

垃圾焚烧飞灰熔融渣特性分析

席北斗¹, 王 琪¹, 姜永海^{1,2}, 李秀金², 张晓萱^{1,2}

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

摘要: 研究了熔融固化产物——熔融渣的特性。结果表明: 熔融渣的主要成分为 CaO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 , 其含量占总质量的 99 % 左右, 而 SO_3 、 K_2O 、 Na_2O 和 Cl 在熔融渣中的含量明显降低, 其质量分数分别从原始飞灰中的 10.74 %、8.58 %、3.81 % 和 20.59 % 降低到 0.17 %、0.04 %、0.23 % 和 0.11 %; 熔融渣中碱性氧化物和酸性氧化物的含量基本相同, 碱度接近于 1.0; 重金属 Cr 和 Zn 的固定率较高, 分别为 94.2 % 和 81.7 %, 而 Cu 、 Pb 和 Cd 的固定率较低, 分别为 31.4 %、14.5 % 和 24.6 %; 采用美国 TCLP 方法测试的熔融渣中重金属浸出量均低于国家危险废物浸出毒性鉴别标准限值。

关键词: 垃圾焚烧; 飞灰; 熔融固化; 熔融渣; 特性分析

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-6929(2005)06-0110-03

Characteristics of Melting Slag of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerator

XI Bei-dou¹, WANG Qi¹, JIANG Yong-hai^{1,2}, LI Xiu-jin², ZHANG Xiao-xuan^{1,2}

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;

2. College of Environmental Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The properties of melted slag, which is the product of melting and solidification, were studied. The experimental results show that main compositions of melted slag, i. e. CaO , Al_2O_3 and SiO_2 , account for 99 % of the total mass, but the mass fractions of SO_3 , K_2O , Na_2O and Cl elements decrease from initial 10.74 %, 8.58 %, 3.81 % and 20.59 % to final 0.17 %, 0.04 %, 0.23 % and 0.11 %, respectively. In melted slags, alkaline oxide content is basically similar to that of acidity oxide, and the alkalinity is close to 1; the fixed rate of heavy metals Cr and Zn are higher (94.2 % and 81.7 %), but those of Cu , Pb and Cd are lower, which are 31.4 %, 14.5 % and 24.6 %, respectively. The TCLP was conducted to study the heavy metal leachate concentrations, and the results showed that the leachate contents were lower than the regulatory thresholds of the standard of hazardous waste toxic identification.

Key words: municipal solid waste incinerator (MSWI); fly ash; melting and solidification; melted slag; characteristic analysis

随着社会经济的发展,垃圾的热值越来越高,焚烧在垃圾处理处置中所占份额逐年增大,由垃圾焚烧产生的废气和废渣等有毒有害物质对环境的二次污染问题日益突出。在尾气处理中收集的飞灰不仅浓缩了对生态系统和人体健康有害的重金属,而且二噁英(PCDDs)和呋喃(PCDFs)在飞灰中的含量也较高,一般为 $8 \sim 2\,166 \text{ ng/g}^{[1]}$ 。因此,世界上大多数国家都将垃圾焚烧飞灰列为需要特殊处理的危险废物,我国危险废物污染防治技术政策中也明确规定了垃圾焚烧飞灰必须按照危险废物安全处置。

熔融固化技术是目前国内外较先进的垃圾焚烧飞灰无害化处理方法,飞灰熔融固化处理可以彻底消除飞灰中的二噁英,保证固化重金属的长期稳定性,大大降低飞灰的体积;同时,熔融渣能再次用作土木、建筑

等材料,可以有效地实现废物资源化利用^[1-3]。近年来,许多学者对垃圾焚烧飞灰的熔融固化技术进行了大量研究^[4-7]。但国内至今鲜见关于熔融渣特性分析方面的报道^[8-9]。笔者对垃圾焚烧飞灰熔融渣的特性进行了研究。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验选用上海某生活垃圾焚烧厂布袋除尘器收集的飞灰,飞灰粒径为 $106 \sim 250 \mu\text{m}$,灰色, pH 为 12.45, 用阿基米德法测定飞灰密度为 2.80 kg/m^3 。灰样的化学成分及重金属含量见表 1。

1.2 实验及分析检测方法

飞灰样品经混匀后,在 105°C 下干燥 8 h, 达到恒重后保存待用。将 60 g 飞灰样品装入 250 mL 的刚玉坩锅中, 实验温度设定为 $1\,350^\circ\text{C}$, 实验时, 首先将高温炉升温至设定温度, 将准备好的 2 个平行样品放入炉膛内, 迅速关上炉门, 使炉温在设定温度恒定 30 min, 然后打开炉门, 取出坩锅, 迅速将其中的熔融物倒入水

收稿日期: 2004-12-02

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2002AA644010); 国家“十五”科技攻关计划项目(2003BA614A)

作者简介: 席北斗(1970-), 男, 安徽砀山人, 副研究员, 博士。

表 1 灰样的化学成分及重金属含量

Table 1 Chemical compositions and heavy metal content of fly ash									
化学成分	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Cl	其他
质量分数/ %	32.77	10.77	3.32	10.74	8.58	3.81	3.28	20.59	6.14
重金属	Zn	Cd	Cr	Cu	Pb				
质量分数/ %	0.621 4	0.009 8	0.147 1	0.122 3	0.511 8				

槽中冷却,将冷却后的熔融渣在 105 ℃ 下干燥 8 h,达到恒重后保存供分析用。

收集处理后的熔融渣,利用日本理学 XRF - 1700 型荧光光谱仪^[10]测定其化学成分;物相鉴定采用日本理学 D/max - RB 型 X 射线衍射仪(XRD),重金属含量采用 Flinnigan MAT 电感耦合等离子体质谱仪(ICP - MS)测定,重金属浸出实验采用美国 TCLP 标准方法,浸出液重金属含量利用原子吸收光谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 化学组成

垃圾焚烧飞灰的成分复杂,而且各种成分的含量与垃圾的组成、垃圾焚烧前的处理工艺、焚烧炉炉型、焚烧工艺参数和烟气处理工艺等因素有关。而飞灰的主要成分为 CaO, SiO₂, Al₂O₃, SO₃, K₂O, Na₂O 和 Cl 等,其一般占总质量的 90 %左右^[11-12],实验选用的飞灰主要成分如图 1 (a) 所示,但经 1 350 ℃ 高温处理过的飞灰熔融渣中 CaO, Al₂O₃ 和 SiO₂ 三者的含量从原来的约 47 %上升到 99 % (见图 1 (b)),成为熔融渣的主要成分;而 SO₃, K₂O, Na₂O 和 Cl 在熔融渣中的含量明显降低,其质量分数分别从原来的 10.74 %, 8.58 %, 3.81 % 和 20.59 % 降低到 0.22 %, 0.04 %, 0.23 % 和 0.15 %。根据熔融渣成分的变化可以推测, SO₃, K₂O, Na₂O 和 Cl 主要以氯化物和硫化物的形式分解挥发。

2.2 物相构成

为阐明飞灰及熔融渣中的物相构成,对原始飞灰

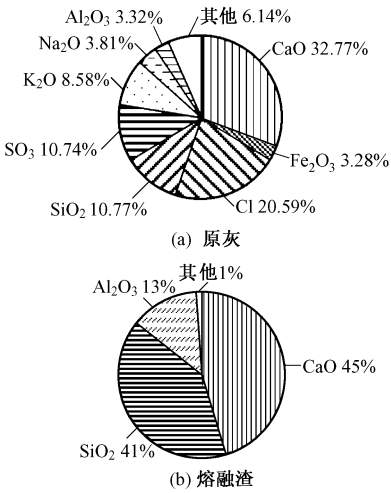


图 1 飞灰及熔融渣的化学成分

Fig. 1 Chemical composition of fly ash and slags

(原灰)及熔融渣进行 XRD 分析,原灰含有的物相组成较为复杂(见图 2),主要有钠盐(NaCl)、钾盐(KCl)和 CaCl₂Ca(OH)₂·H₂O,而在原灰中含量较高的 SiO₂, Al₂O₃ 以及 S 元素都以非晶体的形式存在;经 1 350 ℃ 高温熔融后熔融渣中物相均被破坏,变成非晶体 - 玻璃体结构。熔融渣的这种非晶体 - 玻璃体结构可以将重金属包裹,使之难以浸出。所以经过熔融处理的飞灰中重金属等有害物质的浸出特性可以达到其他处理方法难以达到的水平,可有效地防止飞灰中重金属的浸出对环境产生二次污染。

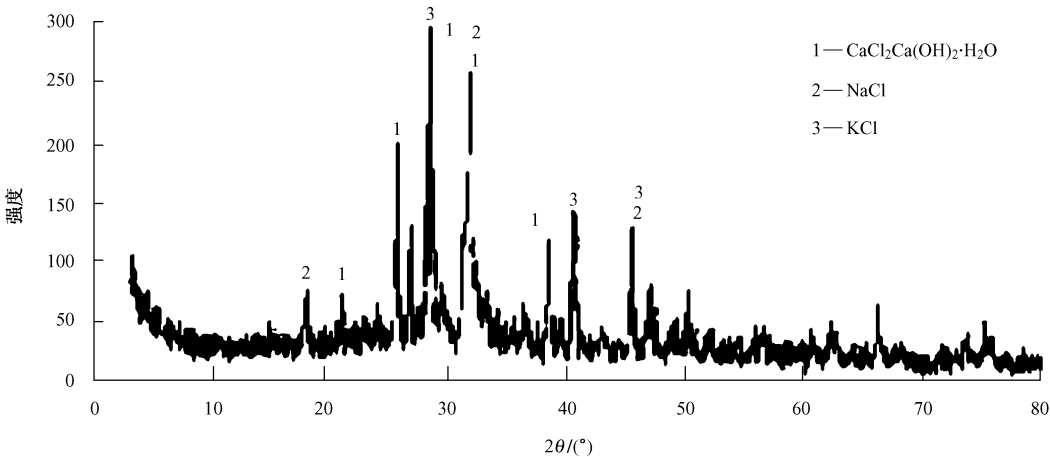


图 2 飞灰的 XRD 图

Fig. 2 XRD patter of the fly ash

2.3 碱度和 pH

飞灰的化学成分按酸碱性可大致分为 3 类：酸性氧化物,包括 SiO₂ 和 Al₂O₃ 等；碱性氧化物,包括 CaO,Fe₂O₃,MgO,K₂O 和 Na₂O 等；盐类,包括氯化物和硫化物。其中酸碱氧化物对飞灰的熔融特性影响很大。飞灰的碱度是指总碱性氧化物与总酸性氧化物的质量分数比,大体可以表示为： $w(CaO + Fe_2O_3 + MgO + K_2O + Na_2O) / w(SiO_2 + Al_2O_3)$ 。许多学者^[10,13-14]研究了原灰的碱度同流动温度的关系,发现飞灰的熔点及流动温度同碱度关系较大,而且当原灰的碱度在 1.0 左右时,飞灰的熔融渣流动温度最低。笔者对灰样及熔融渣的碱度和 pH 进行了分析,当灰样和熔融渣的 pH 分别为 12.6 和 6.8 时,碱度分别为 3.3 和 0.95。这说明,在升温和熔融过程中,飞灰中的碱性氧化物和酸性氧化物发生了复杂的化学反应,造成碱性氧化物(CaO,MgO,K₂O 和 Na₂O)的分解,以及 S 和 Cl 等元素的大量挥发,而酸性氧化物(SiO₂ 和 Al₂O₃)几乎没有分解,酸性氧化物和碱性氧化物的含量基本相同,使熔融渣呈中性,碱度接近于 1.0。

2.4 重金属固定率

在熔融过程中,飞灰中的大部分重金属被固化在熔融渣内,使其浸出量大大降低,其余部分则以气态形式挥发,增大了烟气处理的负荷,有可能造成二次污染。为了解重金属的固化效果,笔者对几种重金属在熔融渣中的含量进行了分析,重金属的固定率可用下式表示：

$$k = \frac{m_2 C_2}{m_1 C_1} \times 100 \%$$

式中,k 为重金属固定率,%;m₁ 为飞灰质量,g;m₂ 为熔融渣质量,g;c₁ 为熔融前飞灰中重金属质量分数,ng/g;c₂ 为熔融渣中重金属质量分数,ng/g。

实验分析了 1 350 ℃下熔融渣中 5 种重金属的固定率。结果发现,在 1 350 ℃下,熔融渣中 Cr 和 Zn 的固定率较高(见图 3),分别为 94.2 %和 81.7 %;而 Cu,Pb 和 Cd 的固定率较低,分别为 31.4 %,14.5 %和 24.6 %。可见飞灰经熔融处理后,重金属的迁移特性差别很大,高沸点重金属 Cr 和 Zn 大部分被固化在熔融渣中,而易挥发性重金属 Cu,Pb 和 Cd 则大量挥发到烟气中,与 Jakob 等^[15-16]的研究结果相近。根据原灰中 Cl 含量较高,以及金属氯化物的熔点和沸点均较低的特点,可以推测 Cu,Pb 和 Cd 主要以氯化物的形式挥发,而 Cr 和 Zn 在高温下形成了较稳定的高硅铝氧化物^[10,12],从而抑制了它们的分解挥发。

2.5 重金属浸出毒性

重金属浸出毒性高是飞灰被列入危险废物的主要

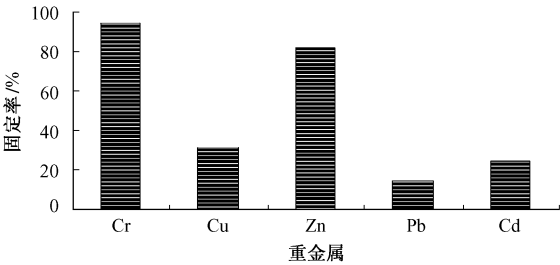


图 3 熔融渣重金属固定率

Fig. 3 The fixed rate of heavy metal in slags

依据之一,因此熔融渣的浸出毒性也是检验飞灰处理效果的重要指标。采用 TCLP 方法分析了 1 350 ℃的熔融渣中 Cr,Cd,Pb,Cu 和 Zn 5 种重金属的浸出毒性(见表 2)。从表 2 可看出,5 种重金属的浸出量都很低,说明绝大部分重金属都被固定在非晶体-玻璃体中,只有极少量的重金属可以浸出,这同 Donald 等^[13]的研究结果一致。但每一种重金属的浸出量并不相同,在被分析的 5 种重金属中,Zn 的浸出量最大,这是由于 Zn 在酸性条件下不稳定所致。由表 2 还可看出,飞灰中重金属的浸出量均低于国家危险废物浸出毒性鉴别标准限值。

表 2 垃圾焚烧飞灰熔融渣中重金属含量及 TCLP 重金属浸出量

Table 2 Heavy metal contents and TCLP leachate concentrations of MSWI fly ash mg/L

测试项目	重金属				
	Cr	Cd	Pb	Cu	Zn
熔融渣中重金属质量浓度	543	26.8	826	1 042	7 633
浸出质量浓度	ND	0.02	0.04	0.33	4.88
TCLP 方法					
浸出阈值	5	1	5	—	—
国家危险废物浸出毒性鉴别标准值 ¹⁾	10	0.3	3.0	50.0	50.0

1) 危险废物鉴别标准(CB5085.3-1996)。

3 结论

- a. 熔融渣的主要成分是 CaO,Al₂O₃ 和 SiO₂,其含量占总质量的 99 %左右。而原灰中含量较高的 SO₃,K₂O,Na₂O 和 Cl 在熔融过程中几乎完全挥发。
- b. 熔融渣中酸性氧化物和碱性氧化物的含量基本相同,碱度接近于 1.0;熔融渣呈中性,pH 接近于 7;熔融渣的非晶体-玻璃体结构可以包裹重金属,使其难以浸出。
- c. 熔融处理过程中,重金属 Cr 和 Zn 的固定率较高,而挥发性重金属 Cu,Pb 和 Cd 的固定率较低。
- d. 熔融渣浸出毒性远低于国家危险废物浸出毒性鉴别标准限值,因此熔融渣可被认为是非危险废物。

参考文献：

[1] Kyung Jin, Yoon Seok Chang. Characterization of polychlorinated dibenzo-*p*-Dioxins, dinbenzofurans, biphenyls, and heavy metals in fly

(下转第 119 页)

细菌的毒性,回归方程(式(2))的相关系数达到了 0.933,且方程的稳健性很好,可以用于预测结构相似化合物的毒性。

参考文献:

- [1] 王连生. 有机污染化学[M]. 北京:科学出版社,1990.
Wang Liansheng. Organic pollution chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1990.
- [2] 周宇,于红霞,丁翔,等. 氯代苯类有机污染物对斑马鱼胚胎联合毒性效应的研究[J]. 农业环境科学学报,2003,22(3):340-344.
Zhou Yu, Yu Hongxia, Ding Xiang, et al. Effect of combined toxicity of chlorobenzenes on zebrafish embryo[J]. Journal of Agricultural Environmental Sciences, 2003, 22(3): 340-344.
- [3] 陆光华,耿亮. 取代芳烃对藻类毒性与结构参数之间的定量关系研究[J]. 环境科学研究,2004,17(6):71-75.
Lu Guanghua, Geng Liang. Quantitative relationships for toxicity and structure of substituted aromatic hydrocarbons to algae[J]. Research of Environmental Sciences, 2004, 17(6): 71-75.
- [4] 王家玲. 环境微生物学实验[M]. 北京:高等教育出版社,1991.
Wang Jiangling. Environmental microbiology[M]. Beijing: Higher Education Press, 1991.
- [5] 刘够生,宋兴福,于建国,等. 氯代苯酚类衍生物对水生物发光细菌的定量结构-活性关系研究[J]. 江西师范大学学报(自然科学版),2001,25(4):313-316.
Liu Gousheng, Song Xingfu, Yu Jianguo, et al. Quantitative structure
- activity relationships study of substituted chloro-phenols' toxicity for microtox[J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Sciences), 2001, 25(4): 313-316.
- [6] 张爱茜,魏东斌,王连生. 用分子连接性指数研究氯代芳香族化合物对绿藻的毒性及 QSAR 分析[J]. 环境化学,2000,19(3):220-224.
Zhang Aiqian, Wei Dongbin, Wang Liansheng. QSAR research on toxicity of chlorinated aromatic compounds to green algae based on molecular connectivity indices[J]. Environmental Chemistry, 2000, 19(3): 220-224.
- [7] 高德霖. 分子连接性方法及其在结构-活性相关中的应用[J]. 江苏化工,1998,26(4):37-40.
Gao Delin. The molecular connectivity index method and application in the structure-activity relationships[J]. Jiangsu Chemical Industry, 1998, 26(4): 37-40.
- [8] 张锡辉. 高等环境化学与微生物学原理及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
Zhang Xihui. Principles and applications of higher environmental chemistry and microbiology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [9] Dietrich W S, Dreyer N D, Hansch C. Confidence interval estimates for parameters associated with quantitative structure activity relationship[J]. Med Chem, 1980, 23(11): 1201-1205.

(责任编辑 潘凤云)

(上接第 112 页)

- ash produced from Korean MSWI[J]. Chemosphere, 1999, 38: 2655-2671.
- [2] Sakano Mina, Tanaka Motofumi. Application of radio-frequency thermal plasmas to treatment of fly ash[J]. Thin Solid Films, 2001, 386: 189-194.
- [3] Sakai S, Hiraoka M. Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal process[J]. Waste Manag, 2000, 20: 249-258.
- [4] Wenger A K, Farouk B. Analysis of material recovery in plasma arc melting of solid wastes: a computational study[J]. Air & Waste Manag Assoc, 1999, 49: 279-288.
- [5] Young Jun Park, Jong Heob. Trifurcation of fly ash from municipal solid waste incinerator[J]. J Hazard Mater, 2002, B91: 83-93.
- [6] Cheng T W, Chen Y S. On formation of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash[J]. Chemosphere, 2003, 51: 817-824.
- [7] 陈德珍,张鹤声. 垃圾焚烧炉飞灰低温玻璃化初步研究[J]. 上海环境科学, 2002, 22(6): 344-349.
Chen Dezhen, Zhang Hesheng. Preliminary study on MSWI fly ash vitrification at lower temperature[J]. Shanghai Environmental Sciences, 2002, 22(6): 344-349.
- [8] Katsunori Nishida, Yoshikazu Nagayoshi. Melting and stone production using MSW incinerated ash[J]. Waste Manag, 2001, 21: 443-449.
- [9] 阎常峰,林伯川,陈恩鉴,等. 垃圾焚烧灰渣的熔融的熔融物理化学特性分析[J]. 工程热物理学报, 2002, 23: 11-16.
Yan Changfeng, Lin Bochuan, Chen Enjian, et al. Physical and chemical characteristic of fusion on MSW incineration ash and slag[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2002, 23: 11-16.
- [10] Jiawei Sheng, Bill X Huang, Jian Zhong, et al. Production of glass from coal fly ash[J]. Fuel, 2003, 82: 181-185.
- [11] Shir-ichi Sakaia, Masakatsu Hiraokab. Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes[J]. Waste Manag, 2000, 20: 249-258.
- [12] Chris C Y Chan, Donald W Kirk, Hilary Marsh. The behaviour of Al in MSW incinerator fly ash during thermal treatment[J]. J Hazard Mater, 2000, B76: 103-111.
- [13] Donald W Kirk, Chris Y Chan, Hilary Marsh. Chromium behavior during thermal treatment of MSW fly ash[J]. J Hazard Mater, 2002, B90: 39-49.
- [14] Wang Kuern-Sheng, Sun Chang-Jung, Liu Chung-Yu. Effects of the type of sintering atmosphere on the chromium leachability of thermal-treated municipal solid waste incinerator fly ash[J]. Waste Manag, 2001, 21: 85-91.
- [15] Jakob A, stucki S, Struis W J. Evaporation of heavy metals during the heat treatment municipal solid waste incinerator fly ash[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29: 2429-2436.
- [16] 严建华,李建新,池涌,等. 垃圾焚烧飞灰重金属蒸发特性实验分析[J]. 环境科学, 2004, 25: 170-173.
Yan Jianhua, Li Jianxin, Chi Yong, et al. Characteristic analysis of heavy metals' evaporation of MSWI fly ash[J]. China Journal of Environmental Science, 2004, 25: 170-173.

(责任编辑 潘凤云)