



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202210043 中图分类号 X5 文献标识码 A

董光辉, 左武, 赵润博, 等. 水泥窑协同处置生活垃圾焚烧飞灰过程中 Pb 和 Zn 的迁移转化特性[J]. 环境工程学报, 2023, 17(1): 250-258.
[DONG Guanghui, ZUO Wu, ZHAO Runbo, et al. Migration and transformation of Pb and Zn during co-processing of municipal solid waste incineration fly ash by cement kiln[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(1): 250-258.]

水泥窑协同处置生活垃圾焚烧飞灰过程中 Pb 和 Zn 的迁移转化特性

董光辉¹, 左武^{1,✉}, 赵润博², 闫大海³, 武倩¹, 王昕晔², 马贵林¹, 陈刚⁴, 刘文艺⁴, 刘美佳³

1. 江苏省环境工程技术有限公司, 南京 210019; 2. 南京师范大学机械与能源学院, 南京 210023; 3. 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所, 北京 100012; 4. 句容台泥水泥有限公司, 镇江 212499

摘要 对某水泥窑协同处置生活垃圾焚烧飞灰系统进行采样分析, 研究飞灰中的 Pb、Zn 在水洗脱氯预处理及水泥窑协同处置过程中的迁移转化特性。结果表明, 水洗预处理过程中, 飞灰中 0.15%Pb 和 0.015%Zn 进入结晶盐, 94.05%的 Pb 和 93.17%的 Zn 留存在水洗灰中, 且赋存形态基本不变。水泥窑协同处置飞灰过程中, 进入窑内的 Pb 和 Zn 少部分在窑内和预热器系统形成内循环, 93.84%Pb 和 81.38%的 Zn 进入水泥熟料, 0.002 7%的 Pb 进入窑尾烟气, 0.001 4%的 Pb 和 0.001 1%的 Zn 进入窑灰。热力学平衡计算表明, 水泥熟料中 Pb 的主要存在形态是 PbO、PbSiO₃, Zn 的主要存在形态是 ZnO、ZnFe₂O₄、ZnAl₂O₄。窑尾烟气排放指标和水泥熟料性能指标均满足相关规范要求, 这说明 Pb 和 Zn 在水泥窑中实现了良好的固化, 环境风险可接受。本研究结果可为水泥窑协同处置飞灰工艺系统设计优化提供参考。

关键词 水泥窑; 协同处置; 生活垃圾焚烧飞灰; 铅; 锌; 迁移转化

我国生活垃圾产量大, 2020 年达到 2.35×10^9 t。焚烧处置可在快速完成生活垃圾减量化和无害化的同时实现能量回收, 因此在我国得以快速推广。据统计, 2019 年我国生活垃圾焚烧处理量占无害化处理总量的 50.5%, 首次超过填埋处理, 2020 年增长至 62.3%^[1]。与此同时, 垃圾焚烧飞灰的产量也逐年增加, 由于焚烧飞灰通常含有大量氯盐和较高浓度重金属及二恶英等有害物质^[2], 环境风险大, 已被列入《国家危险废物名录》^[3]。

生活垃圾焚烧飞灰的处置方式分为资源化和非资源化, 其中非资源化的主要方式为整合填埋处置, 资源化处置方式主要有水洗联合水泥窑协同处置、熔融处理和烧制陶粒等^[4-8]。目前, 国内生活垃圾焚烧飞灰处置以非资源化利用的整合填埋为主, 但对于无填埋条件或存在政策引导的地区, 主要采用水洗联合水泥窑协同处置的资源化方式。水洗联合水泥窑协同处置时, 氯盐的溶解可实现飞灰的脱氯^[9], 基于水泥窑内温度高、停留时间长、环境为碱性等特点, 飞灰中的二恶英得以分解, 而飞灰中大量的钙和少量的硅、铝、铁等物质则固化在水泥熟料中。当生活垃圾焚烧飞灰满足《水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》(GB 30485-2013)^[10]和《水泥窑协同处置固体废

收稿日期: 2022-10-11; 录用日期: 2022-12-01

基金项目: 江苏省省级生态环境科研项目资助 (2020002、2022016)

第一作者: 董光辉 (1993—), 男, 硕士, 工程师, dongguanghui@jsep.com; ✉通信作者: 左武 (1985—), 男, 博士, 高级工程师, zuowu@jsep.com

物环境保护技术规范》(HJ 662-2013)^[11]要求进入水泥窑协同处置时,符合《国家危险废物名录》^[3]中的废物豁免条件,其处置过程不按危险废物管理。

通常来讲,Pb和Zn是生活垃圾焚烧飞灰中质量浓度较高的重金属,Pb质量浓度可达 $1\,500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,而Zn最高可达 $10^4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。郑丽婷等^[12]在液固比为4的条件下对飞灰进行水洗,发现水洗后Pb总量下降24.24%,Zn总量增加0.68%。雷鸣等^[13]探究了重金属在水泥窑协同处置中的分布及形态,发现Zn、Cu、Cr、Cd和Mn都有向迁移能力较强的形态转化的趋势,导致重金属的迁移。方斌斌等^[14]发现水泥窑协同处置危险废物过程中重金属化合物的生成与原燃料中的碱、氯相关。田琳^[15]发现飞灰在不同预处理模式下,氯质量分数影响水泥窑协同处置过程中重金属的迁移转化。现有研究加深了对生活垃圾焚烧飞灰中重金属的形态分布的认知和了解,对生活垃圾焚烧飞灰的无害化处理具有重要现实意义。然而,前人的研究主要通过马弗炉烧制等模拟水泥窑协同处置系统开展,对现有工程项目研究相对较少,未能系统评价水泥窑协同处置飞灰全过程的环境风险。

水泥窑协同处置生活垃圾焚烧飞灰过程中重金属的去向是其无害化处理的关键,本研究依托某水泥窑协同处置生活垃圾焚烧飞灰系统,研究分析飞灰水洗联合水泥窑协同处置过程中Pb和Zn的迁移转化特性,评估水泥窑协同处置生活垃圾焚烧飞灰技术的环境风险和影响,以期为水泥窑协同处置生活垃圾焚烧飞灰工艺系统设计优化提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 水泥窑协同处置飞灰工艺

水泥窑协同处置生活垃圾焚烧飞灰系统依托 $6.00\times 10^3\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$ 新型干法水泥熟料回转窑生产线,采用三级逆流水洗脱氯后投加水泥窑协同处置工艺,包括水洗脱氯、水质净化、烘干入窑、生料煅烧等系统,工艺流程如图1所示。飞灰首先进入水洗脱氯系统,脱氯后水洗液进入水质净化系统,净化工艺为“脱钙+脱重金属+过滤+中和+MVR蒸发结晶”,产生的冷凝水回用于飞灰水洗,结晶盐作为工业盐使用,沉淀出的污泥泵入烘干系统,与水洗灰共同烘干后送入水泥窑煅烧。烘干采用一套立式烘干机,烘干热源为水泥窑头余热烟气,烘干系统控制飞灰的含水率低于2%。烘干后的飞灰通过气力输送装置从水泥窑窑尾烟室顶部加入窑尾,该段烟气温度可达 $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$,烟气停留时间为20 s,在水泥窑完成二恶英的分解和重金属固定,实现飞灰的无害化与资源化处置。

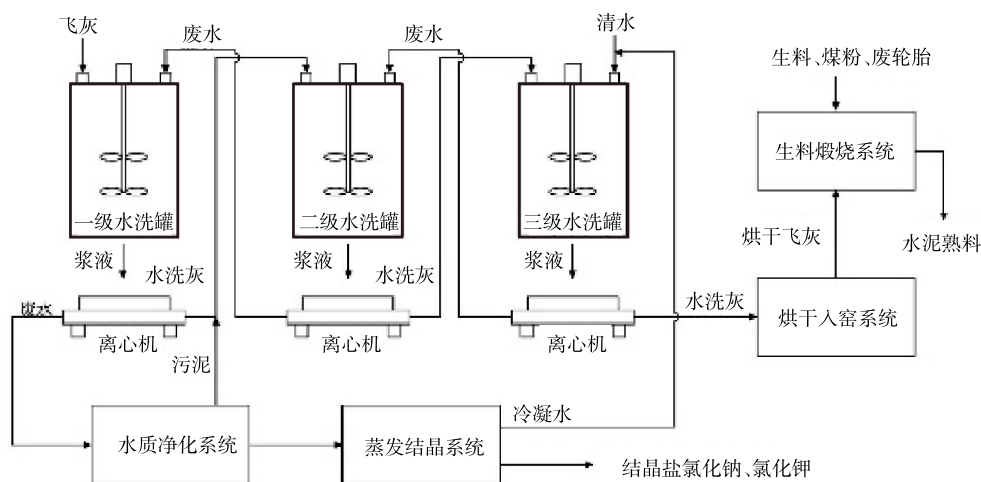


图 1 水泥窑协同处置生活垃圾焚烧飞灰工艺流程

Fig. 1 Schematic diagram of co-processing municipal solid waste incineration fly ash by cement kiln

1.2 飞灰理化特性

飞灰来源于某生活垃圾焚烧发电厂,采用机械炉排炉焚烧工艺,烟气净化采用选择性非催化

还原脱硝、半干法脱酸、活性炭脱二恶英和布袋除尘。飞灰元素组成如表1所示, CaO质量分数为38.00%、Cl⁻为19.00%、Na₂O为8.50%。结合图2所示的X射线粉末衍射(XRD)图谱可知, 飞灰的化学组分主要为Ca(OH)₂、CaClOH、CaCO₃、CaSO₄、NaCl、KCl等。

飞灰中重金属质量浓度如表2所示, 其中Zn和Pb最高, 分别为 5.85×10^3 、 1.20×10^3 mg·kg⁻¹, 2者分别占飞灰中重金属总量的69.69%和14.30%, 这也表明了研究Zn和Pb迁移转化的重要性。

1.3 实验条件

飞灰水洗预处理实验条件。飞灰投加速率为3.50 t·h⁻¹, 水洗液固比为3 m³·t⁻¹飞灰, 持续时间24 h。

水泥窑协同处置实验条件。水泥窑窑型为新型干法回转窑, 窑尾烟气采用布袋除尘设施, 实验过程按是否投加飞灰分为空白对照和协同处置2种工况, 实验过程入窑生料投加速率为536.82 t·h⁻¹, 废轮胎投加速率为3.10 t·h⁻¹, 持续时间24 h。

1.4 分析方法

采用电位滴定法测定飞灰中总氯的质量分数, 采用X射线衍射仪(XRD)分析飞灰矿物结构。依据《固体废物22种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 781-2016)^[16]

测定固体废物中的重金属质量浓度; 依据《空气和废气颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 657-2013)^[17]测定烟气中的重金属质量浓度。采用热力学平衡软件分析Pb和Zn元素在水泥窑中的形态变化情况。

2 结果与讨论

2.1 水洗预处理过程中Pb、Zn的迁移转化特性

为清楚表达水洗预处理过程飞灰中Pb、Zn迁移转化规律, 选取主要输入输出物质为分析对象。水洗预处理过程中Pb、Zn的输入物质为飞灰, 主要输出物质包括烘干飞灰、烘干烟气、结晶盐NaCl、结晶盐KCl、回用水等。输入输出量根据样品中的Pb、Zn质量浓度及对应样品在实际生产过程中的投加或产出速率计算得出, 结果如表3所示。输入量大于输出量的原因可能是实验期间运行存在波动, 样品量及重金属质量浓度发生变化, 在本研究中将输入量输出量差值列为其他进行分析。根据样品中Pb和Zn输入输出占比建立水洗预处理过程中的分布模型, 如图3所示, 进而了解Pb、Zn在水洗预处理过程中的迁移转化特性。

从表3可以看出, 原始飞灰经过水洗烘干后, Pb元素质量浓度从 1.20×10^3 mg·kg⁻¹提高至 1.33×10^3 mg·kg⁻¹, Zn元素质量浓度从 5.85×10^3 mg·kg⁻¹提高至 6.44×10^3 mg·kg⁻¹, 其主要是由于飞灰水洗烘干后失去水分和盐分, 导致重金属质量浓度升高。烘干飞灰中Pb输出量为 3.95×10^3 g·h⁻¹,

表1 飞灰主要元素组成(氧化物形式)

Table 1 Main element composition of fly ash (in the form of oxide) % (质量分数)

CaO	Cl ⁻	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZnO
38.00	19.00	8.50	7.30	5.80	2.50	0.90	0.70	0.70	0.60

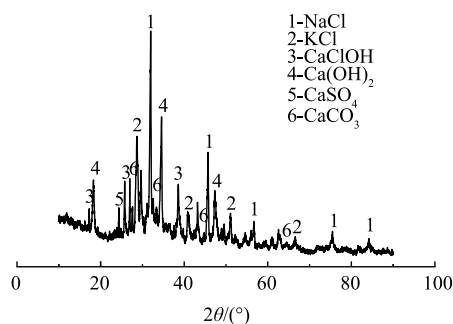


图2 飞灰XRD图谱

Fig. 2 XRD spectrum of fly ash

表2 飞灰中主要重金属

Table 2 Main heavy metals in fly ash

重金属元素	质量浓度/(mg·kg ⁻¹)	质量分数/%	重金属元素	质量浓度/(mg·kg ⁻¹)	质量分数/%
Zn	5.85×10^3	69.69	Cd	146	1.74
Pb	1.20×10^3	14.30	Cr	86.3	1.03
Cu	446	5.31	As	52.2	0.62
Ba	374	4.45	Ni	36.1	0.43
Mn	188	2.24	Hg	15.9	0.19

表 3 水洗预处理过程中 Pb、Zn 输入输出

Table 3 Input and output of Pb and Zn during water washing pretreatment of fly ash

样品名称	投加/产出速率	Pb质量浓度	Pb输入/输出量/(g·h ⁻¹)	Zn质量浓度	Zn输入/输出量/(g·h ⁻¹)
原始飞灰	3.5 t·h ⁻¹	1.20×10 ³ mg·kg ⁻¹	4.20×10 ³	5.85×10 ³ mg·kg ⁻¹	2.05×10 ⁴
烘干飞灰	2.97 t·h ⁻¹	1.33×10 ³ mg·kg ⁻¹	3.95×10 ³	6.44×10 ³ mg·kg ⁻¹	1.91×10 ⁴
烘干烟气	10 ⁵ m ³ ·h ⁻¹	4.0×10 ⁻⁴ mg·m ⁻³	0.04	2.1×10 ⁻³ mg·m ⁻³	0.21
NaCl	1.46 t·h ⁻¹	4.00 mg·kg ⁻¹	5.84	2.10 mg·kg ⁻¹	3.07
KCl	0.19 t·h ⁻¹	1.80 mg·kg ⁻¹	0.34	ND	0
回用水	7.85 t·h ⁻¹	ND	0	ND	0
其他	—	—	243.78	—	1.40×10 ³

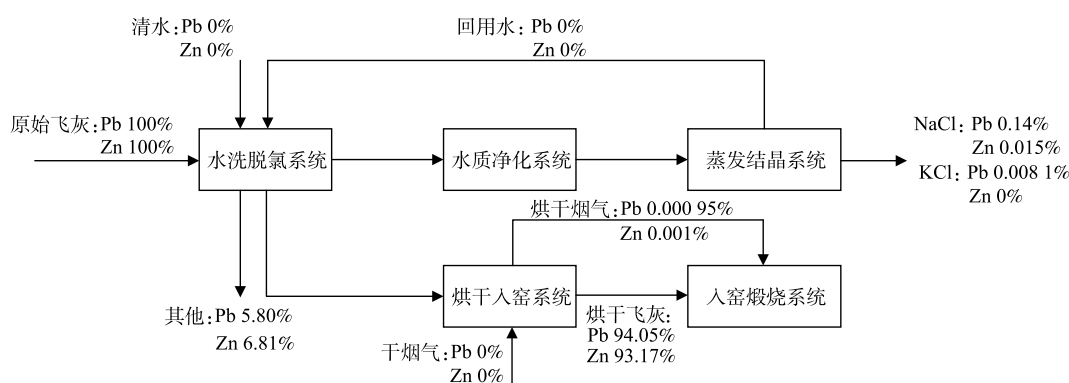


图 3 水洗预处理过程中 Pb 和 Zn 的分布

Fig. 3 Distributions of Pb and Zn during water washing pretreatment of fly ash

占总输出量的 94.05%；其他去向为 243.78 g·h⁻¹，占比 5.80%；结晶盐 NaCl 为 5.84 g·h⁻¹，占比 0.14%。烘干飞灰 Zn 输出量为 1.91×10⁴ g·h⁻¹，占总输出量的 93.17%；其他去向为 1.40×10³ g·h⁻¹，占比 6.81%；其次是结晶盐 NaCl 为 3.07 g·h⁻¹，占比 0.015%。上述结果表明，Pb、Zn 在水洗预处理过程中主要存在于烘干飞灰。

飞灰中 Zn 主要以 ZnO、ZnCl₂、ZnSO₄·7H₂O 和 2ZnCO₃·3Zn(OH)₂ 形态存在，Pb 主要以 PbO、PbCl₂、PbCO₃ 等形态存在^[18-19]，其中仅有 ZnCl₂ 和 PbCl₂ 可溶于水。白晶晶等^[20]研究表明，在飞灰水洗液固比为 3 时，飞灰中 Pb 洗脱率约为 11%，Zn 的洗脱率约为 0.05%，说明飞灰中 Pb 水溶态比例高于 Zn，进而表明飞灰 Pb 中 PbCl₂ 的占比高于 Zn 中 ZnCl₂ 占比。常威等^[21]研究表明，飞灰水洗液中 Pb 和 Zn 的存在形态主要为 Zn(OH)₂、Pb(OH)₂，可认为是溶解态的 Pb 离子、Zn 离子与飞灰水洗液中游离的 OH⁻ 反应所致。

2.2 水泥窑协同处置过程中 Pb、Zn 的迁移转化特性

水泥窑协同处置过程中 Pb、Zn 的输入物质为烘干飞灰、烘干烟气、入窑生料、废轮胎、煤粉，输出物质包括熟料、窑灰、窑尾烟气，输入输出如表 4 所示。根据样品中 Pb 和 Zn 输入输出占比建立水泥窑协同处置过程中的分布模型，如图 4 所示。输入超过输出的原因可能是重金属在窑内累计循环或运行状况存在波动，在本研究中将二者偏差列为其他进行分析^[22]。水泥窑协同处置过程中烘干飞灰 Pb 输入量为 3.95×10³ g·h⁻¹，占总输入量的 21.58%；入窑生料和煤粉分别占比 74.50%、3.80%。熟料中 Pb 输出量为 1.72×10⁴ g·h⁻¹，占总输出量的 93.84%；其他去向为 1.13×10³ g·h⁻¹，占比 6.16%；窑尾烟气和窑灰中分别为 0.50 g·h⁻¹、0.26 g·h⁻¹，占比分别为 0.0027%、0.0014%。水泥窑协同处置过程中烘干飞灰 Zn 输入量为 1.91×10⁴ g·h⁻¹，占总输入量的 15.26%；入窑生料占比 71.11%，

表 4 水泥窑协同处置过程中 Pb、Zn 输入输出
Table 4 Input and output of Pb and Zn during co-processing by cement kiln

样品名称	投加/产出速率	Pb质量浓度	Pb输入/输出量/(g·h ⁻¹)	Zn质量浓度	Zn输入/输出量/(g·h ⁻¹)
烘干烟气	10 ⁵ m ³ ·h ⁻¹	4.0×10 ⁻⁴ mg·m ⁻³	0.04	2.1×10 ⁻³ mg·m ⁻³	0.21
烘干飞灰	2.97 t·h ⁻¹	1.33×10 ³ mg·kg ⁻¹	3.95×10 ³	6.44×10 ³ mg·kg ⁻¹	1.91×10 ⁴
入窑生料	536.82 t·h ⁻¹	25.40 mg·kg ⁻¹	1.36×10 ⁴	166.00 mg·kg ⁻¹	8.91×10 ⁴
废轮胎	3.10 t·h ⁻¹	7.20 mg·kg ⁻¹	22.32	5.10×10 ³ mg·kg ⁻¹	1.58×10 ⁴
煤粉	40.40 t·h ⁻¹	17.20 mg·kg ⁻¹	694.88	31.30 mg·kg ⁻¹	1.26×10 ³
熟料	332.20 t·h ⁻¹	51.70 mg·kg ⁻¹	1.72×10 ⁴	307.00 mg·kg ⁻¹	1.02×10 ⁵
窑灰	0.01 t·h ⁻¹	25.90 mg·kg ⁻¹	0.26	134.00 mg·kg ⁻¹	1.34
窑尾烟气	10 ⁶ m ³ ·h ⁻¹	0.50×10 ⁻³ mg·m ⁻³	0.50	ND	0
其他	—	—	1.13×10 ³	—	2.33×10 ⁴

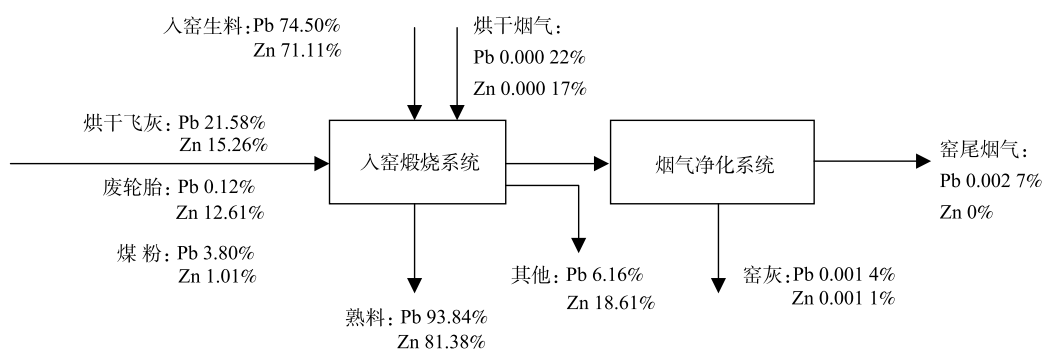


图 4 水泥窑协同处置过程中 Pb 和 Zn 的分布

Fig. 4 Distributions of Pb and Zn during co-processing of fly ash by cement kiln

废轮胎占比 12.61%，煤粉占比 1.01%。熟料中 Zn 输出量为 $1.02 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ ，占总输出量的 81.38%；其他去向为 $2.33 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ ，占比 18.61%；窑灰输出量为 $1.34 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ ，占比 0.001 1%。上述结果表明 Pb、Zn 进入水泥窑后主要被固定在水泥熟料中。

在水泥窑协同处置固体废物过程中，循环倍率通常被用于评价重金属元素在水泥窑内的循环富集情况。重金属外循环倍率为窑灰重金属质量浓度与入窑生料重金属质量浓度之比，内循环倍率为熟料重金属质量浓度与入窑生料重金属质量浓度之比^[23]，见式 (1) 和式 (2)，各倍率计算结果如表 5 所示。Pb、Zn 属于半挥发性重金属^[24-25]，从表 5 中可以看出，Pb 和 Zn 有较高的内循环倍率，但外循环倍率不高，表明 Pb、Zn 在窑内和预热器系统中形成内循环，窑内 Pb 和 Zn 质量分数会逐渐增大，最终几乎全部进入熟料，与输入输出分析结果基本一致。

$$\text{外循环倍率} = \text{窑灰重金属质量浓度} / \text{入窑生料重金属质量浓度} \quad (1)$$

$$\text{内循环倍率} = \text{熟料重金属质量浓度} / \text{入窑生料重金属质量浓度} \quad (2)$$

Pb 和 Zn 在氧化性气氛可能存在的形态如表 6 所示，结合水泥窑运行工况对窑内 Pb、Zn 的存在形态进行热力学平衡分析。结果如图 5 所示，温度较低时，Pb、Zn 主要以氯化物形态存在，随着温度升高逐渐气化，主要是因为金属氯化物的熔点 (PbCl_2 为 $501 \text{ }^\circ\text{C}$ ， ZnCl_2 为 $283 \text{ }^\circ\text{C}$) 较其他形态化合物低 (如

表 5 Pb、Zn 在水泥窑内循环倍率
Table 5 Circulation of Pb and Zn in cement kiln

重金属	空白测试		协同处置	
	外循环	内循环	外循环	内循环
Pb	2.29	5	1.02	6.81
Zn	1.11	1.62	0.81	1.89

表 6 氧化性气氛下 Pb 和 Zn 可能的存在形态
Table 6 Possible forms of Pb and Zn in oxidizing atmosphere

元素 (氧化性气氛)	反应过程中可能形态
Pb	Pb(g)、PbO、PbO(g)、Ca ₂ PbO ₄ 、Pb ₂ O ₃ 、Pb ₃ O ₄ 、Pb ₆ Al ₂ Si ₆ O ₂₁ 、PbCl ₂ 、PbCl ₂ (g)、PbCl(g)、PbCO ₃ 、PbSO ₄ 、PbS、PbS(g)、PbSiO ₃ 、PbO ₂
Zn	Zn(g)、ZnO、ZnSiO ₄ 、ZnAl ₂ O ₄ 、ZnFe ₂ O ₄ 、ZnCO ₃ 、ZnCl ₂ 、Zn ₂ SiO ₄ 、Zn(OH) ₂ 、Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇ 、ZnS、ZnSO ₄

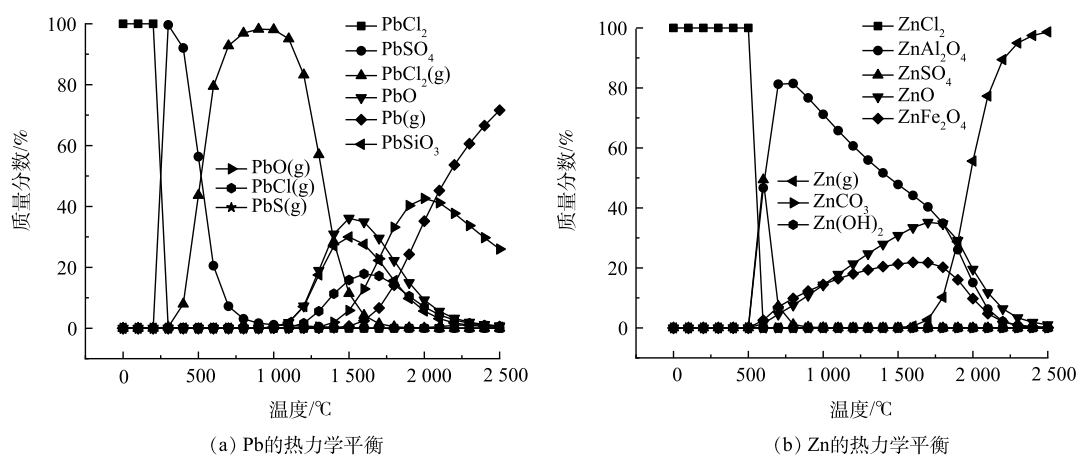


图 5 水泥窑协同处置过程中 Pb 和 Zn 的热力学平衡

Fig. 5 Thermodynamic equilibrium of Pb and Zn during co-processing of fly ash by cement kiln

PbO 为 886 °C，ZnO 为 1 975 °C)，易挥发^[26]。温度超过 1 000 °C 时，PbO、ZnO 大量增加，表明部分 PbCO₃、ZnSO₄·7H₂O 和 2ZnCO₃·3Zn(OH)₂ 等物质发生了分解。水泥窑窑尾烟室温度约 1 120 °C，水泥窑窑中温度约为 1 600 °C，在此温度区间下，随着温度升高，窑内 PbSiO₃、ZnFe₂O₄ 质量分数逐渐增加，表明 Pb、Zn 在水泥窑中与水泥生料及飞灰中 SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃ 等氧化物发生反应形成尖晶石结构^[27-28]，完成在水泥熟料中的固化，涉及主要反应方程如式 (3)~式 (5) 所示。值得注意的是，在 750 °C 之后，ZnAl₂O₄ 质量分数随着温度升高逐渐下降，推测其发生分解并转化为更稳定的 ZnFe₂O₄。温度超过 1 600 °C 时，Zn(g)、Pb(g)、PbO(g) 开始增加，表明 PbSiO₃、ZnFe₂O₄ 等物质在高温下发生分解。



考虑碱性氧化物 CaO 的存在对 Pb、Zn 的结构形态影响较小^[29]，故水泥熟料中 Pb 的主要存在形态是 PbO、PbSiO₃，Zn 的主要存在形态是 ZnO、ZnFe₂O₄、ZnAl₂O₄。

2.3 协同处置飞灰对水泥熟料和烟气的影响

对空白测试和协同处置实验条件下水泥熟料和窑尾烟气进行取样分析，结果如表 7~表 9 所示。协同处置飞灰所得水泥熟料中 Pb 浸出质量浓度为 0.03 mg·L⁻¹、Zn 为 0.21 mg·L⁻¹，满足《水泥窑协同处置固体废物技术规范》(GB 30760-2014)^[30] 要求。协同处置所得水泥熟料

表 7 水泥熟料中 Pb 和 Zn 的浸出质量浓度
Table 7 Pb and Zn mass concentrations in leachates from cement clinker mg·L⁻¹

重金属	空白测试	协同处置	限值要求
Pb	0.04	0.03	0.30
Zn	0.16	0.21	1.00

3和28d抗压强度与空白测试相比略有增加,各项性能指标均满足《硅酸盐水泥熟料》(GB/T 21372-2008)^[31]要求。

如表9所示,水泥窑窑尾烟气中各项排放指标均满足《水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》(GB 30485-2013)^[10]和《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915-2013)^[32]要求。协同处置飞灰时烟气中NH₃和HCl排放浓度均有增加,其原因可能是飞灰中NH₃及残余Cl在窑内挥发进入烟气。协同处置飞灰时烟气中二恶英质量浓度为0.06 ngTEQ·m⁻³,相比空白测试0.05 ngTEQ·m⁻³略有增加,仍低于排放标准限值,说明飞灰中二恶英在水泥窑内有效分解。

如表10所示,窑内S主要来自入窑生

表8 水泥熟料性能指标

Table 8 Comparison of performance Index of cement clinker

考察指标	空白测试	协同处置	限值要求
F-CaO/%	1.44	1.49	≤1.5
MgO/%	0.72	0.60	≤5
烧失率/%	0.22	0.27	≤1.5
不溶物/%	0.11	0.15	≤0.75
SO ₃ /%	0.60	0.62	≤1.5
(3CaO·SiO ₂ +2CaO·SiO ₂)/%	79.51	79.62	≥66
CaO/SiO ₂ 质量比	2.94	2.90	≥2.0
安定性	合格	合格	合格
初凝时间/min	93.00	90.00	≥45
3d抗压强度/MPa	31.50	32.10	≥26
28d抗压强度/MPa	60.60	61.00	≥52.5

表9 水泥窑烟气排放监测结果

Table 9 Parameters for flue gas emission from cement kiln

考察项目	空白测试	协同处置	最高允许排放浓度限值	执行标准
烟气流速/(m·s ⁻¹)	23.40	24.50	—	—
含氧量/%	8.40	8.40	—	—
烟气温度/℃	93.00	91.00	—	—
颗粒物/(mg·m ⁻³)	2.40	1.60	20	GB 4915 ^[32]
二氧化硫/(mg·m ⁻³)	17.00	6.00	100	GB 4915 ^[32]
氮氧化物/(mg·m ⁻³)	42.00	41.00	320	GB 4915 ^[32]
氨/(mg·m ⁻³)	0.97	2.08	8	GB 4915 ^[32]
氯化氢/(mg·m ⁻³)	2.09	3.14	10	GB 30485 ^[10]
氟化氢/(mg·m ⁻³)	ND	ND	1	GB 30485 ^[10]
汞及其化合物/(mg·m ⁻³)	ND	ND	0.05	GB 30485 ^[10]
铊、镉、铅、砷及其化合物/(mg·m ⁻³)	2.21×10 ⁻³	9.00×10 ⁻⁴	1	GB 30485 ^[10]
铍、铬、锡、锑、铜、钴、锰、镍、钒及其化合物/(mg·m ⁻³)	0.12	0.04	0.5	GB 30485 ^[10]
二恶英/(ngTEQ·m ⁻³)	0.05	0.06	0.1	GB 30485 ^[10]

料、煤粉,烘干飞灰中S仅占入窑总量的4.86%。相比于煤粉中的S(以Fe₂S₃形式存在)和废轮胎中的单质S,飞灰中S以CaSO₄形式存在,较难分解产生SO₂,在水泥窑碱性氧化氛围中,大多形成碱金属硫酸盐随熟料排出。因此,协同处置飞灰时SO₂排放浓度与空白测试相比有所降低,可认为是其他物料含S量波动导致。

表10 含硫物料入窑占比

Table 10 Proportion of sulfur-containing material in cement kiln

样品名称	投加速率/(t·h ⁻¹)	S质量分数/%	S输入量/(t·h ⁻¹)	入窑占比/%
烘干飞灰	2.97	1.97	0.059	4.86
入窑生料	536.82	0.14	0.75	61.73
废轮胎	3.10	1.82	0.056	4.61
煤粉	40.40	0.86	0.35	28.80

3 结论

1) 水洗预处理过程中, 飞灰中 0.15%Pb 和 0.015%Zn 进入结晶盐, 94.05% 的 Pb 和 93.17% 的 Zn 留存在水洗灰中, 赋存形态基本不变。

2) 水泥窑协同处置飞灰过程中, 进入窑内的 Pb 和 Zn 少部分在窑内和预热器系统形成内循环, 93.84% 的 Pb 和 81.38% 的 Zn 进入水泥熟料, 0.002 7% 的 Pb 进入窑尾烟气, 0.001 4% 的 Pb 和 0.001 1% 的 Zn 进入窑灰。热力学平衡计算表明, 水泥熟料中 Pb 的主要存在形态是 PbO、PbSiO₃, Zn 的主要存在形态是 ZnO、ZnFe₂O₄、ZnAl₂O₄。

3) 水泥熟料中 Zn 和 Pb 浸出浓度低于《水泥窑协同处置固体废物技术规范》(GB 30760-2014) 限值, 各项性能指标满足《硅酸盐水泥熟料》(GB/T 21372-2008) 要求, 窑尾烟气排放污染物满足《水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》(GB 30485-2013) 和《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915-2013) 限值要求, 说明 Pb 和 Zn 在水泥窑中实现了良好的固化, 环境风险可接受。

4) 生活垃圾焚烧飞灰是典型的高毒性危险废物, 对生态环境及生物体存在较大的潜在风险, 通过水洗联合水泥窑协同处置技术可实现飞灰无害化和资源化处置。

参考文献

- [1] 国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 中国统计年鉴, 2021
- [2] 竹涛, 种旭阳, 王若男, 等. 生活垃圾焚烧飞灰处理技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 28(7): 189-201.
- [3] 生态环境部, 国家发展和改革委员会, 公安部, 等. 国家危险废物名录(2021年版)[J]. 生态环境部规章, 2021
- [4] 刘莲香. 飞灰应用在陶粒生产中的风险点控制[J]. 节能环保, 2014, 19(4): 19-22.
- [5] 刘晗, 黄世斌, 王湘玲, 等. 垃圾焚烧飞灰与废玻璃制备陶粒研究[J]. 生物化工, 2020, 31(6): 51-53.
- [6] 凌永生, 金宜英, 王雷, 等. 苏州市生活垃圾焚烧飞灰水泥窑煅烧资源化示范工程[J]. 环境工程, 2008, 26(S1): 220-223.
- [7] 李润东. 城市垃圾焚烧飞灰熔融过程的机理研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2002
- [8] 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.
- [9] 魏云梅, 姚瑞轩, 陈爽, 等. 生活垃圾焚烧飞灰加速碳酸化深度除氯与水洗除氯对比研究[J]. 中国环境科学, 2021, 41(09): 4184-4192.
- [10] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 水泥窑协同处置固体废物污染控制标准: GB 30485-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013
- [11] 环境保护部. 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范: HJ 662-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013
- [12] 郑丽婷, 刘阳生. 水洗及酸洗过程对焚烧飞灰中Cu、Zn和Pb洗脱率影响的试验研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2009, 45(3): 502-510.
- [13] 雷鸣, 朱含钰, 刘子龙, 等. 重金属在水泥窑协同处置的净浆硬化体中的分布及形态[J]. 无机盐工业, 2022, 54(8): 107-113.
- [14] 方斌斌, 黄文平, 李兴福, 等. 水泥窑协同处置危险废物中典型污染物迁移转化规律研究[J]. 四川环境, 2018, 37(1): 1-6.
- [15] 田琳. 不同预处理模式下垃圾焚烧飞灰水泥窑协同处置中重金属迁移转化规律[D]. 北京: 北京化工大学, 2020
- [16] 环境保护部. 固体废物22种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法: HJ 781-2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016
- [17] 环境保护部. 空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法: HJ 657-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013
- [18] 王伟, 万晓. 垃圾焚烧飞灰中重金属的存在方式及形成机理[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(21): 7-9.
- [19] 于昕, 薛军. 垃圾焚烧飞灰水洗-酸浸稳定化技术研究[J]. 中国矿业, 2011, 20(2): 118-123.
- [20] 白晶晶, 张增强, 闫大海, 等. 水洗对焚烧飞灰中氯及重金属元素的脱除研究[J]. 环境工程, 2012, 30(2): 104-108.
- [21] 常威, 刘宏辉, 蒋旭光. 垃圾焚烧飞灰水洗脱氯及重金属浸出特性研究[J]. 无机盐工业, 2022, 54(3): 113-118.
- [22] CUMBEREAU. "Best available techniques" for the cement industry. [EB/OL]. [1999-12-05]. <http://www.cembureau.be/Documents/Publications/CEMBUREAU BAT Reference Document 2000-03. pdf>, 2000
- [23] LONG H, LIAO Y, CUI C H, et al. Assessment of popular techniques for co-processing municipal solid waste in Chinese cement kilns[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2022, 16(4): 139-151.
- [24] CONESA J A, GALVEZ A, MATEOS F, et al. Organic and inorganic pollutants from cement kiln stack feeding alternative fuels[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158(2-3): 585-592.
- [25] WU K, SHI H S, GUO X L. Utilization of municipal solid waste incineration fly ash for sulfoaluminate cement clinker production[J]. Waste Management, 2011, 31(9-10): 2001-2008.
- [26] 王玉洁, 刘敬勇, 孙水裕. 水洗预处理对垃圾掺烧污泥焚烧飞灰中重金属高温挥发特性的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014,

- 45(5): 1751-1758.
- [27] GAO W, JIAN S, LI B, et al. Solidification of zinc in lightweight aggregate produced from contaminated soil[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 265(1): 121784.
- [28] TANG Y Y, SHIH K M, WANG Y C, et al. Zinc stabilization efficiency of aluminate spinel structure and its leaching behavior[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(24): 10544-11550.
- [29] 刘敬勇, 孙水裕, 陈涛. 固体添加剂对污泥焚烧过程中重金属迁移行为的影响[J]. *环境科学*, 2013, 34(3): 1166-1173.
- [30] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 水泥窑协同处置固体废物技术规范: GB 30760-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014
- [31] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 硅酸盐水泥熟料: GB/T 21372-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- [32] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 水泥工业大气污染物排放标准: GB 4915-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013

(责任编辑: 金曙光)

Migration and transformation of Pb and Zn during co-processing of municipal solid waste incineration fly ash by cement kiln

DONG Guanghui¹, ZUO Wu^{1*}, ZHAO Runbo², YAN Dahai³, WU Qian¹, WANG Xinye², MA Guilin¹, CHEN Gang⁴, LIU Wenyi⁴, LIU Meijia³

1. Jiangsu Provincial Environmental Engineering Technology Company Limited, Nanjing 210019, China; 2. School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China; 3. Research Institute of Solid Waste Management, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 4. Jurong Taini Cement Company Limited, Zhenjiang 212499, China

*Corresponding author, E-mail: zuowu@jsep.com

Abstract This work investigated the Pb and Zn migration and transformation of municipal solid waste incineration(MSWI) fly ash during the combination of dechlorination by water washing with cement kiln incineration. The samples from the combination of dechlorination by water washing with cement kiln incineration was analyzed according to HJ 781-2016 and HJ 657-2013. Results showed that 0.15% Pb and 0.015% Zn entered crystalline salt and 94.05% Pb and 93.17% Zn remained in the washed fly ash without changing their state after water washing. Combining water washing with cement kiln incineration, a small part of Pb and Zn entered the kiln formed an internal circulation in the kiln and preheater system. 93.84% Pb and 81.38% Zn entered cement clinker. 0.002 7% Pb released in the flue gas, and 0.001 4% Pb and 0.001 1% Zn remained into the kiln dust. Pb mainly existed in the forms of PbO and PbSiO₃, and Zn mainly existed in the forms of ZnO, ZnFe₂O₄ and ZnAl₂O₄ according to thermodynamic equilibrium calculation. The flue gas emission Index and the performance Index of cement clinker could fulfill the requirements of relevant technical specifications and standards, indicating that Pb and Zn could be well fixed in clinker by cement kiln incineration and the environmental risk could be well controlled. This work could provide some referential values for the optimization design of co- processing of fly ash by cement kiln.

Keywords cement kiln; co-processing; municipal solid waste incineration fly ash; Pb; Zn; migration and transformation