

焚烧飞灰熔融过程重金属迁移特性中试研究

李润东, 李彦龙, 王雷, 王建平, 可欣

(沈阳航空工业学院清洁能源与环境工程研究所, 沈阳 110034)

摘要:通过中试试验研究垃圾焚烧飞灰熔融过程重金属 Cd、Pb、Zn、Cu、Cr 和 Ni 的迁移特性, 着重研究重金属在熔渣中的固化效果, 考察了温度(1 290℃、1 320℃、1 360℃)、助熔剂(10% 的玻璃粉)、冷却方式(水冷、空冷)对重金属固定率的影响, 结果表明, 温度的提高使 Pb、Zn、Cu、Cr 和 Ni 的固定率都有一定的提高; 加入 10% 的玻璃粉使各种重金属的固定率都有显著提高, 只有 Zn 例外; 对 Zn、Cu、Cr 和 Ni, 空气冷却方式下的重金属固定率比水冷方式下的高。

关键词:垃圾焚烧飞灰; 熔融; 中试; 重金属; 固定率

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)12-2873-04

Migration Characteristics of Heavy Metals During Pilot Melting Process of Incineration Fly Ash

LI Run-dong, LI Yan-long, WANG Lei, WANG Jian-ping, KE Xin

(Institute of Clean Energy and Environmental Engineering, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110034, China)

Abstract: The characteristics of heavy metals(Cd, Pb, Zn, Cu, Cr and Ni) were studied during pilot melting process of waste incineration fly ash, and it mainly focused on the solidification of those heavy metals in molten slag. The experiment factors include temperature (1 290℃, 1 320℃ and 1 360℃), additive(10% glass powder), slag cooling mode(water or air cooling), whose influence on the heavy metals' solidification in the molten slag was studied. The result shows: the solidification of the heavy metals(Pb, Zn, Cu, Cr and Ni) increase on certain degree with temperature's increasing; Adding 10% glass powder makes the solidification of heavy metals increase greatly except Zn; For Zn, Cu, Cr and Ni, the solidification using air cooling mode is higher than that using water cooling mode.

Key words: waste incineration fly ash; melting; pilot; heavy metal; solidification

2005 年底,我国城市生活垃圾焚烧处理能力已有 23 900 t·d⁻¹ 的规模^[1],按焚烧飞灰量是焚烧垃圾量的 3% 估算^[2,3],我国生活垃圾焚烧飞灰年产量达 2.6×10⁵ t. 焚烧飞灰由于其中重金属的高浸出毒性以及二噁英类化合物的高毒性当量,被普遍认为是一种危险废物,必须作无害化处理^[4,5]. 熔融处理可以使绝大部分二噁英高温分解,使重金属因与熔渣中玻璃晶体网格结合而被固定,从而实现焚烧飞灰的无害化. 熔渣可以根据不同需要制成建筑材料或作为玻璃、陶瓷等生产行业的原料,在一定程度上实现焚烧飞灰的资源化利用. 因此,发达国家对焚烧飞灰熔融进行了深入研究.

重金属的固化控制是焚烧飞灰熔融固化技术的关键. Ryo 等^[6]对熔融过程中重金属挥发性的影响因素进行了研究, Takaoka 等^[7]分别在试验室和中试规模上研究了温度对各种重金属固化的影响. 针对我国垃圾焚烧飞灰氯含量高的特点,在试验室批量进料的基础上,李润东等^[8]分析了温度、熔融气氛、飞灰成分等各种重金属固化的影响,姜永海等^[9]分析了助熔剂对各种重金属固化的影响. 但在连续进料的中试试验中,对重金属固化的研究国内鲜见

报道. 本研究对垃圾焚烧飞灰开展熔融中试试验,讨论了连续进出料情况下熔融温度、助熔剂、冷却气氛等因素对 Pb、Cd、Zn、Cu、Cr 和 Ni 共 6 种重金属固化效果的影响,以期为工业生产中确定熔融最佳工况条件提供更直接的依据.

1 材料与方法

1.1 样品制备与分析

本试验所需的飞灰样品来自杭州市某垃圾发电厂布袋除尘器所捕集的飞灰,将样品研磨至粒度小于 120 目,并烘干去除水分. 参照 USEPA3050,采用 HNO₃-HF-HClO₄ 消解法对飞灰进行消解,然后用美国 PerkinElmer 公司的 Aanalyst200 原子吸收分光光度计进行重金属含量的测量. 飞灰样品中重金属含量如表 1 所示.

1.2 试验装置与试验方法

本试验使用的城市生活垃圾焚烧飞灰熔融中试

收稿日期: 2006-12-31; 修订日期: 2007-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(50606028)

作者简介: 李润东(1973~),男,博士,教授,主要研究方向为固体废物无害化处理与资源化利用.

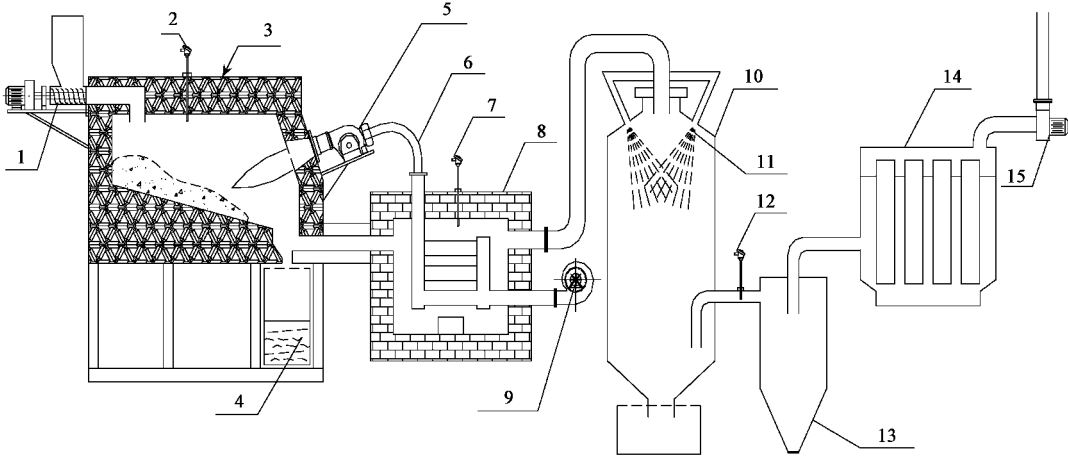
试验台是自行设计的,设计处理量为 $500\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$,炉内最高温度为 $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$,能满足本试验要求.整个中试系统由熔融炉、换热器、水洗塔、旋风除湿器、布袋除尘器和烟囱 5 部分构成,其结构简图如图 1 所示.本试验采用飞灰连续进料,连续出料,在不同熔融工况下对飞灰进行熔融试验.熔融炉内气氛为以空气作介质的氧化性气氛,熔渣分别采用空气冷却和水

冷却 2 种方式进行冷却.熔渣中重金属的测量参照飞灰样品中重金属含量的测试方法.

表 1 焚烧飞灰中重金属含量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 Heavy metals content of incineration fly ash/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

重金属	Cu	Pb	Ni	Cr	Cd	Zn
含量	0.684	2.614	0.199	0.509	0.059	1.189



1.螺旋进料器 2、7、12.热电偶 3.熔融炉 4.接渣水箱 5.燃烧器 6.热空气烟道
8.换热器 9.风机 10.水洗塔 11.高压雾化水喷头 13.旋风除湿器 14.布袋除尘器 15.引风机

图 1 焚烧飞灰熔融中试系统

Fig.1 Schematic of pilot melting system for incineration fly ash

2 结果与讨论

飞灰熔融时,飞灰经高温熔融,其中的二噁英等有机物在高温下分解,熔渣在急速冷却时形成致密而稳定的玻璃体,重金属通过与其中玻璃晶体网格的结合被固化^[10],从而达到控制重金属污染的目的.为了研究讨论各种重金属在熔融过程中的固化效果,特引入固定率的定义^[8],表示如下:

固定率 =
$$\frac{\text{渣中重金属含量}(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})\times\text{渣质量}(\text{kg})}{\text{灰中重金属含量}(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})\times\text{灰质量}(\text{kg})}\times 100\%$$

(1)

2.1 熔融温度对重金属固定率的影响

在不同温度下飞灰样品熔融生成的熔渣中重金属的固定率如图 2 所示.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.总体来看,Cr、Zn、Ni 3 种重金属的固定率都很高,全部超过 60%,属于难挥发金属,尤其是 Zn 在 $1\,360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,Cr 在 $1\,320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1\,360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的固定率都超过了 90%.而 Pb 和 Cd 的固定率都较低,均小于 40%,属于易挥发重金属.Cu 的固定率在 50%左右介于二者

之间.李润东等^[8]的研究表明 Cr、Zn、Ni、Cu 的固定率都在 60 % 以上,而 Pb 和 Cd 属于易挥发重金属,这与本研究结论基本相符.

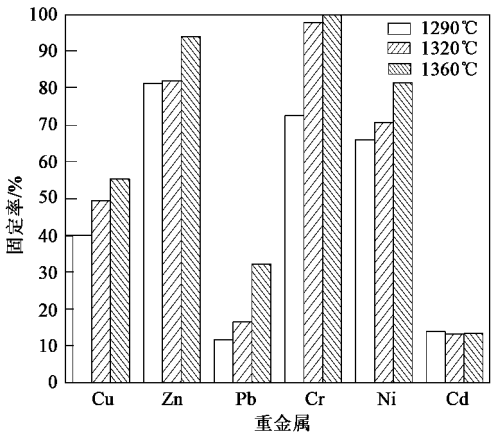


图 2 熔融温度对重金属固定率的影响

Fig.2 Effects of temperature on solidifications of heavy metals during melting of fly ash

温度对重金属固定率的影响随重金属种类的不同而呈现一定的差异.对 Cu、Zn、Pb、Ni 和 Cr 这 5 种

重金属, 温度对重金属固定率的影响比较显著, 且在 1 290℃、1 320℃、1 360℃ 3 个熔融温度点随着熔融温度的升高重金属的固定率都有一定的提高, 这与小型批量实验的结果差异显著. 原因在于小型批量实验是在相同的停留时间条件下进行, 而中试试验的物料停留方式为连续进出料, 停留时间很难独立控制. 随着熔融温度的升高, 熔融速度提高并且熔渣流动性增强, 导致其在炉内停留时间减少, 进而弱化了重金属挥发. 因此, 中试结果应该是温度和停留时间综合影响的结果. 而对重金属 Cd, 温度对重金属固定率的影响则不显著, Cd 在 3 个熔融温度下的固定率都在 14% 左右. 这是由于 Cd 易挥发, 在 1 290℃ 之前大部分已经挥发.

总体来说, 温度对 Cu、Zn、Pb、Ni 和 Cr 的固定率的影响特别显著, 而对 Cd 的影响则不显著.

2.2 加入 10% 的玻璃粉对重金属固定率的影响

本试验对 2 种工况: ①熔融温度 1 290℃、水冷却、原灰; ②熔融温度 1 290℃、水冷却、加入 10 % 的玻璃粉的原灰进行比较, 以分析加入助熔剂玻璃粉对重金属固定率的影响. 2 种工况条件下各种重金属的固定率如图 3 所示. 需要说明的是, 添加玻璃粉等助熔剂会对飞灰中的重金属产生一定的稀释影响, 因此在固定率的计算公式中灰中重金属含量一项要乘于混合物中飞灰的含量, 以此来去除添加助熔剂造成的影响.

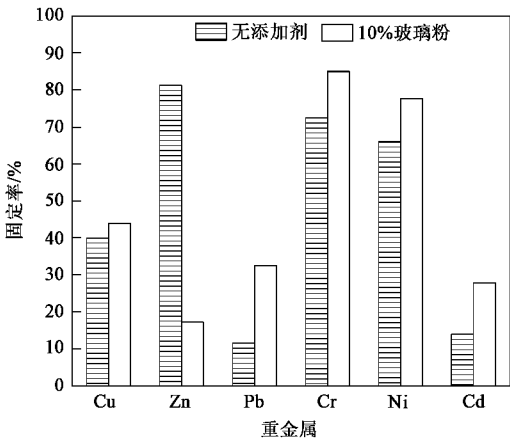


图 3 加入 10% 的玻璃粉对重金属固定率的影响

Fig.3 Effects of adding 10 % glass powder on solidifications of heavy metals during melting of fly ash

在图 3 中可以明显看出, 加入玻璃粉对重金属固定率的影响因重金属种类的不同而呈现明显的差异. 对重金属 Pb、Cr、Ni、Cd, 加入 10% 的玻璃粉后其固定率都有明显的增加. 例如 Cr 的固定率由 72.5%

提高到 85%, Pb 的固定率由 11.7% 提高到 32.6%, 变化都很显著, Cu 的固定率由 40.1% 提高到 44 %, 增加不显著. 陈德珍等^[11]指出研磨至 100 目的废玻璃粉在 650 ~ 700℃ 即开始熔融, 同时降低了飞灰的熔融温度. 飞灰的熔点的降低与提高熔融温度的效果相同, 减少了重金属的挥发. 而 Zn 的固定率却从 81.3% 降到 17.4%, 降低显著, 姜永海等^[12]的研究也发现了同样的结论, 即添加 SiO₂ (玻璃粉的主要成分) 减少了重金属 Zn 的固定率, 出现这种情况的原因有待进一步研究.

总体来说, 加入 10% 的玻璃粉使重金属的固定率都有所提高, 只有 Zn 是个例外, 降低显著.

2.3 冷却方式对重金属固定率的影响

在 1 290℃ 下将原灰进行熔融试验, 分别在空气中自然冷却和水中冷却, 研究 2 种冷却方式下重金属固定率的变化情况, 如图 4 所示. 可见在水冷方式下除 Pb、Cd 以外的 4 种重金属在熔渣中的固定率都比空气冷却方式要低, 主要因为在水冷方式下, 造成液态熔渣与水的混合, 一部分本来应该停留在渣里的重金属扩散到水中, 造成熔渣中的固定率下降. 尤其以 Ni 最突出, 水冷情况下的固定率远低于空冷情况, 从 93.6% 降到 66%. Pb 和 Cd 的固定率受冷却方式的影响不太明显, 二者的固定率在水冷和空气冷却之间都只有很小的差别. 空气冷却和水冷相比较, Pb 的固定率由 8.8% 提高到 11.7%, Cd 的固定率由 10.1% 提高到 14%. 原因可能是 Pb 和 Cd 都属于易挥发重金属, 在气冷时还会有一部分挥发到空气中, 即使水冷有一部分扩散到水中, 但相对而言, 气冷挥发得更多, 所以表现出水冷中固定率高于气冷.

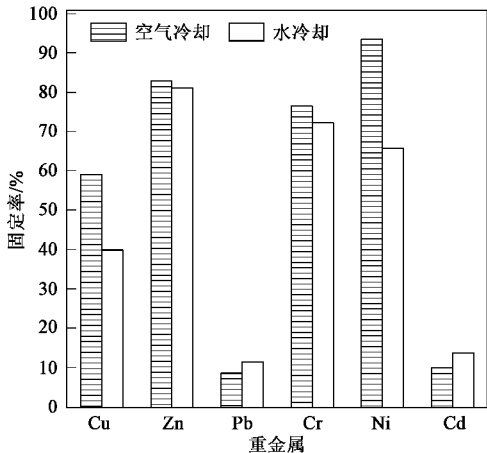


图 4 冷却方式对重金属固定率的影响(1 290℃, 原灰)

Fig.4 Effects of slag cooling mode on solidifications of heavy metals during melting of fly ash

在1360℃下将加入5%硼砂的原灰进行熔融试验,分别在空气中自然冷却和水中冷却,研究2种方式重金属固定率的变化情况,如图5所示.对于不易挥发的重金属Cr、Zn、Ni和Cu,水冷方式下的固定率都比空气冷却方式下要低.例如,与空气冷却相比较,Zn的固定率由92%降低到68.9%,Ni的固定率由67.9%降低到59%,差异很显著,这与前一组试验的结论相同.而对于易挥发的重金属Cd和Pb,水冷方式下的固定率也比空气冷却方式下要低,这与前一组试验的结论完全相反,这可能与熔融温度升高有关.

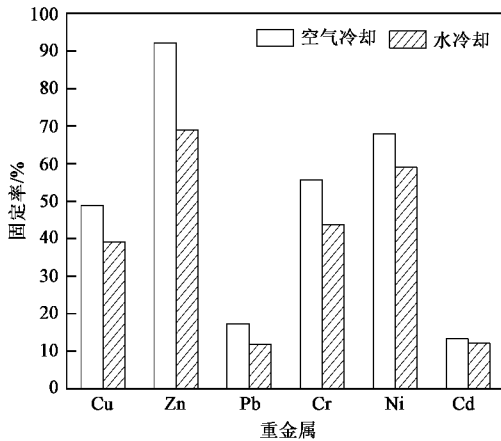


图5 冷却方式对重金属固定率的影响(1360℃,5%硼砂)

Fig.5 Effects of slag cooling mode on solidifications of heavy metals during melting of fly ash

综合2组对比试验的结果,可以得出结论:对不易挥发的重金属Cr、Zn、Ni和Cu,空气冷却方式的重金属固定率要比水冷方式的高.对易挥发的Pb和Cd,2种冷却方式对重金属固定率的影响与熔融温度有一定关系.

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、Cr、Cu和Zn通常属于

不易挥发重金属,而Cd、Pb属于易挥发重金属.温度对各种重金属固定特性的影响不同.总体来说,温度对Cu、Zn、Pb、Ni和Cr的固定率的影响特别显著,而对Cd的影响则不显著.

(2)加入10%的玻璃粉使重金属的固定率都有所提高,只是因重金属的种类不同提高幅度呈现一定的差异,但Zn是个例外,降低显著.

(3)对不易挥发的重金属Cr、Zn、Ni和Cu,空气冷却方式的重金属固定率要比水冷方式的高.对易挥发的Pb和Cd,两种冷却方式下的重金属固定率的影响与熔融温度有一定关系.

参考文献:

- [1] 徐海云. 2005年城市生活垃圾处理发展综述[J]. 城市垃圾处理技术, 2006, 30(1): 19~23.
- [2] 罗宇, 石英. 垃圾焚烧发电厂飞灰稳定化处理技术研究进展与展望[J]. 热力发电, 2004, 33(2): 69~72.
- [3] Wunsch P, Greilinger C, Bienick D, et al. Investigation of the binding of heavy metals in thermally treated residues from waste incineration[J]. Chemosphere, 1996, 32(11): 2211~2218.
- [4] Yang G C C, Tsai C M. A study on heavy metal extractability and subsequent recovery by electrolysis for a municipal incinerator fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, 58(1-3): 103~120.
- [5] 国家环保总局, 国家经贸委, 外经贸部, 等. 中国国家危险废物名录[R]. 1998.
- [6] Ryo Y, Nishimura M. Influence of ash composition on heavy metal emission in ash melting process[J]. Fuel, 2002, 81: 1335~1340.
- [7] Takaoka M, Takeda N, Miura S. The behaviour of heavy metals and phosphorus in an ash melting process[J]. Waste Science and Technology, 1997, 36(11): 275~282.
- [8] 李润东, 聂永丰, 王雷, 等. 垃圾焚烧飞灰熔融过程重金属的迁移特性实验[J]. 中国环境科学, 2004, 24(4): 480~483.
- [9] 姜永海, 席北斗, 李秀金, 等. 添加剂对垃圾焚烧飞灰熔融特性的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(11): 2288~2292.
- [10] 吴楨芬, 胡建吭, 王华. 城市生活垃圾焚烧飞灰熔融处理的进展[J]. 云南环境科学, 2004, 23(增刊1): 29~32.
- [11] 陈德珍, 张鹤声. 垃圾焚烧炉飞灰的低温玻璃化初步研究[J]. 上海环境科学, 2002, 21(6): 344~349.
- [12] 姜永海, 席北斗, 李秀金, 等. SiO₂对垃圾焚烧飞灰熔融固化特性的影响[J]. 环境科学研究, 2005, 18(增刊): 71~73.