

垃圾焚烧过程中重金属分布迁移机理和控制技术

张海龙^{1,2}, 李祥平³, 陈永亨¹, 林必桂², 齐剑英^{2*}, 任明忠², 方建德² (1. 广州大学环境科学与工程学院, 广东广州 510605; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广东广州 510655; 3. 广州大学化学工程学院, 广东广州 510605)

摘要 阐述了垃圾焚烧过程中影响重金属分布因素以及目前常见的飞灰处理方法。重金属焚烧过程中的迁移分布受其本身及相关化合物的性质(熔点、沸点)、以及垃圾成分(包括垃圾来源、各垃圾组分的含量、重金属含量及其最初存在形式、S、Cl含量)、焚烧工况(焚烧炉炉型、焚烧温度、尾气处理设备、滞留时间等)和粒径大小等的影响。目前,常见的垃圾飞灰处理方法为药剂稳定处理、水泥固化和熔融烧结处理。

关键词 垃圾焚烧; 重金属; 迁移; 控制

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2012)04-01699-05

Heavy Metals Distribution, Migration Characteristic and Control Technique during Municipal Solid Waste Incineration Process

ZHANG Hai-long et al (School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou, Guangdong 510605)

Abstract The influencing factors for heavy metal distribution during MSWI process were elaborated, as well as several common fly ash methods. Heavy metals' characters (melting and boiling point), composition of the waste (resource, concentration of heavy metals, contents of S, Cl), conditions of incinerator (type of the incineration, temperature, gas treatment equipment, residence time) and particulate size affected the distribution and characteristic of heavy metals. Main methods for fly ash treatment are chemical stabilization, cement solidification and melting treatment.

Key words MSWI; Heavy metals; Migration; Control

伴随着经济发展和人民生活水平的提高,城市生活垃圾总量正在以大约每年8%~10%的速度增加^[1]。目前,国内处理生活垃圾的方式主要有3种:焚烧、填埋和堆肥,以卫生填埋为主。2011年卫生填埋比例为79%,垃圾焚烧19%,堆肥比例仅为2%。2003~2011年间,填埋比例下降6个百分点,占79%;焚烧比例增长14%,占19%。由于我国焚烧炉大部分建于20世纪90年代,大部分已到其服务年限,但由于找不到合适的填埋场地而超负荷运行。焚烧法处理固体废物,具有高效快捷、减容显著、能源利用率高等优点,在全球范围内得到大规模推广应用^[2]。然而,垃圾焚烧过程无法改变重金属的总量,其仍分布于炉渣、底灰和飞灰中,底灰中Cu、Pb和Zn的滤出毒性均超过许多国家的相应标准^[3],而飞灰更是被公认为危险废物^[4],必须进行妥善处理。重金属在底灰、烟道灰、炉渣灰中的分布受重金属及其相关化合物、焚烧工况、粒径等因素影响,因此系统了解重金属在焚烧过程中分布转化机理对控制重金属排放有十分重要的意义。

1 垃圾焚烧过程中重金属的迁移转化

含有重金属的垃圾进入焚烧炉后,经焚烧炉内高温、SO₂、O₂作用^[5],重金属将经历如下过程^[6-7]:(1)金属的蒸发(挥发态的化合物);(2)化学反应;(3)颗粒的夹带和扬析;(4)金属蒸气的冷凝,颗粒凝聚;(5)蒸气和颗粒的炉壁沉降;(6)烟气净化(颗粒捕集等)。图1给出垃圾^[8]进入焚烧炉后重金属的迁移转化过程。其主要经历了蒸发、表面反应

和凝结成核3个过程,最终分布在焚烧底灰、飞灰、烟气^[9]和炉渣中。

1.1 焚烧产物主要成分 表1列举了部分研究者对垃圾焚烧后飞灰、烟道灰和底灰中主要元素含量研究结果。由表1可知,构成飞灰、底灰、烟道灰的主要成分为SiO₂、CaO、Al₂O₃。底灰中这3个成分所占的比例更大,而其他的如氟离子、SO₃等含量较低,飞灰中这些组分的含量则要偏高。其他的成分如K₂O、Fe₂O₃、K₂O、P₂O₅则差别不大。飞灰中Cl含量由于垃圾来源、组成、运行环境等不同,而有所差异,但其含量远高于烟道灰和底灰中含量。Filipponi等研究了意大利3个生活垃圾焚烧底灰,主要成分为Si、Ca、Al氧化物, Si、Al的氧化物总量占到底灰总量的52%~70%^[10]。

1.2 垃圾焚烧重金属分布 垃圾焚烧底灰、飞灰中,重金属含量由于国家地区、炉型、烟气净化系统不同,结果差异较大,如底灰中^[3,10,14]Zn(1 437~21 344 mg/kg)、Cd(<8~14 mg/kg)、Cu(217~6 394 mg/kg)、Cr(79~219 mg/kg)、Ni(61~312 mg/kg)、Pb(174~2 113 mg/kg)、Mn(61~1 210 mg/kg)。飞灰重金属含量比较见表2^[13,15-16]。中国垃圾焚烧厂位于上海某处,炉型:炉排炉。处理规模1 000 t/d,烟气处理采用半干法和活性炭处理,布袋除尘捕集飞灰,飞灰含水率0.124%。韩国焚烧炉型为炉排炉,处理规模100 t/d,空气控制设备为:SDA(spray dryer absorber)喷雾干燥吸收装置、BF(a bag filter)袋式除尘和SCR(selective catalytic reactor)选择性催化还原设备。瑞典焚烧炉型为BFB(bubbling fluidized bed)鼓泡流化床,年处理量50 000 t,尾气处理设施为布袋除尘器。其中,瑞典垃圾组成为46.6%生活垃圾(household waste)、26.4%分类垃圾(sorted waste:轻工业垃圾、可燃物等)、16.2%纸类包装、10.8%燃料废弃物(refused derived fuel)。通过表2比较发现,由于垃圾组成成分复杂、来源广泛、处理方式不同,导致飞灰中重金属含量差异很大。

基金项目 国家自然科学基金项目(41203061,40903044);环保公益性科研专项(201109001)。

作者简介 张海龙(1989-),男,山西临汾人,硕士研究生,研究方向:垃圾焚烧重金属迁移转化及健康评估,E-mail:zhanghailong-haha@126.com。*通讯作者,高级工程师,博士,从事环境毒理学、环境重金属监测、生态风险评估等研究,E-mail:qijianying@scies.org。

收稿日期 2012-12-18

万晓等研究发现, Cd、Pb、Sn 等金属挥发性较强, 在飞灰中含量相对较高; 多数重金属元素在飞灰中的比例高达 50%^[11], 该结果与 Kim 等^[17] 研究不同。Kim 等研究(烟气处理设施为布袋除尘和喷雾干燥吸收装置(spray dryer absorber))发现由于低的挥发性, Pb、Cu 和 Cr 分别有 87.8%、

97.0% 和 97.0% 分布于底灰, 并将其归为非挥发性金属(non-volatile metals), 如 Cr 由于其转化为 CrO₃ 在高温氧化环境下相对稳定^[18]。在飞灰中, 这 3 种金属的含量依次为 10.1%、2.97% 和 2.43%。Cd 在底灰中分布为 18.36%, 在飞灰中为 81.51%。

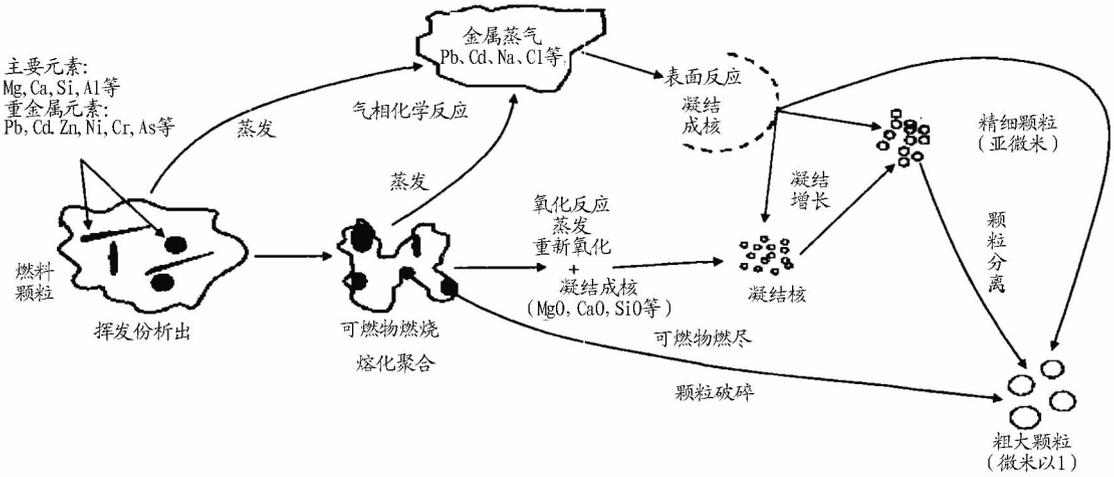


图1 焚烧过程中重金属迁移转化示意图

表1 飞灰、烟道灰和底灰中主要元素含量

成分	质量分数//%					
	飞灰1 ^[11]	飞灰2 ^[12]	飞灰3 ^[13]	飞灰4 ^[2]	烟道灰 ^[11]	底灰 ^[11]
SiO ₂	25.11	12.57	10.23	24.50	27.21	44.38
CaO	23.62	13.74	39.34	23.37	20.07	16.81
Al ₂ O ₃	8.52	5.39	3.90	7.42	9.41	10.12
K ₂ O	5.99	9.81	4.93	-	4.85	2.75
Fe ₂ O ₃	5.27	2.97	4.18	4.01	5.12	6.35
Na ₂ O ₃	2.29	9.34	-	-	3.92	1.94
SO ₃	14.60	14.29	6.46	12.03	19.09	1.90
Cl	7.09	18.08	15.18	10.00	1.29	0.38
P ₂ O ₃	2.04	0.98	1.85	-	2.39	2.68

表2 不同地区飞灰中重金属含量比较 mg/kg

重金属	中国(炉排炉, 半干法+活性炭+布袋除尘)	韩国(炉排炉, 喷雾干燥+袋式除尘+选择性催化还原)	瑞典(鼓泡流化床, 布袋除尘)
Zn	5 408.000	12 813.400	5 780.000
Pb	1 351.000	2 053.589	5 730.000
Cu	41.800	601.900	5 400.000
Cd	46.900	190.200	88.600
Cr	222.000	183.300	194.000
Ni	60.400	-	31.900

2 影响焚烧过程中重金属迁移分布因素

垃圾焚烧过程中, 重金属迁移分布受其本身及相关化合物的性质(熔点、沸点)、以及垃圾成分(包括垃圾来源、各垃圾组分的含量、重金属含量及其最初存在形式、硫、氯含量)、焚烧工况(焚烧炉炉型、焚烧温度、尾气处理设备、滞留时间等)和粒径大小等的影响。

2.1 重金属本身性质 由于重金属本身的温度、熔沸点不同, 导致其分布完全不同。表3^[19] 给出了8种重金属及其化合物的熔点和沸点。由表3可知, 重金属相关化合物组成熔

沸点差别很大, 这也是目前许多研究者处理垃圾焚烧产物时的一个重要考虑因素。研究者根据重金属的熔沸点对垃圾焚烧重金属进行了分类。Miguel 等^[20] 将重金属在焚烧炉中分布分为以下几类: (1) 沸点很高的金属, 由于其高的沸点使得在燃烧区不挥发, 构成底灰的基体。(2) 在燃烧过程中挥发的金属, 在底灰中分布很少, 当其离开燃烧区后, 经历冷凝过程而吸附于飞灰表面。(3) 整个过程均保持气相的金属, 该类金属由于沸点低, 整个过程都停留在气相中。(4) 将上述的两种或3种情形结合起来的金属。

表3 8种重金属及其化合物的熔点和沸点 °C

重金属	单质态	氯化物	硫酸盐	硫化物	氧化物
Hg	-38.7/356.78 ^①	276/302	- ^②	-/300	-
Pb	328/1740	1950	1170	1114	886
Cd	321/769	568	1000	1750/980	1500
Cr	1857/2672	1150/1300	100	1500	2266
Cu	1083/2595	620	<200 分解	<200 分解	1326
Zn	420	283/600	1020	1975	-
Ni	1455/2732	1001	848	797	1984
As	817/613	300/707	57/193	-	-

注: ①数据显示格式为熔点/沸点, 单独的数据仅表示熔点; ②表示无数据。

2.2 垃圾成分 垃圾来源及组分不同, 导致其所含重金属量不同。另外, 由于垃圾组分的复杂性, 其他元素如 S、Cl、O 等对重金属的分布产生明显差异。沈金健等认为, 南方和北方城市垃圾的差别小于同一城市不同地点、组成的垃圾^[21]。垃圾中由于含 Cl、S 化合物的存在而对重金属的迁移转化影响更为明显。一般情况下, 重金属的氯化态熔沸点比其氧化态低, 因此, 氯化物的存在使得重金属更容易迁移到飞灰上。在温度不高的情况下, S 会和重金属形成稳定的金属硫化物, 从而在某种程度上代替了重金属与 Cl 和 O 的反应。在温度较高的情况下, 尽管可挥发的重金属硫化物也会产生, 但是

在以氧化气氛占主导的炉膛内,这样的反应所能起的作用不大^[19]。

2.2.1 Cl 对重金属的迁移影响。垃圾成分不同,会对重金属的分布产生影响。近年来,垃圾中含氯物质对重金属的迁移变化引起了国内外研究者的注意^[22-25]。随温度变化重金属形态变化由于研究困难,研究较少。Dirk Verhulst 等用 Chem - Sage 程序并结合欧洲热力学 SGTE (Scientific Group Thermo - data Europe) 数据库,模拟重金属焚烧过程中 Cl 对其存在形式和状态的影响,其模拟结果对实际研究应用均有很大参考价值 and 借鉴意义。其主要结论:①Hg 具有很高的蒸发压力,温度超过 100 °C 时完全挥发,至大约 600 °C 时为 HgCl₂(g),高于 700 °C 时大部分以元素形式存在 Hg(g),在更高的温度下有 Hg⁰(g),通常认为 Hg 在气相中以二价形式存在,其范围可在 10% ~ 90% 间变化。②Pb 的氧化态和氯化态均具有挥发性,300 °C 时 Pb 以 PbCl₂ 开始挥发,430 °C 挥发完全,超过 800 °C 时,以 PbO(g) 为主,同时随着 PbCl₂(g) 缓慢分解,有少量 PbCl(g) 存在,在 200 ~ 400 °C 时,有少量 PbCl₄(g) 存在,温度超过 1 000 °C 时存在气态元素 Pb(g)。③Cd 温度超过 300 °C,逐渐转为 CdCl₂(g),400 °C 时挥发完全,超过 1 000 °C,元素 Cd(g) 主要成分为气相。④Ni 常温下 NiCl₂ 稳定存在,温度超过 250 °C 时转为 NiO,在更高的温度范围内有少量的 NiCl₂(g)、Ni(OH)₂(g) 以及 NiCl(g) 出现。⑤Cu 在 200 °C 以内以 CuCl₂ 稳定存在,而在 100 ~ 700 °C 之间以 CuO 稳定存在,高温下,700 ~ 900 °C 之间以 Cu₃Cl₃ 为主,高于 900 °C,以 CuCl 为主。⑥Zn 常温下为 ZnCl₂(s),温度在 280 °C 左右时转为 ZnO(s),同时 ZnCl₂(g) 开始形成,但数量随温度的增加缓慢,到 800 °C 时大约有 20% 的 Zn 呈挥发态。⑦As 低于 500 °C 时,以凝聚态 As₂O₃ 形态存在,在 500 ~ 1 000 °C 之间以 As₄O₆ 形态挥发,超过 1 000 °C 时,以 AsO 为主,气态 AsCl₃ 在 500 °C 左右少量出现^[26]。吕晓蕾等研究发现,飞灰中加入氯化物,重金属的挥发性都有不同程度的增加,增加顺序为 Zn > Cu > Cd > Pb,对 Pb 和 Cd: FeCl₃ > CaCl₂ > NaCl; 对 Cu 和 Zn (氯化物添加量均为 10%): FeCl₃ ≈ CaCl₂ > NaCl^[27]。陈勇等研究了氯化物对重金属 Cd 迁移转化发现,氯化物(PVC 和 NaCl) 的加入均使得 97% 以上的 Cd 分布于飞灰中,且随氯化物含量的增加在飞灰中的分布逐渐增加。并且在有 PVC 存在的情况下,温度对 Cd 的分布影响显著。550 °C 时 Cd 在飞灰中的分布为 80.51%, 850 °C 时 Cd 分布上升为 97.91%^[28]。

2.2.2 S 对重金属的迁移影响。在温度不高的情况下,S 会和重金属形成稳定的金属硫化物,从而在一定程度上代替了重金属与 Cl 和 O 的反应。在温度较高的情况下,尽管可挥发的重金属硫化物也会产生,但是在以氧化气氛占主导的炉膛内这样的反应所能起的作用不大^[19]。Dirk Verhulst 等用数值模拟 S 存在下对重金属焚烧过程中存在形式和状态进行了研究,得出以下结论:①Cd 焚烧过程中添加 S 之后,在 500 °C 范围内以 CdSO₄ 稳定存在,在 480 ~ 650 °C 时 CdCl₂(g) 迅速增加,直到 900 °C 时都稳定存在。而 Cd(g) 在温度

> 700 °C 时迅速增加。②Zn 的存在状态比较复杂,在 < 700 °C 是均以 ZnSO₄ 的形式存在, ≥ 700 °C 时以 ZnO 形式存在。ZnCl₂(g) 在 350 °C 时开始形成,并随温度升高迅速增加,在 680 °C 增速减缓,Zn(g) 在 800 °C 开始形成,所占比例大约为 20%。③Pb 在 < 700 °C 时主要以 PbSO₄ 形式存在。在接近 500 °C 时 PbCl₂(g) 开始增加,并在 700 °C 时达到最大。而在接近 700 °C 时,PbO(g)、PbCl(g) 也开始增加。温度超过 1 000 °C 时存在气态元素 Pb(g)。④Cu 在 500 °C 以内 CuSO₄ 稳定存在,500 ~ 700 °C 内主要以 CuO 存在,高温下,700 ~ 900 °C 之间主要以 Cu₃Cl₃(g) 存在。 > 900 °C 主要以 CuCl(g) 存在,同时又有 Cu(g)、CuO(g) 生成。⑤Ni 与只有 Cl 元素相比,区别在于 < 650 °C 区域,主成分由 NiO 和 NiCl₂ 替换为 NiSO₄^[26]。陈勇等研究发现,4 种硫化物(S、Na₂S、Na₂SO₃、Na₂SO₄) 的加入均易使 Pb 从底渣向飞灰迁移^[29]。陈勇等的另一项研究表明,氧化性气氛下 S 和 Na₂S 更易使 Cd 在底渣中分布,Na₂SO₃ 和 Na₂SO₄ 更易使 Cd 在飞灰中分布;硫化物对 Cd 的挥发性影响能力大小依次为 Na₂S < S < Na₂SO₃ < Na₂SO₄^[30]。

综上所述可知,在温度较低时,含 S 物质的存在对重金属的迁移分布影响更明显,其相对于 Cl 更容易与重金属结合从而导致其向飞灰中迁移,而在高温环境下,尽管可挥发的重金属硫化物也会产生,但产生量较少,发挥作用的主要还是氯化物和氧化物。故在高温环境下,影响重金属迁移分布主要因素是重金属的氯化物和氧化物的熔沸点。

2.3 焚烧炉类型 影响垃圾焚烧过程中重金属迁移转化的一个重要因素是焚烧炉炉型。目前,国际上比较典型的焚烧炉有以下 3 种:层燃型焚烧炉,如采用滚动炉排、水平往复炉排、顺推倾斜往复炉排和逆炉等;流化床焚烧炉,如沸腾床及循环流化床焚烧炉;回转窑式焚烧炉,其中回转窑式焚烧炉更适用于焚烧特种垃圾及污泥等^[31]。机械炉排炉焚烧炉(层燃型)主要特点是对垃圾的适用范围广,缺点是燃烧不彻底,产生的炉渣活性差,难以综合利用。流化床焚烧炉相比于炉排炉燃料适应性好,可以焚烧低热值垃圾,燃烧效率高^[32]。

沈金键等研究了循环流化床焚烧炉(CFBI)和炉排焚烧炉这两种不同燃烧方式的垃圾焚烧炉。结果表明,循环流化床垃圾焚烧后炉渣及飞灰中的重金属浸出毒性远低于国家标准 1 ~ 2 个量级,重金属总体排放量较低;炉排炉垃圾焚烧的炉渣及飞灰中的重金属含量却高很多,尤其是 Cr、Pb、Cd 和 Cu^[21]。这与屠宏斌研究一致,其研究发现不论是挥发性重金属(Zn、Pb、Cd、As) 还是难挥发重金属(Cu、Ni、Cr) 炉排炉飞灰中的挥发性重金属含量基本大于流化床焚烧炉飞灰^[19]。原因可能是:①通入流化床焚烧炉内的空气量大,在焚烧物周围多为氧化性气氛,还原气氛相对于炉排炉较少^[19]。有研究表明,还原性气氛有助于重金属的挥发^[33]。②流化床产生的飞灰量往往比炉排炉多,飞灰量的增加,一定程度上降低了飞灰中重金属的浓度。

2.4 粒径及烟气净化工艺 粒径大小也是影响重金属分布

的一个因素, Geum - Ju Song 等研究了不同粒径下, 底灰中重金属的分布, 发现随着粒径减少, 重金属含量增加^[15]。因为粗粒径的粒子在燃烧区停留时间更长, 所以重金属更易挥发出去; 粒径小的粒子, 由于其停留时间较短, 重金属没有足够的挥发时间, 导致其很快便落于底灰槽里^[15]。万晓等研究发现, 重金属元素 (Ag、As、Cd、Co、Cr、Cu、Mg、Mn、Ni、Pb、Sn、Zn) 普遍表现出向小粒径富集的倾向^[11]。冯军会等研究发现, 除 Ni 和 Cr 外, 随着飞灰粒径的减小, 重金属 Cd、Zn、Pb 和 Cu 含量呈增加的趋势^[34]。原因是由于颗粒尺寸小的飞灰中富集了更高浓度的未燃尽碳, 而碳对重金属有一定的吸附效果^[35]。根据蒸发冷凝机理, 挥发的重金属在离开燃烧区域后将经历冷凝过程, 当温度低于金属及其化合物的冷凝露点时, 发生金属及其化合物的同类核化和异相吸附, 由于微小尺寸颗粒比表面积较大更易富集高浓度的重金属^[36]。李娜等对重庆的生活垃圾研究发现, 除 Ni 含量随飞灰粒径变化不明显之外, 其他重金属的含量随颗粒粒径分布具有相似的规律: 对于 < 250 μm 粒径的飞灰, 随着粒径的减小, 对重金属的富集量逐渐增加, 但是, 对于粒径 > 250 μm 的飞灰, 随着粒径的增大, 重金属的含量有增加的趋势^[35]。原因是大粒径飞灰的形成很大程度上是由于较大颗粒表面吸附了少量的较小颗粒飞灰的缘故。而对于不同的尾气处理装置对于重金属分布的影响, 目前国内外研究不是特别多。表 4 为从不同文献中^[15, 37-38] 摘录的关于不同尾气处理方式下飞灰中重金属的量。可见, 飞灰中常见的元素如 Mg、Al、Ca、Fe 等的含量都比较高, 重金属如 Zn、Pb、Cu 的含量也比较高, 4 种处理效果中水喷雾塔 WST (water spray tower) 的效果最差, 拦截到最少量的重金属。

表 4 不同尾气处理方式下飞灰中重金属含量 mg/kg

元素	尾气处理方式			
	WST	SDA	BF	ESP
Mn	803.100	580.300	314.437	800.000
Ba	63.780	41.980	33.983	1 482.000
Fe	3 427.000	2 006.000	761.848	12 000.000
Co	6.975	3.275	1.874	28.000
Sn	447.000	366.700	767.147	863.000
V	10.106	6.993	4.166	40.000
Zn	4 516.000	9 036.000	12 813.440	7 339.000
Mg	11 030.000	8 851.000	6 681.660	18 000.000
Al	25 690.000	10 240.000	6 430.710	93 000.000
Ca	57 720.000	117 100.000	65 206.960	169 000.000
Sr	121.800	138.300	108.978	388.000
Cr	115.100	169.070	183.303	549.000
Pb	227.900	254.000	2 053.580	2 611.000
Cu	70.570	406.700	601.880	741.000
Cd	14.190	15.690	190.162	166.000
Hg	0.021	11.443	48.445	19.000

注: WST (water spray tower) 水喷雾塔, SDA (spray dryer adsorber) 喷雾干燥吸收装置, BF (bag filter) 袋式除尘, ESP (electrostatic precipitator) 静电除尘器。

3 重金属控制措施

生活垃圾焚烧产生的飞灰中含有大量重金属和持久性

有机物 (PCDD/Fs), 因此, 我国危险废物名录已明确规定其为危险废物。目前, 对于垃圾焚烧产物处理主要集中在飞灰上, 常见处理方法包括药剂稳定化处理、水泥固定和熔融烧结处理等。

3.1 药剂稳定化处理 药剂处理增容较小, 可以节约填埋库容。张海军等采用了 [二乙基二硫代氨基甲酸钠 (乙硫氮)、乙基黄原酸钾 (乙基黄药) 和二丁基二硫代磷酸铵 (丁铵黑药)] 3 种巯基研究了其对飞灰中重金属的固化效果, 发现巯基捕收剂对 Cu 和 Pb 的稳定化效果较好, 其中乙硫氮对 Cu 的稳定化比率接近 100%, 丁铵黑药对 Pb 的稳定化比率达到 69.2%^[39]。在水浸提条件下, 乙硫氮、乙基黄药和丁铵黑药对 5 种重金属亲和力的强弱顺序大致为 Cu > Pb > Cr > Cd > Zn, 并且超过 60% 的巯基捕收剂与酸可浸提重金属离子发生了螯合沉淀反应。邹庐泉等研究了磷酸盐组合药剂和巯基螯合剂对飞灰重金属的稳定化效果, 发现磷酸盐组合药剂的最佳添加量为 8% (质量分数), 稳定化飞灰的含水率为 18% 左右; 巯基螯合剂的最佳添加量为 21% (质量分数)^[40]。稳定化飞灰浸出液中的重金属含量均低于 GB 16889-2008 的限值。张后虎等研究发现, 利用螯合型表面活性剂不仅能对垃圾焚烧飞灰进行表面活化改性, 活化率高于 95%; 同时对飞灰中的重金属离子也具有很好的稳定螯合作用, 达到了稳定化和资源化的双重效果^[41]。

3.2 水泥固化 水泥固化机理: 由于水泥浆体 pH 高, 则重金属可能同 OH⁻ 或硅酸盐结合成含钙的盐类; 吸附在高比表面积的 C-S-H 粒子上; 进入晶体结构中^[42]。Yousuf 等研究发现, 在硬化水泥浆体的 C-S-H 结构中, Zn 会取代 C-S-H 中的 Ca 或与 C-S-H 表面的 Ca 反应形成含 Ca 和 Zn 的氧化物^[43]。Pb 通常存在于水泥熟料颗粒的表面, 抑制水泥的水化, 这主要是由于 Pb 的化合物如碳酸盐、硫酸盐等都是不溶性的, 表面能低。宋珍霞等研究发现, 以飞灰原样制成的固化试块的抗压强度随养护时间的延长而降低^[44]。施惠生等研究发现, 飞灰掺入水泥会在一定程度上延缓水泥的水化过程, 掺量较大时会显著降低水泥强度^[45]。因此, 通常在水泥固化之前都会有预处理。蒋建国等研究发现, 水洗预处理可以使飞灰中的可溶性盐类大大减少, 飞灰固化块的强度得到了一定的提高, 重金属浸出毒性则有明显的降低, 预处理飞灰所制固化试块在养护 28 d 后, 其重金属浸出毒性都能达到相应的控制标准^[46]。

3.3 熔融烧结处理 熔融是一种较为先进的处理垃圾飞灰的方法。经过熔融处理, 飞灰中的二恶英等有机污染物受热分解破坏。飞灰中所含的沸点较低的重金属盐类, 少部分发生气化现象, 大部分则转移到玻璃态熔渣中, 大大降低了浸出可能性^[47-48]。目前, 研究主要集中在如何降低残渣熔融温度以抑制重金属和无机盐的挥发。陈德珍等研究发现, 废玻璃、硼砂、B₂O₃ 和 CaF₂ 均可以明显降低飞灰的融化温度^[49]。姜永海等研究发现, 添加一定比例的 SiO₂ 也可以降低飞灰的熔融温度, 并对 Pb 的固定率影响较大^[50]。田书磊等研究采用燃料式表面熔炉, 以废旧石英玻璃粉代替纯 SiO₂

作为添加剂,可以有效降低飞灰的熔点外,还可以使重金属 Cu 和 Zn 的固定率随着添加剂所占比例的增大而增加^[51]。王勤等利用纯氩热等离子体在飞灰中添加一定比例 SiO₂ 和 CaO 研究发现,热等离子体熔融所得熔渣为无定形的玻璃体,重金属浸出质量浓度均远低于毒性标准,且 CaO 比 SiO₂ 对 Cu、Zn、Cd 和 Pb 挥发的抑制效果更好^[52]。

飞灰的烧结处理同样面临着金属挥发的问题。目前,国内对于飞灰烧结过程中重金属迁移研究还是比较少。李润东等研究了烧结温度、时间、制样压力对(Cd、Pb、Cu、Ni、Cr、和 Zn)残留率的影响。发现烧结温度对 Cd 和 Pb 的影响不明显,高温下 Cd 和 Pb 均极易挥发。烧结温度对 Ni 有一定的影响,而对 Cr、Cu 和 Zn 的影响显著。Cr 残留率随温度升高而显著提高,Cu 和 Zn 的残留率随温度升高有所波动。而时间对上述金属影响相同,都成下降趋势。而制样压力越大,重金属的残留率越高,但是 Cr、Ni 和 Zn 只是在某个区域有固化最大值^[53]。

4 研究展望

该研究主要目的是介绍和总结垃圾焚烧过程中,影响重金属迁移转化的因素以及其迁移转化机理和焚烧飞灰的主要处理方法,为更好地治理焚烧过程中产生的重金属提供参考。焚烧过程中重金属迁移分布受其本身及相关化合物的性质(熔点、沸点)、以及垃圾成分(包括垃圾来源、各垃圾组分的含量、重金属含量及其最初存在形式、S、Cl 含量)、焚烧工况(焚烧炉炉型、焚烧温度、尾气处理设备、滞留时间等)和粒径大小等的影响。未来关于垃圾焚烧重金属迁移转化机理及其控制应主要集中在以下方面:

(1) 对于在焚烧过程中重金属迁移机理的研究目前尚有欠缺,由于研究受客观条件制约,导致无法对焚烧的每个环节进行系统研究,大部分研究仅局限于对焚烧结果的分析。应建立相应的模拟焚烧设备对焚烧过程进行模拟,以研究焚烧过程中重金属迁移转化机理。

(2) 对于重金属污染的控制,应将水泥固化和药剂预处理结合起来,以减少水泥的使用,提高处理效率。而对于垃圾飞灰的熔融烧结处理则集中在开发低温熔融处理技术。处理目标应围绕在以下两个方面:一是使处理后的底灰和飞灰重金属的浸出毒性满足相应的标准;二是使飞灰和底灰尽可能地满足资源化利用标准。

参考文献

[1] 陈奉明,聂永有. 循环经济条件下城市生活垃圾的一个治理模型[J]. 特区经济,2010(2):303-304.
 [2] 施惠生,袁玲. 城市垃圾焚烧飞灰中重金属的化学形态分析[J]. 环境科学,2004(6):46-49.
 [3] VAN GERVEN T, VAN KEER E, ARICKX S, et al. Carbonation of MSWI-bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling[J]. Waste Management, 2004, 25: 291-300.
 [4] HAIYING Z, YOUCAI Z, JINGYU Q. Characterization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incinerators in Shanghai[J]. Process Safety And Environmental Protection, 2010, 88: 114-124.
 [5] 陆胜勇,池涌,严建华,等. 垃圾焚烧中重金属污染物的迁移和分布规律[J]. 热力发电,2003(3):24-28.
 [6] BRUNNER P H, MONCH H. The flux of Metals through Municipal Solid Waste Incinerators[J]. Waste Management & Research, 1986, 4(1): 105-119.

[7] BARTON R G, CLARK W D, SEEKER W R. Fate of metals in waste combustion systems[J]. Combust Science and Technology, 1990, 74: 327-342.
 [8] YOUSIF S, LOCKWOOD F C, ABBAS T. Modeling of toxic metal emissions from solid fuel combustors[J]. Symposium (International) on Combustion, 1998, 27(2): 1647-1654.
 [9] 李建新,严建华,池涌,等. 垃圾焚烧过程中重金属迁移特性及控制[J]. 电站系统工程,2004(1):9-12.
 [10] FILIPPONI P, POLETTINI A, POMI R, et al. Physical and mechanical properties of cement-based products containing incineration bottom ash[J]. Waste Management, 2003, 23(2): 145-156.
 [11] 万晓,王伟,叶敏,等. 垃圾焚烧飞灰中重金属的分布与性质[J]. 环境科学,2005(3):172-175.
 [12] 胡小英,田书磊,闫大海,等. 氯化剂对垃圾焚烧飞灰中重金属挥发特性的影响[J]. 中国环境科学, 2008(7):614-619.
 [13] 郑鹏,刘建国,刘锋,等. 垃圾焚烧飞灰磷酸洗涤对重金属的固定效应研究[J]. 环境工程学报,2007(1):121-125.
 [14] 胡艳军,李国建,宁方勇,等. 城市垃圾焚烧底灰资源化处理的可行性研究[J]. 环境污染与防治,2011(12):42-47.
 [15] SONG G, KIM K, SEO Y, et al. Characteristics of ashes from different locations at the MSW incinerator equipped with various air pollution control devices[J]. Waste Management, 2004, 24: 99-106.
 [16] ABBAS Z, STEENARI B, LINDQVIST O. A study of Cr(VI) in ashes from fluidized bed combustion of municipal solid waste: leaching, secondary reactions and the applicability of some speciation methods[J]. Waste Manag, 2001, 21: 725-739.
 [17] KIM H K, YOO, et al. A study on the behavior of various elements in different streams of ash from MSWI[C]//Proceedings of Incineration and Thermal Treatment Technologies. Philadelphia, USA, 2001.
 [18] CHANG Y W, BISWAS P. An equilibrium analysis to determine the speciation of metals in an incinerator[J]. Combustion and Flame, 1993, 93(1/2):31-40.
 [19] 屠宏斌. 城市生活垃圾焚烧飞灰中重金属富集特性研究[D]. 杭州:浙江大学,2010.
 [20] MIGUEL A, LLUIS M, MERCO S, et al. Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators. [J]. Environment Science and Technology, 1992, 26: 1040-1047.
 [21] 沈金键,陈勇,张衍国,等. 两种垃圾焚烧炉灰渣的重金属成分与放射性检测[J]. 安全与环境学报,2005(3):29-32.
 [22] 王涛,刘廷凤,高占敬,等. 城市垃圾焚烧飞灰中重金属的形态及酸浸出性研究[J]. 环境化学,2007(5):658-661.
 [23] 薛军,王伟,汪洋慧. 传统酸浸和微波酸浸处理飞灰重金属的效果及重金属的形态变化特征[J]. 环境科学,2008(2):2535-2539.
 [24] 裘娜. 城市生活垃圾焚烧飞灰中重金属的形态分析[D]. 济南:山东大学,2008.
 [25] 刘汉桥,魏国侠,张曙光,等. 医疗垃圾焚烧底灰重金属特性[J]. 环境化学,2009(4):558-561.
 [26] VERHULST D, BUEKENS A. Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the condition of incineration furnaces[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(1):50-56.
 [27] 吕晓蕾,韦琳,刘阳生,等. 不同氯化物作用下垃圾焚烧飞灰中重金属挥发特性研究[J]. 北京大学学报:自然科学版,2012(1):133-138.
 [28] 陈勇,张衍国,李清海,等. 垃圾焚烧中氯化物对重金属 Cd 迁移转化特性的影响[J]. 环境科学,2008(5):1446-1451.
 [29] 陈勇,张衍国,李清海,等. 垃圾焚烧中硫化物对重金属 Pb 迁移分布影响[J]. 环境科学,2008(3):819-824.
 [30] 陈勇,张衍国,王智微,等. 垃圾焚烧中硫化物对重金属 Cd 迁移分布影响[J]. 热力发电,2008(2):27-31.
 [31] 白良成. 生活垃圾焚烧处理工程技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2009.
 [32] 杨宏毅,卢英方. 城市生活垃圾的处理和处置[M]. 北京:中国环境科学出版社,2006.
 [33] FERNANDEZ M A, MARTINEZ L, SEGARRA M, et al. Behavior of Heavy Metal In the Combustion Gases of Urban Waste Incinerators[J]. Environmental Science and Technology, 1992, 26(5):1040-1047.
 [34] 冯军会,何晶晶,曹群科,等. 不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属分布和浸出性质[J]. 环境科学研究,2005(4):63-66.
 [35] 李娜,郝庆菊,江长胜,等. 重庆市垃圾焚烧飞灰粒径分布及重金属形态分析[J]. 环境化学,2010(4):659-664.

土壤重金属元素的污染起始值即背景值 2 倍的标准差为评价标准^[6]。即重金属元素测定值大于该重金属元素污染起始值时,说明土壤已经被该重金属元素污染,见表 3。

表 2 内梅罗污染指数河底泥重金属污染程度分级标准

内梅罗污染指数	重金属污染程度	污染等级
$P < 1.0$	安全	I
$1.0 \leq P \leq 2.5$	轻度污染	II
$2.5 \leq P \leq 7.0$	中度污染	III
$P \geq 7.0$	重污染	IV

表 3 小凌河底泥的重金属背景值和污染起始值 mg/kg

项目	铜	铅	锌	铬	镉	镍
河底泥背景值	23.32	26.68	70.78	57.24	4.31	12.59
标准差	6.84	6.93	12.36	14.28	1.23	4.92
污染起始值	37.00	40.54	95.50	85.80	6.77	22.43

2.2 评价结果及分析 运用单因子污染指数法对小凌河锦州段底泥样品中各种重金属污染现状的评价结果见表 4。内梅罗综合指数法对小凌河锦州段底泥样品中各种重金属污

表 4 小凌河底泥重金属单因子污染指数评价结果

样品编号	铜	铅	锌	铬	镉	镍
K ₁	2.58	1.24	19.87	4.00	1.02	2.23
K ₂	2.51	1.36	36.47	3.93	1.04	1.85
K ₃	2.70	1.63	17.58	4.12	1.31	2.74
K ₄	2.39	1.87	15.91	4.29	1.14	2.91
K ₅	2.06	1.74	15.19	4.15	1.41	3.84
T ₁	2.84	1.97	20.58	4.71	1.94	3.52
T ₂	2.96	2.30	30.68	4.43	1.52	3.78
T ₃	3.79	2.11	24.05	4.79	3.87	4.61
T ₄	4.54	2.19	21.28	4.60	1.81	4.26
T ₅	10.72	2.12	21.02	7.88	1.44	3.96
S ₁	1.24	1.65	15.08	3.86	0.95	3.52
S ₂	1.67	1.81	12.02	3.75	0.91	3.47
S ₃	1.30	1.58	13.35	3.21	0.96	2.40
S ₄	1.04	1.35	14.98	3.48	1.03	3.12
S ₅	1.02	1.31	11.54	3.89	0.79	2.86
平均值	2.89	1.74	18.00	4.34	1.41	3.27

(上接第 1703 页)

- [36] CHANG M B, TSENG F Y, KU S R. Effects of Ash Physical Properties on Leaching Behavior of Heavy Metals from Municipal Solid Waste Incineration[J]. Toxicol Environ Chem, 1997, 60(1): 13-25.
- [37] QUINA M J, BORDAO J, QUINTA-FERREIRA R M. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview[J]. Waste Management, 2007, 2008(28): 2097-2121.
- [38] SIDDIQUE R. Use of municipal solid waste ash in concrete[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2010, 55: 83-91.
- [39] 张海军, 于颖, 倪余文, 等. 采用巯基捕收剂稳定化处理垃圾焚烧飞灰中的重金属[J]. 环境科学, 2007(8): 1899-1904.
- [40] 邹庐泉, 吴长淋, 张晓星, 等. 满足《生活垃圾填埋污染控制标准》的生活垃圾焚烧飞灰重金属药剂稳定化研究[J]. 环境污染与防治, 2011(3): 61-64.
- [41] 张后虎, 钱光人, 张晓岚. 螯合型表面活性剂对垃圾焚烧飞灰改性的研究[J]. 环境科学, 2005(4): 195-199.
- [42] SPENCE P D. Chemistry and microstructure of solidified waste forms[M]. Boca Raton: Lewis Publ, 1993.
- [43] YOUSUF M, MOLLAH A, PARGA J R, et al. An infrared spectroscopic examination of cement - based solidification/stabilization systems Portland types V and IP with zinc[J]. J Environ Sci Health, 1992, 27(6): 1503-1519.

染现状的评价结果见表 5。从表 4、表 5 可知,该河段已受到重金属的中度污染,重金属污染大小程度: 锌 > 铬 > 镍 > 铜 > 铅 > 镉。

表 5 小凌河底泥重金属内梅罗污染指数评价结果

样品编号	内梅罗污染指数	污染程度	污染等级
K ₁	3.23	中度污染	III
K ₂	2.72	中度污染	III
K ₃	2.94	中度污染	III
K ₄	2.78	中度污染	III
K ₅	3.54	中度污染	III
T ₁	3.15	中度污染	III
T ₂	3.41	中度污染	III
T ₃	3.23	中度污染	III
T ₄	3.26	中度污染	III
T ₅	3.11	中度污染	III
S ₁	3.65	中度污染	III
S ₂	3.70	中度污染	III
S ₃	4.63	中度污染	III
S ₄	4.01	中度污染	III
S ₅	3.13	中度污染	III
评价结果	3.30	中度污染	III

3 结论

该研究表明,小凌河河道底泥污染最严重的区域为铁合金厂附近,次之为矿区,污染最轻的为远离工业区流经市区的河道底泥。该河段已受到重金属的中度污染,重金属污染大小程度: 锌 > 铬 > 镍 > 铜 > 铅 > 镉。这主要是因为附近河道内倾倒了大量工业冶炼废渣造成的,矿区河道内尾矿的排放也是造成污染的原因。

参考文献

- [1] 万敬华, 张青新. 锦州市小凌河水水质污染现状调查及分析[J]. 黑龙江环境通报, 2007, 31(2): 38-39.
- [2] 杨丽洲, 陶大钧. 土壤和底泥中砷、铬、锰测定的前处理技术[J]. 环境检测管理与技术, 2002, 12(1): 28-30.
- [3] 陆书玉. 环境影响评价[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 163-164.
- [4] 肖振林, 庞亚秀. 锦州市女儿河底泥中重金属元素污染状况评价[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(12): 2937-2938.
- [5] 国家环境保护局南京环境科学院. GB 15618-1995. 中华人民共和国土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [6] 安中华, 董元华, 安琼, 等. 苏南某市农田土壤环境质量评价及其分级[J]. 土壤, 2004, 36(6): 631-635.
- [44] 宋珍霞, 王里奥, 林祥, 等. 城市垃圾焚烧飞灰特性及水泥固化试验研究[J]. 环境科学研究, 2008(4): 163-168.
- [45] 施惠生, 袁玲. 垃圾焚烧飞灰胶凝活性和水泥对其固化效果的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003(11): 1021-1025.
- [46] 蒋建国, 赵振振, 王军, 等. 焚烧飞灰水泥固化技术研究[J]. 环境科学学报, 2006(2): 230-235.
- [47] EEKE H, SAKANAKURA H, MATSLLTO T. State-of-the-art Treatment Processes for Municipal Solid Waste Incineration Residues in Japan[J]. Waste Manag Res Fev, 2000, 18(1): 41-51.
- [48] HAUGSTEN K E, GUSTAVSON B. Environmental Properties of Vitrified Fly Ash from Hazardous and Municipal Waste Incineration[J]. Waste Management, 2000, 20(2/3): 167-176.
- [49] 陈德珍, 张鹤声, 龚佰助. 垃圾焚烧炉飞灰的低温玻璃固化初步研究[J]. 上海环境科学, 2002(6): 344-349.
- [50] 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(S1): 71-73.
- [51] 田书磊, 王琪, 汪群慧, 等. 添加剂对燃料式熔炉固化垃圾焚烧飞灰特性的影响[J]. 环境科学研究, 2007(3): 102-107.
- [52] 王勤, 严建华, 潘新潮, 等. 利用热等离子体熔融垃圾焚烧飞灰[J]. 浙江大学学报(工学版), 2011(1): 141-145.
- [53] 李润东, 王建平, 王雷, 等. 垃圾焚烧飞灰烧结过程重金属迁移特性研究[J]. 环境科学, 2005(6): 188-191.