

垃圾焚烧飞灰基本性质的研究

王军¹, 蒋建国^{1*}, 隋继超¹, 杨仕键^{1,2}, 张妍¹

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘要: 分析了几种焚烧飞灰的基本性质, 讨论了燃烧过程中可能影响飞灰中重金属分布的因素, 研究表明: 焚烧飞灰结构复杂性和性质多变, 其主要的化学组成为 Cl、Ca、K、Na、Si、Al、O 等, 主要的重金属为 Zn、Pb、Cr、Cu 等; 飞灰多以不规则的无定形态和多晶聚合体的结构存在, 浸出毒性一般超过危险废物鉴别标准; 重金属主要以气溶胶小颗粒和富集于飞灰颗粒表面的形式存在于飞灰中, 焚烧厂和焚烧时间的变化对于飞灰性质有较大影响, 几种飞灰的 Cl 含量范围为 6.93%~29.18%, SiO₂ 为 4.48%~24.84%; 浸出毒性则在 0~163.10mg·L⁻¹ (Pb)~0.049~164.90mg·L⁻¹ (Zn) 之间变化。

关键词: 焚烧飞灰; 重金属; 挥发; 浓缩

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)11-2283-05

Fundamental Properties of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration

WANG Jun¹, JIANG Jianguo¹, SUI Jichao¹, YANG Shijian^{1,2}, ZHANG Yan¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: Fundamental properties and the factors that influence the distribution of heavy metals of several fly ashes are analyzed. Experiments indicate that the structures are complex and the properties are changeable. The study results show that the chemical composition is Cl, Ca, K, Na, Si, Al, O, etc., and heavy metals are Zn, Pb, Cr, Cu etc. The main structures of fly ash are irregularly amorphous forms and polycrystalline aggregates. Generally, the leaching toxicity exceeds the identification standard for hazardous wastes. Heavy metals are chiefly in the forms of tiny aerosol particles and aggregates on the surface of fly ash. The properties of fly ash are greatly influenced by the change of incinerators or the variation of incinerating time. The content of Cl ranges from 6.93% to 29.18%, while that of SiO₂ does from 4.48% to 24.84%. The leaching toxicity varies between 0 and 163.10 mg·L⁻¹ (Pb) and between 0.049 and 164.90 mg·L⁻¹ (Zn).

Key words: MSWI fly ash; heavy metals; volatilization; concentration

焚烧法是处理生活垃圾常用的方法之一。焚烧后, 垃圾中的重金属总量不发生变化, 几乎全部存在于焚烧残渣中, 发生变化的是含重金属物质的物理化学性质。垃圾焚烧产生的残渣主要是底渣和飞灰, 底渣一般无害, 而飞灰却因含有浸出毒性较高的重金属, 被规定为危险废物^[1]。因此, 要做到垃圾彻底的无害化, 焚烧飞灰必须得到妥善的处理处置。这样, 对飞灰的形貌特征、元素组成、矿物组成、浸出毒性等基本性质的了解和掌握就尤为重要。

但是, 焚烧飞灰是一种比较难分析的样品。这是因为飞灰中存在的重金属基本是微量的, 而且这些重金属主要是以不溶物的形式被包含于硅酸盐或硅铝酸盐之中; 同时, 硅铝酸盐也可能对重金属可渗滤部分的分析结果产生干扰。Eighmy^[2]认为因分析技术与使用方法的的不同, 焚烧飞灰中重金属的检测结果可能存在较大的差别。

本文将系统研究焚烧飞灰的基本性质, 以期为其的后续处理技术的选择和优化奠定基础。

1 材料与方法

研究用焚烧飞灰取自 A、B、C、D、E 等 5 个垃圾焚烧厂的布袋除尘器, 对 B、C 厂采样 2 次, B ①、C ③于 2004-04 采集, B ②于 2004-09 采集, C ④于 2005-03 采集。这几个焚烧厂都使用最新投产的现代焚烧炉, A、D、E 位于华东, B、C 则地处华南, 均焚烧原生垃圾, 都是多级炉排焚烧炉和采用石灰半干法及布袋除尘器净化焚烧尾气, 处理规模分别为 A 厂、B 厂、E 厂: 1000t/d, C 厂: 400t/d, D 厂: 150t/d。除特殊说明, 用于飞灰基本性质分析的飞灰 B、飞灰 C 为样品 ①和 ③, 其余 2 个样品的分析结果只有在性质比较中才使用。

收稿日期: 2005-09-22; 修订日期: 2005-11-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA644010)

作者简介: 王军(1971~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物处理处置及资源化技术。

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

2 结果与分析

2.1 焚烧飞灰的化学组成

采用 X 射线荧光光谱法 (XRF) 分析焚烧飞灰的化学组成, 结果见表 1.

可以看出, 焚烧飞灰主要的化学组成为 Cl、Ca、K、Na、Si、Al、O 等, 而重金属则以 Zn、Pb、Cr、Cu 为

主, 这与国内外相关研究的报道类似^[4, 5]. 飞灰中较高的 CaO 含量是由于为了保证完全吸收垃圾焚烧产生的酸性气体, 烟气除酸系统喷入了过量的石灰; 较多的 Cl 与厨余和塑料在垃圾中含量过多不无关系; SO₃、Na₂O、K₂O 较高的含量反映了烟气净化系统良好的工作状态.

不同焚烧厂产生的飞灰在化学组成上有明显不

表 1 焚烧飞灰主要的化学组成和重金属(质量分数)/%
Table 1 Main chemical composition and heavy metals of fly ashes/%

焚烧厂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Cl	Na ₂ O	SiO ₂	SO ₃	Cr ₂ O ₃	CuO	PbO	ZnO
A	3.61	33.79	2.91	5.13	2.19	16.02	7.49	10.83	8.09	0.10	0.12	0.40	3.11
B	1.56	19.37	0.85	15.24	1.00	29.18	9.17	4.48	11.79	0.33	0.51	1.36	2.27
C	2.57	39.90	2.49	6.45	0.67	22.68	2.45	6.70	10.55	0.23	0.29	0.49	1.34
D	12.43	22.49	5.02	5.83	1.16	6.93	2.72	24.84	14.30	0.12	0.14	0.50	0.96
E	6.43	39.81	3.30	7.99	0.70	16.65	2.71	9.59	7.03	0.12	0.09	0.25	1.08

同, 其中, 飞灰 D 中含有较多的 Al₂O₃、Fe₂O₃、SiO₂ 等难挥发元素, 飞灰 B 中 K₂O、Cl、Na₂O、SO₃ 等易挥发元素的含量较高.

表 2 列举了同一焚烧厂不同时间产生飞灰的化

学组成, 可以看出时间变化对飞灰组成, 尤其重金属的含量有较大的影响. 比较 B、C 的检测结果, 发现飞灰 B 中含有较高的易挥发元素, 而 C 中难挥发的物质则稍多.

表 2 同一焚烧厂不同时间产生飞灰主要的化学组成和重金属(质量分数)/%
Table 2 Main chemical composition and heavy metals of fly ashes generated by the same incinerator at different time/%

焚烧厂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Cl	Na ₂ O	SiO ₂	SO ₃	CdO	Cr ₂ O ₃	CuO	PbO	ZnO
B①	1.56	19.37	0.85	15.24	29.18	9.17	4.48	11.79	0.12	0.33	0.51	1.36	2.27
B②	1.79	38.81	1.44	7.73	24.53	6.24	4.82	8.05	—	0.29	0.23	0.58	1.25
C③	2.57	39.90	2.49	6.45	22.68	2.45	6.70	10.55	—	0.23	0.29	0.49	1.34
C④	1.99	42.72	1.69	4.63	20.50	6.72	4.98	6.31	0.08	0.09	0.17	0.30	3.88

2.2 焚烧飞灰的 SEM 分析

焚烧飞灰是一种细小的粉末, 其中最细微颗粒对环境、人类可能的危害最大, 因此, 了解焚烧飞灰的微观结构至关重要. SEM 分析可以清晰地反映几十 μm, 甚至几个 μm 飞灰详细的形貌特征.

使用 JSM-6301 扫描电子显微镜分析焚烧飞灰形貌, 具体结果见图 1.

可以看出, 焚烧飞灰颗粒一般为不规则形, 呈扁平状、棉絮状、片状、球状等, 且存在大量的网状结构, 常凝聚成团. 焚烧飞灰多以无定形态和多晶聚合体的形式出现, 整齐的结晶体很少.

c 图中出现了一光滑球形颗粒, 为更清晰地了解其形貌, 对其进行放大处理, 结果如图(d). 该球状物直径大约为 5~6 μm, 它的表面附着了更加细小的不规则细微颗粒, 周围有大量的无定形物. 不规则的飞灰细微颗粒由更加细小的不规则颗粒物组成的

这种特性, 进一步说明了焚烧飞灰结构上的复杂性.

2.3 焚烧飞灰的 XRD 分析

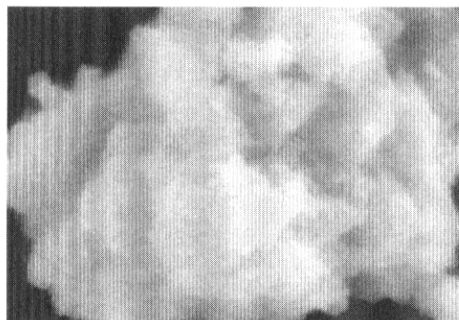
相同或相似的成分可以产生不同晶相结构. 晶相结构不同, 焚烧飞灰重金属的浸出毒性不同, 对环境的危害也就不同. 试验采用 D/MaX-RB 改进型转靶 X 射线衍射仪进行飞灰的 XRD 检测, 扫描电压为 4kV, 2θ 角的范围为 10°~90°, 采用 2θ/θ 耦合联动连续扫描. 检测结果见图 2.

XRD 分析表明, 飞灰的结晶物主要是以 KCl、NaCl、SiO₂、CaSO₄、CaCO₃ 等形式的晶体存在, 同时也含有少量的固溶相物质, 如: NaCaAlSi₂O₇ 等.

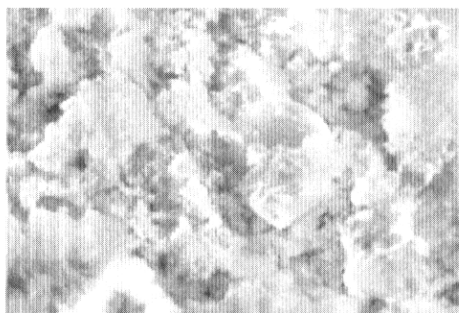
飞灰的 XRD 分析没有检测到含有重金属的结晶相, 这可能是因为飞灰中重金属含量较少, 且通常被硅铝酸盐或硅酸盐所包容, 以复杂化合物形式存在, 或以无定形态存在; 即使飞灰中存在重金属的结晶体, 也因为结构细小, 不足以达到 XRD 的检测限,



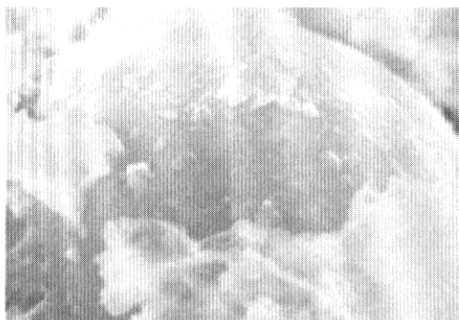
(a) 放大 10 000 倍 (A 厂)



(b) 放大 20 000 倍 (B 厂)



(c) 放大 5 000 倍 (c 厂)



(d) 放大 20 000 倍 (c 图放大)

图 1 几种飞灰 SEM 的分析结果
Fig. 1 SEM analysis results of fly ashes

而不能被 XRD 所检出. 飞灰的这种矿物相组成有利于其中重金属的渗滤和危害环境.

2.4 焚烧飞灰的浸出毒性分析

浸出毒性是评价焚烧飞灰对环境危害最主要的指标, 是判别它是否有害的重要依据, 是对其处理、处置或资源化开发利用提供技术依据的首要环节.

采用翻转式浸出方法对焚烧飞灰进行浸出毒性试验(GB5086.1-1997), 用等离子发射光谱(ICP)测

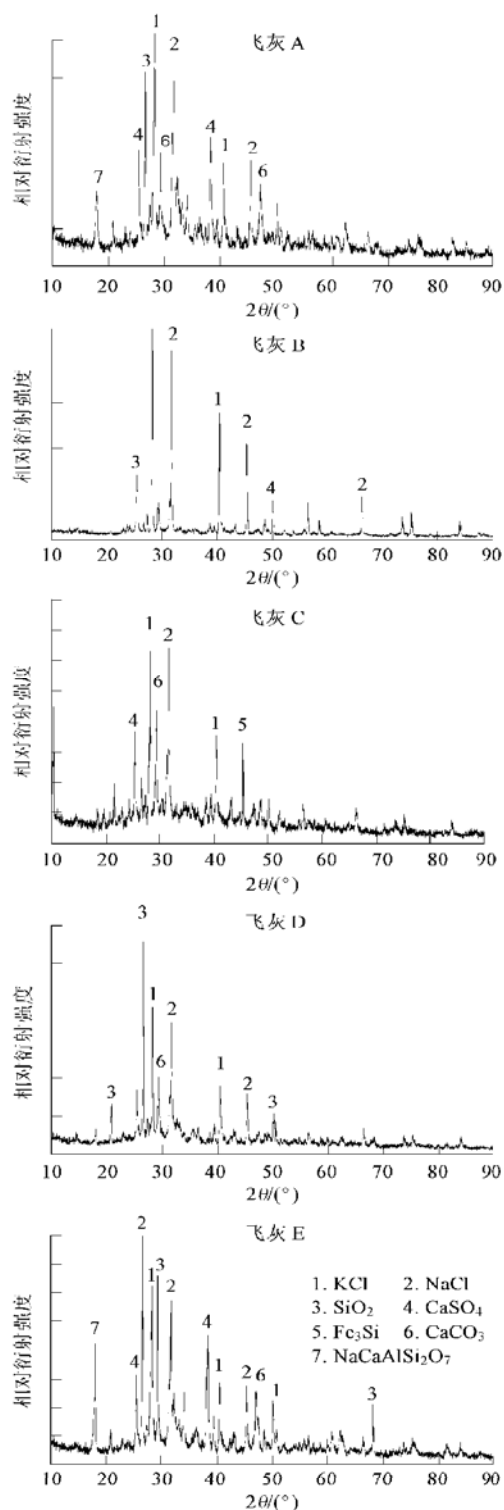


图 2 几种飞灰 XRD 的分析结果
Fig. 2 XRD analysis results of fly ashes

量浸出液的重金属浓度. 不同焚烧厂产生飞灰的试验结果见表 3, 同一焚烧厂不同时间的结果见表 4. 可以看出, A B ① B ② C ④ E 几种飞灰的浸出浓度超过危险废物鉴别标准, 飞灰 C ③、飞灰 D 的浸出浓度低于危险废物鉴别标准.

表 3 几种焚烧飞灰的重金属浸出毒性/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Leaching toxicity of fly ashes/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

飞灰种类	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
A	0	0.121	0.141	67.03	0.952
B	31.21	—	0.42	11.80	164.90
C	0.01	—	0.10	1.13	0.23
D	0	1.801	0.190	0	0.049
E	0	0.692	0.202	27.71	2.687
鉴别标准	0.3	10	50	3	50

3 讨论

重金属污染是焚烧飞灰最主要的环境危害,研究焚烧飞灰基本性质的主要目的就是解决因重金属而产生的环境问题和再利用障碍.因此,有必要了解

表 4 同一焚烧厂不同时间产生飞灰的浸出毒性/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 4 Leaching toxicity of fly ashes from the same incinerators

at different time/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

飞灰种类	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
B①	31.21	—	0.42	11.80	164.90
B②	0.047	1.465	0.150	163.1	14.59
C③	0.01	—	0.10	1.13	0.23
C④	0.001	0.349	0.822	45.43	2.335
鉴别标准	0.3	10	50	3	50

垃圾焚烧各个阶段对焚烧飞灰性质的影响.

垃圾燃烧后,其中的重金属会在焚烧飞灰和底渣间重新分配,分配的比例受许多复杂的、相互关联的因素影响,详见图 3.

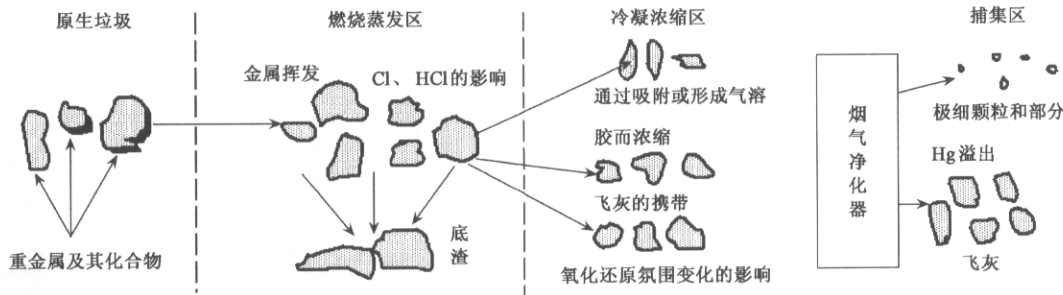


图 3 焚烧对垃圾中重金属再分布的影响

Fig. 3 Influence of incineration on re-distribution of heavy metals in MSW

3.1 重金属的挥发

只有存在于烟气中的重金属才能成为焚烧飞灰的一部分.燃烧时,挥发性影响着垃圾中重金属的释放程度,进而影响它们在底渣与飞灰间的最终分配比例.蒸气压高、沸点低的易挥发元素,如 Hg、Cd 等,常常在飞灰中富集;Fe、Cu、Ni 等难挥发的元素则滞留于底渣中,它们在飞灰中的出现主要是靠飞灰颗粒的携带完成.

由于含有大量的厨余、PVC 塑料等高含氯物质,我国垃圾中的氯含量较高,因此,燃烧产生的氯化作用的影响比较强烈.焚烧系统中存在的氯,特别是 HCl,可以与金属结合生成氯化物,改变其挥发性.金属氯化物的沸点比对应的单质元素和氧化物更低^[2],见表 5.Cl 对不同元素的影响程度不同,研究表明,Cl 对 Fe、Ni 等不易挥发金属的影响作用要强一些,例如,Ni 在焚烧炉中几乎不挥发,但与 Cl 结合生成氯化物时却会部分挥发^[6].

此外,当焚烧炉的燃烧室为还原性气氛时,难挥发的金属氧化物可能被还原成某种新的易挥发的物质,扩散进入烟气;但烟气冷却时的氧化气氛又会使

这些刚刚被还原的物质氧化、浓缩,从而完成它的迁移,使它出现于飞灰中.重金属也可能被含有重金属的飞灰颗粒携带,被携带的量与飞灰颗粒的大小、形状、密度以及燃烧条件有关.

表 5 重金属及其化合物的沸点^[3]/ $^{\circ}\text{C}$

Table 5 Boiling point of heavy metals and compounds/ $^{\circ}\text{C}$

重金属	元素	氯化物	氧化物
Pb	1 740	950	886
Cd	769	960	1 500
Cr	2 672	1 300	2 266
Cu	2 595	620	1 326
Ni	907	732	1 984
Zn	2 732	1 001	—

3.2 重金属的浓缩

烟气冷却时,挥发了的重金属蒸气就会被浓缩.浓缩的主要方式为形成均质的重金属气溶胶细颗粒和被吸附于飞灰颗粒表面.当烟气快速冷却或者某种不挥发化合物快速生成时,重金属蒸气就会过饱和,此时,气溶胶的生成为浓缩的主要方式;而当蒸气压较低且存在可以浓缩的界面时,则主要通过吸附浓缩^[3].除了露点外,重金属发生均质成核和不

均质吸附的相对速度也取决于烟气温度的下降速率。据报道,当烟气冷却速率很高时(超过 600K/s),均质成核将是重金属浓缩的主要手段,即使此时存在吸附所需的颗粒物^[4]。不均质吸附不仅仅是单纯的物理吸附,而是一个物理吸附和化学反应同时发生的复杂过程,被吸附的重金属可能与飞灰颗粒的硅铝酸盐发生化学反应。

因此,焚烧飞灰中重金属的主要存在方式为:①因吸附作用而富集在飞灰颗粒表面;②因蒸气过饱和而形成细小的气溶胶颗粒。

3.3 焚烧飞灰的捕集

烟气净化系统收集烟气和从锅炉带走的颗粒物,除去其中的酸性气体。对于运行良好、维护到位的现代垃圾焚烧设施而言,从烟囱排入大气的污染物一般都控制在可接受的范围内,对人类及周围环境的影响很小^[5]。

现代垃圾焚烧设施一般利用石灰喷射系统除去城市垃圾中的 S、Cl、F 等燃烧后产生的酸性气体,所喷入的石灰可以吸附、被吸附、浓缩烟气携带的重金属。焚烧飞灰中的重金属可能是以氧化物、氯化物、硫酸盐和碳酸盐的形式存在,其中,大部分的氯化物具有很高的溶解度,Cl 或者 HCl 的存在提高飞灰部分重金属的浸出浓度^[6]。

飞灰颗粒尺寸越小,所富集的重金属质量分数就越大,且燃烧使重金属的活性增强,浸出毒性升高,因此,烟气粒径中小于 $10\mu\text{m}$ 的细颗粒物含有较高浓度和较强活性的重金属。这些颗粒也容易进入人类的肺部,对人类的危害最大。

与布袋除尘相比,电除尘器捕集细颗粒的能力较差。因此,即使能获得与布袋除尘器相似的粉尘颗粒捕集效率,但电除尘器捕集重金属的效率通常较差。

4 结论

(1) 焚烧飞灰主要的化学组成为 Cl、Ca、K、Na、

Si、Al、O 等,主要的重金属为 Zn、Pb、Cr、Cu 等;不同焚烧厂生产的飞灰化学组成不同,同一焚烧厂不同时间产生的飞灰的组成差别也较大。

(2) 焚烧飞灰多以无定形和多晶聚合体结构存在,很少出现整齐的结晶体;其原样中没有 XRD 可以检测到的重金属结晶相;且产地不同,飞灰中存在的晶体种类和丰度都有较大差别。

(3) 焚烧飞灰的浸出毒性一般都超过国家的危险废物鉴别标准,其中以 Pb、Zn、Cd 的超标较多;飞灰的浸出毒性不仅仅与重金属的原始质量分数有关,也与重金属存在的方式有关。

(4) 焚烧飞灰中重金属的主要存在方式为:或富集于飞灰颗粒表面,或浓缩成气溶胶细颗粒。挥发性影响重金属在飞灰中的存在比例,焚烧系统中存在的 Cl 能够使重金属的挥发性提高。

参考文献:

- [1] 国家环保总局,国家经贸委,等. 中国国家危险废物名录[R]. 1998.
- [2] Eighmy T T, Eusden J D, Krzanowski J E, *et al.* Comprehensive Approach toward Understanding Element Speciation and Leaching Behavior in Municipal Solid Waste Incineration Electrostatic Precipitator Ash[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**: 629~ 646.
- [3] Hasanbelevi, Hermannmoench. Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerator: 1. field study[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34** (12): 2501~ 2506.
- [4] Evans J, Williams P T. Heavy metal adsorption onto fly-ash in waste incineration flue gases [J]. *Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers. Part B*, 2000, **78**(1): 40~ 46.
- [5] Min Li, Jun Xiang, Song Hu, *et al.* Characterization of solid residues from municipal solid waste incinerator[J]. *Fuel*, 2004, **83**(10): 1397~ 1405.
- [6] 李建新,严建华,金余其,等. 生活垃圾焚烧飞灰重金属特性分析[J]. *浙江大学学报*, 2004, **38**(4): 490~ 494.
- [7] Floyd Hasselriis, Anthony Licata. Analysis of heavy metal emission data from municipal waste combustion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, **47**: 77~ 102.