

垃圾焚烧飞灰重金属蒸发特性试验分析

严建华, 李建新, 池涌, 倪明江, 岑可法

(浙江大学 能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 由于垃圾焚烧飞灰富集的重金属浓度较高, 为减少对环境造成二次污染, 应进行妥善处理. 本文研究了垃圾焚烧飞灰在 600 ~ 1100 °C 之间重金属 Pb、Cd、Cu、Zn 的蒸发特性, 并研究了添加剂 CaCl_2 对重金属蒸发特性的影响. 结果表明, 在没有氯剂加入的情况下, 重金属 Cd、Pb 的蒸发率较高, 均在 90 % 以上, Cu 在 80 % 左右, 而 Zn 的蒸发最少, 小于 40 %; 当有氯剂加入时对所研究的重金属的蒸发都有不同程度地增加, 其中以 Zn 的蒸发量增加最多.

关键词: 垃圾焚烧飞灰; 重金属; 蒸发

中图分类号: TK229; X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)02-0170-04

Characteristic Analysis of Heavy Metals' Evaporation of MSWI Fly Ash

YAN Jian-hua, LI Jian-xin, CHI Yong, NI Ming-jiang, CEN Ke-fa

(Clear Energy and Environment Engineering Key Laboratory of Ministry Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In order to reduce the secondary pollution caused by municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash, it must be treated soundly before final disposal, because the content of heavy metals in MSWI fly is high. In this paper, the evaporation of heavy metals (Pb, Cd, Cu, Zn) were studied between 600 °C ~ 1100 °C, meanwhile the influence of CaCl_2 on heavy metals' evaporation was studied. The result shown that without chlorination agent, the evaporation for Pb and Cd were as high as above 90 %, about 80 % for Cu, less than 40 % for Zn. It was also found the evaporation of the heavy metals was enhanced when chlorination agent was added, and for Zn the evaporation increase was the most.

Key words: MSWI fly ash; heavy metal; evaporation

垃圾焚烧由于具有减容减重比大、处理速度快、回收能源及占用土地面积小等优点, 受到国内外的普遍关注. 然而垃圾焚烧也带来严重的二次污染问题, 如重金属及二噁英的排放. 垃圾焚烧产生的固体残渣主要是底渣与飞灰, 其中底渣中重金属含量较少, 尤其挥发性金属如: Hg、Pb、Cd、Zn 含量更少, 主要是一些亲岩性的金属如: Ni、Cr、Cu 等, 被认为是没有毒害的. 与底渣相比飞灰富集了较高浓度的挥发态的重金属, 且焚烧改变了重金属的形态, 使其转化为更易迁移的形式^[1~3]. 若将焚烧飞灰直接进行填埋或处理不当, 在自然环境下由于酸雨等因素的作用, 酸性环境下重金属将逐渐渗滤出来, 重新进入环境, 污染地下水源而危害人类^[3], 因此, 垃圾焚烧飞灰被规定为危险废弃物^[4].

为减小飞灰的毒性, 减小其对环境的危害, 许多研究者针对防止飞灰中重金属的渗滤作了大量的工作, 如采用水泥固化、飞灰熔融处理等^[5~9]. 飞灰水泥固化虽然简单、投资少, 因该处理方法使飞灰的体积增加, 给飞灰的最终填埋带来困难, 且长时间以后, 重金属的渗滤难以避免; 飞灰的熔融处理因消耗能源较高, 难以大规模实现.

本文研究了飞灰在灰熔点以下 (600 °C ~

1100 °C) 重金属 (Pb、Cd、Cu、Zn) 的蒸发特性, 为飞灰的无害化处理提供了理论依据.

1 实验

1.1 样品的来源

实验所采用的分析样品取自国内某垃圾焚烧炉布袋飞灰, 该焚烧炉为纯垃圾焚烧的炉排式焚烧炉, 日处理生活垃圾 350t, 除尘方式为: 半干法 + 布袋除尘.

1.2 实验设备及测试方法

飞灰样品经混匀处理后, 在 105 °C 下干燥 24h, 达到恒重.

分析飞灰中重金属含量时, 为消解彻底, 需经过研磨后使颗粒尺寸小于 150 μm. 取灰样 0.5g 左右参照 USEPA 3050 采用 HNO_3 -HF- HClO_4 法进行消解. 采用该方法消解时残渣中仍可能残留少量难融的物质, 但这对于文中所研究的 4 种重金属影响很小^[12], 可以忽略不计.

重金属的蒸发特性实验在图 1 所示的管式反应

收稿日期: 2003-05-14; 修订日期: 2003-07-01

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目 (N59836210)

作者简介: 严建华 (1962 ~), 男, 教授, 博士生导师, 长江学者, 从事煤和垃圾洁净燃烧技术、二次污染控制研究.

炉上进行.试验装置包括供气部分、管式炉部分及采样部分.管式炉部分由电加热供热,电子温控仪根据热电偶来调节和控制各工况所需的温度条件.供气部分以 120 mL/min 的速率吹入载气(空气),以带出从飞灰中蒸发出的气体,蒸发产生的气体通入 2 个连续的吸收瓶,吸收液为 5 % HNO_3 .

在本实验装置上,飞灰热处理时产生的重金属

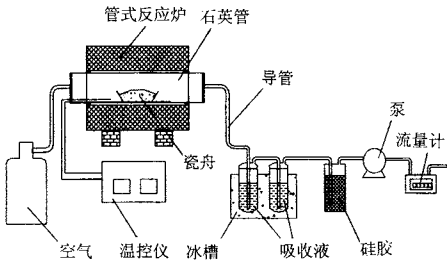


图 1 石英管反应炉燃烧和采样系统

Fig.1 Quartz tube reaction stove and sampling device

表 1 飞灰的主要组成及重金属含量

Table 1 Major composing and heavy metals content of fly ash

主要组成/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$								重金属/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			
Ca	Al	Si	Fe	K	Ti	P	Cl	Pb	Cd	Cu	Zn
417.4	15.4	98.2	51.9	77.1	12.2	4.8	243.2	2462.2	105.8	1144.4	8015.82

的含量最高,而 Cd 的含量最少.

2.2 飞灰中重金属的蒸发特性

2.2.1 没有氯剂加入时飞灰中重金属的蒸发特性

取 2.0g 左右飞灰放入瓷舟内,在 600 ~ 1100 $^{\circ}\text{C}$ 通入 120 mL/min 空气作为载气,分析在不同的加热温度及时间内飞灰中重金属的蒸发特性,实验结果见图 2 所示.

由图 2 可以看出,当加热温度在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,对于飞灰中的重金属 Pb 在初始的 30 min 内蒸发很微弱,随着时间的增加略有增加的趋势,但不明显,在此温度下的最大蒸发量只有 15 % 左右.随温度上升至 700 $^{\circ}\text{C}$ 时,Pb 的蒸发变得明显,在此温度下加热 3h 最大蒸发量达到 62 % 左右.当加热温度在 600 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 之间时,重金属 Pb 的蒸发率随加热时间的增长有较大的提高,且加热温度越高,蒸发率越高.而加热温度大于 800 $^{\circ}\text{C}$ 时,蒸发率随温度的升高而略有增加,但此时随加热时间的延长,蒸发率的变化已较缓慢,即当温度高于 800 $^{\circ}\text{C}$ 时,在加热的前 0.5h 内,蒸发率就能达到该温度下的最大蒸发率,在此温度范围内,飞灰中重金属 Pb 的蒸发受温度及时间的影响变小.

由图 2 同样可以看出,飞灰中重金属 Cd 与 Pb

的蒸发物大部分被吸收液所吸收,其余少量会附着在石英管出口处和引出导管内壁上,为提高实验的准确性,每一实验工况完成后需用少量的吸收液冲洗石英管及导管内壁,将冲洗液与吸收液合并在一起,分析其中重金属的含量.

飞灰的消解液及蒸发产物吸收液采用原子吸收光谱仪(atomic adsorption spectrometer, AAS)测试其中重金属 Pb、Cd、Cu、Zn 的含量.

2 实验结果与讨论

2.1 飞灰的主要组成及重金属含量

由表 1 可以看出,飞灰中 Ca 含量很高,这是由于为减少烟气中酸性气体(如 SO_2 、 HCl 等)的排放向烟气中喷钙造成的,且飞灰中氯的含量也较高,这与焚烧过程中垃圾的组成有极大的关系.飞灰中重金属含量分析表明重金属 Zn、Pb 含量较高,其中 Zn

有着极为相似的蒸发现律.在加热温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,飞灰中的重金属 Cd 的蒸发很少,最大为 13 % 左右.当温度达到 700 $^{\circ}\text{C}$ 时蒸发率明显增加,提高到 42 % 左右.在此温度段内,飞灰中 Cd 的蒸发率低于 Pb 的蒸发率.同样在 600 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 之间,Cd 的蒸发率的增加依赖于加热温度及时间的增加,而温度大于 800 $^{\circ}\text{C}$ 时,蒸发曲线变得平坦,说明在高温状态下,飞灰中的 Cd 很快蒸发出来,且温度高于 800 $^{\circ}\text{C}$ 后,温度的增加对 Cd 的蒸发特性的影响变得微弱.

飞灰中 Cu、Zn 的蒸发特性与 Pb、Cd 有所区别,当加热温度在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,飞灰中的 Cu 与 Zn 都没有开始蒸发,当温度升至 700 $^{\circ}\text{C}$ 时,略有蒸发的趋势,但蒸发率均较低,在此温度下 Cu 的最大蒸发率为 12 % 左右,而 Zn 小于 5 %.对于重金属 Cu,当蒸发温度在 700 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 之间时,由实验结果可以看出,随着加热温度及加热时间的增加,蒸发率呈增加的趋势,当温度大于 900 $^{\circ}\text{C}$ 后,加热时间在 30 min 内 Cu 的蒸发几乎达到最大值,之后蒸发随时间变化不明显,Cu 的蒸发最高可达 80 % 左右.Zn 的蒸发特性与上述 3 种重金属存在明显的差别,即 Zn 的蒸发即使在实验的最高温度(1100 $^{\circ}\text{C}$)也不到 40 %,由此可以说明飞灰中 Zn 较其它 3 种重金属难于蒸发.

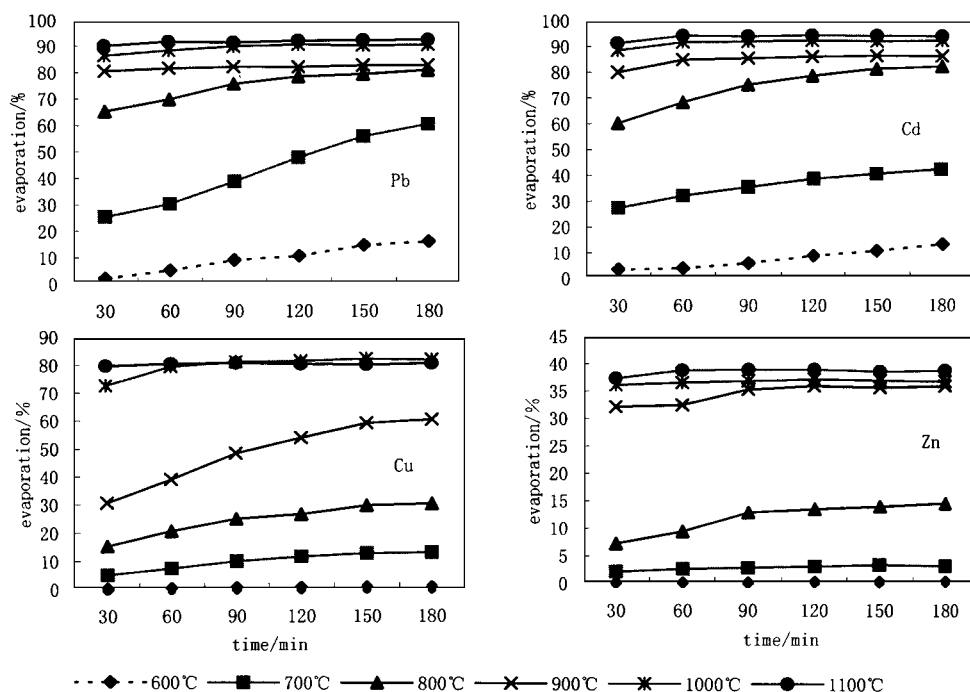
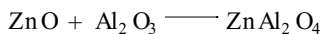
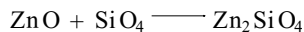


图2 飞灰中重金属的蒸发特性

Fig. 2 Evaporation characteristic of heavy metals in fly ash

由上述实验可以得出,在氧化性气氛下,在灰熔点以下(900~1100℃),飞灰中的重金属 Pb、Cd、Cu 有很高的蒸发率,Pb、Cd 的蒸发率在 90% 以上,Cu 也可达 80% 以上,而 Zn 的蒸发率小于 40%。根据飞灰中 Cl 成分较高的特点(见表 1),可以推测重金属 Pb、Cd、Cu 主要以氯化物的形式(如 PbCl_2 、 CdCl_2 等)存在于飞灰中,因金属氯化物的沸点较其它形态化合物低,易于蒸发,而飞灰中大部分 Zn 以氧化物(ZnO)的形式存在于飞灰中,当飞灰被加热时,ZnO 会与飞灰中的主要成分 SiO_2 和 Al_2O_3 发生如下反应:

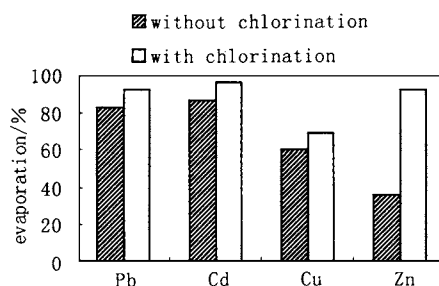


分别生成稳定的硅锌矿(Zn_2SiO_4)和尖晶石(ZnAl_2O_4),从而大大抑制了飞灰中 Zn 的蒸发,使其蒸发率在所研究的 4 种重金属中最低.这一实验一定程度上证实了文献[10~12]的研究成果.

2.2.2 添加剂 CaCl_2 对飞灰中重金属蒸发特性的影响

同样取 2.0g 左右飞灰,加入 10%(0.2g) CaCl_2 作为氯化剂,通气量仍为 120 mL/min 空气作为载气,研究加入氯化剂后对飞灰中重金属挥发特性的影响.图 3、4 给出了加热温度为 900℃ 和 1000℃ 加

热时间为 3h 时重金属(Pb、Cd、Cu、Zn)在有氯和无氯时蒸发的情况.

图3 900℃下加入 CaCl_2 对重金属蒸发特性的影响Fig. 3 Influence of CaCl_2 on evaporation of heavy metals under 900℃

由图 3、图 4 可以看出,在飞灰中加入 CaCl_2 可以不同程度地增加飞灰中重金属的蒸发.对于重金属 Pb、Cd 在 900℃ 和 1000℃ 时, CaCl_2 的加入使其蒸发率增加得很少,且温度越高,氯剂的影响越小,说明即使没有氯的加入,在此温度范围内都可使 Pb、Cd 几乎达到加热温度下的最大蒸发量,进一步说明了它们是以氯化物形式存在于飞灰中.由图 3、4 可以看出, CaCl_2 的加入对飞灰中 Zn 的蒸发特性影响最大,在 900℃、1000℃ 时由于氯的加入使其蒸发率分别由无氯时的 35.9%、36.7% 增加到 91.9%、94.2%.有氯加入时,当温度达到 900℃ 以

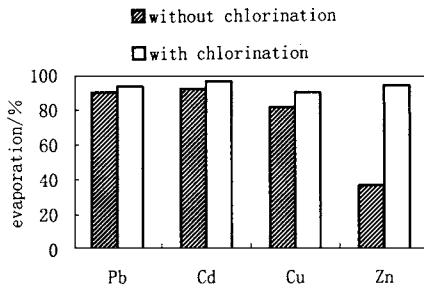


图 4 1000 °C 下加入 CaCl_2 对重金属蒸发特性的影响

Fig. 4 Influence of CaCl_2 on the evaporation of heavy metals under 1000 °C

后,温度的升高对飞灰中 Zn 蒸发的影响减弱,Zn 近似完全蒸发.对于重金属 Cu,氯的加入使其蒸发率增加,且随着温度的提高,蒸发率呈增加的趋势,在 1000 °C 时蒸发率达到 90 % 左右.由实验结果可以归纳出 CaCl_2 的加入对飞灰中重金属蒸发特性的影响顺序为: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$.

3 结论

(1) 对于重金属 Pb、Cd 在 600 ~ 800 °C 之间,蒸发率随加热温度及加热时间的增加而增加较明显,当温度高于 800 °C 后这一影响变得微弱,而对于 Zn、Cu 则是当温度大于 900 °C 后这一影响才减小.

(2) 没有氯剂加入时飞灰中 Pb、Cd 的蒸发率达到 90 % 以上,而 Zn 的蒸发最少.

(3) 飞灰中有氯剂加入时,对重金属的蒸发都有不同程度地增加,增加顺序为 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$.

(4) 当有少量氯剂加入时,飞灰中重金属(Pb、Cd、Cu、Zn)的去除率均可达 90 % 以上,对于 Pb、Cd 几乎可以做到完全去除,大大减小了飞灰的毒性.经热处理后的飞灰由于毒性减小可进一步作为资源化再利用,该处理方法不仅可做到飞灰的资源化利用,且蒸发出的重金属也可以作为冶金原材料进行资

源回收.

参考文献:

- [1] Wang Kuen-Sheng, Chiang Kung-Yuh, Tsai Chin-Chang, *et al.* The effects of FeCl_3 on the distribution of the heavy metals Cd, Cu, Cr, and Zn in a simulated multimetal incineration system[J]. *Environment International*, 2001, **26**:257 ~ 263.
- [2] Wang Kuen-Sheng, Chiang Kung-Yuh, TSAI Chin-Chang, *et al.* Effect of chlorides on emissions of toxic compounds in waste incineration: study on partitioning characteristics of heavy metal[J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(8):1833 ~ 1849.
- [3] Landsberger B A B S. Trace Metal Analysis of Size-Fractionated Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash and Its Leachates[J]. *J. Environ. Sci.*, 1993, **28**(2):423 ~ 443.
- [4] GB 5083-1996, 危险废物鉴别标准, 浸出毒性鉴别[S].
- [5] Pietro Ubbriaco, Domenico Calabrese. Solidification and stabilization of cement paste containing fly ash from municipal solid waste[J]. *Thermo. chimica Acta*, 1998, **321**:143 ~ 150.
- [6] Polettini A, Pomi R, Sirini P, *et al.* Properties of portland cement—stabilised MSWI fly ashes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, **88**:123 ~ 138.
- [7] Masashi Kamon, Takeshi Katsumi, Youichi Sano. MSW fly ash stabilized with coal ash for geotechnical application[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, **76**:265 ~ 283.
- [8] Takaoka M, Takeda N, Miura S. The behaviour of heavy metals and phosphorus in an ash melting process[J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1997, **36**(11):275 ~ 282.
- [9] Sakai S, Hiralka M. Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes[J]. *Ash Management*, 2000, **20**:249 ~ 258.
- [10] Chris Chan, Charles Q J, John W G, *et al.* The behaviour of selected heavy metals in MSW incineration electrostatic precipitator ash during roasting with chlorination agent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, **50**:1 ~ 3.
- [11] Jakob A, Stucki S, Struis W J. Evaporation of heavy metals during the heat treatment municipal solid waste incinerator fly ash[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**:2429 ~ 2436.
- [12] Chris C, Chan Y, Donald W K. Behaviour of metal under the conditions of roasting MSW incinerator fly ash with chlorinating agents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, **64**:75 ~ 89.