物相。焚烧中, Cd 与氯生成了高挥发性的氯化物, 从而向飞灰中迁移, 使得底渣中几乎没有 Cd 的分布。加入 NaCl 的飞灰中, Cd 主要以 CdCl<sub>2</sub>(NaCl)<sub>6</sub>、Na<sub>2</sub>CdCl<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CdCl<sub>6</sub>、K<sub>2</sub>CdSiO<sub>4</sub>、NaCdO<sub>2</sub> 和 CdO 的形态存在。加入 PVC 后, 飞灰中 Cd 的主要物相成分为 Na<sub>2</sub>CdCl<sub>4</sub>、K<sub>4</sub>CdCl<sub>6</sub>、K<sub>6</sub>CdO<sub>4</sub>、Na[Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]、CdCl<sub>2</sub>。

EDS 分析显示 2 种飞灰中 Cd 的化合物元素大致相同, 通过 XRD 分析表明, 其形成的化合物不完全一致, 说明了有机氯 PVC 和无机氯 NaCl 对 Cd 迁移转化影响规律不同。

#### 2.6 重金属 Cd 质量平衡分析

本研究中重金属质量平衡定义为焚烧后产物回收 Cd 的质量与焚烧前加入 Cd 质量的比值, 如表 3 所示。由于垃圾成分复杂, 焚烧后里面含有 SiO<sub>2</sub>,

$\text{Al}_2\text{O}_3$  以及  $\text{Na} \cdot \text{Mg} \cdot \text{K} \cdot \text{Ca}$  的化合物, 焚烧中与重金属 Cd 形成复杂的化合物, 对酸消解造成一定困难, 从而影响了 Cd 的回收率。质量平衡不封闭主要归结为以下 3 个原因: ①重金属 Cd 及其化合物吸附在石英舟和焚烧炉管内壁, 未能完全回收; ②反应生成的

Cd 的复杂化合物在消解过程中未能完全消解进分析溶液; ③模拟垃圾准备过程中微量重金属的称量以及后期的复杂处理过程会带来一定的实验误差。实验结果表明, 研究中能获得较为满意的重金属质量平衡, 实验结果可靠。

表 3 重金属 Cd 的质量平衡

Table 3 Mass balance closures of heavy metal Cd

种类	氯化物含量/%				焚烧温度/℃				停留时间/min			
	0	2	4	8	500	700	850	1 000	3	6	9	12
PVC	91.0	109.8	104.8	95.0	91.3	99.7	104.8	103.7	106.7	93.6	91.0	104.8
NaCl	91.0	131.0	113.3	61.7	78.3	96.5	113.3	76.6	108.0	143.4	99.0	113.3

## 2.7 平衡模型分析

基于每种相关组分的化学势都受温度、压力、化学组分特性的影响, 使用吉布斯自由能最小的热力学平衡原理进行建模。热力学平衡模型中考虑焚烧温度、过量空气系数、垃圾组成、氯含量、重金属含量等因素后, 重金属 Cd 的成分和形态能够进行很好地计算和预测。在实验重金属浓度和平均氯含量条件下进行计算, 结果如图 6 所示。

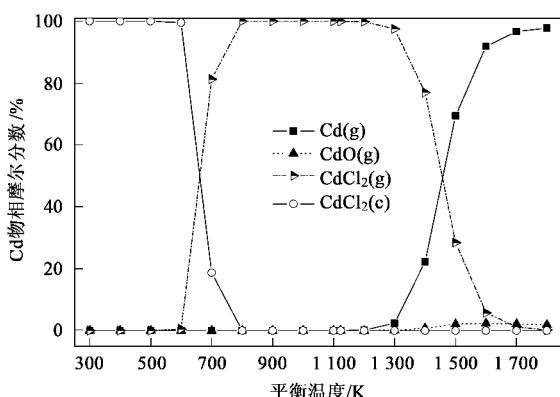


图 6 重金属 Cd 的热力学平衡模型分布计算

Fig. 6 Cd species formation prediction by equilibrium model

计算结果表明, 在 800~1 200 K 的温度区间 Cd 主要以易挥发性气态  $\text{CdCl}_2(\text{g})$  形式存在, 且有 99.99% 以上的 Cd 转化为  $\text{CdCl}_2(\text{g})$ , 若把气态  $\text{CdCl}_2(\text{g})$  视为能迁移到飞灰中的 Cd, 则可认为飞灰中有 99.99% Cd 的分布。对比实验数据, 在加入 4% 的 PVC, 850℃(1 123 K)条件下 Cd 有 99.42% 转移到了飞灰, 加入同量 NaCl 相同温度下有 99.49% 的 Cd 转移到了飞灰。计算中由于热力学数据的缺乏未考虑 Cd 的其它复杂化合物, 但模型计算值和实验值较为接近。

## 3 讨论

焚烧过程中氯化物的加入易形成自由氯和与氢结合生成 HCl, 生成的自由氯和 HCl 易与 Cd 反应生成高挥发性重金属氯化物, 从而使 Cd 向飞灰中迁移分布。加入氯化物的量越多, 生成的自由氯和 HCl 也就越多, 从而使得 Cd 向飞灰中迁移的量也就越多。Cd 是易挥发性重金属, 生成的  $\text{CdCl}_2$  的挥发性则更强, 无论是有机氯 PVC 还是无机氯 NaCl, 两者的加入均易与 Cd 生成高挥发性  $\text{CdCl}_2$ , 它们对 Cd 迁移分布的影响没有显著差别。 $\text{CdCl}_2$  的熔点为 568℃, PVC 存在下, 当温度低于  $\text{CdCl}_2$  的熔点时, 温度直接影响 Cl 与 Cd 反应的热力学、反应动力学, 传热传质等过程, PVC 对 Cd 迁移分布的影响随温度的升高变化显著。当温度超过  $\text{CdCl}_2$  的熔点后, 温度主要是对化学物质的挥发性的影响, 此时实验结果显示, PVC 对 Cd 迁移分布受温度的影响不显著。NaCl 对 Cd 迁移分布的影响在整个实验温度范围受温度影响不明显。停留时间主要影响重金属及其反应生成物的挥发时间以及气流中的颗粒夹带作用的时间。实验温度下, 氯化物的加入很快与 Cd 反应生成高挥发性氯化物向飞灰迁移, 使得停留时间的影响程度大大降低。底渣和飞灰的 SEM/EDS 分析表明, 无论是加入 NaCl 还是 PVC, 底渣的 EDS 分析均没有检测到 Cd 的分布, Cd 主要分布于飞灰之中, 这与 ICP-AES 的分析结果完全一致。焚烧中 NaCl 的加入除提供一部分 Cl 与 H 生成 HCl, 随后与 Cd 生成  $\text{CdCl}_2$ , 最终生成的  $\text{CdCl}_2$  与 NaCl 形成化合物  $\text{CdCl}_2(\text{NaCl})_6$  外, 还提供了一部分 Cl 与 K, Cd 反应生成  $\text{K}_2\text{CdCl}_6$ 。同时 NaCl 还直接与 Cd 反应生成  $\text{Na}_2\text{CdCl}_4$ 。另外飞灰中还发现了 2 种 Cd 的化合物, 分别是  $\text{K}_2\text{CdSiO}_4$ 、 $\text{NaCdO}_2$ ,

这是 Cd 与 Na 和 Si 相应的化合物反应生成的, 通过气流中的颗粒夹带作用迁移到飞灰的。飞灰中的 CdO 主要是加入的 CdO 通过直接蒸发, 然后由气流中颗粒夹带而向飞灰迁移的。PVC 的加入能提供大量的 Cl, 其与重金属 Cd 及 Na、K 等有很好的亲和性, 从飞灰的 XRD 分析结果来看, 加入 PVC 飞灰中形成了  $\text{Na}_2\text{CdCl}_4$ 、 $\text{K}_4\text{CdCl}_6$ 、 $\text{CdCl}_2$  等镉的氯化物, 同时还形成了特殊的物质  $\text{Na}[\text{Cd}(\text{ClO}_4)_3]$ 。实验结果及讨论也进一步表明 NaCl 和 PVC 对 Cd 迁移分布的影响机理不同。

#### 4 结论

(1) 氯化物的加入均使 97% 以上的 Cd 向飞灰迁移分布, 但随着氯化物加入量的增加, Cd 的迁移分布受 PVC 和 NaCl 加入量的影响不显著。

(2) 氯化物存在下随温度的升高, 无论是 PVC 还是 NaCl, 均使得 Cd 在底渣中的分布减少, 在飞灰中的分布增多。PVC 对 Cd 迁移分布的影响受温度影响显著, 但温度超过  $\text{CdCl}_2$  的熔点(568℃)后就没有显著影响, NaCl 对 Cd 迁移分布的影响受温度影响不明显。

(3) 氯化物存在下, 停留时间对 Cd 迁移分布没有显著影响。氯对重金属迁移分布的影响大于停留时间的影响。

(4) 有机氯(PVC)与无机氯(NaCl)对 Cd 迁移转化影响机理不同, NaCl 易于 Cd 形成  $\text{CdCl}_2(\text{NaCl})_6$ 、 $\text{Na}_2\text{CdCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{CdCl}_6$ 、 $\text{K}_2\text{CdSiO}_4$ 、 $\text{NaCdO}_2$ , PVC 除了与 Cd 形成  $\text{Na}_2\text{CdCl}_4$  外, 还生成  $\text{K}_4\text{CdCl}_6$ 、 $\text{Na}[\text{Cd}(\text{ClO}_4)_3]$ 、 $\text{K}_6\text{CdO}_4$ 、 $\text{CdCl}_2$  等物质。

#### 参考文献:

- [1] 董长青, 金保升, 兰计香, 等. 燃煤循环流化床掺煤燃烧城市垃圾过程中酸性气体的排放[J]. 中国电机工程学报, 2002, **22**(3): 32-37.
- [2] 李建新, 严建华, 池涌, 等. 垃圾焚烧氯对重金属迁移特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2003, **31**(6): 579-583.
- [3] 张海军, 于颖, 倪余文, 等. 采用巯基捕放剂稳定化处理垃圾焚

烧飞灰中的重金属[J]. 环境科学, 2007, **28**(8): 1899-1904.

- [4] 许鑫, 蒋建国, 陈懋皓, 等. 加速碳酸化技术对城市垃圾焚烧飞灰重金属稳定性影响研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(7): 1644-1648.
- [5] 叶敏, 王伟, 高兴保, 等. 我国垃圾焚烧飞灰性质及其重金属浸出特性分析[J]. 环境科学, 2007, **28**(1): 2646-2650.
- [6] Jakob A, Stucki S, Kuhn P. Evaporation of heavy metals during the heat treatment of municipal solid waste incinerator fly ash [J]. Environmental Science and Technology, 1995, **29**(9), 2429-2435.
- [7] Abanades S, Flamant G, Gauthier D. Modeling of heavy metal vaporisation from a mineral matrix [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, **88**(1): 75-94.
- [8] Hasan B, Hermann M. Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 1. Field Studies [J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**(12): 2501-2506.
- [9] Wang K S, Chiang K Y, Lin S M, et al. Effects of chlorides on emissions of hydrogen chloride formation in waste incineration[J]. Chemosphere, 1999, **38**(7): 1571-1582.
- [10] Wey M Y, Wu H Y, Tseng H H, et al. Experimental testing of spray dryer for control of incineration emissions[J]. Journal of Environmental Science and Health, 2003, **38**(5): 975-989.
- [11] Chen J C, Wey M Y, Liu Z S. Adsorption mechanism of heavy metals on sorbents during incineration[J]. Journal of Environmental Engineering, 2001, **127**(1): 63-69.
- [12] Verhulst D, Buekens A. Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces[J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**: 50-56.
- [13] 卢欢亮, 王伟. 改性钙基吸附剂对垃圾焚烧模拟烟气中镉的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(8): 999-1003.
- [14] Diaz-Somoano M, Martinez-Tarazona M R. High-temperature removal of cadmium from a gasification flue gas using solid sorbents[J]. Fule, 2005, **84**(6): 717-721.
- [15] 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 and Research, 2000, **18**(1): 4-15.
- [16] Uberol M, Shadman F. High-Temperature Removal Of Cadmium Compounds Using Solid Sorbents[J]. Environmental Science & Technology, 1991, **25**(7): 1285-1289.
- [17] Jorg W, Samuel S. Similarity laws for the tubular furnace as a model of a fixed-bed waste incinerator[J]. Chemical Engineering and Technology, 1999, **22**(3): 209-222.