

研究论文

玻璃体形成机理与重金属固定效率

张金龙, 李要建, 王贵全, 徐永香, 盛宏至
(中国科学院力学研究所, 北京 100190)

摘要: 引入氧硅比的概念, 阐述等离子体熔融玻璃化技术中玻璃体的形成机理, 并且用实验加以验证。使用 30 kW 直流等离子体电弧炉研究影响重金属固定效率的主要因素, 按照正交实验表 $L_{16}(4^4 \times 2^3)$ 安排实验, 考察氧硅比、碱基度、重金属浓度、处理温度、处理时间、飞灰种类和物料形态共 7 种因素的影响作用。实验结果表明: 对重金属 As、Pb、Zn, 处理温度和重金属浓度的影响作用最为显著, 随着温度升高固定效率下降, 随着重金属浓度的升高, 固定效率先升高再降低, 并在重金属浓度 $6000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时出现极大值; 对重金属 Cr, 7 种因素影响作用都很小。把玻璃化过程分为 4 个阶段, 其中初期的挥发段是重金属的主要挥发阶段。

关键词: 玻璃体; 重金属; 等离子体; 氧硅比

中图分类号: X 705

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157(2011)S1-215-04

Formation mechanism of vitrified slag and heavy metal fixed efficiency

ZHANG Jinlong, LI Yaojian, WANG Guiquan, XU Yongxiang, SHENG Hongzhi

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Plasma technology is international advanced technology to destroy various types of hazardous wastes. The vitrified slag can form in the process of plasma treatment of inorganic wastes and effectively fix heavy metals, and its leaching rate is very low. Explained the formation mechanism of vitrified slag using the concept of silicon-oxygen ratio, and verified by experiment. Concluded that the vitrified slag can form at silicon-oxygen ratio less than 3, and crystal will grow at silicon-oxygen ratio more than 3. Find out the most important factors among 7 factors, including silicon-oxygen ratio, basicity, heavy metal contents, temperature, treating time, fly-ash types and constituents, to the heavy metal fixed efficiency using a 30 kW DC plasma arc reactor system. Concluded that the temperature and the heavy metal contents are the most important factors and directly influenced the heavy metal As, Pb and Zn fixed efficiency, the other 5 factors little effect on the heavy metal fixed efficiency. With increasing temperature, the heavy metal fixed efficiency dropped. As the heavy metal contents increases, the heavy metal fixed efficiency increased and then decreased before, and reached a maximum value at $6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. But all of 7 factors didn't effect to the metal Cr fixed efficiency, the heavy metal Cr fixed efficiency are more than 85% in all experiments. The heavy metal fixed process is divided into 4 stages depend on the temperature of crucibles wall heated. 80% of escape heavy metal run away at volatilization period which last 6-10 minutes from heat beginning. So how to control the heavy metals running away at volatilization period is the best way to improve the heavy metals fixed efficiency.

Key words: vitrified slag; heavy metal; plasma; silicon-oxygen ratio

2010-11-07 收到初稿, 2011-04-15 收到修改稿。

联系人及第一作者: 张金龙 (1983-), 男, 博士研究生。

基金项目: 中国科学院知识创新工程领域前沿项目。

Received date: 2011-11-07

Corresponding author: ZHANG Jinlong, PhD candidate,

zhangjinlong@imech.ac.cn

引 言

我国焚烧处理生活垃圾的比例逐年递增^[1]，焚烧法会产生 3%~5% 的焚烧飞灰，因其较高的重金属浸出率被列为国家危险废物^[2]。焚烧飞灰玻璃化是将焚烧飞灰熔融冷却制成重金属浸出率极低的玻璃体，玻璃体可以用作路基等建筑材料^[3]。以等离子体弧或炬作为热源的玻璃化技术有升温快速、设备体积小等优势，具有工业应用前景。

国内外学者研究了影响玻璃化效果和重金属挥发的几种因素，研究发现加快冷却速率、降低碱基度可以提高玻璃化效果^[4-8]。升高温度、增加含氯量都会增大重金属的挥发^[9-12]。目前研究主要集中在提高玻璃化效果方面，未能明确地阐述出玻璃体的形成机理，在研究重金属挥发的影响因素方面缺乏统筹考察各因素的综合影响情况。

1 玻璃体形成机理实验研究

1.1 氧硅比概念

玻璃体的主体结构为“长程无序、短程有序”的硅氧网络结构。在硅氧网络结构中，与两个硅原子连接的氧称为“桥氧”，连接硅原子与金属离子的氧称为“非桥氧”。当硅氧四面体中非桥氧数大于 2 时，硅氧网络结构以四面体链或孤体为主，导致熔体黏性系数下降，冷却过程中容易形成晶体结构^[13-14]。定义氧硅比为氧原子与硅原子的比值 $R = O/Si$ ，非桥氧数 x 与氧硅比 R 有如下关系^[15]

$$x = 2R - 4 \quad (1)$$

氧硅比 R 反应了网络结构中非桥氧数，可以作为衡量玻璃体形成的参数。

1.2 实验装置与原料

实验装置为 30 kW 直流等离子体电弧炉，如图 1 所示，工作气体是 Ar 气。钨铈热电偶与坩埚

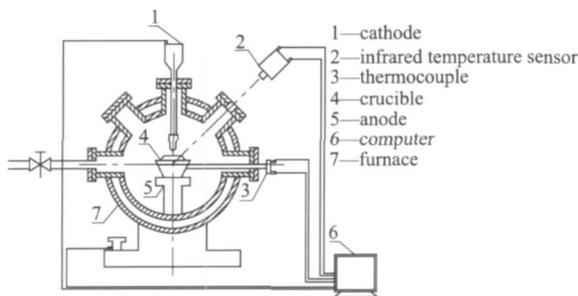


图 1 30 kW 等离子体电弧装置

Fig. 1 30 kW plasma arc reactor

壁接触，测量坩埚壁面温度；红外测温仪通过坩埚盖中心的圆孔测量物料表面的温度。实验飞灰取样于河南省某生活垃圾焚烧厂的焚烧飞灰 (MSW-FA) 和黑龙江省某燃煤电厂的燃煤飞灰 (CF-FA)，两种飞灰成分如表 1。采用批处理方式进料，添加 SiO_2 、 Na_2CO_3 、 CaO 改变样品的氧硅比和碱基度，停弧后熔体在炉内冷却。

表 1 MSW-FA 和 CF-FA 的化学成分

Table 1 MSW-FA and CF-FA chemical composition / % (mass)

Composition	CF-FA	MSW-FA
Al_2O_3	21.41	48.04
SiO_2	67.16	43.11
CaO	0.80	3.52
TiO_2	1.14	2.15
Fe_2O_3	3.09	1.79
K_2O	3.77	0.38
SO_3	0.14	0.27
MgO	1.08	0.22
P_2O_5	0.22	0.17
ZrO_2	0.08	0.14
Na_2O	0.84	0

1.3 实验结果

对产物进行 X 射线衍射分析 (XRD)，玻璃体的衍射图谱为弥散的包络线，不会出现尖锐的衍射峰。依据氧硅比和碱基度 (B) 整理实验结果如图 2，氧硅比在 2~3 之间的样品都形成了玻璃体，氧硅比大于 3 的样品都没有形成玻璃体，而碱基度对玻璃体的形成没有明显的规律。实验结果表明氧硅比是玻璃体形成的决定参数，当 $R > 3$ 时，不能形成玻璃体，碱基度不能衡量玻璃体的形成，但碱基度的变化影响到氧硅比，所以也会影响到玻璃体的形成。

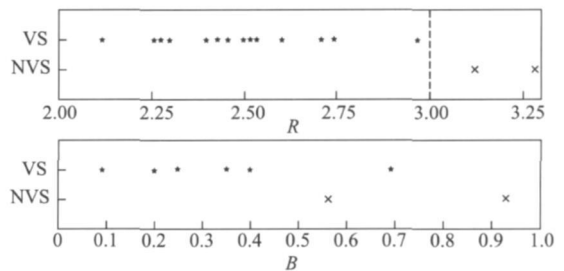


图 2 R 和 B 对玻璃体形成的影响

Fig. 2 Relation between R , B and vitrified slag

VS—vitrified slag; NVS—no vitrified slag

2 重金属固定效率实验研究

2.1 实验方法

采用正交实验的方法考察 7 种因素对重金属固定效率的影响。实验条件如下: 温度 (T) 4 个水平: 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C, 1600 °C; 时间 (t) 分长短 2 个活动水平; 重金属浓度 (C) 4 个水平: 3000 mg · kg⁻¹, 6000 mg · kg⁻¹, 9000 mg · kg⁻¹, 12000 mg · kg⁻¹; 氧硅比 4 个水平: 2.3, 2.4, 2.5, 2.6; 碱基度 (B) 分 4 个活动水平; 飞灰种类 (FA) 2 个水平; 物料形态分均匀和非均匀 2 个水平, 其中非均匀是把物料中 5 g 的 SiO₂ 平铺在物料表层。实验物料由 CaO、Na₂CO₃、SiO₂、CF-FA 或 MSW-FA 以及重金属化合物 As₄S₄、PbO、ZnO 和 Cr₂O₃ 配制而成, 按照正交实验表 L₁₆(4⁴ × 2³) 安排实验, 共 16 次实验。

采用强酸组合 HNO₃ + H₂O₂ + HF (3 ml : 5 ml : 2 ml) 消化玻璃体^[16], 使用等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 检测消化液中重金属的浓度。定义重金属的固定效率为

$$\eta = m_1 / m_0 \times 100\% \quad (2)$$

其中, m_1 是玻璃体中重金属的质量; m_0 是原料中重金属的质量。

2.2 实验结果和分析

计算每种因素各自水平的重金属固定效率的平均值, 7 种因素对重金属固定效率的影响趋势如图 3。

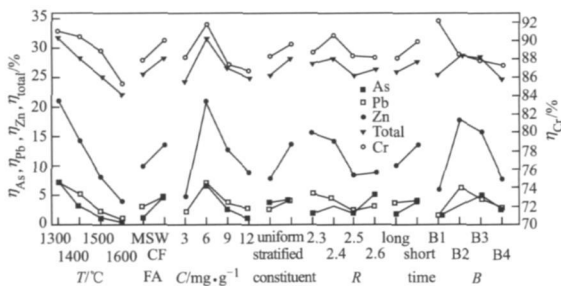


图 3 7 种因素的平均固定效率

Fig 3 Fixed efficiency at 7 factors

从图 3 可以看出, 7 种因素中温度 (T)、飞灰类型 (FA)、重金属浓度 (C)、物料形态和加热时间 (t) 对 4 种重金属固定效率的影响趋势一致。4 种重金属的固定效率会随温度的升高而降低, 随重金属浓度升高呈现先升高后降低的趋势。CF 飞灰的重金属固定效率高于 MSW 飞灰, 延长加热时

间会降低固定效率。随碱基度的增大, Pb 的固定效率持续下降, 而 Zn、As 和 Cr 的固定效率呈现先升高再降低的趋势; 随氧硅比增大, Zn 的固定效率持续下降, 其余 3 种重金属的固定效率变化趋势整体上呈 N 形。

为分析每种因素对重金属固定效率的影响程度, 定义每种因素的固定效率差比为最大和最小固定效率的差值与最小固定效率的比值, 各因素的差比如图 4 所示。重金属 Cr 的 7 种因素差比都小于 1, 说明在实验条件的取值范围内, 这 7 种因素中没有对重金属 Cr 的固定效率产生显著性影响的因素。这是因为金属 Cr 及其化合物 Cr₂O₃ 的熔点和沸点均高于熔融温度, 在升温熔融过程中很少挥发到气相中, 绝大部分都保留在熔融的物料中, 所以改变实验条件对 Cr 的固定效率影响不大。对于 As、Pb、Zn 三种重金属, 温度 (T) 的差比最大, 重金属浓度 (C) 的差比仅次于温度 (T), 其余 5 种因素的差比相对较小。可以说明在实验取值范围内, 7 种因素中温度 (T) 和重金属浓度 (C) 对这三种重金属的固定效率产生了显著性影响, 是影响重金属固定效率的主要因素。As、Pb、Zn 及其化合物的熔点和沸点均低于熔融温度, 在熔融过程中气相挥发量取决于熔融温度, 所以温度对重金属固定效率的影响最显著。玻璃体固定重金属的数量会随重金属含量的增加而升高, 但升高的幅度会逐渐减缓, 所以被固定的重金属与原料中重金属数量的比值, 即重金属固定效率存在极值点, 图 3 显示, 当重金属浓度为 6000 mg · kg⁻¹ 时固定效率最高。

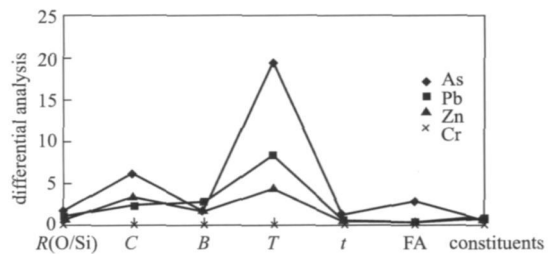


图 4 7 种因素的差比

Fig. 4 Differential ratio of 7 factors

2.3 玻璃化过程的四个阶段

根据加热的时间和热电偶测量的坩埚壁面温度, 把玻璃化过程分成 4 个阶段, 如图 5。4 个阶段为快速升温的挥发段, 缓慢升温的熔融段, 温度恒定的稳定段和停弧后的冷却段。挥发段的升温速率约为 3 °C · s⁻¹, 稳定段的升温速率约为 0.1 °C ·

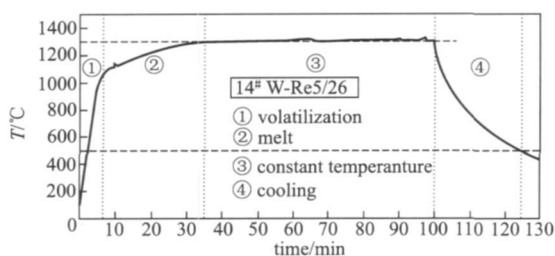


图 5 熔融温度和加热时间

Fig 5 Melting temperature and heating time

s^{-1} , 冷却段的降温速率约为 $0.7\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

对比实验加热 6 min 得到玻璃体的重金属固定情况, 发现重金属 As, Pb 和 Zn 挥发量中有 81%, 75% 和 58% 是在实验初始 6 min 内挥发的。这是因为当物料基本熔融后, 相比于物料熔融前颗粒堆积形成的空隙通道, 熔体的黏性增大了重金属进入气相的传质阻力, 所以进入熔融阶段后重金属损失很少, 大部分是在快速升温的挥发段损失掉的。也就指出了提高重金属固定效率的方向, 即增大重金属在升温过程中向气相挥发的传质阻力, 降低挥发阶段的挥发量。

3 结 论

利用硅酸盐玻璃中氧硅比的概念, 解释了玻璃体形成的条件: 当氧硅比在 2~3 的范围内可以形成玻璃体, 氧硅比超过 3 就会有晶体形成。碱基度不适合作为玻璃体形成的衡量参数。

通过正交实验综合考察了 7 种因素对重金属固定效率的影响作用, 实验发现处理温度和重金属浓度是影响重金属固定效率的主要因素, 其余 5 种因素的影响较弱。温度越高固定效率越低, 随重金属浓度的增加, 固定效率先升高再降低。

玻璃化过程分为 4 个阶段, 挥发的重金属中约 70% 是在挥发阶段挥发的, 所以抑制重金属在挥发段的挥发是提高重金属固定效率的有效途径。

References

[1] China Statistical Yearbook 2007, 2009, 2010
 [2] National Hazardous Waste List 2008

[3] Hajime Jimbo Plasma melting and useful application of molten slag [J]. *Waste Management*, 1996 (16): 417-422
 [4] Haugsten K E, Gustavson B Environmental properties of vitrified fly ash from hazardous and municipal waste incineration [J]. *Waste Management*, 2000 (20): 167-176
 [5] Li C T, Huang Y J, Huang K L, Lee W J. Characterization of slags and ingots from the vitrification of municipal solid waste incineration ashes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003 (42): 2306-2313
 [6] Kwinnam Park, Jangsoo Hyun, Sanjeev Maken Vitrification of municipal solid waste incinerator fly ash using Brown's gas [J]. *Energy Fuels*, 2005 (19): 258-262
 [7] Yi-Ming Kuo, Jian-Wen Wang, Chih-Ta Wang Effect of water quenching and SiO₂ addition during vitrification of fly ash (1): On the crystalline characteristics of slags [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008 (152): 991-1001
 [8] Yi-Ming Kuo, Jian-Wen Wang, Chih-Ta Wang, et al. Effect of water quenching and SiO₂ addition during vitrification of fly ash (2): On the chemical stability and acid resistance of slags [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008 (152): 554-562
 [9] Xiaolin Wei, Uwe Schnell, Klaus R G Hein. Behavior of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilization [J]. *Fuel*, 2005, 84(8): 841-848
 [10] Ashley K Wenger, Bakhtier Farouk, Kenneth Wittle J. Analysis of material recovery in plasma arc melting of solid wastes: a computational study [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1995, 49(3): 279-288
 [11] Jakob A, Stucki S, Kuhn P. Evaporation of heavy-metals during the heat treatment of municipal solid-waste incinerator fly-ash [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(9): 2429-2436
 [12] Masaki Takaoka, Nobuo Takeda, Satoshi Miura The behavior of heavy metals and phosphorus in an ash melting process [J]. *Waster Science Technology*, 1997, 36(11): 275-282
 [13] Allen M Alper Phase Diagrams Materials Science and Technology [M]. New York: Academic Press, 1970: 295-338
 [14] Zhang Jinlong, Li Yaojian, Xu Yongjiang, et al. The impact of additives on the formation and leaching characteristics of the vitrified slag//International Thermal Treatment Technologies (IT3) & Hazardous Waste Combustors (HWC) [C]. 2009
 [15] Li Yaojian (李要建). The transfer mechanism of hazardous elements during the process of PP/V treatment of hazardous wastes [D]. Beijing: Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2009
 [16] Zhang Zhengyuan (张正源). Physical and chemical properties of incinerator ash research [D]. Xinzhu: National Tsinghua University, 2006