

城市生活垃圾焚烧重金属的迁移特性*

任松彦** 马晓茜 谢泽琼
(华南理工大学电力学院, 广州, 510640)

焚烧法具有显著的无害化、资源化和减量化效果,是目前处理城市生活垃圾(Municipal Solid Waste,MSW)的主要方式之一.但这种方法不可避免地会产生二次污染,特别是烟气中携带有重金属和二噁英等有机污染物,因此成为环保领域的研究热点.

本文针对不同金属氧化物和金属氯化物对其迁移特性的影响,在不同温度、氧化性气氛下不同氮氧比、不同添加剂下对城市生活垃圾进行焚烧实验,探讨了焚烧过程中氮氧比、温度、添加剂对生活垃圾中部分重金属(Zn、Cu、Pb、Cd)的挥发特性影响,研究不同工况下垃圾焚烧过程中重金属的迁移规律.研究结果对城市生活垃圾的焚烧提供一定的参考价值和指导作用.

1 实验部分

1.1 实验样品的制备

实验原料来源为广州市生活垃圾.取 100 kg 城市生活垃圾,进行充分混合后使用四分法获取垃圾实验原料.垃圾原料充分混合后,在 105 ℃ 的温度下进行干燥 24 h 去除外在水分影响,粉碎后用筛子筛选至粒度小于 150 目以下.其成分比例如表 1 所示.

表 1 广州生活垃圾成分比例

垃圾种类	厨余	废纸	果叶茎	纺织物	木竹	塑料、橡胶	金属
比例/%	56.21	9.25	6.79	7.72	7.08	12.65	1.05

1.2 实验装置

实验装置主要包括供气装置,管式炉,尾气吸收装置 3 个主要部分.供气以 1.5 L·min⁻¹ 的速率吹入氧气和氮气的混合气,并带出焚烧产生的烟气.实验后的气体通过冷却装置后通入吸收液中.吸收液顺序依次为纯水、10% H₂O₂ 与 5% HNO₃ 溶液 2 瓶、4% KMnO₄ 与 10% H₂SO₄ 溶液 2 瓶、硅胶,用于吸收垃圾焚烧试验中产生的飞灰.

1.3 实验和样品分析方法

每次实验称取 0.5 g 垃圾样品放入瓷舟中推入管式炉中部进行焚烧,焚烧至垃圾样品的重量不再变化为止,分别控制焚烧温度为 600 ℃、700 ℃、800 ℃、900 ℃,控制焚烧气氛为氧氮比 1:9、2:8、3:7,添加剂为 NaCl、KCl、CaCl₂、CaO、MgO、Al₂O₃,焚烧完的飞灰经气体吸收装置进行吸收.将焚烧后的灰渣取出冷却后,称重.

将焚烧后的灰样进行消解,参照 USEPA3050 标准,采用 HNO₃-HF-HClO₄ 方法对灰渣样品进行溶解,然后使用原子吸收光谱分析仪进行重金属含量分析,利用此方法测得的灰渣中的重金属含量.吸收液处理方法参照 EPA METHOD 29 进行.将原吸收液中直接滴入盐酸羟胺使溶液呈无色,然后采用原子吸收光谱仪进行测量吸收液中的重金属含量.

2 结果与讨论

2.1 温度对重金属迁移的影响

由图 1 可知,温度对垃圾焚烧中的重金属的迁移有显著的影响,对不同重金属,温度的升高都会大大降低重金属在低灰中的残留量,而使飞灰中的重金属含量显著增加.

Pb 元素在各个温度段的挥发率都很均匀,其单质的熔沸点都很低,低熔点 Pb 化合物在 600 ℃ 时会开始挥发,而到 800 ℃ 以上时,Pb 的氯化物、氧化物都开始挥发,到 900 ℃ 时几乎垃圾底渣中几乎不存在 Pb 元素. Cd 元素则在 600 ℃ 以上时就几乎挥发完全,700 ℃、800 ℃、900 ℃ 都几乎检测不到 Cd 元素. Zn、Cu 在整个过程中含量的减少都比较均匀,各个温度段都有不同重金属化合物挥发.由于 Zn、Cu 氯化物的熔沸点较低,故温度的提高会导致垃圾焚烧中大量金属氯化物

2012 年 1 月 11 日收稿.
* 国家重点基础研究发展计划资助(973)项目(2011CB201500); 能源高效清洁利用广东普通高校重点实验室(KLB10004)资助.
* * 通讯联系人, E-mail: rsy0716@126. com

挥发进入飞灰中。

2.2 氧化性气氛下氮氧比对重金属迁移的影响

与温度影响相比,改变氮氧比对重金属迁移的影响较小,由图 2 可以看出,通过改变焚烧过程中的氮氧比,重金属 Pb 挥发率的变化范围很小. 在低温下氮氧比的变化对重金属的挥发率影响较为明显,而当温度很高时,温度对重金属迁移的影响将远远大于氮氧比对重金属迁移的影响,Zn、Cu 和 Cd 的变化规律与其类似. 这与 Takaoka M 研究得出重金属的迁移规律相似,其发现 Cd、Pb、Zn 和 Cu 不受熔融气氛的影响^[1],一般情况下氧化性气氛可有效抑制重金属的挥发,故氧化性气氛下氮氧比的改变对垃圾焚烧过程中重金属的迁移影响不是很大。

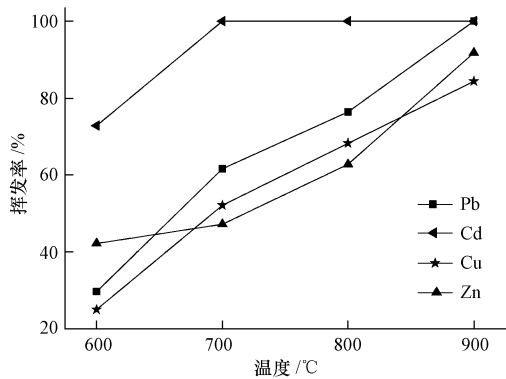


图 1 焚烧温度对重金属迁移的影响

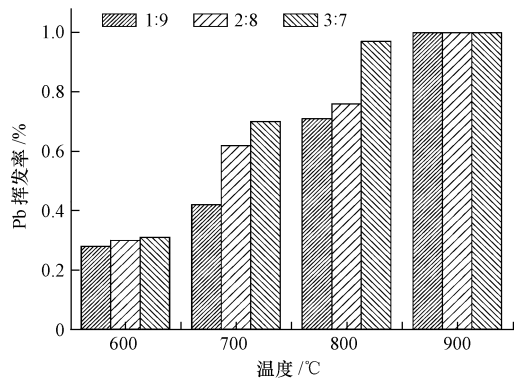


图 2 氮氧比对 Pb 迁移的影响

2.3 添加剂对重金属迁移的影响

在实验之前将垃圾原样置于配置的添加剂 (NaCl、KCl、CaCl₂、CaO、MgO、Al₂O₃) 溶液中浸泡 5 h, 添加剂的添加量分别为垃圾原样的 2%、10%、20%, 然后在烘箱中 80 °C 下干燥 24 h, 同时使添加剂均匀分布于垃圾原样中。

2.3.1 氯化物对重金属迁移的影响

氯化物添加剂的增加会导致重金属迁移加剧. 同等添加 0.1 g NaCl、KCl、CaCl₂ 时, Pb 的挥发率分别上升 43.8%、8.1%、51.9%, 而 Cu 的挥发率分别上升 32.6%、30.8%、36.5%, Zn 的挥发率则分别上升 10.7%、7.0%、11.4%. 无机氯化物中 Cl 的分子键能较低, 因此在与垃圾混烧时 Cl 易析出, 与重金属形成挥发压力高、低沸点的金属氯化物. 同时金属氯化态的挥发压力普遍高于氧化态, 当垃圾内氯含量较多时, 焚烧过程就有氯的存在, 一定条件下与重金属反应产生颗粒小、沸点低的氯化物而加剧了重金属的挥发, 使其由底灰向飞灰的迁移增加. 三种无机氯化物促进重金属挥发的作用大小为: CaCl₂ > NaCl > KCl.

2.3.2 氧化物对重金属迁移的影响

氧化物则对重金属迁移过程起相反的影响, 添加氧化物会降低重金属向飞灰中迁移, 氧化物的添加会使重金属挥发率的降低, 这是因为添加氧化物产生的吸附作用与重金属元素结合生成高熔沸点的氧化物, 使之沉积在底灰中. 700 °C 时, 添加 0.1 g CaO、MgO、Al₂O₃ 相对于垃圾原样 Pb 的挥发率分别降低 34%、38.2%、33.2%, 而 Cu 的挥发率降低了 24.4%、-5.6%、23.4%, Zn 的挥发率分别降低了 27%、43.9%、35.6%. 对于 Pb、Zn、Cd, 氧化物抑制重金属挥发的作用大小为: MgO > Al₂O₃ > CaO.

3 结论

焚烧温度对垃圾焚烧时重金属迁移影响明显, 而氧化性气氛下氮氧比对垃圾焚烧时重金属迁移影响较小, 低温下氮氧比对垃圾焚烧时重金属迁移影响较明显, 高温下氮氧比的变化几乎对重金属挥发率影响甚微. 添加剂对重金属迁移的影响较为明显. 添加相同重量的 CaCl₂、NaCl、KCl 时, 作用大小为: CaCl₂ > NaCl > KCl; 添加相同的 CaO、Al₂O₃、MgO 其固定重金属作用按大小排为: MgO > Al₂O₃ > CaO.

关键词: 城市生活垃圾, 重金属, 迁移特性.

参 考 文 献

[1] Takaoka M, Takeda N, Miura S. The behaviour of heavy metals and phosphorus in an ash melting process[J]. Water Science and Technology, 1997, 36: 275-82