

等离子体技术在处理垃圾焚烧飞灰中的应用研究

潘新潮^{1,2}, 马增益¹, 王勤¹, 屠昕¹, 严建华^{1*}

(1. 浙江大学热能工程研究所能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027; 2. 杭州电子科技大学环境科学与工程研究所, 杭州 310018)

摘要: 对飞灰进行 TCLP 重金属浸出试验, 发现重金属 Cd 的浸出浓度达到 0.322 5 mg/L, 高出国家规定的毒性浸出标准 (Cd: 0.3 mg/L), 采用美国 EPA 规定的 1613 方法分析飞灰中的二噁英含量, 其毒性当量 I-TEQ 为 0.45 ng/g. 利用直流双阳极等离子体电弧对飞灰进行熔融处理, 对得到的熔渣进行分析, 结果表明, 飞灰经过熔融处理后, 重金属的浸出浓度得到很好的控制, 远低于毒性浸出标准, 飞灰中的二噁英毒性当量 I-TEQ 接近 91.6% 被降解消除, 得到的熔渣呈非结晶质的玻璃质结构, 具有非常致密的微观结构.

关键词: 城市生活垃圾; 飞灰; 等离子体发生器; 熔融固化; 熔渣; 二噁英; 重金属

中图分类号: X705; TL65 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-1114-05

Study on Vitrification of Fly Ashes from Municipal Wastes Incinerator with a Plasma Torch

PAN Xin-chao^{1,2}, MA Zeng-yi¹, WANG Qin¹, TU Xin¹, YAN Jian-hua¹

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Institute of Environmental Science & Technology, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: TCLP analysis (USEPA method 1311) was employed on fly ash in order to analyze the metals leachability and the concentration of cadmium was 0.322 5 mg/L which exceeded state TCLP standard (0.3 mg/L). According to USEPA method 1613, I-TEQ of PCDD/Fs in fly ash was 0.45 ng/g. Then a double arcs DC plasma torch was developed to vitrified fly ash. And the results showed that heavy metals were mostly immobilized in the vitrified slag and also I-TEQ of PCDD/Fs in fly ash was destroyed near 91.6%. The morphology of vitrified slag was amorphous state which showed the glassy slag of SiO₂ and the microstructure of slag was very compact.

Key words: MSW; fly ash; plasma torch; vitrification; vitrified slag; PCDD/Fs; heavy metal

由于垃圾焚烧飞灰中含有较高浓度的 Cd、Pb、Cu、Ni、Zn 和 Cr 等多种有害重金属物质, 并且吸附了毒性很高并且在环境中难以降解的持久性有机污染物二噁英/呋喃 (PCDD/Fs). 《国家危险废物名录》明确规定生活垃圾飞灰为危险废物, 即编号为 HW18, 飞灰的处置必须严格按照危险废物的标准进行. 并且在《危险废物污染防治技术政策》中第 9 条专门对飞灰进行规定: 生活垃圾焚烧产生的飞灰必须单独收集, 不得与生活垃圾、焚烧残渣等其它废物混合; 不得与其它危险废物混合; 不得在产生地长期贮存; 不得进行简易处置及排放. 生活垃圾焚烧飞灰在产生地必须进行必要的固化和稳定化处理之后方可运输.

针对飞灰的毒性、重金属的浸出特性和二噁英类污染物的毒性特征, 许多研究者开展了广泛地研究^[1~3], 并且报道了各种技术方法来降解飞灰中的毒性. 蒋建国^[4]研究了螯合剂对飞灰中重金属的固化作用, Mizutani 等^[5]介绍了利用化学试剂稳定处理飞灰中的重金属, Poletti^[6]和 Alba^[7]研究了用水泥

来稳定处理垃圾焚烧飞灰.

然而利用上述几种技术方法, 其处理后得到的产物都只能作为垃圾焚烧飞灰处理的中间产物, 最终的处置还是要运到填埋场进行填埋处置. 因此, 填埋场的负担不能得到有效地减轻. 另一方面, 这几种处理技术主要只是固化稳定化飞灰中的重金属, 对飞灰中另一类污染物二噁英的降解没有深入地研究. 为此, 许多研究者^[8~16]提出利用热处理技术, 如对飞灰进行烧结和熔融处理, 使飞灰中的重金属固化在玻璃质的熔渣里面, 同时高温下使飞灰中的二噁英类物质完全分解.

本研究采用了一种由本实验室自行开发研制的双阳极直流等离子体发生器^[17~19], 对垃圾焚烧飞灰进行熔融处理, 并分析其熔融效果.

收稿日期: 2007-04-17; 修订日期: 2007-05-28

基金项目: 浙江省国际合作重点项目 (2005C14014)

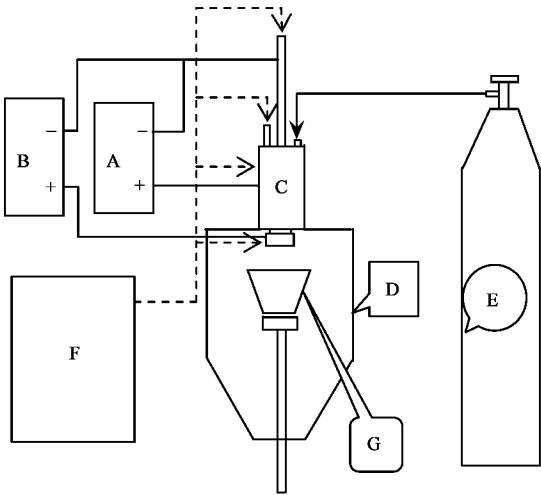
作者简介: 潘新潮 (1977 ~), 男, 讲师, 主要研究为固体废弃物无害化处理和资源化利用, E-mail: panxinchao@126.com

* 通讯联系人, E-mail: yanjh@cmee.zju.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验装置

等离子体熔融装置由以下几个部分构成:等离子体发生器、等离子体直流电源、熔融反应炉和气源等,见图 1.



A. 第 1 组电源;B. 第 2 组电源;C. 等离子体炬;D. 熔融炉;
E. 气体瓶;F. 冷却系统;G. 坩埚

图 1 等离子体熔融炉

Fig.1 Diagram of DC plasma jet furnace

开启等离子体发生器后,需要调节等离子体装置的操作参数,等离子体电源的输入电流和气源的载气流量,使等离子体电弧工作在稳定状态.实验中采用的双阳极等离子体发生器是属于非转移弧类型等离子体,在稳定工作时,其电弧长度为 10~15 cm,在离第 2 个阳极出口 1 cm 处,利用发射光谱仪测得等离子体的激发温度超过13 000 K,电弧的外焰温度接近1 500℃.

称取垃圾焚烧飞灰 43.8 g 放入熔融炉的坩埚中,进行熔融处理,并且利用酸液对尾气的重金属进行吸收.由于飞灰中的碱基比(CaO/SiO₂)较低(见表 1),只有 0.3,飞灰的熔融液的粘度很大,传热效率较低,而且飞灰在坩埚底部的堆积厚度也较高,因此,在熔融 15 min 左右后,才拿出坩埚让它在室温下自然冷却,然后对熔渣的一些特性进行后续的分析研究.

此熔融装置具有如下优点:等离子体发生器可以频繁地开启和关闭,一旦开启后,非常迅速地达到稳定状态,另外,操作简单方便.

1.2 飞灰特性

表 1 飞灰的主要组成¹⁾

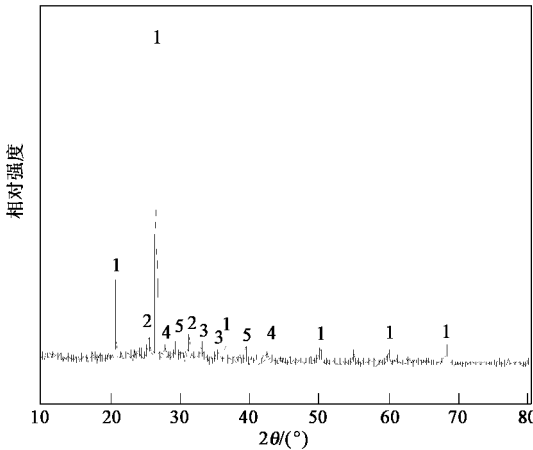
Table 1 Major composing of fly ash

主要元素	质量分数/%	重金属元素	含量/mg·kg ⁻¹
Al	3.641 2	Cr	118.75
Si	19.371 8	Cd	89.76
P	1.097 9	Pb	2 366.42
S	1.724 7	Cu	593.18
Cl	3.746 0	Ni	140.83
K	1.938 7	Zn	7 713.89
Ca	35.473 7		
Ti	2.494 2		
Fe	17.005 0		

1)本实验中能谱分析仪只能测钠(Na)以后的元素

实验中,所取用的飞灰来自华东地区某一城市生活垃圾焚烧厂,该厂采用流化床工艺焚烧垃圾,飞灰通过布袋除尘器收集.飞灰中主要组成成分采用 Finder 1000 型能谱分析仪进行分析,飞灰中重金属含量分析参照 USEPA METHOD 3050,采用 HNO₃-HF-HClO₄ 法进行消解处理,然后利用原子吸收光谱仪进行测试,飞灰的主要组成及重金属含量见表 1.并且采用 X 射线衍射仪对飞灰的晶相结构进行分析检测,结果见图 2.

从表 1 看出,飞灰中的主要元素为 Ca、Si 和 Fe,另含有少量 Al、Cl、K 等,对应着观察图 2,看到飞灰的主要赋存晶相结构为石英,并有硬石膏、钙长石、赤铁矿以及方解石等晶体.



1. SiO₂; 2. CaSO₄; 3. Fe₂O₃; 4. CaAl₂Si₂O₈; 5. CaCO₃

图 2 飞灰的晶相结构

Fig.2 XRD analysis results of fly ash

2 结果与分析

2.1 重金属的浸出特性

重金属的浸出毒性是评价垃圾焚烧飞灰对环境

危害最主要的指标,是判别它是否有害的重要依据,因此,对原始飞灰和熔融后的熔渣的浸出毒性进行分析比较,并且对飞灰熔融过程中迁移到尾气的重金属含量进行检测分析,以此来观察等离子体技术对飞灰中重金属的熔融固化效果.

毒性浸出方法采用美国环保署(EPA)制定的标准方法 TCLP (toxicity characteristic leaching procedure), TCLP 浸取条件:选取浸取液(本实验选醋酸溶液, $\text{pH} = 2.88 \pm 0.05$),采取的液固比为 20:1,振荡器的转速为 $(30 \pm 2) \text{ r/min}$,振荡时间为 $18 \text{ h} \pm 2 \text{ h}$.然后用孔径为 $0.6 \sim 0.8 \text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜进行过滤,将滤液用原子吸收光谱仪进行分析.

原始飞灰及其熔渣的重金属浸出特性见图 3,飞灰熔融过程中重金属到气相的迁移特性见图 4.从图 3 可以看出,熔渣中的重金属如 Pb、Ni、Cr 未能监测到(即其浓度低于仪器检测值),而 Cd 的浸出浓度仅为 0.0081 mg/L , Zn 的浸出浓度在飞灰中为 5.896 mg/L ,而在熔渣中降低至 0.0765 mg/L ,可见熔渣对重金属有很好的固定作用,其浸出浓度远远低于国家环保局规定的毒性浸出鉴别标准值.综合表 1(飞灰重金属含量)和图 4,可知飞灰的熔融处理对重金属都有较好的固化效果.重金属 Zn、Cr、Cu 和 Ni 的固化率达到 90% 以上, Cd 和 Pb 的固化率也超过 80% .

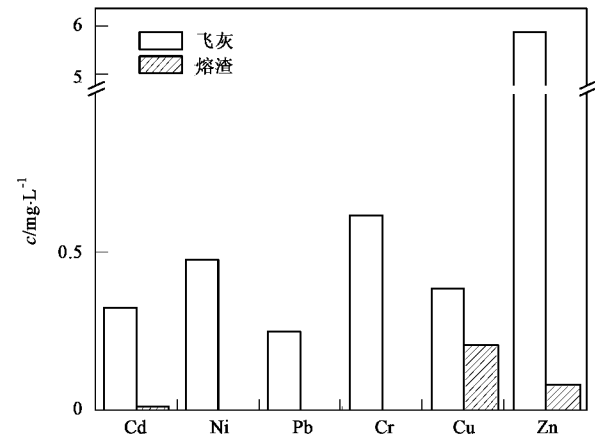


图 3 飞灰及其熔渣的重金属浸出特性

Fig.3 Comparison of TCLP characteristics of fly ash and vitrified slag

2.2 熔融对飞灰中二噁英的分解分析

2.2.1 实验方法

飞灰及其熔渣中的二噁英含量分析采用美国 EPA 的 1613 方法,样品需要经过预处理(索氏抽提、溶剂交换、浓缩、过硅胶柱和氧化铝柱,再次浓缩,氮吹),最后加入壬烷 $20 \text{ }\mu\text{L}$ 作为进样进入仪器分析.分析仪器采用日本电子光学研究所制造的 JMS-

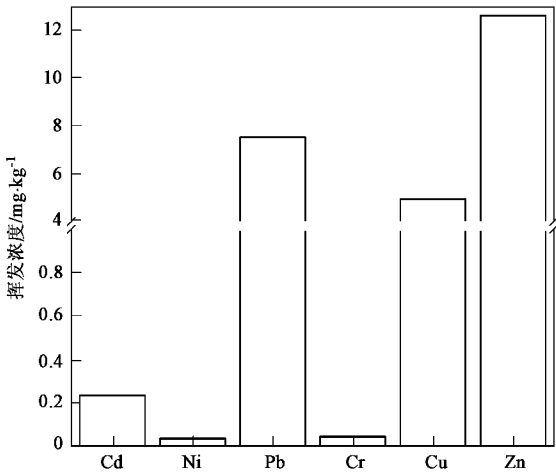


图 4 熔融中飞灰重金属的挥发特性

Fig.4 Mobilization characteristics of heavy metals from fly ash to gas

800D 高分辨率色谱/质谱联用仪(HRGC/HRMS),色谱柱为 60 m DB-5,质谱分辨率大于 10 000.

2.2.2 结果分析

按上述方法对垃圾焚烧飞灰及其对应的熔融产品进行二噁英分析,结果见图 5.相比于原始飞灰,等离子体熔融处理过的熔渣,其二噁英的分解效果非常显著:毒性最大的 2,3,7,8-TCDD 被完全分解,1,2,3,7,8-PeCDD 从 $107.4 \text{ }\mu\text{g/g}$ 降低至 $5 \text{ }\mu\text{g/g}$, 2,3,4,7,8-PeCDF 则从 $389.3 \text{ }\mu\text{g/g}$ 降到 $38.3 \text{ }\mu\text{g/g}$,飞灰中的二噁英类物质具有毒性的 17 种同系物全部被不同程度地分解,有一些甚至被完全消解(其浓度低于仪器检测值).考察二噁英的国际毒性当量 I-TEQ,更能直观地了解飞灰熔融的二噁英分解效果,垃圾焚烧飞灰经过熔融处理, I-TEQ 从原始飞灰中的 $454.172 \text{ }\mu\text{g/g}$,降低到熔渣中的 $38.14 \text{ }\mu\text{g/g}$,其分解率为 91.6% .

2.3 熔渣的 XRD 分析

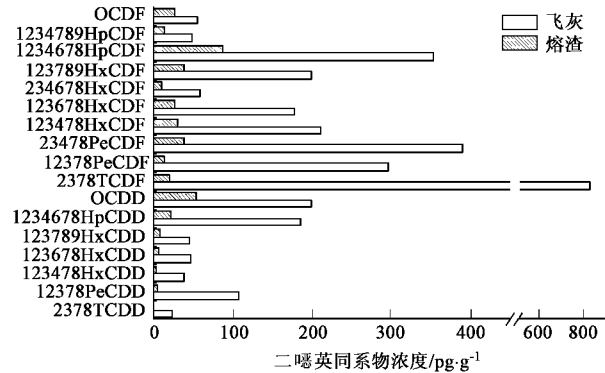


图 5 飞灰及其熔渣中的二噁英同系物分布

Fig.5 Comparison of distribution of PCDD/Fs in fly ash and the vitrified slag

采用 X 射线衍射仪对熔渣进行晶相分析, 观察其晶相结构, 熔渣的晶相结构见图 6.

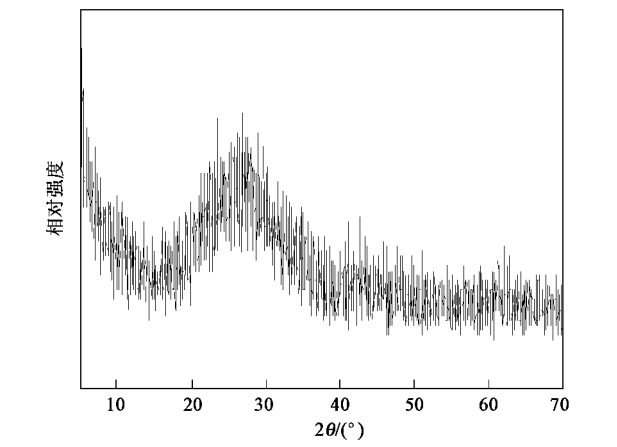


图 6 熔渣的晶相结构
Fig.6 XRD analysis of the vitrified slag

图 6 显示的晶相结构是无定形的, 非结晶质结构, 说明飞灰经过熔融处理后, 得到了玻璃质特征的熔渣.

2.4 熔渣的外观形貌

图 7 是用普通数码相机拍摄的熔渣图片, 图片的分辨率为1 600 px × 1 200 px. 由图 7 可以观察飞灰熔渣的外观形貌, 是呈现为玻璃状物质特征.

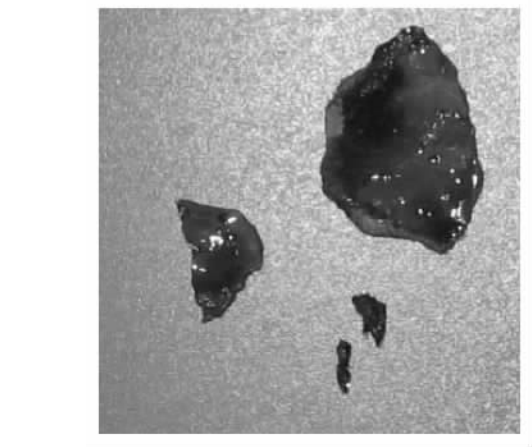


图 7 熔渣的外观特征
Fig.7 Shape of the vitrified slag

再采用氮气吸附仪对飞灰及其熔渣进行孔隙特征的分析, 测量它们的比表面积、小孔体积和平均孔径的变化, 结果列于表 2.

由表 2 知道, 飞灰的熔融产品相比于原始飞灰, 比表面积从 3.277 m²/g 降低到 0.173 4 m²/g, 总孔体积从 1.839 × 10⁻² cm³/g 减少到只有 9.469 × 10⁻⁴ cm³/g, 可知相比于飞灰, 其熔渣的孔隙特征发生非

常显著的变化, 熔渣的微观结构是非常致密的.

表 2 飞灰及其熔渣的孔隙结构特征

Table 2 Characteristics of pore and surface area of fly ash and the vitrified slag		
项目	飞灰	熔渣
比表面积/m ² •g ⁻¹	3.277	0.173 4
总孔体积/cm ³ •g ⁻¹	0.018 39	9.469 × 10 ⁻⁴
平均孔径/nm	22.45	21.85

3 结论

(1) 经过熔融处理后, 原始飞灰中的二噁英基本上被分解, 二噁英的毒性当量 I-TEQ 从原始飞灰中的 454.172 pg/g 降低到熔渣中的 38.14 pg/g.

(2) 飞灰熔融后的熔渣对重金属有很好的固定效果, 其重金属浸出浓度远远低于毒性浸出标准, 甚至可以作为建筑材料或者路基材料使用.

(3) 飞灰熔融后的熔渣, 经 XRD 分析, 显示为非结晶质的玻璃质晶相结构, 并且分析其微观结构, 相比于原始飞灰, 熔渣的比表面积从 3.277 m²/g 降低到 0.173 4 m²/g, 总孔体积从 1.839 × 10⁻² cm³/g 减小至只有 9.469 × 10⁻⁴ cm³/g.

参考文献:

[1] 王军, 蒋建国, 隋继超, 等. 垃圾焚烧飞灰基本性质的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(11): 2283-2287.

[2] 严建华, 李建新, 池涌, 等. 不同渗滤条件下垃圾焚烧飞灰中重金属的渗滤特性[J]. 环境科学, 2004, 25(4): 139-142.

[3] 金宜英, 田洪海, 聂永丰, 等. 3 个城市生活垃圾焚烧炉飞灰中二噁英类分析[J]. 环境科学, 2003, 24(3): 21-25.

[4] 蒋建国. 重金属整合剂处理焚烧飞灰的稳定性实验研究[J]. 上海环境科学, 2001, 20(3): 134-136.

[5] Mizutani S, van der Sloot H A, Sakai S I. Evaluation of treatment of gas cleaning residues from MSWI with chemical agents[J]. Waste Management, 2000, 20: 233-240.

[6] Poletini A, Pomi R, Sirini P, et al. Properties of Portland cement-stabilized MSWI fly ashes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, B88: 123-138.

[7] Alba N, Vazquez E, Gasso S, et al. Stabilization/solidification of MSW incineration residues from facilities with different air pollution control systems. Durability of matrices versus carbonation[J]. Waste Management, 2001, 21: 313-323.

[8] Ito T. Vitrification of fly ash by swirling-flow furnace[J]. Waste Management, 1996, 16(5/6): 453-460.

[9] Park Y J, Heo J. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, B91: 83-93.

[10] Sakanoa M, Tanakaa M, Watanabeb T. Application of radio-frequency thermal plasmas to treatment of fly ash[J]. Thin Solid Films, 2001, 386: 89-194.

- [11] Inaba T, Watanabe Y, Nagano M, *et al.* Ar torch plasma characteristics and its application to waste treatment[J]. Thin Solid Films, 1998, **316**: 111-116.
- [12] 李润东,王建平,王雷,等. 垃圾焚烧飞灰烧结过程重金属迁移特性研究[J]. 环境科学, 2005, **26**(6): 186-189.
- [13] Katou K, Asou T, Yoshihito K, *et al.* Melting municipal solid waste incineration residue by plasma melting furnace with a graphite electrode[J]. Thin Solid Films, 2001, **386**: 183-188.
- [14] Matsumaru K, Fukuyama H, Susa M, *et al.* Evaporation from synthetic incinerator ashes melted by plasma arc[J]. Thin Solid Films, 1998, **316**: 105-110.
- [15] Haugsten K E, Gustavson B. Environmental properties of vitrified fly ash from hazardous and municipal waste incineration[J]. Waste Management, 2000, **20**: 167-176.
- [16] 姜永海,席北斗,李秀金. 等. 垃圾焚烧飞灰熔融固化处理过程特性分析[J]. 环境科学, 2005, **26**(3): 176-179.
- [17] 严建华,屠昕,马增益,等. 大气压直流氩等离子体射流工作特性研究[J]. 物理学报, 2006, **55**(7): 3451-3457.
- [18] 屠昕,严建华,马增益,等. 大气压直流双阳极等离子弧脉动特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, **26**(20): 113-117.
- [19] 屠昕,陆胜勇,严建华,等. 大气压直流氩等离子体光谱诊断研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, **26**(10): 1785-1789.