

城市垃圾焚烧飞灰熔融 DSC- DTA 实验研究

李润东, 池涌, 李水清, 王雷, 严建华, 岑可法(浙江大学能源洁净利用教育部重点实验室, 杭州 310027, E-mail: leerd @263 .net)

摘要: 利用高温 DSC- DTA 热分析仪对国内外 2 种城市垃圾焚烧飞灰在惰性气氛(N_2) 和氧化气氛(O_2) 下的熔融特性进行了研究. 在 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内采用 3 种温升速率进行实验. 飞灰熔融过程包含多晶转变和熔融相变 2 种反应, 多晶转变发生在 $480\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 670\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 吸热量 20 kJ/kg ; 熔融约发生在 $1136\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1231\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在 $1174\text{ }^{\circ}\text{C}$ 达到峰值, 熔融相变潜热约 700 kJ/kg , 整个过程总吸热量约 1800 kJ/kg . 研究了 CaO 添加剂对飞灰熔融的影响. 最后提出飞灰熔融吸热量的预测模型, 模型计算结果与实验数据符合较好.

关键词: 城市垃圾; 飞灰; 熔融; DSC- DTA

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)04-05-0113

MS W Incineration Fly Ash Melting by DSC- DTA

Li Rundong, Chi Yong, Li Shuiqing, Wang Lei, Yan Jianhua, Cen Kefa(National Key Lab of MOE Clean Energy and Environment Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Melting characteristics of two kinds of municipal solid waste incineration(MS WI) fly ash were studied in this paper by high temperature differential scanning calorimetry and differential temperature analysis. MS WI fly ash was considered as hazardous waste because it contains heavy metals and dioxins. The experiments were performed in either N_2 or O_2 at mosphere in temperature range of $20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ at various heating rates. Two different MS W incineration fly ashes used in the experiments were collected from our country and France respectively. The process of fly ash melting exhibits two reactions occurring at temperature ranges of about $480\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 670\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $1136\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1231\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. The latent heat of polymorphic transformation and fusion were approximately 20 kJ/kg and 700 kJ/kg , while the total heat required for melting process was about 1800 kJ/kg . The paper also studied effect of CaO to melting. A heat flux thermodynamic model for fly ash melting was put forward and it agrees well with experimental data.

Key words: municipal solid waste; fly ash; melting; DSC- DTA

垃圾的焚烧处理产生大量的富含多种易挥发重金属以及二噁英等剧毒有机成分的飞灰^[1,2], 能否妥善处理飞灰成为限制焚烧技术推广的重要因素.

许多学者对垃圾焚烧飞灰的熔融机理进行了大量研究^[3~5], 但至今还没有关于飞灰熔融吸热量方面详尽的研究报道.

随着高温 DSC 的问世, 使进行较为精确的研究飞灰熔融等高温反应热效应成为可能. 本文利用高温 DSC- DTA 热分析仪对城市垃圾焚烧飞灰的熔融进行实验研究, 对熔融过程比热变化及熔融吸热量进行研究, 以便为熔融装置的设计提供理论依据.

1 热分析实验

1.1 样品的制备

本文选取国内外 2 座垃圾焚烧厂的飞灰, 一种为我国南方某垃圾焚烧厂的炉排焚烧炉的飞灰(样品 A), 另一种取自法国 Rouen 焚烧厂(样品 B). 飞灰的成分采用 Finder 1000 X 射线能谱分析仪测得, 数据见表 1. 将飞灰研磨粒径小于 80 目, 目的在于降低样品之间的传热影响. 此外, 在样品 A 中添加一定比例的 CaO , 考察 CaO 含量对飞灰熔融特性的影响(表 2).

1.2 实验方法

本次实验使用 Pekin Elmer DTA-7 差热分析仪兼有热流式差示扫描量热仪 DSC, 可同时

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(59836210); 国家自然科学基金项目(50076037); 浙江省自然科学基金青年科技人才培养专项基金项目(RC99041)

作者简介: 李润东(1973~), 男, 辽宁西丰, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物无害化、资源化利用.

收稿日期: 2001-08-17; 修订日期: 2001-09-19

采集差热(DTA) 和热流(DSC) 数据,温度上限为 1500 ℃,DSC 的分辨率为 0.1 μW.样品量约 20 mg,将样品盛装在铂坩埚内,分别在通入 N₂ 和 O₂ 气氛下进行实验研究,气体流速约为 80 mL/ min.采用程序升温法以不同的温升速率加热样品,计算机同时采集热流(DSC) 和差热(DTA) 信号,并可以对基线进行自动校正,计算峰面积,反应起始温度等.由于条件所限没有分析逸出气体成分.

表 1 实验飞灰的化学组成/ %

Table 1 Composition of experimental fly ashes in weight percentage

样品 A		样品 B	
成分	含量	成分	含量
SiO ₂	10.3	SiO ₂	1.67
CaO	47.09	CaO	76.75
Fe ₂ O ₃	7.06	Fe ₂ O ₃	0.56
Al ₂ O ₃	2.36	Al ₂ O ₃	1.06
K ₂ O	9.50	KCl	2.22
P ₂ O ₅	3.43	P ₂ O ₅	0.71
CuO	3.63	CuCl ₂	9.63
TiO ₂	5.80	TiO ₂	0
ZnCl ₂	10.85	ZnCl ₂	7.40

表 2 熔融实验工况

Table 2 Experimental conditions

工况 编号	样品	CaO 添加 量/ %	样品重 量/ mg	温升速率 / ℃·min ⁻¹	实验 气氛	气体流量 / mL·min ⁻¹
1	A	0	21.6	10	N ₂	50
2	A	0	17.2	20	N ₂	50
3	A	0	20.5	5	O ₂	50
4	A	0	22.0	10	O ₂	50
5	A	0	21.7	20	O ₂	50
6	A	10	19.3	10	O ₂	50
7	A	20	19.8	10	O ₂	50
8	A	40	20.2	10	O ₂	50
9	B	0	16.4	10	N ₂	50

2 结果与讨论

飞灰的熔融处理可以这样描述:当温度升高时,改变了固相的热力学稳定条件,到一定程度后,固相将不稳定,从而发生熔融相变.根据热力学相变分类,熔融属于第一类相变,有潜热存在.当冷却时,过冷液体自由能高于稳定晶体,存在自发结晶倾向.然而,温度降低液体粘度同时增加,当粘度足够高时,继续抑制结晶作用,最后使过冷液体内的原子失去调整结构能

力而形成具有刚性的非晶态的玻璃态物质,高温过程中分解二噁英等有机污染物,玻璃态熔渣使飞灰中重金属形成不易浸出的形态.本文只对飞灰加热熔融进行研究,冷却过程不再赘述.

图 1 和图 2 为飞灰 A 在氧气气氛下,温升速率为 20 ℃/ min 条件下热分析实验所得 DSC 和 DTA 曲线.可见熔融为吸热反应,在整个过程中,200 ℃ 以前主要为水分的干燥期;在 480 ℃ ~ 670 ℃ 之间有一个微弱吸热峰,主要是飞灰中的晶体发生多晶转变造成吸热效应.同一化学组成的物质,在不同的外界条件下,有时具有不同的晶型.一定范围内自由焓最低的晶型最稳定,随着温度的变化,晶体就由一种晶型转变为另一种晶型.多晶转变就是指在这些晶体之间的相互转变.在 1136 ℃ 左右,熔融反应开始发生,DSC 曲线出现一个强烈的吸热峰,在 1174 ℃ 达到最大吸热流,1231 ℃ 时熔融基本结束,在 1333 ℃ ~ 1416 ℃ 发生第二段熔融反应,但吸热量不大.而且,由 DSC 曲线上熔融前后基线有一定偏移,表明飞灰熔融前后的比热变

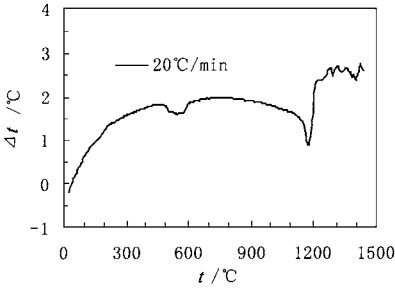


图 1 典型试样的差热曲线

Fig.1 Typical plot of DTA(condition 5)

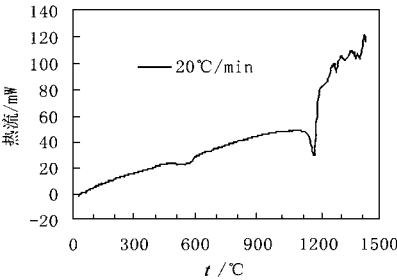


图 2 典型试样的 DSC 曲线

Fig.2 Typical plot of DSC(condition 5)

化较大.

2.1 熔融吸热量的求取

熔融反应吸热正比于 DSC 曲线与基线所围成的吸热峰面积.由于在实验过程中 DSC 及 DTA 的基线发生偏移,需要对基线进行调整.基线调整的方案较多,如直线法、内插基线法等.该热分析仪的软件可以对基线进行校正.

该仪器记录的数据为某一温度 t 时对应的热流和温差 Δt 信号.根据热容的定义:

$$C_p = \frac{dh}{dt} = \frac{1}{m} \cdot \frac{dH}{dt} \tag{1}$$

将温升速率 $\beta = \frac{dt}{d\tau}$ 代入上式,则:

$$C_p = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{m} \cdot \frac{dH}{d\tau} \tag{2}$$

式中 m 为样品质量, $dH/d\tau$ 由热分析仪测得. Al_2O_3 易形成熔点更低的硅、铝酸盐^[6].

表 3 飞灰熔融热分析实验结果

工况 编号	多 晶 转 变			熔 融			总吸热量 / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
	温度区间	反应峰温	潜 热	温度区间	反应峰温	熔融潜热	
	/ $^{\circ}\text{C}$	/ $^{\circ}\text{C}$	/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	/ $^{\circ}\text{C}$	/ $^{\circ}\text{C}$	/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	
1	498.78 ~ 602.36	581.28	21.86	1124.0 ~ 1184.9	1164.5	656.86	1800.55
2	668.8 ~ 756.7	730.99	29.69	1130.57 ~ 1250.69	1169.76	667.13	1646.21
3				1127.52 ~ 1175.47	1160.07	700.79	1437.90
4	482.35 ~ 630.08	593.17	17.89	1130.0 ~ 1184.5	1168.37	638.284	1837.69
5	492.5 ~ 589.4	548.18	25.44	1135.1 ~ 1200.4	1178.28	623.97	1794.01
6	366.08 ~ 407.69	395.39	16.95	1167.57 ~ 1228.17	1205.42	422.55	1718.28
7	365.50 ~ 416.08	399.78	45.03	1324.51 ~ 1402.9	1266.348	422.1	1439.67
8	382.36 ~ 418.59	405.02	41.95	1366.95 ~ 1402.9	1376.42	196.07	1507.76
9	475.48 ~ 554.30	542.19	54.62	917.97 ~ 975.86	952.35	245.62	1398.15

2.3 温升速率的影响

为了研究温升速率对飞灰熔融的影响,对样品 A 在 O_2 气氛中采用 5、10、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 3 种温升速率进行实验,结果如图 3、4 所示.随着温升速率的提高,熔融反应开始时间和峰值都有相应的延迟,而且,温升速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,飞灰的多晶转变无法得到,当加热速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,多晶转变略有表现,当温升速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,多晶转变最为明显.原因在于当温升速率低时,反应的热效应传到环境中,无法检测样品与参比物之间热流差值,表现为晶体的多晶转变被互相遮盖.这与热重分析(TG/DTG)不同,一般来讲,低的温升速率更

利用 DSC 热分析仪可以求出熔融过程中任意温度下样品的比热,进而可以求得吸热量.该热分析仪可自动对选定的 2 点之间的峰面积进行计算,求出吸热量.需要说明的是,熔融相变潜热和整个熔融过程飞灰吸收的热量主要在于 DSC 曲线的起始和终止点不同.相变潜热是在熔融开始到终止点之间,整个过程的吸热量(显热+潜热)则是在室温至实验终止温度之间.

2.2 气氛的影响

在氧化性气氛(O_2)和惰性气氛(N_2)下分别进行熔融热分析实验,结果表明气氛对飞灰熔融过程有一定影响.如表 3,在 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率下,惰性气氛下熔融的温度比氧化性气氛下要低,原因在于惰性气氛下 Fe_2O_3 与 SiO_2 、

有利于 TG 曲线呈现出各段反应,温升速率高可能使相邻的反应重叠而相互遮掩.

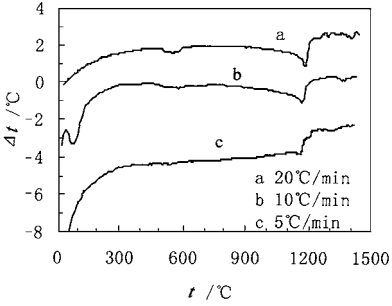


图 3 不同温升速率的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA plots at different heating rates (sample A)

2.4 CaO 含量的影响

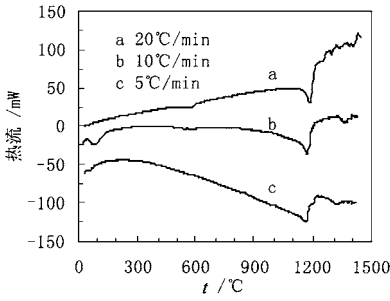


图 4 不同升温速率的 DSC 曲线

Fig.4 DSC plots at different heating rates (sample A)

国外许多研究者认为,在飞灰中添加一定比例的 CaO 有利于熔融过程中抑制 Zn 、 Cd 、 Pb 等挥发性金属的挥发,将其固化在稳定的熔渣中,进而降低废气的处理费用.为研究 CaO 含量对飞灰熔融特性的影响,在样品 A 中添加不同比例 CaO 进行了实验.

飞灰中的氧化物按酸碱性质可以分为碱性氧化物 (Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 和 Na_2O) 和酸性氧化物 (SiO_2 、 Al_2O_3 和 TiO_2), 它们对飞灰的熔融反应影响不同.一般而言碱性氧化物使灰渣熔点降低,而酸性氧化物则相反^[6].定义灰渣的酸碱度为灰渣中碱性氧化物与酸性氧化物的含量比:

$$K = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2} \quad (3)$$

实验中飞灰 A 的酸碱度为 3.45,当加入 CaO 后,导致飞灰成分的酸碱度增大.

实验发现,当 CaO 添加剂的含量由 0 增至 40% 时,多晶转变的温度先降低后升高,而熔点却明显升高,由 1135 °C 升至 1366 °C,主要因为飞灰本身的 CaO 含量较高 (47.09%),文献 [6] 认为当 $\text{CaO} > 30\%$ 以后,随 CaO 含量的增大,熔点上升很快. CaO 添加量在 0 ~ 10% ($R = 3.45 \sim 3.94$) 前,熔融吸热量略微减少,在 20% ~ 40% ($R = 4.56 \sim 6.42$) 间急剧减少.

3 熔融吸热量预测模型

3.1 模型的建立

如前所述,能耗问题是制约飞灰熔融处理技术的主要因素.目前很少有飞灰熔融吸热量方面的研究.由于飞灰的成分随垃圾成分、焚

烧炉型式以及燃烧工况的改变而波动.依靠实验测定其熔融吸热量不仅复杂有时甚至无法实现,所以建立飞灰熔融吸热量的预测模型十分必要.此外,建立预测模型也有利于对新兴的垃圾气化熔融技术的经济分析提供帮助.

假定飞灰成分已知,而且各种成分之间的相互作用对熔融吸热效应的影响可以忽略.当飞灰由初始温度 t_0 加热到终止温度 t_f 时,反应的吸热量可以表示为其热焓的变化:

$$\Delta Q = \Delta H = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \Delta H_i \quad (4)$$

式中, x_i 为第 i 种成分所占的份额, ΔH_i 为第 i 组分的热焓变化,当在此温度区间有相变发生时,热焓变化则可写成如下形式:

$$\Delta H_i = \int_{T_0}^{T_1} C_{pi} dT + \sum_{i=1}^m \Delta H_{\text{转}i, T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_{pi} dT + \sum_{i=1}^n \Delta H_{\text{溶}i, T_2} + \int_{T_2}^{T_f} C_{pi} dT \quad (5)$$

式中, $\Delta H_{\text{转}i, T_1}$ 为物质发生多晶转变的潜热,有时在一定范围内会发生多次多晶转变, m 记为多晶转变的次数; $\Delta H_{\text{溶}i, T_2}$ 为熔融相变潜热, n 为熔融相变的次数,一般 m 、 n 皆为 1 次.另外 3 个积分项为物质在升温过程中吸收的显热.

比热 C_p 的计算式为:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 \quad (6)$$

系数 a 、 b 、 c 和 d 可以在物理化学手册中查得.

由于混合物熔融后一般形成低共熔物,熔融温度比各纯物质熔点有所降低,应对相变潜热进行修正.当物质的相变温度由 T_1 变为 T_2 时,相变热与温度的关系可以应用基尔戈夫公式表示: $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$

式中: $\Delta C_p = (C_p)_{\text{熔融后}} - (C_p)_{\text{熔融前}}$

根据基尔戈夫公式,就可以从某一温度 T_1 时的熔融潜热 ΔH_{T_1} ,计算其他温度 T_2 时的熔融潜热 ΔH_{T_2} .

3.2 模型的验证与应用

应用上述吸热量预测模型对样品 A 熔融过程进行计算.如前所述,对由室温加热到 1400 °C

的总吸热量以及熔融相变的潜热进行计算,计算结果如图 5 所示,与实验值符合较好.

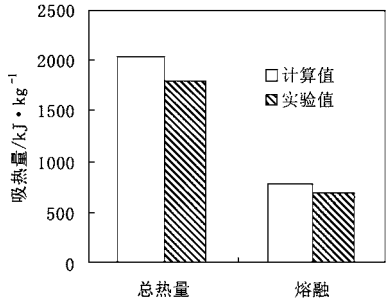


图 5 熔融吸热量计算值与实验值比较

Fig.5 Compare of experimental and calculated heat requirement for melting (sample A)

除飞灰的直接熔融以外,国外开发了垃圾气化熔融处理技术.该技术在垃圾中有机成分气化制取燃气的同时使无机成分(主要针对飞灰)熔融以实现严格的污染控制和显著的减容.气化熔融技术在发达国家发展十分迅速,目前我国也开始关注.但为实现飞灰熔融需要消耗一定能量,这也制约了该技术的应用前景.

假设气化炉膛出口处为 1000℃,熔融在 1450℃进行,计算气化熔融过程飞灰熔融的能量需求情况.用余杭垃圾焚烧热电厂的飞灰(取烟道入口和烟道水平段 2 处)成分代替气化炉飞灰,计算结果列于图 6.此外,为了较为准确地进行技术经济分析,估算飞灰熔融耗能

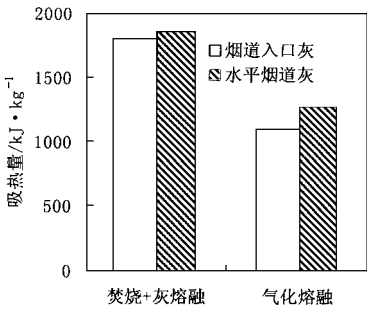


图 6 不同熔融方式吸热量比较

Fig.6 Compare of heat requirement by different types of fly ash melting

非常必要.假定垃圾低位热值为 4180kJ/kg,飞灰量为入炉垃圾量的 8%,飞灰熔融占垃圾热值的份额就可估算出来,并与文献[7]的数据进行比较,结果见图 7.可见垃圾飞灰熔融消

耗能量仅占垃圾热值的很小份额(约 3%).

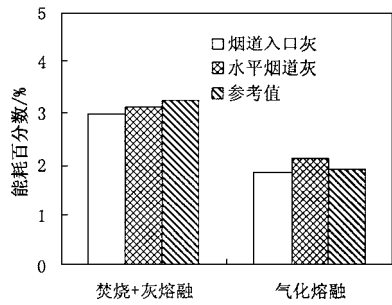


图 7 飞灰熔融处理占垃圾热值的份额估算

Fig.7 Ratio of MSW thermal value for fly ash melting

4 结 论

(1) 飞灰熔融为一强烈的吸热反应,主要包括显热和潜热 2 部分.选定的实验飞灰熔融发生在 1130℃左右.

(2) 熔融吸热量和熔融温度主要决定于飞灰成分,不同成分飞灰熔融特性相差很大.

(3) 气氛对熔融有一定影响,惰性气氛下熔融温度比氧化性气氛略高.

(4) 温升速率对飞灰熔融影响明显:温升速率提高,熔融反应后移,温升速率过低多晶转变被遮盖,无法从热谱图上表现出来.

(5) 实验样品中添加 CaO 使灰熔点升高,并使吸热量降低.

(6) 建立飞灰熔融吸热量预测模型,模型计算结果与实验值符合较好,并应用模型对垃圾气化熔融处理的飞灰熔融能耗进行了估算.

参考文献:

- 1 Sakai S, Urano S, Takatsuki H. Leaching Behavior of PCBs and PCDDs/DFs from Some Waste Materials. Waste Management, 2000, 20:241~247.
- 2 Takaoka M, Takeda N, Miura S. The Behavior of Heavy Metals and Phosphorus in an Ash Melting Process. Wat. Sci. Tech., 1997, 36(11):275~282.
- 3 Tettamanti M, Collina E, Lasagni M et al. Characterization of fly ash from municipal solid waste incinerators using differential scanning calorimetry. Thermochimica Acta, 1998, 321:133~141.
- 4 Sakai S, Hiraoka M. Municipal Solid Waste Incinerator Residue Recycling by Thermal Process. Waste Management, 2000, 20:249~258.
- 5 Wenger A K, Farouk B. Analysis of material recovery in plasma arc melting of solid wastes: a computational study. J. Air & Waste Manage. Assoc., 1999, 49:279~288.
- 6 岑可法,樊建人,池作和等.锅炉和热交换器的积灰、结渣、磨损和腐蚀的防止原理与计算.北京:科学出版社,1994.42~45.
- 7 中国环境科学研究院污染控制组.城市固体废物管理与处理处置技术.北京:中国石化出版社,1999.324~327.