

LC 添加剂对垃圾焚烧飞灰熔融过程重金属迁移特性的影响

李润东^{1,2}, 聂永丰¹, 李爱民², 王雷², 池涌³, 岑可法³

(1. 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 沈阳航空工业学院 清洁能源与环境工程研究所, 沈阳 110034; 3. 浙江大学 热能工程研究所, 杭州 310027)

摘要:垃圾焚烧飞灰熔融处理可以实现对重金属污染的有效控制. 通过实验系统研究了熔融处理过程液体陶瓷添加剂对重金属迁移特性的影响. 研究表明 1400 ℃ 时加入液体陶瓷可以显著增加 Cr、Pb 和 Zn 的固化率, 但却使 Cd 和 Cu 的固化率降低. 当添加剂小于 10 % 时 Ni 的固化率几乎不受影响. 加入 10 % LC 的结果表明, Cr、Zn 的挥发主要在 61 min 后进行; 随着温度升高, Cr 的固化率逐渐降低, 其它金属变化不显著. 结果表明 LC 添加剂对熔融过程重金属固化影响显著, 而且 LC 对各种重金属的影响具有选择性, 为了实现重金属良好固化, LC 添加比例要适量, 而且熔融时间不宜超过 33 min.

关键词:垃圾焚烧飞灰; 熔融; 重金属; 迁移

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)05-0168-03

Influence of Liquid Ceramic Additive on Binding of Heavy Metal During the Vitrification of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerator

LI Run-dong^{1,2}, NIE Yong-feng¹, LI Ai-min², WANG Lei², CHI Yong², CEN Ke-fa³

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100085, China; 2. Institute of Clean Energy and Environmental Engineering, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110034, China; 3. Institute of Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Vitrification process can effectively control the leachability of heavy metals in fly ash generated from municipal solid waste incinerator (MSWI). The use of liquid ceramic (LC) additive as a heavy metal chemical stabilization agent was evaluated for MSWI fly ash. The residuals of chromium, lead and zinc in slag increase by different degree with liquid ceramic additive at 1400 ℃, while those of cadmium and copper decreases. The migrating characteristic of nickel is hardly affected by the additive less than 10 %. The volatilization of Cr and Zn occurs after 61 minute with 10 % addition of LC, and the binding efficiency of Cr decreases with increasing of melting temperature. The results indicate that the binding efficiency of heavy metals was affected greatly by LC additive and showed significant differences according to type of heavy metal during melting process. The short melting time (no longer than 33 min) is useful to obtain high binding efficiency of heavy metals.

垃圾焚烧过程重金属的环境污染问题引起人们的重视^[1]. 垃圾焚烧飞灰中含有高浸出浓度的重金属等污染成分而属于危险废物^[2,3]. 熔融处理技术是近几年新兴起的垃圾焚烧灰渣无害化处理技术. 熔融处理使飞灰中二恶英等有机污染物分解, 熔渣快速冷却形成致密而稳定的玻璃体, 有效地控制重金属的浸出^[4]. 熔融处理过程中重金属的迁移特性对污染控制效果有重要影响^[5,6]. Chan 与 Stucki 分别研究了焚烧飞灰热处理条件(温度、时间、氯化物种类与含量等)对重金属挥发特性的影响^[7,8]. Takaoka M 揭示了重金属固化性能与飞灰成分的相互关系^[4]. Jakob 在 670 ~ 1300 ℃ 区间内重点考查了温度对各种重金属的影响^[5,9]. 然而关于添加剂对熔融过程重金属迁移分布影响的研究并不多见.

本文主要研究一种液体陶瓷(LC)添加剂对熔融处理过程重金属固化的影响, 着重考察 LC 添加比例以及一定比例下温度、时间等因素对镉(Cd)、

铅(Pb)、铜(Cu)、锌(Zn)、镍(Ni)、铬(Cr)等重金属固化的影响, 进而为评价液体陶瓷对重金属固化的促进作用提供依据.

1 实验装置和方法

1.1 实验装置

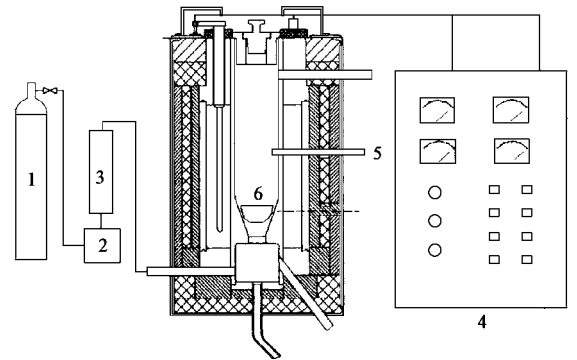
采用自行设计建造的高温实验装置进行飞灰熔融实验, 该装置如图 1 所示, 主要包括熔融炉、气路、气体收集系统等部分. 熔融炉炉膛内径为 100 mm, 高 600 mm, 采用硅钼棒为加热元件, 最大加热功率为 12 kW, 温度上限为 1600 ℃. 采用 3 只 B 型热电偶进行测温, 并用 KSY 型可控硅进行控制输出功率来

收稿日期: 2003-08-13 修订日期: 2004-03-01

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002 AA644010); 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物无害化处理和资源化利用.

实现控温。



1. 气源 2. 缓冲器 3. 流量计 4. 控制柜 5. 炉膛 6. 水冷套管
1. at atmosphere supply 2. gas buffer 3. flowmeter 4. control box
5. melting furnace 6. water-cooling pipe
图 1 垃圾焚烧飞灰熔融实验装置简图

Fig.1 Schematic of MSWI fly ash melting apparatus

1.2 实验方法

飞灰熔融实验在恒温下进行,首先将熔融炉整定在设定温度,将盛装一定量垃圾焚烧飞灰(60g 左右)样品的刚玉坩埚放入炉内保持一定时间,待灰渣完全熔融后将坩埚取出并冷却.实验中的条件变化主要包括 LC 添加比例、温度、熔融时间等因素.熔融在以空气为介质的氧化性气氛下进行,气体流量为 1.5 m³/h.

1.3 样品制备与分析

实验飞灰分别取自 2 个垃圾焚烧炉的尾部除尘设备.将飞灰或熔渣研磨保证粒度小于 150 目,试验前进行烘干.采用 HNO₃-HF-HClO₄ 方法进行溶解,利用美国热电公司的 SOLAAR 原子荧光分光光度仪进行重金属的分析.熔融实验所用的飞灰中 6 种重金属含量见表 1.同时将 LC 添加剂中的重金属含量进行测量,一并列入表中.

表 1 实验用垃圾焚烧飞灰和 LC 添加剂的重金属含量/ mg·kg⁻¹

Table 1 Heavy metal content in MSWI fly ash and LC additive/ mg·kg⁻¹

Sample	Ni	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
Fly ash	135.1	54.4	271.6	977.1	1300	809.0
LC	1.62	0.13	147.5	1.55	80.2	6.1

为了评价各种重金属在熔融过程中停留在熔渣中的程度特引入固化率的定义:

固化率 = $\frac{\text{渣中重金属含量} \times \text{渣质量}}{\text{灰中重金属含量} \times \text{灰质量}} \times 100\%$

2 实验结果与分析

2.1 LC 添加比例对重金属固化的影响

液体陶瓷(LC)是专门用于提高飞灰高温处理过程重金属的固化率和二恶英分解率而开发出的药剂,是一种无机物的碱性溶液,以硅为主要成分.用特殊方法使硅烷醇(SiH₄-HOH_n)盐和硅氧烷(H₃Si-O-SiH₂)碱性水溶液化的制品.目前关于该液体陶瓷对熔融过程重金属固化效果的影响研究未见公开报道.

飞灰样品在空气气氛下 1400℃熔融 60 min 的重金属固化率如图 2 数据所示(添加剂为 0).可以看出,飞灰中重金属经过熔融处理后,各种重金属成分的迁移规律差别很大.总体看来,Ni 和 Zn 的固化率较高,不易挥发,尤其是 Ni,几乎所有成分都固化在熔渣中,表明熔融过程 Ni 的固化最理想,Zn 的固化率为 76.7%.Cd、Cr 的固化率分别为 66.7%和 68.35%.Cu 的固化率不高,略高于 50%,而 Pb 在熔渣中的份额较低,仅为 41%,说明 Cu 和 Pb 的挥发性比较强.

在飞灰中分别加入 1%、2.5%、5%和 10%的 LC,在 1400℃空气气氛下熔融 60 min,然后分析重金属固化结果,见图 2.从图 2 中可以看出,LC 添加比例对熔过程中金属固化有一定程度影响.最为明显的是 Pb,随着 LC 的增加,Pb 的固化率逐步升高,说明 LC 对 Pb 固化有明显的促进作用.此外,Zn 也基本随着 LC 的增加固化效果得到提高,只是程度略轻.Ni 的变化最小,基本能够保证 100%.值得指出的是 Cd,加入 LC 后使其固化率降低很多.Cu 也有类似规律.Cr 随 LC 的增加先上升后下降,说明对于 Cr 来说,加入 2.5%能够达到最佳固化效果.所以 LC 的添加量对各种金属的效果不同,具有明显的选择性,因此就多种重金属总体固化而言,绝不是

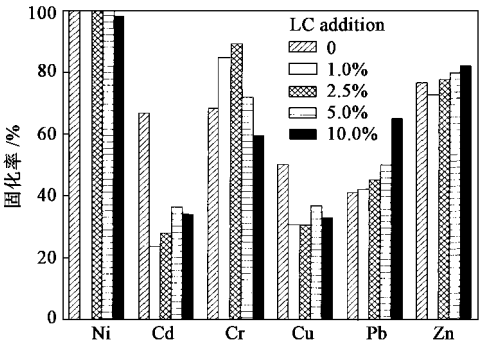


图 2 LC 添加比例对重金属固化效果的影响

Fig.2 Effect of LC additive on binding efficiency of heavy metal with LC additive

LC 添加量越多越好。

2.2 时间对 LC 作用的影响

飞灰中加入 10 % 的 LC, 在熔融温度为 1400 °C, 空气气氛下进行不同时间的熔融实验, 各种重金属的固化效果如图 3 所示。结果表明随着时间增加, Cd、Cr、Zn 3 种重金属的固化率有不同程度下降, 其中 Cr 和 Zn 下降幅度很大, Cd 程度轻微。说明随着熔融时间的增加, 重金属还在不断挥发, 导致熔融中的固化率有所降低。但各种重金属在该实验的时间范围内, 变化不尽相同。对于 Cd 而言, 在 61 min 后固化率几乎不变, 说明 Cd 的挥发在 61 min 前基本结束。加入 10 % 的 LC 后, Cr 和 Zn 则在 61 min 后有一个明显挥发, 表明导致二者挥发的反应速率较低, 需要相当的时间达到挥发。Cr 在 61 min 之前几乎不挥发, 达到了良好的固化, 而 Zn 在 33 min 时就经历一个明显的挥发过程, 在 33 ~ 61 min 时间内固化率没有明显变化。Ni 和 Cu 在该 LC 添加比例和实验条件下, 固化率受时间影响不大。Ni 一直保持突出的固化效果, 而 Cu 的固化率一直在 33 % 左右徘徊, 暗示 Cu 的挥发相对迅速, 在 33 min 之前完成主要的挥发, 随后不再有显著挥发。由此可见, 在熔融处理过程中, 为了提高重金属的固化率, 时间不宜过长, 在保证熔融的条件下时间短比较有利, 而且从能耗和处理量方面来看, 熔融时间也应尽可能短。

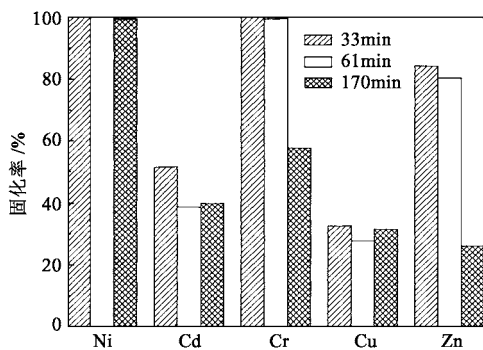


图 3 不同时间下 LC 对重金属固化的影响

Fig.3 Effect of time on binding efficiency of heavy metal

2.3 LC 在不同温度下的作用

在飞灰中加入 10 % LC, 分别在不同温度下进行实验, 各个实验都是在空气气氛下进行, 熔融时间为 65 min, 各种温度下重金属的固化率见图 4。需要指出的是, 900 °C 的条件下飞灰并没有熔融, 为了考察 LC 的效果所特别开展该实验。结果表明, 随着温度增加, Cr 的固化率明显降低, 由 99.3 % 下降到

59.2 %, 可见当加入 LC 后, 高温造成 Cr 的大量挥发; Ni 的固化率略微降低, 但仍然保持高固化率, Pb 的固化率从 900 °C 的 68 % 降低到 1200 °C 时的 65.2 %, 之后没有明显变化。熔融过程 Cu 和 Zn 的固化率随温度增加略微升高, 但 Zn 的增幅非常小, 不同温度下 Cu 的固化率变化也很小。但 LC 对 Cd 和 Cu 的固化效果并不理想。说明 LC 对重金属固化的促进作用具有选择性。因此该液体陶瓷无法实现对所有重金属都实现有效的固化, 这也是 LC 试剂的局限所在。

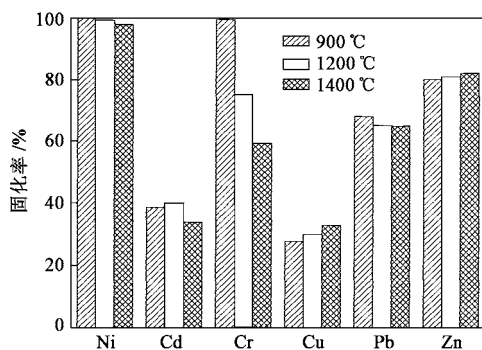


图 4 不同温度下 LC 对重金属固化的作用

Fig.4 Effect of melting temperature on binding efficiency of heavy metal with LC additive

3 结论

(1) 飞灰熔融过程中重金属的迁移特性因元素不同呈现出较大差异。Ni、Zn 通常属于不挥发金属, Cd、Cr 的固化率也比较高, Cu、Pb 容易挥发, 属挥发金属。

(2) LC 对各种重金属固化的影响也因元素种类而易。LC 添加剂对飞灰熔融过程重金属固化有显著影响。加入 LC 有助于提高 Cr、Pb 和 Zn 的固化率, 但使 Cd、Cu 固化率降低。

(3) 不同的 LC 添加比例对各种重金属固化率存在不同程度影响, 即使不考虑成本也并非越多越好。

(4) 熔融时间对加入 LC 的飞灰中重金属固化特性有一定影响。时间增加导致 Cd、Cr、Zn 的固化率有不同程度下降, 其中 Cr 和 Zn 下降幅度很大, Cd 下降程度轻微。为了实现更高的固化率应该在保证熔融充分的前提下尽量缩短熔融时间。

(5) 加入 LC 后 Cr 的固化效果受温度影响显著, 高温导致 Cr 的挥发强化, 降低固化率, 其余重金属的固化对温度并不敏感。说明 LC 对各种重金属

迁移特性的影响具有选择性。

参考文献:

- [1] William P Linak , Jost O L Wendt . Metal emissions from incineration: Mechanisms and Control[J] . Prog . Comnusti . Sci . , 1993 , 19 : 145 ~ 185 .
- [2] 刘大伟 , 李伟光 , 夏术军 . 城市垃圾焚烧处理中的二次污染防治[J] . 工业锅炉 , 2000 , 3 : 34 ~ 36 .
- [3] Vander Sloom H A , Kosson , D S , Hjelmar O . Characteristics , treatment and utilization of residues from municipal waste incineration[J] . Waste Management , 2001 , 21 (8) : 753 ~ 765 .
- [4] Masaki Takaoka , Nobuo Takeda , Satoshi Miura . The Behaviour of heavy metals and phosphorus in an ash melting process[J] . Wat . Sci . Tech . , 1997 , 36 (11) : 275 ~ 282 .
- [5] Young Jun Park , Jong Heo . Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator[J] . J of Hazard Mater , 2002 , 91 : 83

~ 93 .

- [6] Jakob A , Stucki S , Struis R P W J . 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 .
- [7] Chan C C Y , Kiri D W . Behaviour of metals under the conditions of roasting MS W incinerator fly ash with chlorinating agents[J] . Journal of Hazardous Materials , 1999 , 64 (1) : 75 ~ 89 .
- [8] Stucki S , Jakob A . Thermal treatment of incinerator fly ash : factors influencing the evaporation of $ZnCl_2$ [J] . Waste management [J] , 1998 , 17 (4) : 231 ~ 236 .
- [9] 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 .

欢迎订阅 2005 年《工业水处理》杂志(月刊)

全国中文核心期刊 中国科技论文统计源期刊(核心期刊)

《工业水处理》1981 年创刊,是经国家科委和国家新闻出版署批准,由天津化工研究设计院主办的专业性科技刊物。本刊以节水、节能、保护设备及防治水体污染为目的,专门报道国内外循环冷却水、锅炉水、工艺用水及工业废水的水处理技术动态、科研成果、实践经验及科学管理等内容,设有专论与综述、试验研究、分析与监测、经验交流、水处理工程、计算机应用、科学管理等栏目。涵盖领域广阔、内容丰富、理论严谨、信息反应快捷,是反映当代水处理技术面貌的权威性杂志,深受水处理工作者的喜爱。适于从事工业水处理的科研、设计、生产、教学等单位及个人订阅。

《工业水处理》曾获部科技信息二等奖,连续多年被评为优秀期刊,并被收入中国期刊方阵、中国科技论文统计源期刊、中国科学文献数据库、中国科技期刊光盘版、中国化学文献数据库、中国化工文摘、美国化学文摘、俄罗斯《文摘杂志》、美国剑桥科学文摘等。

《工业水处理》具有广告经营资格,二十几年来为国内外同行提供了大量的产品信息,是企业树立形象、开拓市场的理想窗口。

《工业水处理》为月刊,大 16 开,每期 80 页,国内外公开发行,全国各地邮局均可订阅,错过征订期的读者可与本编辑部直接联系,办理补订手续。

邮发代号:6-61 国外代号:4515 MO

每册定价:8.00 元 全年价:96.00 元

地址:天津市丁字沽三号路 85 号 邮编:300131

电话:022-26678212 26512112 传真:022-26512112 26678212

E-mail: iwt@iwt.cn http://www.iwt.cn