

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

许鑫¹, 蒋建国¹, 陈懋喆¹, 罗曼², 张妍³, 杜雪娟¹

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 中国农业大学资源与环境学院环境科学与工程系, 北京 100094; 3. 北京师范大学环境学院, 北京 100875)

摘要: 对南方某城市生活垃圾焚烧厂新鲜焚烧飞灰对 CO_2 的吸收及其碳酸化的过程进行了研究, 实验从水分添加量、 CO_2 的分压等因素, 考察了飞灰中重金属 Pb 的稳定化效果, 并利用 X 射线衍射实验(XRD)、扫描电镜实验(SEM)对反应机理进行了分析. 结果表明, 不添加水分时, 焚烧飞灰对 CO_2 的吸收效果较差; 当水分添加量大于 10% 时, 焚烧飞灰对 CO_2 的吸收效果较好. 焚烧飞灰对纯 CO_2 的吸收效果较好, 空气中的 CO_2 含量较低, 在反应 1 d 后吸收效果不是十分明显. XRD 实验结果表明, CO_2 的吸收会使焚烧飞灰中大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 反应转化为 CaCO_3 , 从而降低焚烧飞灰的碱性; 部分重金属的氧化物会被碳酸化生成相应的碳酸盐. SEM 实验结果表明, 经过碳酸化处理后的飞灰颗粒表面生成了片状和圆柱状的晶体物质.

关键词: 焚烧飞灰; 重金属; 加速碳酸化技术; 碳固定; 稳定化

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1644-05

Investigation of the Sequestration of CO_2 and Carbonation Process for the Stabilization of MSW Fly Ash

XU Xin¹, JIANG Jian-guo¹, CHEN Mao-zhe¹, LUO Man², ZHANG Yan³, DU Xue-juan¹

(1. Department of Environment Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2 Department of Environment Science and Engineering, College of Resources and Environmental Science, China Agriculture University, Beijing 100094, China; 3. Environmental School, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The sequestration of CO_2 and carbonation process for the stabilization of fresh fly ash from municipal solid waste (MSW) incinerator were investigated. The purpose of this paper is to evaluate the influence of fundamental parameters affecting the stabilization of heavy metal of Pb and diffusivity and reactivity of CO_2 (i. e. the water content and concentration of CO_2). In addition, the major physical and chemical changes in fly ash after carbonation were investigated using XRD and SEM. It shows that 10% or more water content added to fly ash could remarkably accelerate the sequestration of CO_2 , compared with control samples without water. The sequestration of CO_2 is not remarkable within 1 day in the air atmosphere for low content of CO_2 (0.03%). The XRD analysis indicates that CO_2 could combine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to form CaCO_3 and CO_2 could also combine heavy metal oxides to form heavy metal carbonate (i. e. from Pb_3O_4 to PbCO_3). Aggregates of crystals of sheet and cylinder can be observed by SEM.

Key words: fly ash; heavy metal; accelerated carbonation technology; sequestration of CO_2 ; stabilization

我国城市生活垃圾产生量大、增长快, 主要处理方法是填埋, 其次为焚烧和堆肥. 其中, 焚烧法处理生活垃圾因其无害化程度高、减量减容效果好(体积减小 90% 以上)、可回收部分能量等优点而得到越来越广泛的应用^[1,2]. 但城市生活垃圾焚烧系统在处理过程中会产生飞灰和底灰, 在经过尾气处理系统后排放的尾气中还会含有 12% (体积分数) 左右的 CO_2 ^[3]. 其中, 由于飞灰中含有高浸出毒性的重金属等污染成分, 已被列入国家危险废物名录, 必须经过稳定化处理并达到相关国家标准后才可进入危险废物填埋场进行最终处置. 而 CO_2 是一种温室气体, 是《京都议定书》里规定的 6 种温室气体之一.

城市垃圾焚烧飞灰的稳定化最常使用的就是水泥固化方法^[4], 但是这种方法水泥添加量大, 增容比高. 也有人采用高温烧结、熔融固化^[5]等方法, 这些方法虽然对重金属的稳定化效果好, 且可以资源化利用, 但是耗费能量较大. 最近几年学者更加关注化学稳定化方法, 包括使用硅酸盐、磷酸盐、螯合剂^[6~8]等化学药剂对焚烧飞灰进行稳定化处理, 这些方法的优点是化学药剂添加量少、增容比小、操作

收稿日期: 2006-08-31; 修订日期: 2006-11-27

作者简介: 许鑫(1981~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向固体废物资源化及处理处置工程, E-mail: xuxin_00@mails.tsinghua.edu.cn

简单,但是需要一定的药剂成本.采用 CO₂ 处理焚烧飞灰的方法是最近几年才提出的新型技术,这种技术一方面可以将焚烧飞灰的重金属物质进行稳定化处理,另一方面又可以对温室气体 CO₂ 进行吸收和固定,达到减少温室气体排放的目的,所以有很好的应用前景^[9~11].

1 材料与方法

1.1 实验材料

表 1 飞灰样品 XRF 分析结果/%

Table 1 Heavy metals content of fly ash by XRF analysis/%											
元素	CaO	Cl	SiO ₂	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CuO	Cr ₂ O ₃	MnO	BaO
含量	38.79	13.95	12.58	8.628	6.865	4.920	4.061	0.169	0.138 8	0.116 4	0.090 4
元素	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	ZnO	PbO	Br	SnO ₂	SrO	NiO	
含量	3.818	2.341	1.141	1.052	0.706 4	0.283 3	0.169	0.081 9	0.077 4	0.018 8	

表 2 飞灰样品浸出毒性实验结果/mg·L⁻¹

Table 2 Heavy metals content of fly ash by leaching test/mg·L ⁻¹						
重金属	Pb	Cu	Cr	Zn	Ni	Cd
飞灰样品	34.59	0.34	0.06	5.25	0.02	0
危险废物鉴别标准	3	50	10	50	10	0.3
危险废物填埋场入场控制标准	5	75	12	75	15	0.5

由表 1 可以看出,由于城市垃圾焚烧厂尾气处理中喷入大量的石灰浆,造成城市垃圾焚烧飞灰中的 CaO 和 Ca(OH)₂ 的含量很高,所以飞灰的碱性很高,碱性环境也有利于部分重金属的稳定.同时城市垃圾焚烧飞灰中也含有大量的 Cl 元素,可能是城市生活垃圾中的 NaCl 和 KCl 的含量较高所造成.

从表 2 中可以看出飞灰样品中重金属 Pb 的浸出浓度已经远远超过了国家规定的危险废物鉴别标准和填埋场入场控制标准.

1.2 实验方法

1.2.1 水分添加量实验

根据相关报道^[3],水分能明显影响焚烧飞灰对 CO₂ 的吸收,实验将水分添加量定为(水/飞灰,质量分数)0%、10%、20%、30%、40%、50%、60% 和 70%,取 40 g 干燥飞灰于塑料瓶中,并加入相应的水分,通入 CO₂ 5 min,保证排出所有的空气,然后将塑料瓶封口,将塑料瓶置于转速为(30±2) r/min 的翻滚机上进行翻滚振荡,直至反应完全.制得相应的样品命名为 W₀~W₇.

1.2.2 CO₂ 分压实验

根据相关报道^[3],CO₂ 分压能明显影响焚烧飞

实验材料是南方某垃圾焚烧场用半干法收集的城市垃圾焚烧飞灰,含水率 3%.为了保证焚烧飞灰是没有长时间与空气接触的新飞灰,当天取样,用密封装置收集后,将密封装置内的空气抽干,放置于阴凉处储存.焚烧飞灰样品使用 XRF-1700 型 X 射线荧光光谱仪对飞灰样品进行分析,试样中所含的元素及其含量见表 1.飞灰样品根据中华人民共和国国家标准《固体废物浸出毒性浸出方法翻转法》(GB 5086.1-1997)进行浸出毒性实验,结果见表 2.

灰对 CO₂ 的吸收,实验取 40 g 干燥飞灰于塑料瓶中,水分添加量定为 20%(水/飞灰,质量分数),分别通入 N₂,空气和纯 CO₂ 各 5 min,保证排出所有的空气,然后将塑料瓶封口,将塑料瓶置于转速为(30±2)r/min 的翻滚机上进行翻滚振荡,直至反应完全.制得相应的样品 P₁~P₃.

1.2.3 重金属浸出毒性实验(国标翻转法 GB 5086.1-1997)

将上面得到的样品 W₀~W₇ 和 P₁~P₃ 分别进行国标翻转法实验,参考国家标准 GB 5086.1-1997.取干飞灰样品 40 g,添加液固比(L/S)=10/1 (mL/mg)的蒸馏水,在(30±2)r/min 的翻滚搅拌机上振荡 18 h,所得到的浸取液用 0.45 μm 滤膜抽滤,得到的滤液在经过酸化处理后,采用 IRIS Intrepid II XSP 测量仪检测各种重金属的浸出浓度.

1.2.4 X 射线衍射(XRD)实验与扫描电镜(SEM)实验

将飞灰原样与样品 W₀~W₇ 和 P₁~P₃ 分别选择有代表性的样品进行 XRD 实验分析,分析焚烧飞灰与 CO₂ 反应前后的物像变化和表观形态变化.实验所采用的设备是 D/max-rB 型高功率多晶 X-射线衍射仪和 S-4500 场发射扫描电镜.

2 结果与分析

2.1 水分添加量对 CO₂ 的吸收的影响

图 1 为在不同的水分添加量下,焚烧飞灰中的重金属 Pb²⁺ 浓度及浸出液的 pH 值.

由图 1 可知,随着水分添加量的增加,飞灰中的

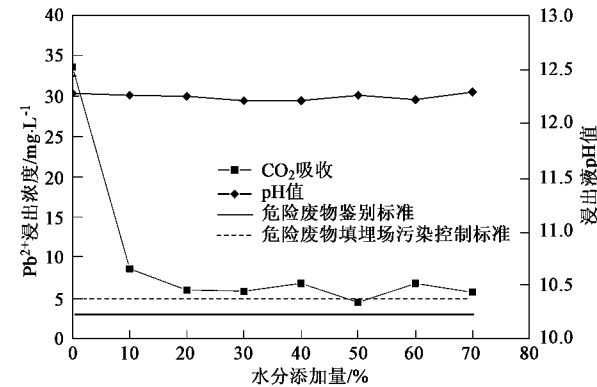


图1 国家标准实验中水分添加量对飞灰中重金属的稳定化的影响

Fig.1 Effects on leaching characteristics of heavy metals with different water contents

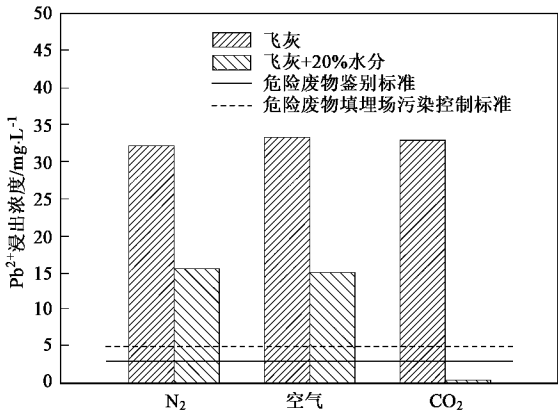


图2 不同的CO₂分压对重金属浸出毒性的影响

Fig.2 Effects on leaching characteristics of heavy metals with different CO₂ pressure

重金属离子 Pb^{2+} 浸出浓度随之降低.当水分的添加量在 10% ~ 70% 时, Pb^{2+} 的浸出浓度都小于 10 mg/L,当水分添加量为 50% 时, Pb^{2+} 的浸出浓度最小,为 4.52 mg/L,已小于 5 mg/L 的危险废物填埋场污染控制限值.由图 1 也可知, CO_2 吸收和水分添加对焚烧飞灰的浸出液的 pH 影响不大,浸出液的 pH 一直保持在 12.3 左右,这也说明焚烧飞灰体系的碱性很强,少量的 CO_2 不足以改变整个飞灰体系的 pH.

2.2 CO₂ 分压对重金属 Pb 的稳定化效果的影响

图 2 为 2 种样品在不同的 CO_2 分压下的重金属浸出毒性的变化.表 3 为使用 N_2 、空气和 CO_2 混合后的飞灰浸取液 pH 值.

表3 不同CO₂分压下的飞灰国标浸取实验浸出液pH值的变化

Table 3 pH values of leachate with different CO₂ pressure

项目	气氛					
	N ₂		空气		CO ₂	
水分添加量/%	0	20	0	20	0	20
浸出液 pH 值	12.44	12.46	12.46	12.44	12.48	11.04

由图 2 可知,当飞灰在没有水的环境中很难和 CO_2 反应,结果就是飞灰中的 Pb^{2+} 基本不变化,使用 N_2 、空气和 CO_2 混合后的飞灰中 Pb^{2+} 的浸出浓度分别为 32.12、33.24 和 32.84 mg/L.当添加了 20% 的水分以后,在有水的环境中, CO_2 先和水作用生成 H_2CO_3 ,随后碳酸电离出 CO_3^{2-} 离子,大部分的 CO_3^{2-} 再与飞灰中的 CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,生成 CaCO_3 ,从而最后浸取液的 pH 降低,使用 N_2 、空气和 CO_2 混合后的飞灰中 Pb^{2+} 的浸出浓度分别为 15.53、14.96 和

0.454 mg/L.例如当飞灰中加入 20% 的水时,在 N_2 和空气的气氛下混合后浸出液 pH 分别为 12.46 和 12.44,而在纯 CO_2 气氛混合后,浸出液 pH 值降到 11.04.有研究表明 Pb^{2+} 的浸出浓度受浸出液 pH 值的影响很大,当浸出液 pH 为 10.3 的时候, Pb^{2+} 的浸出浓度最小,当 pH 大于或小于 10.3 的时候, Pb^{2+} 的浸出浓度都会随之升高.所以,碳酸化过程造成的 pH 值接近 10.3,会一定程度上减少 Pb^{2+} 的浸出浓度.

由图 2 也可知,空气中的 CO_2 由于含量太小 (0.03%, 体积分数),所以反应不是很明显.在添加 20% 水分的条件下,用 N_2 和空气混合后飞灰中 Pb^{2+} 的浸出浓度变化不是很大,但是在纯 CO_2 气氛时的反应效果很明显, Pb^{2+} 的浸出浓度降低到 0.454 mg/L,已经远小于危险废物鉴别标准 3 mg/L 和危险废物填埋场污染控制限值 5 mg/L.

2.3 XRD 实验与 SEM 实验结果分析

为了从机理方面分析焚烧飞灰经过碳酸化处理过程,选用原灰与 W_2 样品进行 XRD 与 SEM 分析.图 3 为原灰与经过碳酸化处理后的飞灰的 XRD 谱图,表 4 列出了原灰与经过碳酸化处理后的飞灰的 XRD 分析结果.

由表 4 可知,原灰中含有大量的 CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,这主要是因为是在半干法处理尾气的过程中要喷入大量的石灰浆,用来中和酸性气体 SO_2 .通常要通入过量的石灰浆,这样就造成焚烧飞灰中的碱性很高.另外原灰中含有大量的 NaCl 和 KCl ,这主要是与中国人喜欢食用大量的食盐有关.飞灰中的重金属 Pb 、 Zn 等主要是以氧化物的形式存在,如

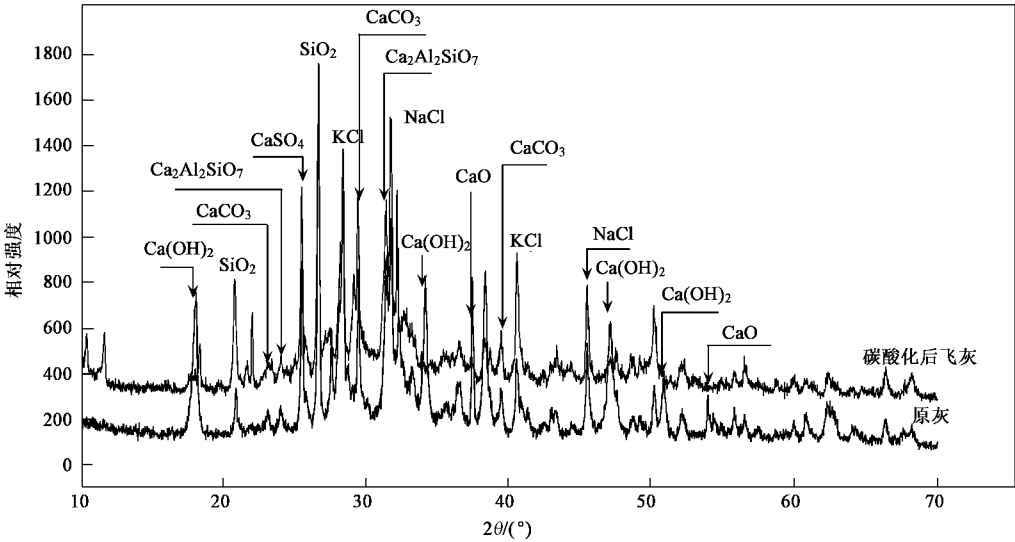


图 3 CO₂ 吸收后焚烧飞灰的 XRD 谱图

Fig.3 XRD diffractogram of raw fly ash and carbonated fly ash

表 4 碳酸化前后飞灰中主要化学成分变化

Table 4 Major compounds found in fly ash before and after carbonation

原灰		碳酸化处理后飞灰	
石英	SiO ₂	氯化钾	KCl
氢氧化钙	Ca(OH) ₂	碳酸钙	CaCO ₃
石灰石	CaO	石英	SiO ₂
氯化钠	NaCl	氯化钠	NaCl
硅铝酸钙	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	水合硅酸钙	Ca _{1.5} SiO _{3.5} ·xH ₂ O
氧化锌	ZnO	硫酸钙	CaSO ₄
碳酸钙	CaCO ₃	石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O
氯化钾	KCl	硅铝酸钙	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇
硫酸钙	CaSO ₄		
氧化铅	Pb ₃ O ₄		
水合氯化钙氢氧化钙	CaCl ₂ ·Ca(OH) ₂ ·2H ₂ O		

Pb₃O₄ 和 ZnO.

经过碳酸化处理后,一方面原灰中的 CaO 和 Ca(OH)₂与 CO₂ 反应,生成了 CaCO₃,从而降低了浸出液的 pH,使得飞灰中的重金属 Pb²⁺ 浸出减少;另一方面 CO₂ 也可与重金属的氧化物如 Pb₃O₄ 和 ZnO 反应生成相应的碳酸盐、PbCO₃ 和 ZnCO₃. 同时,因为加入了一定量的水,会生成相应的水合硅酸钙等水泥成分,这种胶结性物质在一定程度上可以达到固定重金属的作用.

图 4 为原灰与碳酸化处理后的焚烧飞灰的扫描电镜结果,其中碳酸化处理的飞灰是在 20% 的水分添加量下通入 CO₂ 24 h.

由图 4(a)、(b)可知,原灰的颗粒是由无定型的

微小颗粒组成,很少能看见晶体形态的物质.由图 4 (c)、(d)可以看出,经过碳酸化处理后的飞灰生成了片状和圆柱状的晶体,这些晶体可能是由于碳酸化作用生成的碳酸钙和由于水分的添加生成的水合硅酸钙(C-S-H)之类的物质.实验结果与 XRD 的实验结果相符.

3 结论

(1) 不添加水分时,焚烧飞灰对 CO₂ 的吸收效果较差;当水分添加量大于 10%,焚烧飞灰对 CO₂ 的吸收效果较好.

(2) 焚烧飞灰对纯 CO₂ 的吸收效果较好,空气中的 CO₂ 含量较低,在反应 1 d 后吸收效果不是十

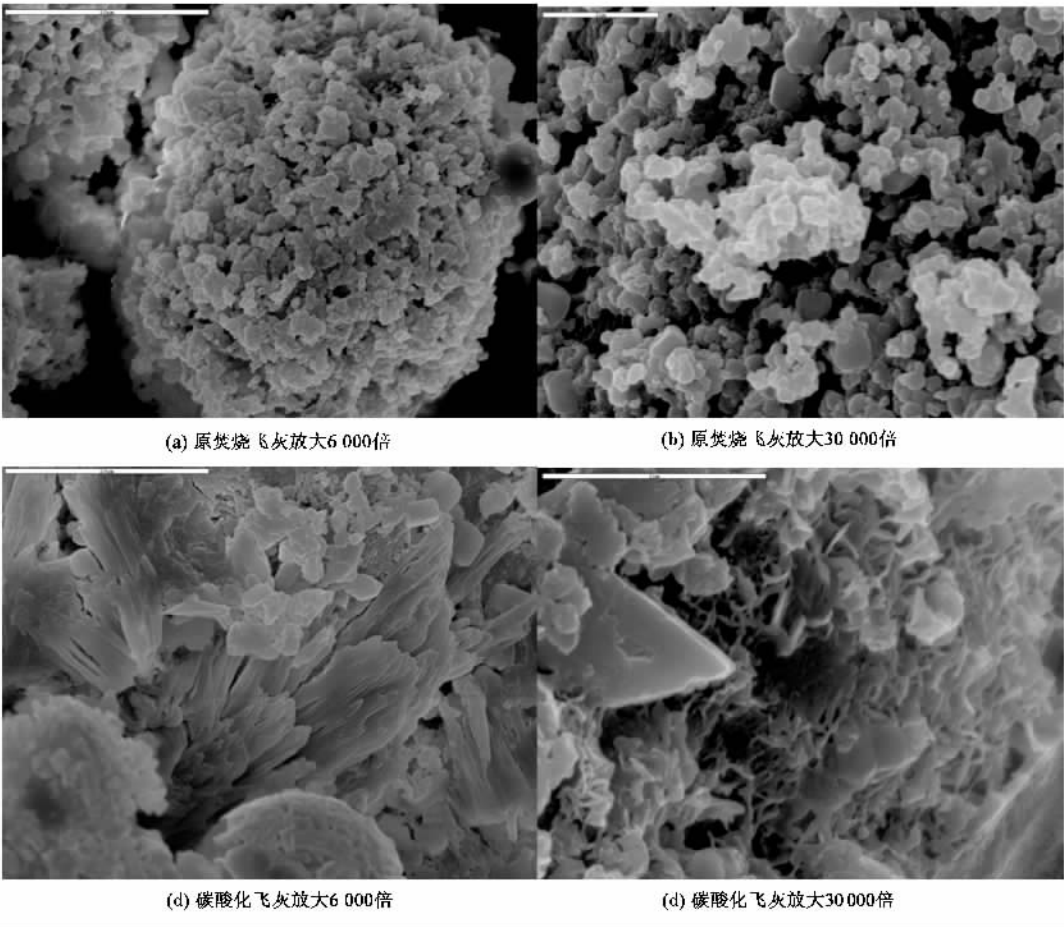


图 4 飞灰吸收 CO₂ 前后的 SEM 图

Fig.4 SEM of raw and carbonated fly ash

分明显.

(3) XRD 结果表明,CO₂ 的吸收会使焚烧飞灰中大量的 Ca(OH)₂ 与 CO₂ 转化为 CaCO₃,从而降低焚烧飞灰的碱性.

(4) SEM 实验结果表明,经过碳酸化处理后的飞灰颗粒表面生成了片状和圆柱状的晶体物质.

参考文献:

[1] 蒋建国,吴学龙,王伟,等. 重金属废物稳定化处理技术现状及发展[J]. 新疆环境保护, 2000,1: 56 ~ 60.
[2] 沈萍. 垃圾焚烧发电技术[J]. 天津建设科技,2004,6: 42 ~ 44.
[3] Bertos M F, Li X, Simons S J R, *et al.* Investigation of accelerated carbonation for the stabilization MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂[J]. Green Chem, 2004,6: 428 ~ 436.
[4] 施惠生,袁玲. 焚烧飞灰水泥固化体的安全性评价[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2005,3: 326 ~ 329.
[5] 李润东,聂永丰,王雷,等. 垃圾焚烧飞灰熔融过程重金属的

迁移特性实验[J]. 中国环境科学, 2004,24(4): 480 ~ 483.
[6] 蒋建国,王伟,李国鼎,等. 重金属整合剂处理焚烧飞灰的稳定化技术研究[J]. 环境科学,1999,20(3): 14 ~ 18.
[7] Jiang J G, Wang J, Xu X, *et al.* Heavy metal stabilization in municipal solid waste incineration fly ash using heavy metal chelating agents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004,113(9): 141 ~ 146.
[8] 蒋建国,张妍,许鑫,等. 可溶性磷酸盐处理焚烧飞灰的稳定化技术研究[J]. 环境科学,2005,26(4): 191 ~ 194.
[9] Holger E, Nourredine M, Anders L. Carbonation of Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash and the Impact on Metal Mobility [J]. Journal of Environmental Engineering, 2003,129(5): 435 ~ 440.
[10] Holger E. Sequestration of metals in carbonated municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash[J]. Waste Management, 2003,23: 631 ~ 640.
[11] Majchrzak-Kuceba I, Nowak W. A thermogravimetric study of the adsorption of CO₂ on zeolites synthesized from fly ash [J]. Thermochimica Acta, 2005,437: 67 ~ 74.