

电镀污泥焚烧过程中的热分析以及重金属的迁移规律

谭中欣, 严建华*, 蒋旭光, 薛浩栋, 池涌

(浙江大学能源清洁利用与环境工程教育部重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 选取一种典型的含重金属危险废弃物电镀污泥, 研究了电镀污泥的热特性以及不同重金属元素——铅(Pb)、镉(Cd)、铜(Cu)、锌(Zn)、镍(Ni)和锰(Mn)在焚烧产物中的迁移和排放特征。热重分析结果表明, 干电镀污泥热重的升温过程中主要有几个失重高峰: 100℃、150℃和 600℃, 其中 100℃和 150℃主要是电镀污泥中的挥发酚的析出, 以及一些有机物质的热解和焚烧, 而 600℃主要是碳酸盐分解的结果; 从能谱分析可知电镀污泥主要由 O、S、Al、Ca、Cr、Fe 等元素, 还有一些次要元素如 Mg、Cu、Zn、P、Cl、C 组成。升温过程中, 非金属元素 C 和 Cl 有较为明显的下降, Cr、Fe、Mg 在 900℃以内变化不大。从迁移规律实验可知, 重金属 Mn、Pb、Ni 和 Cu 在焚烧过程中随着温度升高含量逐渐降低, 其中又以 Ni 的含量下降最为明显, 而 Cd 则正好相反有明显的富集效应。

关键词: 危险废弃物处理; 重金属; 焚烧; 热分析; 电镀污泥

中图分类号: X705; TK229 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0998-05

Thermal Analysis and the Distribution Rule of Heavy Metals During Electroplating Sludge Combustion

TAN Zhong-xin, YAN Jian-hua, JIANG Xu-guang, XUE Hao-dong, CHI Yong

(Clean Energy and Environment Engineering Key Laboratory of Ministry Education, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A representative hazardous waste containing heavy metal is electroplating sludge. Thermal characteristic and the distribution of different heavy metal elements (Pb, Cd, Cu, Zn, Ni and Mn) was studied. The results of experiment show that from thermal analysis, in the process of experiment of thermal gravity there are some peaks of weight loss as 100℃, 150℃ and 600℃. among these peaks, the peaks of 100℃ and 150℃ is caused by that the volatile separated out and organic matter combusted and pyrolysed. at the same time, the peak of 600℃ is produced by the carbonate decomposed. From EDS analysis, electroplating sludge is composed by these main elements which are O, S, Al, Ca, Cr and Fe, and other secondary elements such as Mg, Cu, Zn, P, Cl and C. In the process of temperature promoted, the quantity of nonmetal such as C and Cl is decreased, and the quantity of Cr, Fe, and Mg is steady within 900℃. From the experiment of distribution rule, the quantity of Mn, Pb, Ni and Cu decreased in the process of combustion while the furnace temperature raised, among these heavy metal the quantity of Ni decrease most obviously, and on the contrary the quantity of Cd enrich obviously in this process.

Key words: hazardous waste disposal; heavy metal; combustion; thermal analysis; electroplating sludge

电镀污泥是一种来自金属处理工业的危险废弃物。可选择的治疗方法主要是填埋和资源化^[1]。由于电镀污泥含有大量重金属, 因此直接填埋有严重的重金属渗滤和产生二次污染的问题, 电镀污泥的资源化是目前实现对其处置的主要方法^[2~5]。但是为了节约运行成本, 必须进行预处理, 最佳的预处理方式是热处理, 使之减容减重。廖昌华^[6]等人研究了焚烧温度对电镀污泥的后续重金属回收的影响, 认为焚烧能使污泥大幅度地减少体积及重量, 污泥渣中的金属含量得到明显提高, 有助于提高后续处理工艺的经济效益。Ramachandran^[7]等人利用直流等离子电弧热处理电镀污泥, 同时实现重金属的回收以及将剩余残留物转换成惰性熔渣。Gan^[8]等人进行了利用微波来热处理电镀污泥, 发现微波处理

对电镀污泥脱毒、干燥以及电镀污泥内的金属离子固化有明显的促进作用。Espinosa^[9]指出, CO₂、H₂O 和 SO₂ 的产生是造成电镀污泥减容减重的主要原因; 煅烧后电镀污泥残渣的主要成分是钙的磷酸盐和氟化物, 99.6% 的 Cr 残留在灰渣内。同焚烧法相比, 等离子、微波等热处理方法耗能大、投资成本高, 且技术尚未成熟。因此, 目前最适合电镀污泥的热处理法还是焚烧。

笔者采用了热重实验和较易分析的管式炉, 在模拟回转窑焚烧温度下进行管式炉焚烧实验, 定量

收稿日期: 2005-03-24; 修订日期: 2005-05-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(N50276055)

作者简介: 谭中欣(1977~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为危险废弃物焚烧过程中污染物转化机理及其控制, E-mail: tanzhongxin@zju.edu.cn

* 通讯联系人

分析了电镀污泥中的6种重金属镉、铅、铜、锰、锌和镍在焚烧产物中的分布规律,以便对电镀污泥焚烧条件下热特性以及重金属排放和迁移机理有较为深入的了解。

1 材料与方法

1.1 焚烧实验样品

用于试验的样品来自浙江杭州某危险废弃物处理公司,经过风干,磨细,再过0.5mm的筛,其工业和元素分析见表1,各元素在原电镀污泥中含量见表2。

1.2 重金属迁移焚烧实验装置

固定床管式炉燃烧实验台由燃烧系统、配气系统和吸收系统组成(图1)。燃烧系统采用SK2-2.5-13TS型高温定碳炉作燃烧器,用硅碳管作为加热元件,透明石英管作为燃烧管,燃烧温度由KSY型智能温控仪自动控温,炉温可在0~1300℃之间根据需要设定,因此能较好满足实验所需的燃烧温度变化。透明石英管可耐高温,并能观察到瓷舟里电镀污泥焚烧情况。配气系统由气体瓶和配气室组成,可模拟不同燃烧气氛。吸收系统由串联的多孔玻璃板吸收瓶、抽气泵和流量计组成,连接管路均采用硅胶管。实验装置见图1。

1.3 实验方法

表1 电镀污泥分析¹⁾/ %
Table 1 The properties of electroplating sludge/ %

样品	工业分析(收到基)				元素分析(干燥基)				
	M	A	V	FC	C	H	N	S	O
电镀污泥	57.76	33.26	8.98	ND	4.23	ND	0.18	1.64	2.93

1) 收到基: 未去掉水分的样品; M 水分; A 灰分; V 挥发分; FC 固定碳; ND: 表示未检出

表2 元素在原电镀污泥中的含量
Table 2 The contents of element in electroplating sludge

样品	Cd	Cu	Zn	Ni	Mn	Pb	
含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	760.6	19 100.0	4 011	2 517	15 078.2	246.1	
样品	Fe	Ca	Mg	K	Na	P	Cl
含量/%	12.9	2.01	4.06	0.02	0.68	0.78	0.78

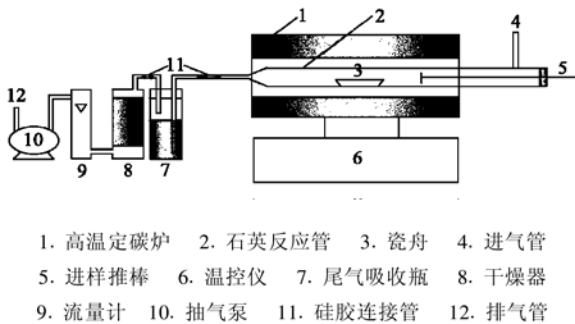


图1 焚烧实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of the incineration installation

1.3.1 热重实验

以空气作为载气,气体流量设定为120 mL/min,实验升温速率分别为20℃/min,热解终温在1000℃以上。

1.3.2 重金属在焚烧过程中的迁移规律

称取样品0.8000g,置于瓷舟中,再称取0.4g石英砂放入其中,所用管式炉为开式。首先将石英管置于管式炉中,然后使管式炉升温,当管式炉达到设置温度时通入空气,空气流量400mL/min,反应停留温度为500,600,700,800,900℃。当石英管达到

反应停留温度时,盛有样品的瓷舟由进样棒推入,停留25min,使之反应完全,然后切断加热电源,自然冷却。烟气经有机溶剂处理后,排出室外,反应后灰渣从石英管中取出,称重后密封保存待测。

1.3.3 灰渣的预处理及其仪器测试

渣的预处理参照USEPA3050采用HNO₃-HF-HClO₄法进行消解,然后均采用(GB/T16658-1996)原子吸收法测定;采用SIRION场发射仪作扫描电镜和能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 电镀污泥焚烧过程中的热分析

2.1.1 电镀污泥焚烧过程中的热重分析

由图2可以看出,干电镀污泥热重的升温过程中主要有100℃、150℃和600℃失重高峰,其中100℃和150℃主要是一些电镀污泥中的水分和挥发分的析出,以及一些有机物质的热解和焚烧,这从CO₂的浓度变化曲线得到极好证明,因为在150℃左右有相当部分的CO₂生成。而600℃小峰从图3能谱分析可以看出,原始电镀污泥主要是由碳酸盐

类组成,如 CaCO_3 和 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, 在 600°C 小峰很有可能是碳酸盐分解造成的,因为在 500°C 与 700°C 能谱图中主要元素 O, C 的量都有明显下降(从纵轴坐标可以看出,因为纵轴坐标能够体现物质相对大

小),而 700°C 与 900°C 没有明显变化,说明碳酸盐在分解,同时从 CO_2 的浓度曲线得到验证 600°C 时有相当的 CO_2 析出。

2.1.2 电镀污泥焚烧过程中的能谱分析

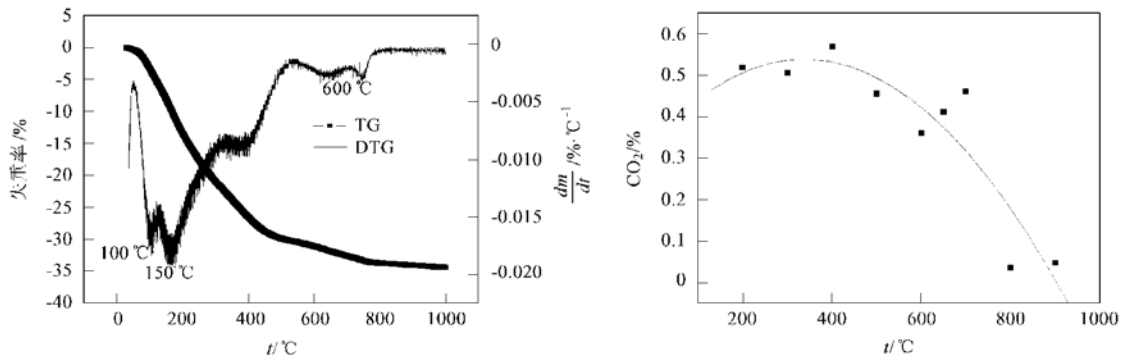


图2 干电镀污泥的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of dry electroplating sludge

由图 3 可以看出,电镀污泥主要有 O, S, Al, Ca, Cr, Fe 等元素,还有一些次要元素如 Mg, Cu, Zn, P, Cl 组成;随着温度升高到 900°C , 非金属元素 C 和 Cl 有较为明显的下降,这主要是 CO_2 和 HCl 析出所致;而 S 和 P 基本不变,说明硫酸盐和磷酸盐分解

温度较高在 900°C 以上;金属元素中 Cr, Fe, Mg, 在 900°C 以内变化不大, Al 和 Ca 的析出可能与碳酸盐的分解有关。

2.2 电镀污泥焚烧过程中各种重金属迁移规律分析

2.2.1 电镀污泥中重金属元素在渣中量的变化

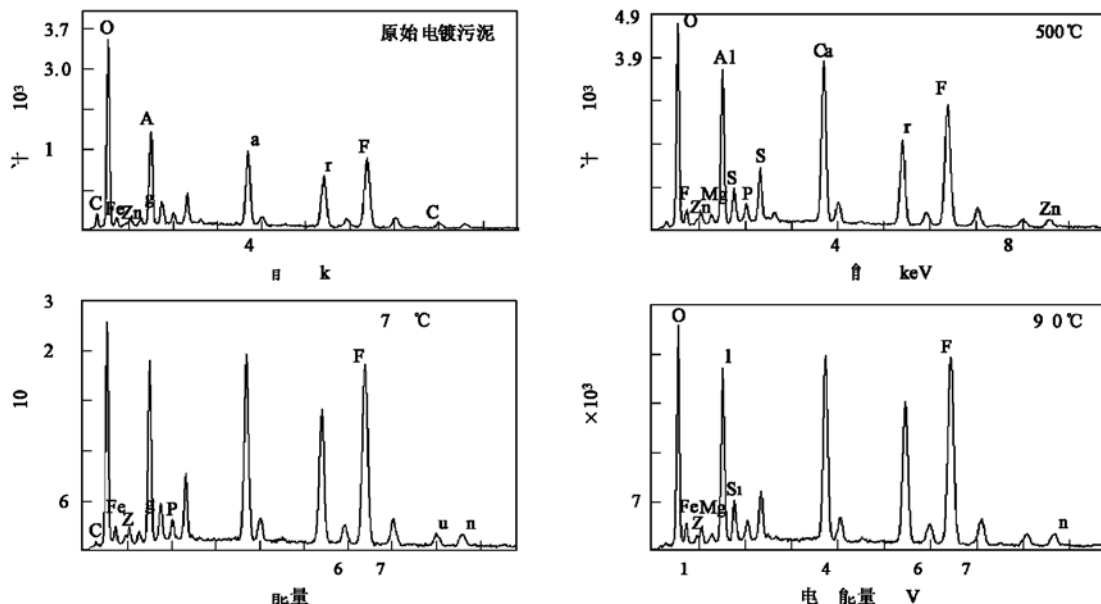


图3 不同温度下电镀污泥的能谱分析

Fig. 3 EDS spectra analysis of electroplating sludge at different temperatures

由图 4 可以看出,电镀污泥的各种主要重金属在焚烧过程中其量的变化各有不同: 重金属 Mn、Pb、Ni 和 Cu 在焚烧过程中随着温度升高含量逐渐降低,其中又以 Ni 的含量下降最为明显,这说明这

4 种元素不易富集在渣中,而是大量的生成气态产物而挥发到烟气中,又以 Ni 和 Pb 最为突出,渣中含量分别仅为原电镀污泥中含量的 40.4% 和 44.3%; Cd 在焚烧过程中明显具有富集效应,随着

温度升高渣中含量达到 Cd 的总量,这可能与温度升高到 900 °C 时,电镀污泥中产生细小晶体(见图 5, 900 °C × 32 000) 有关;而 Zn 的量在 500~ 600 °C 焚烧

过程中,没有明显的变化,是一种比较稳定的重金属。

2.2.2 电镀污泥焚烧过程中的电镜分析

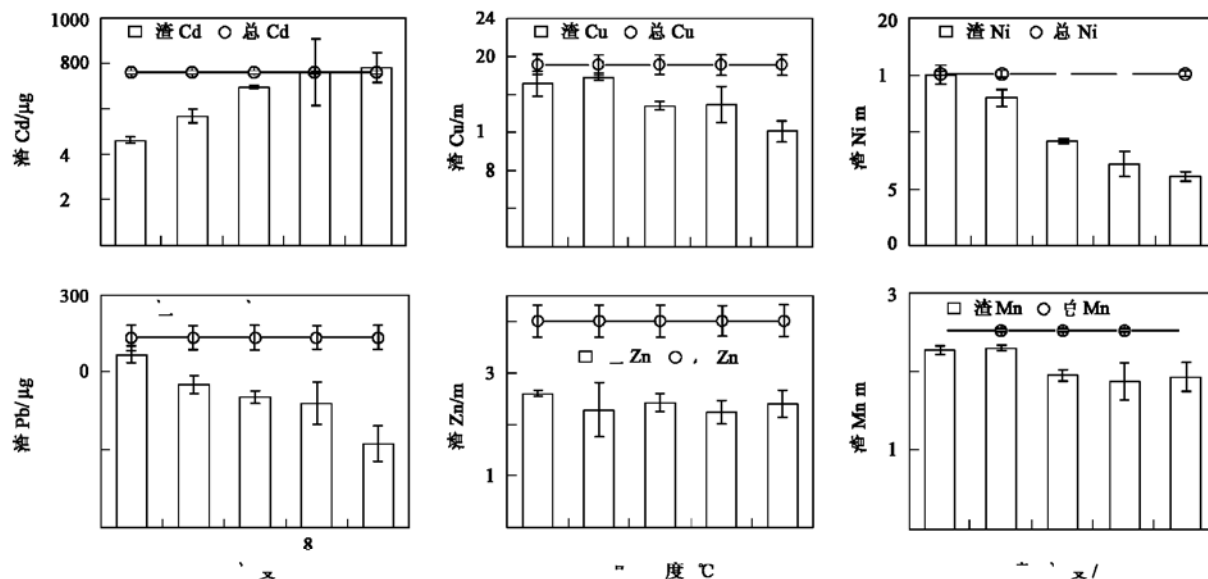


图 4 不同温度下渣中重金属量的变化

Fig. 4 The quantity change of heavy metal elements in electroplating sludge under different temperature combustion

为了从微观结构上更好地说明焚烧过程中重金属的迁移规律,对管式炉中不同焚烧温度的电镀污泥残渣进行了电镜分析。

由图 5 电镜照片看出,焚烧以后的电镀污泥颗粒在同样放大 250 倍的情况下明显比原始污泥中的颗粒增多,说明焚烧使一些大颗粒在高温下分解为一些小颗粒,从而使渣中颗粒比表面积增大;随着温度从 500 °C 到 900 °C,细颗粒明显增多,说明比表面积进一步增大,从而可以很好解释大部分重金属如

Cu, Ni, Mn 和 Pb 的量随温度升高(500~ 900 °C)而渣中的量逐渐减小;Cd 的含量却与其它重金属元素相反,呈现一种富集状态到了 800~ 900 °C 基本不析出,因此,对 900 °C 电镀污泥渣放大到 8 000 和 32 000 倍观察,发现 900 °C 在放大 32 000 倍以后渣中有细小晶体(见图 5, 900 °C × 32 000) 生成,所以 Cd 量的富集很可能与渣中晶体产生有关,而晶体可能很好地抑制了 Cd 在电镀污泥样品中的析出。

2.2.3 重金属元素的析出率

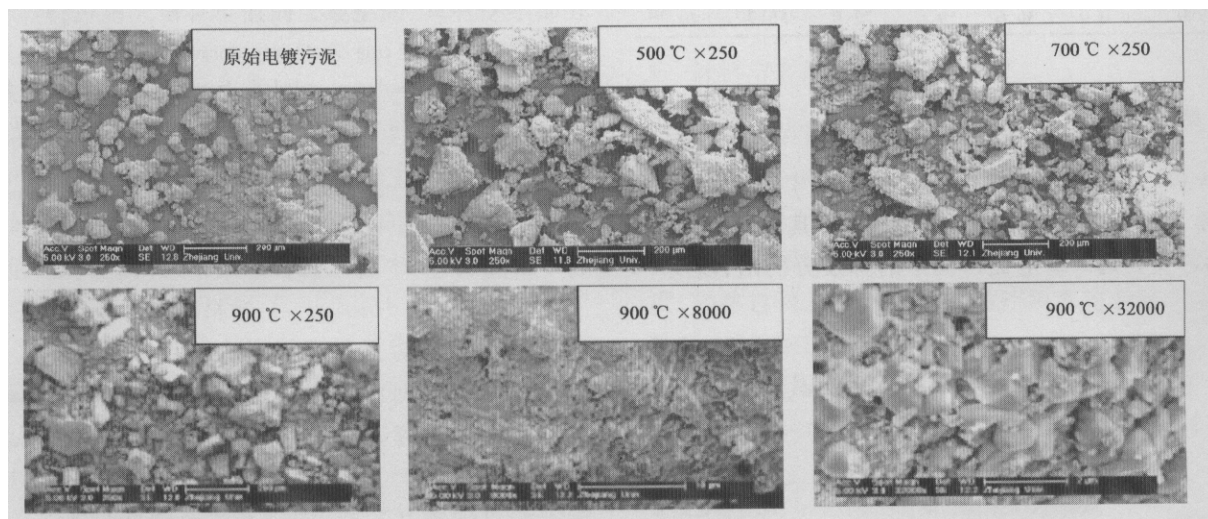


图 5 不同温度下电镀污泥的电镜分析

Fig. 5 The electron image analysis of electroplating sludge at different temperatures

在焚烧过程中, 重金属元素除了分布在焚烧的渣中外, 其余的则随烟气散发到大气中, 用重金属的析出率来表示散发到大气中重金属元素. 计算公式:

$$\text{析出率}(\%) = 100 \times (1 - A_m / c_m)$$

式中, c_m 为电镀污泥中重金属元素的含量; A_m 为渣中的重金属含量.

根据上式计算出的重金属元素在不同温度气化时的析出率如表 3 所示. 从表 3 可以看出, 在 5 种重金属元素中, Ni 析出率在 900℃ 时最大达到 59.6%, Ni, Pb 的析出率随温度升高而增大. 对 Cu 和 Mn, 虽然析出率随温度升高而增大, 但到 700℃ 析出率则逐渐趋于稳定. 可见, 焚烧温度对重金属元素的析出挥发有很大的影响. 而 Zn 的析出率, 随着温度升高没有明显变化, 但是, 它在 500℃ 时析出率已经达到 35.4%, 这说明在 500℃ 以前有大量的 Zn 析出, 原因可能与 Zn 在电镀污泥中的不同结合状态有关. 不同停留温度下相同总量的样品焚烧时, Cd 元素在 500℃ 焚烧时的析出率是所有元素中最高的, 为 39.3%, 然而随着温度升高析出率明显降低, 在 800℃ 时已经为 0, 原因可能是 Cd 量的富集与高温时渣中一些细小晶体产生有关, 而这些晶体可能很好地抑制了 Cd 在渣中的析出.

表 3 电镀污泥中重金属元素在不同温度的析出率/%

Table 3 The release ratio of heavy metal elements in electroplating sludge under different temperature/%

温度/℃	Cd	Cu	Ni	Mn	Pb	Zn
500	39.3	10.3	0.3	9.8	8.9	35.4
600	25.4	6.8	14.0	8.4	24.7	43
700	8.2	22.5	39.3	22.5	31.4	39.5
800	0.0	21.8	52.7	25.2	34.5	44.1
900	0.0	36.6	59.6	22.9	55.7	40.1

3 结论

(1) 干电镀污泥热重的升温过程中主要有几个失重高峰: 100℃, 150℃ 和 600℃, 其中 100℃ 和 150℃ 主要是一些电镀污泥中的挥发分析出, 以及一

些有机物质的热解和焚烧造成, 而 600℃ 小峰很有可能是碳酸盐分解所致.

(2) 电镀污泥主要由 O, S, Al, Ca, Cr, Fe 等元素, 还有一些次要元素如 Mg, Cu, Zn, P, Cl, C 组成; 升温过程中非金属元素 C 和 Cl 有明显下降, 这主要是 CO₂ 和 HCl 析出所致; 而 S 和 P 基本不变说明硫酸盐和磷酸盐分解温度较高, 在 900℃ 以上.

(3) 重金属的迁移过程主要受温度和矿物结构的影响. 在 500~ 900℃ 之间, Pb, Cu, Ni 和 Mn 随着温度升高, 它们在渣中的含量明显下降; Zn 在 500~ 900℃ 之间比较稳定, 变化不大; 而 Cd 则相反, 温度升高析出率反而降低直至为 0, 可能与温度升高后矿物结晶有关.

参考文献:

- [1] Jakob A, Stucki S, Kuhn P, *et al.* Evaporation of heavy metals during the heat treatment of municipal solid waste incinerator fly ash[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(9): 2429~ 2436.
- [2] 梁爱琴, 匡少平, 等. 铬渣治理与综合利用[J]. *中国资源综合利用*, 2003, **1**: 15~ 18.
- [3] 陈凡植, 张岸飞, 陈淦康, 等. 含铜含镍电镀污泥的综合利用[J]. *环境与开发*, 2001, **16**(1): 20~ 22.
- [4] 贾金平, 何翊, 陈兆娟, 等. 富铁电镀污泥合成磁性探伤粉的研究[J]. *上海环境科学*, 1996, **15**(4): 31~ 33.
- [5] Suwimol A, Duangruedee C, *et al.* Solidification of electroplating sludge using alkali-activated pulverized fuel ash as cementitious binder [J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, **34**: 349~ 353.
- [6] 廖昌华, 孙水裕, 张志, 等. 焚烧温度对电镀污泥后续处理影响研究[J]. *再生资源研究*, 2002, **5**: 34~ 36.
- [7] Ramachandran K, Kikukawa N, *et al.* Plasma in-flight treatment of electroplating sludge[J]. *Vacuum*, 2000, **59**: 244~ 251.
- [8] Gan Q. A case study of microwave processing of metal hydroxide sediment sludge from printed circuit board manufacturing wash water[J]. *Waste Management*, 2000, **20**: 695~ 701.
- [9] Espinosa D C R, Tenorio J A S. Thermal behavior of chromium electroplating sludge [J]. *Waste Management*, 2001, **21**: 405~ 410.