

垃圾焚烧飞灰烧结过程重金属迁移特性研究

李润东¹, 王建平¹, 王雷¹, 李爱民¹, 杨天华¹, 魏砾宏¹, 聂永丰²

(1. 沈阳航空工业学院清洁能源与环境工程研究所, 沈阳 110034; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:对垃圾焚烧飞灰烧结处理过程 6 种重金属(Cd、Pb、Cu、Ni、Cr 和 Zn)迁移特性开展系统实验研究, 烧结实验在高温箱式电炉上进行, 着重考察烧结温度、时间、制样压力等条件对重金属残留率的影响。结果表明:Cr 残留率随温度升高而显著提高, Cu、Zn 残留率随温度升高有所波动;烧结时间对 Cu 残留率影响显著, 对其它 5 种金属影响不明显;在一定范围内, 6 种重金属残留率随制样压力增大而提高;Cd、Pb 易于挥发, 而 Cu、Ni、Cr 和 Zn 不易挥发;烧结温度、时间、制样压力对各种重金属残留率的影响程度各不相同;烧结处理可以固化大部分重金属, 同时飞灰中重金属在烧结过程中的残留率因种类不同而呈现显著差异。

关键词:垃圾; 飞灰; 烧结; 重金属; 迁移

中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2005)06-0186-04

Migration Characteristics of Heavy Metals During Sintering of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerator

LI Run-dong¹, WANG Jian-ping¹, WANG Lei¹, LI Ai-min¹, YANG Tian-hua¹, WEI Li-hong¹, NIE Yong-feng²

(1. Institute of Clean Energy and Environmental Engineering, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering; Shenyang 110034, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The sintering process is used to stabilize the heavy metal in fly ash from municipal solid waste incinerator (MSWI). Migration characteristics of 6 targeted heavy metals (Cd, Pb, Cu, Ni, Cr and Zn) in the sintering process of MSWI fly ash were investigated by experiments. Effect of several factors including sintering temperature, residence time, molding pressure and particle diameter on the migration of heavy metals were discussed in details. The results show that cadmium and lead are volatile metals, while nickel, copper, chromium and zinc belong to involatilizable metals. The effects of sintering temperature, residence time, molding pressure and particle diameter on the stabilizing efficiency differ from each other. The study shows that most of heavy metals are stabilized during the sintering process. The stabilizing efficiency of heavy metals was different for different elements.

Key words: MSW; fly ash; sinter; heavy metal; migration

焚烧法处理城市垃圾具有减容减量显著、资源化程度高等优点, 成为近年来发展最迅速的处理技术之一^[1,2]。焚烧处理后垃圾中无机成分会以灰渣的形式排出, 其中焚烧飞灰含有高浸出毒性的重金属等污染成分, 被普遍认为是一种危险废物, 必须妥善处理^[3,4]。烧结和熔融等高温处理方法可以有效控制污染, 而且还可实现资源化利用。相对与熔融处理技术而言, 烧结技术能耗低, 而且运行维护相对简单。发达国家和地区对垃圾焚烧飞灰的烧结进行了深入研究, 其中中国台湾和日本的研究比较具有代表性, 而国内相关研究刚刚起步。

飞灰烧结过程中, 大部分重金属被固化在烧结体内, 浸出特性大大降低而避免环境污染, 其余部分以气态形式挥发, 可能造成新的污染, 尤其以铅、锌、镉等低沸点元素更加突出。因此提高重金属残留率是一个重要问题。Chan 等人研究了温度、反应时间、

氯化物种类等因素对重金属挥发特性的影响^[5,6]。为了深入探讨各种烧结条件下的重金属迁移特性, 本文对我国垃圾焚烧飞灰进行收集并开展烧结实验研究, 讨论了在空气气氛条件下, 不同烧结温度、制样压力、飞灰成分等因素对 Cd、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr 等 6 种重金属固化特性的影响, 为实现飞灰中重金属最佳迁移效果提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 样品制备与分析

实验原料为采集自我国南方某垃圾焚烧厂布袋

收稿日期: 2004-10-14; 修订日期: 2004-12-03

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA644010); 中国博士后科学基金项目(2003034132); 沈阳市科技计划项目(1033064-1-04)

作者简介: 李润东(1973~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为固体废弃物无害化处理和资源化利用。

除尘器的飞灰.飞灰样品先进行均匀混合,研磨至粒度小于 150 目,并烘干去除水分的影响.参照 USEPA3050,采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 方法对飞灰样品进行溶解,然后用美国 Perkin Elmer 公司的 Analyst 200 原子吸收光谱分析仪进行重金属含量分析.利用此方法测得的飞灰中重金属含量见表 1.

表 1 飞灰中重金属含量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
Table 1 Heavy metals content of fly ash/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0.043	0.367	0.701	0.242	1.274	0.310

1.2 实验装置与实验方法

本实验采用高温箱式电炉对飞灰样品进行高温烧结.实验电炉温度上限为 $1\ 250\text{ }^{\circ}\text{C}$,炉膛尺寸为 $400\text{ mm}\times 250\text{ mm}\times 160\text{ mm}$.

使用特制模具,将经烘干去除水分的飞灰样品压制成直径为 24 mm ,高约 25 mm 的圆柱体.然后将样品置于已达到预定烧结温度的电炉内进行恒温烧结实验.烧结实验的温度变化范围 $1\ 040\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$,实验的气氛则是以空气为介质的氧化性气氛.烧结后将飞灰试样立即置于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气中冷却.

2 结果与讨论

飞灰烧结是运用较熔融法低的能量,提供粉末

颗粒的扩散能量,将大部分甚至全部气孔从晶体中排除,颗粒间产生粘结,在低于熔点温度下变成致密坚硬的烧结体,使重金属被固化在烧结体内,从而重金属析出的可能性大大降低,达到控制重金属污染的目的.为了考察重金属的固化效果,对各种重金属迁移到烧结体中的份额进行分析计算,引入残留率 R 的概念表示如下:

$$R = \frac{c_2 \times m_2}{c_1 \times m_1} \times 100\%$$
 (1)

式(1)中, R 为残留率; c_1 为烧结前灰中重金属含量; c_2 为烧结体中重金属含量; m_1 为灰质量; m_2 为烧结体质量.

2.1 温度对重金属残留率的影响

图 1 为 3 kN 制样压力,烧结 4 h 的重金属残留率. Cd 在 $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最高残留率仅为 16.96% ,且在 $1\ 040\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\ 080\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的残留率差别不大; Pb 迁移特性与 Cd 较相似,残留率变化不明显,在 $1\ 080\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 Pb 残留率达到最高为 17.87% ; Zn 在 $1\ 040\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时残留率为 78.3% ,但 $1\ 080\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时下降为 21.9% ; Ni 残留率在 $1\ 040\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到 78.3% ; Cu 在 $1\ 080\text{ }^{\circ}\text{C}$ 达到最高残留率 88.39% .

由图 1 可见,飞灰中重金属经烧结后,重金属迁移特性效果差别较大. Cd 、 Pb 残留率受烧结温度影响变化不大,并且相对于其他 4 种重金属,它们的残

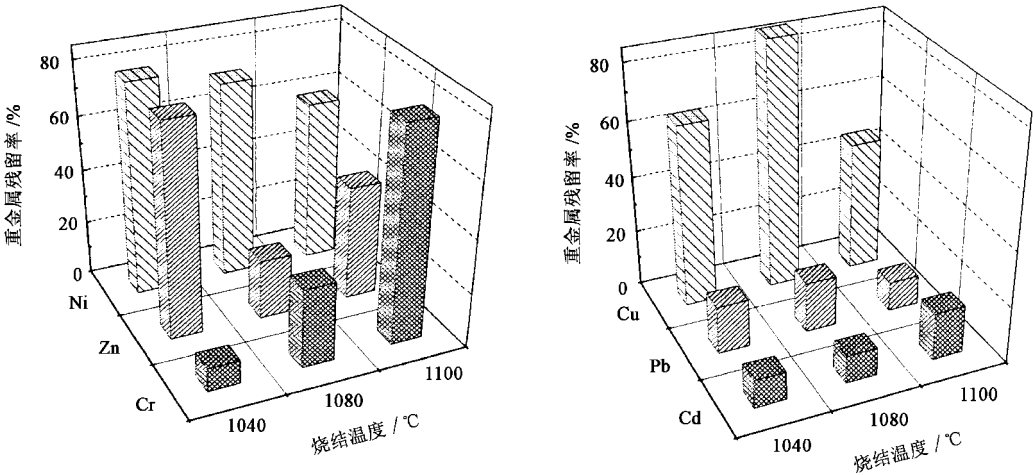


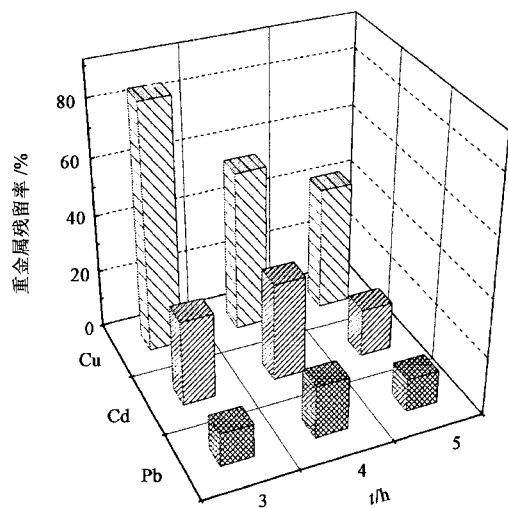
图 1 烧结温度对重金属迁移特性的影响

Fig.1 Effects of temperature on characteristics of heavy metals during sintering of fly ash

留率一直保持在一个较低的水平,对 $1\ 040\sim 1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度变化不敏感. Ni 残留率受温度影响有一定变化. Zn 、 Cu 、 Cr 的残留率受温度影响变化较大,属于对温度敏感的金属,其中 Cr 的残留率随温

度升高而稳定上升. Cd 和 Pb 残留率始终较低,属于易挥发性金属.Jacob^[7,8]等人研究证实,在 $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气气氛下, Cd 和 Pb 的挥发率可达 $98\%\sim 100\%$,与本文研究结果相近. Cd 和 Pb 的熔沸点较低,高温下

十分易于蒸发,因此 Pb、Cd 残留率也就很低。Cr 残留率随温度上升而稳定提高,这主要因为温度升高可以促进 Cr^{3+} 转变为 Cr^{6+} ,而 Cr^{6+} 较 Cr^{3+} 更不易挥发^[9],Jacob^[10]等人研究证明,在高温烧结过程中可以生成 Zn_2SO_4 或 $\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{O}_4$,从而抑制了挥发,使 Zn 的残留率降至 50%,这是 Zn 残留率变化的主要原因。Ni 的残留率随温度升高略有下降,可见其不易挥发,随温度升高,挥发量略有增大,残留率有所降低。Cu 的残留率呈波峰状,且属于不易挥发金属。



2.2 烧结时间对重金属残留率的影响

图 2 为制样压力 15kN,烧结温度为 1100℃ 时的重金属残留率。烧结 3h 后,Cu 残留率明显开始降低,烧结 3h 测得残留率为 85.4%,4h 后残留率为 55.63%,5h 后则为 43.01%;3h 后 Cd 残留率不高于 34%;Pb 残留率不高于 18%;Cr、Ni、Zn 的残留率均较高,5h 后残留率均不低于 40%,且烧结时间对它们的残留率影响不显著。

由图 2 可以看出,烧结时间对各种重金属的残

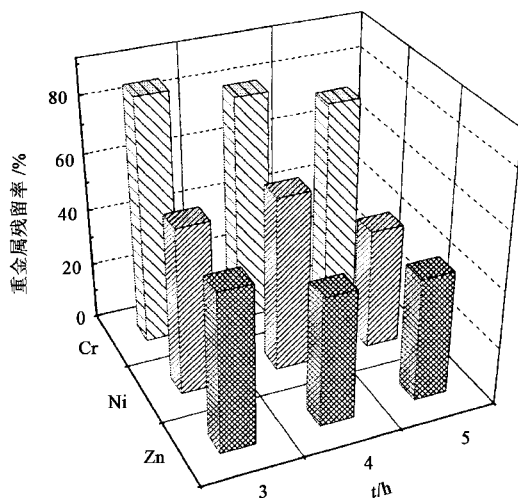


图 2 烧结时间对重金属迁移特性的影响

Fig. 2 Effects of residence time on characteristics of heavy metals during sintering of fly ash

留率的影响基本一致,即随时间增加,重金属残留率逐渐降低。这是因为重金属挥发量会随烧结时间的延长而增加。Cd、Pb、Ni 残留率随时间变化略有起伏,这是因为在烧结过程中,少量已挥发金属又重新沉着在烧结体上造成的,但这 3 种金属残留率起伏变化并不明显,这些影响可以忽略不计,可见过长的烧结时间对他们的迁移性能并无太大影响。烧结 3h 后,Cu 残留率明显开始降低,这说明在烧结 3h 后,Cu 才开始大量挥发。Vassilev 等人^[11]根据重金属挥发性分为亲铜金属与亲铁金属,亲铜金属在高温下极易挥发,Cu 属于亲铜金属,但本实验中 Cu 的高挥发性表现并不明显。PbO 熔点 886℃,沸点 1472℃,难分解而易挥发,950℃ 时挥发已显著;PbCl₂ 熔点 498℃,沸点 954℃^[12],而飞灰中 Pb 主要以 PbO 和 PbCl₂ 形式存在,因此 1100℃ 下挥发较剧烈且迅速。本实验验证了 Pb 在高温下的强烈挥发特性。飞灰中 Cd 主要以 CdO 和 CdCl₂ 形式存在,而 CdO 熔点 568℃,沸点也仅为 964℃^[13]。由图 2 可见,在 3h 以

前 Cd、Pb 挥发基本完成,属于易挥发金属。

2.3 制样压力对重金属残留率的影响

图 3 为烧结温度 1100℃,烧结时间 4h 情况下,重金属残留率随制样压力的变化情况。Ni 残留率随压力增大逐渐降低,其他 5 种重金属残留率基本呈相反趋势。Cr、Cu 在制样压力小于 15kN 这个区域残留率随压力增大而增高:Cr 残留率由 35.59% 升至 79.63%;Cu 残留率由 37.78% 升至 55.63%。

制样压力越大,颗粒间的堆积越紧密,烧结体的孔隙率就越小,烧结体的致密化程度越高,这对重金属迁移效果有影响。由图 3 可看出,Zn、Cd、Pb 残留率随制样压力的增大而提高,说明制样压力增大,颗粒间距离减小,颗粒更容易粘结,残留率也就越高。Cr、Cu 在压力过高的情况下,残留率反而降低。烧结过程中的化学反应很难具体探查,但可以推测这是因为在制样压力过大的情况下,烧结过程中烧结体内部或外部会产生裂纹,造成烧结体比表面积的增大,Cr、Cu 反而更容易挥发。Ni 残留率随制样压力

增大而降低,这说明压力越大,颗粒间气室越小,烧结过程中气室压力越大,造成 Ni 的化学反应平衡向更易挥发的方向移动.另外,由于制样压力对重金属迁移的影响情况较复杂,通过改变制样压力来改变

重金属迁移效果,对压模工艺要求较高.若飞灰试样受力不均或压力过高而产生微小裂纹,则很容易增加飞灰的比表面积,对其金属迁移效果产生不确定的影响.

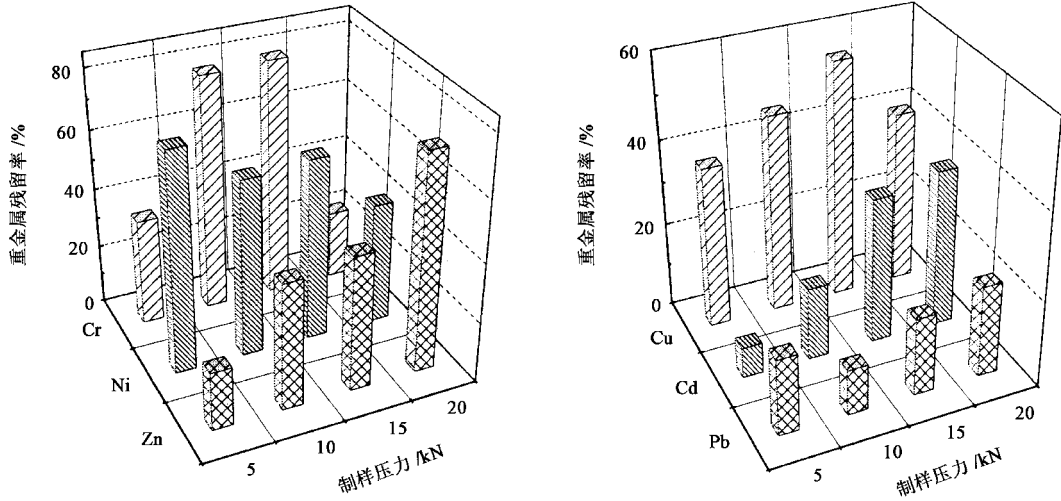


图 3 制样压力对重金属迁移特性的影响

Fig. 3 Effects of molding pressure on characteristics of heavy metals during sintering of fly ash

3 结论

(1) 在空气为介质的氧化性气氛下,烧结温度对 Cd 和 Pb 的影响不明显,高温下 Cd 和 Pb 均极易挥发.烧结温度对 Ni 有一定的影响,而对 Cr、Cu 和 Zn 的影响显著. Cr 残留率随温度升高而显著提高, Cu 和 Zn 的残留率随温度升高有所波动.

(2) 烧结时间对各种重金属残留率的影响大致相同,都呈现下降趋势,即随着时间的增加,重金属残留率逐渐降低.对于 Pb 和 Cd,烧结 3h 残留率已较稳定.

(3) 制样的压力越高,飞灰的内部结构就越致密,重金属就越不容易逸出,残留率越高.但是,有的重金属只是在某个区域有固化最大值,如 Cr 时在 15kN 时有最大值 79.63%,Ni 是在 5kN 时有其最大值 73.18%,Zn 则在 20kN 有最大值 72.5%.

参考文献:

[1] Kosson D S, Van der Sloot H A, Eighmy T T. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residue[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, **47**(1-3): 43 ~ 75.

[2] 黄本生,刘清才,王里奥.垃圾焚烧飞灰综合利用研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, **4**(9): 12 ~ 15.

[3] Yang G C C, Tsai C M. A study on heavy metal extractability and subsequent recovery by electrolysis for a municipal incinerator fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, **58**(1-3): 103 ~ 120.

[4] Johannessen K M. The regulation of municipal waste incineration ash: A legal review and update [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, **47**(1-3): 388 ~ 393.

[5] Chan C C Y, Jia C Q, Graydon J W, Kirk D W. The behaviour of selected heavy metals in MSW incineration electronic precipitator ash during roasting with chlorination agents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, **50**(1): 1 ~ 3.

[6] Chan C C Y, Kirk D W. Behaviour of metal under the conditions of roasting MSW incineration fly ash with chlorinating agent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, **64**(1): 75 ~ 89.

[7] 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 ~ 2436.

[8] Jakob A, Stucki S, Struis R P W J. Complete heavy metal removal from fly ash by heat: Influence of Chlorides on evaporation rate [J]. *Environment Science and Technology*, 1996, **30**(11): 3275 ~ 3283.

[9] Wang Kuern Sheng, Sun Chang-Jung, Liu Chung-Yu. Effect of the of sintering at atmosphere on the chromium leachability of thermally treated municipal solid waste incinerator fly ash [J]. *Waste Management*, 2001, **21**(1): 85 ~ 91.

[10] Jakob A, Stucki S, Struis R. Complete heavy metal removal from fly ash by heat treatment: Influence of Chlorides on evaporation rates [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**(11): 3275 ~ 3283.

[11] Vassilev S V, Braekman Danheux C, Laurent P, et al. Behaviour, capture and inertization of some trace elements during combustion of refuse-derived char from municipal solid waste [J]. *Fuel*, 1999, **78**(26): 1131 ~ 1138.

[12] 陈国发. 重金属冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 80 ~ 81.

[13] 许绿丝,程俊峰,曾汉才.煤燃烧过程中痕量元素 As、Cd、Cr 释放特性实验研究 [J]. *热能动力工程*, 2004, **19**(5): 478 ~ 482.