

添加剂对垃圾焚烧飞灰熔融特性的影响

姜永海^{1,2}, 席北斗², 李秀金¹, 王琪², 张晓萱¹, 魏自民²

(1. 北京化工大学环境工程系, 北京 100029; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 研究制备了 1 种具有多重作用效果的飞灰熔融复合型添加剂, 并选用上海和福州 2 种典型飞灰, 利用荧光光谱仪和电感耦合等离子体质谱仪等仪器, 分析了添加剂对飞灰熔融过程中的挥发率, 流动温度, 重金属固定率以及熔融渣的重金属浸出特性的影响。结果表明, 添加 10 % 添加剂可以将飞灰的流动温度降低 150 °C 左右, 挥发率降低 10 %~20 %, 重金属 Cu 和 Pb 的固定率提高了 10 %~20 %, 对重金属 Zn 的固定率可提高近 40 %; 同时, 采用我国毒性浸出方法和美国 EPA 的 TCL P 方法, 分析测试熔融渣中重金属浸出量, 结果证实几种重金属的浸出浓度均低于相应的标准限值。

关键词: 垃圾焚烧飞灰; 熔融固化; 重金属; 添加剂

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)11-2288-05

Influence of Additive on Characteristic of Slag During the Process of Melting Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerator

J IANG Yong-hai^{1,2}, X I Bei-dou², L I Xiur-jin¹, WANG Qi², ZHANG Xiao-xuan¹, WEI Zi-min²

(1. College of Environmental Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

Abstract: A kind of compound additive was studied and prepared in the paper, which associated with many functions. Using typical fly ash of Shanghai and Fuzhou, We studied the effect of the additive on evaporation rate, flowing temperature, fixed rate of heavy metals and its leaching characteristics in melting slag in the process of melting fly ash. The result showed that the flowing temperature and the evaporation rate of fly ash could be respectively reduced approximately 150 °C and 10 %~20 % by adding 10 % additive, and the fixed rate of heavy metals Cu and Pb increased 10 %~20 %, especially Zn, which could increase 40 %. The amount of leaching heavy metals in melting slag were both under corresponding standard limits using either national toxicity leaching methods or TCL P of EPA.

Key words: fly ash from MSWI; melting and solidification; heavy metal; additive

近年来, 熔融固化技术以其优良的固化效果及其熔融渣可以资源化利用等优点, 受到广泛的关注^[1~3]。但熔融固化处理技术能源消耗量大(处理温度 1 300 °C 以上); 同时, 熔融过程中, 飞灰中的重金属及无机盐挥发使得尾气处理复杂化^[4], 增加了尾气处理的难度。因此使得飞灰熔融固化的处理成本居高不下, 限制了飞灰熔融固化技术的应用和推广。

基于此, 很多研究者围绕着如何降低残渣熔融温度而抑制重金属和无机盐的挥发, 降低飞灰熔融固化运行成本做了大量的研究工作。例如陈德珍^[5]研究分析了添加硼砂、CaF₂、B₂O₃、CaCl₂ 对飞灰熔融温度的影响; 李润东^[6]等人研究了添加液体陶瓷(LC)对飞灰熔融过程中重金属迁移特性的影响; Romero^[7]指出 TiO₂、P₂O₅ 和 Fe₂O₃ 对飞灰熔融过程中玻璃体的形成具有很好的促进作用; Young^[3]和 Poletti^[8]认为飞灰中加入 SiO₂ 助熔剂有利于飞灰的熔融渣玻璃体的形成, 降低玻璃体的粘度。但前人

研究的添加剂只强调单一的作用效果, 目前缺少 1 种具有多重效果的复合型添加剂。

本研究利用大量的正交试验, 研制了 1 种复合添加剂 XD-4, 选用上海和福州 2 种飞灰评价了添加剂对熔融过程中飞灰的流动温度、挥发率、重金属固定率及浸出率的多重作用效果, 从而为添加剂的推广与应用提供基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 飞灰

本试验选用飞灰分别来自上海某生活垃圾焚烧厂和福州某垃圾焚烧厂, 2 座垃圾焚烧厂处理能力均为 1 000 t/d, 烟气处理均采用急冷塔 + 布袋除尘器, 为了除去烟气中的酸性气体, 均装有向烟道中喷

收稿日期: 2005-12-15; 修订日期: 2006-02-22

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB724203)

作者简介: 姜永海(1977~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物处理处置技术与管理, E-mail: jyhai203@sina.com

射硝石灰的文丘里管,上海飞灰取自布袋除尘器,福州飞灰取自垃圾焚烧炉二燃室,飞灰样品的主要成分见表 1. 上海飞灰的碱度为 3.4,堆积密度为

890 kg/ m³,飞灰浸出液 pH 值为 12.45;福州飞灰的碱度为 0.9,堆积密度为 590 kg/ m³,飞灰浸出液 pH 值为 10.03.

表 1 灰样的化学成分

Table 1 Chemical compositions of fly ash

样品来源	成分的质量分数/ %									重金属含量/ mg·kg ⁻¹				
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Cl	其它	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
上海飞灰	32.8	10.8	3.32	10.7	8.58	3.81	3.28	20.6	6.14	471	752	1 600	4 856	10 913
福州飞灰	37.4	31.7	14.4	1.50	2.70	0.50	1.90	4.90	5.10	541	61.5	1 864	1 257	8 436

1.1.2 添加剂

在查阅大量的文献资料并借鉴玻璃陶瓷熔制的经验后,选择了合适的活性剂、成核剂和助熔剂,通过大量的正交试验,研究了 1 种复合型添加剂 XD-4. 该添加剂的加入有利降低了飞灰的熔融温度和流动温度,降低熔体的粘度,促进晶核的形成和增长,有效控制了玻璃相含量,加强玻璃网络,改善玻璃相结构,增加玻璃体的固化效果和硬度等优点.

1.1.3 试验装置

试验中使用的熔融设备为高温气氛式熔融电阻炉,加热元件为硅钼棒,最高温度 1 650 °C,采用升温速度可控,最高温度可调的温控系统,采用循环水套加强装置的气密性,排气口设有气体冷却收集装置,可以对飞灰熔融挥发出的气体进行收集分析.

1.2 试验与分析检测方法

本研究通过 2 种不同城市的飞灰验证了添加剂的作用效果,飞灰与添加剂混合比例为 9:1,各处理温度下恒温时间为 30min,高温处理后的样品取出后在室温下自然冷却,收集处理后的熔渣供分析用,并在相同的试验条件下,对原灰做试验以做对照.

利用日本理学 XRF-1700 型荧光光谱仪^[9]分析测定其化学成分;采用 HNO₃-H₂O₂ 消解原灰和热处理熔渣;浸出试验分别采用我国毒性浸出方法 (GB5086. 2-1997) 和美国 EPA 的 TCLP 2 种方法,浸出液重金属浓度和灰渣中重金属含量均采用 Flinnigan MAT 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 分析测定.

2 结果与讨论

2.1 对流动温度的影响

添加剂对飞灰流动温度的影响是其作用效果的重要表现. 因此,试验中比较了加入添加剂后飞灰流动温度的变化,结果如图 1. 对上海飞灰而言,添加 10% 的复合添加剂可以将流动温度从原灰的

1 260 °C降低到 1 100 °C,降低幅度达 160 °C;福州飞灰在添加了 10% 的复合添加剂后,流动温度从原灰的 1 250 °C降低到 1 120 °C,降低了 130 °C 可见添加剂可以明显降低飞灰的流动温度,这是由于添加剂促进了 Ca²⁺ 向 Fe₂O₃ 表面的扩散,使得铁酸钙易于形成,铁酸钙是一种低熔点的矿物,铁酸钙的形成使得低熔点共熔产物增多,进而降低飞灰的流动温度.

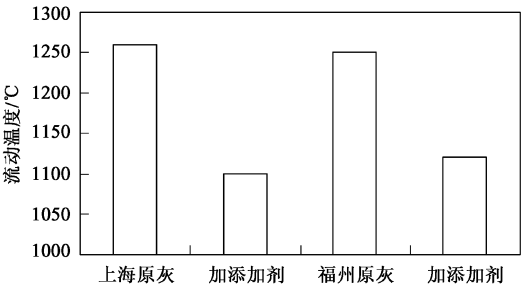


图 1 添加剂对飞灰流动温度的影响

Fig. 1 Effect of additive on flow temperature

2.2 对飞灰挥发率的影响

飞灰在熔融固化处理过程中将伴随大量的物质挥发,挥发物主要由一些低熔点氯化物和低沸点重金属组成^[10],试验研究了添加剂对飞灰挥发率的影响. 加有 10% 添加剂的飞灰的挥发率的变化趋势与

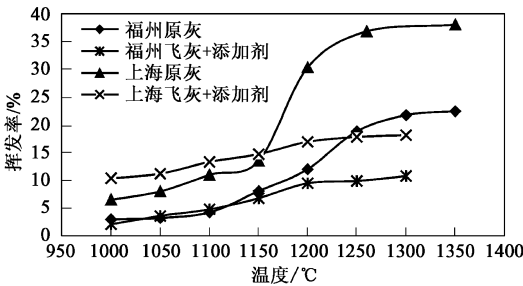


图 2 添加剂对飞灰挥发率的影响

Fig. 2 Effect of additive on evaporation rate

原灰的有很大的不同(图 2). 对上海飞灰而言,加入添加剂后,飞灰挥发率变化较为平缓,没有陡然增加的现象,虽然温度低于1 150 °C时,挥发率稍高,但当温度高于1 150 °C时,挥发率明显低于原灰,如在1 200 °C时,挥发率减少了 18.3 %;加有添加剂的福州飞灰与原灰相比也有类似的特点,即流动温度前挥发率相近,达到流动温度后,挥发率明显降低,降低幅度在 10 %左右. 这说明添加剂的加入可以改变飞灰熔融反应的历程,虽然对较低温度下的挥发率没有影响,但能够有效抑制较高温度下的挥发性物质的挥发,提高了熔融渣的固化效果.

2.3 对重金属固定率的影响

试验中研究了添加剂对飞灰中几种重金属的固

定率的影响,分析结果如图 3~6 所示. 对于福州飞灰,添加剂的加入可以明显增加重金属 Cu 的固化率,平均增加 25 %左右,上海飞灰中 Cu 的固定率上平均增加 13 %;添加剂对 Pb 的固定率影响也较为明显,1 000 °C时福州飞灰中 Pb 的固定率从原来的 18.8 %提高到 53.5 %,在1 000~1 200 °C的范围内,加有添加剂的福州飞灰中 Pb 的固定率均高于无添加剂时 20 %左右;对于重金属 Zn 而言,添加剂的加入会使得 Zn 的固定率显著提高,例如在1 350 °C,加有添加剂的上海飞灰中 Zn 的固定率高于原灰 40 %;而对于重金属 Cr 的固定率,如图 6 所示,受添加剂的影响不大. 因此可以证明本添加剂增加玻璃体对重金属 Cu、Pb 和 Zn 的固化效果.

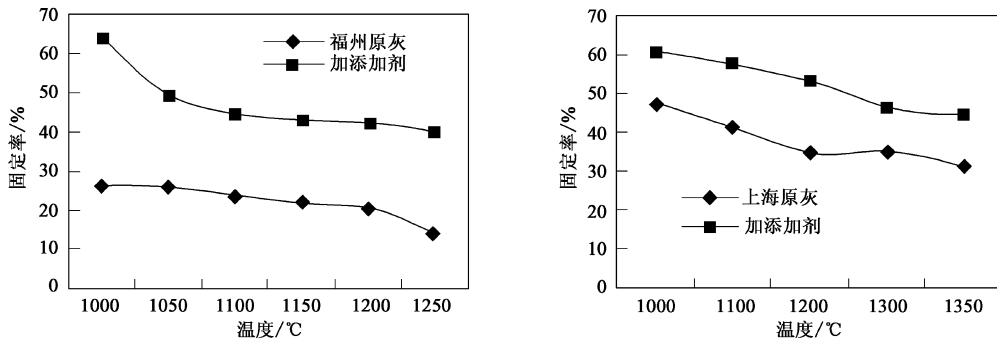


图 3 添加剂对飞灰熔融过程中 Cu 的固定率的影响

Fig. 3 Effect of additive on the fixed rate of Cu in the melting process of fly ash

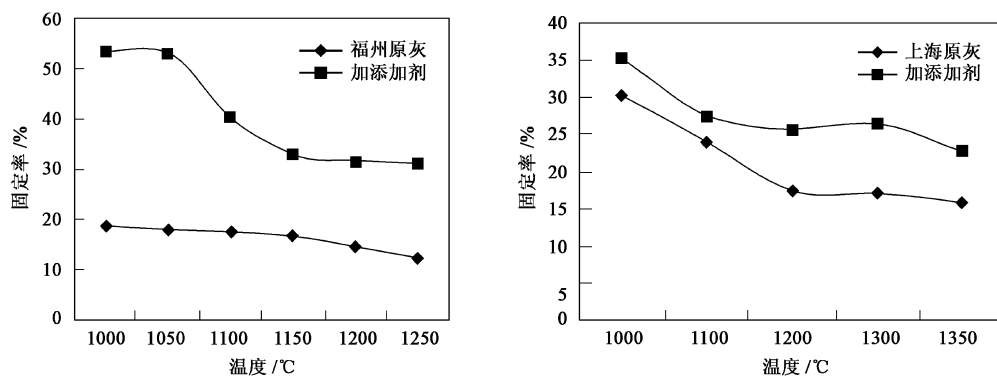


图 4 添加剂对飞灰熔融过程中 Pb 的固定率的影响

Fig. 4 Effect of additive on the fixed rate of Pb in the melting process of fly ash

2.4 对熔融渣中重金属毒性的影响

熔融渣的浸出毒性是检验飞灰处理效果的重要指标. 本实验采用我国毒性浸出方法 (GB5086. 2-1997) 和美国 EPA 的 TCLP 2 种方法,分析比较了各流动温度下熔融渣中 Cr、Cd、Pb、Cu、Zn 5 种重金

属的浸出特性,从表 2 可以看出浸出量都很低,说明绝大部分重金属都被固定在玻璃体中,只有极少量的重金属可以浸出,其重金属的浸出浓度均低于危险废物浸出毒性限值. 因此,可以说明添加剂不仅可以降低熔融温度,而且对重金属的固化也达到了较

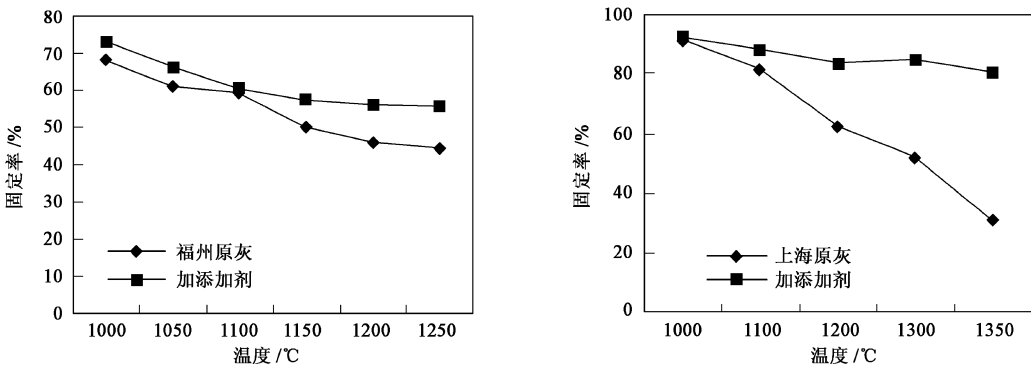


图 5 添加剂对飞灰熔融过程中 Zn 的固定率的影响
Fig. 5 Effect of additive on the fixed rate of Zn in the melting process of fly ash

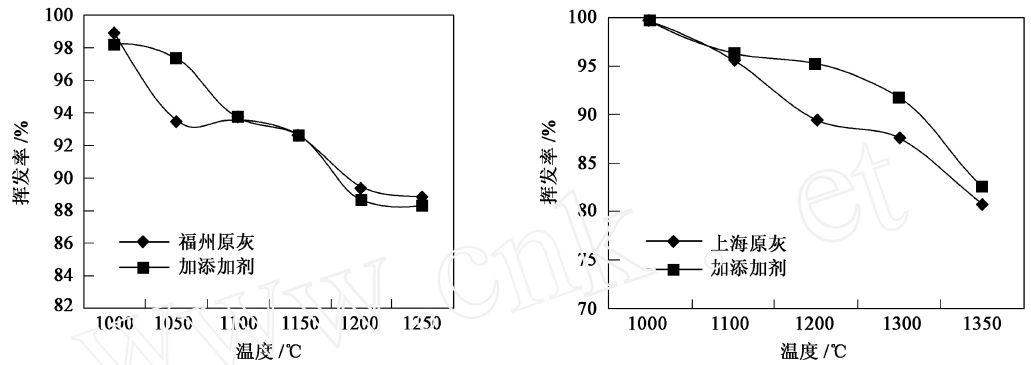


图 6 添加剂对上海飞灰熔融过程中 Cr 的固定率的影响
Fig. 6 Effect of additive on the fixed rate of Cr in the melting process of fly ash

表 2 添加剂对飞灰熔融渣重金属浸出浓度影响/ mg L⁻¹

Table 2 Effect on the leaching concentrations of heavy metal in melting slag of fly ash/ mg L⁻¹

测定元素	熔融渣中重金属含量		美国 EPA-TCLP 法			中国水平振荡法		
			浸出液浓度		阈值	浸出液浓度		标准值
	上海飞灰	福州飞灰	上海飞灰	福州飞灰		上海飞灰	福州飞灰	
Cr	559	266	2.12	0.97	5	1.73	2.31	10
Cd	28.9	41.5	ND ¹⁾	ND	1	ND	ND	0.3
Pb	100	34.1	0.12	ND	5	0.02	ND	3.0
Cu	1324	779	2.13	8.74	—	3.21	0.61	50.0
Zn	7843	5616	19.4	3.14	—	0.28	5.41	50.0

1) ND 表示未检出

好的效果.

3 结论

研究开发了 1 种复合型添加剂 XD-4, 试验室利用上海飞灰和福州飞灰研究了其作用效果, 结果表明该添加剂能够明显降低飞灰的流动温度, 一般情况下, 添加量为 10 % 可以将飞灰的流动温度降低 150 °C 左右; 能够明显降低飞灰在高温处理时的挥发率, 添加量为 10 % 的飞灰在其流动温度下挥发率降

低 10 %~20 %; 能够很好的抑制飞灰中重金属的挥发, 提高飞灰中一些重金属 (如 Cu、Pb、Zn) 的固定率; 熔融渣的重金属浸出毒性远低于国家危险废物浸出毒性鉴别标准限值和美国 EPA 的浸出阈值.

参考文献:

[1] Sakanoa M, Tanakaa M. Application of radio-frequency thermal plasmas to treatment of fly ash[J]. Thin Solid Films, 2001, 386 (2) : 189~194.

- [2] Katsunori Nishida , Yoshikazu Nagayoshi , Hitoshi Ota. Melting and stone production using MSW incinerated ash [J]. Waste Management , 2001 , **21** (5) : 443 ~ 449 .
- [3] Young J , Jong H. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator [J]. Journal of Hazardous Materials , 2001 , **91** (1 ~ 3) B : 83 ~ 93 .
- [4] Koichiro Kinto. Ash melting system and reuse of productions by arc processing [J]. Waste Managemant , 1996 , **16** (5) : 423 ~ 430 .
- [5] 陈德珍,张鹤声.垃圾焚烧炉飞灰的低温固化初步研究[J]. 上海环境科学,2002 ,**21**(6) :343~349.
- [6] 李润东,聂永丰,李爱民,等. 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[J]. 环境科学,2004 ,**25**(5) : 168 ~ 171 .
- [7] Romero M , Rawling R D , Rincon J M. Development of a new glass-ceramic by means of controlled vitrification and crystallization of inorganic waste from urban incineration [J]. Journal of the European Ceramic Society , 1999 , **19** (20) : 49 ~ 58 .
- [8] Poletini A , Pomi R , Trinci L , *et al.* Engineering and environmental properties of thermally treated mixtures containing MSWI fly ash and low-cost additives [J]. Chemosphere , 2004 , **56** (10) : 901 ~ 910 .
- [9] Maria C , Somogyi A. Synchrotron radiation induced X-ray fluorescence spectroscopy on municipal solid waste fly ashes [J]. Spectrochimica Acta , 2001 , **56** (8) : 355 ~ 1365 .
- [10] 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.

www.cnki.net