

王雷, 金宜英, 聂永丰, 等. 2011 焚烧飞灰水泥窑共处置过程 As 的迁移特征 [J]. 环境科学学报, 31(2): 407-413
Wang L, Jin Y Y, Nie Y F, *et al*. 2011 Characteristics of arsenic migration in MSW I fly ash during co-processing with a cement kiln[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 31(2): 407-413

焚烧飞灰水泥窑共处置过程 As 的迁移特征

王雷^{1*}, 金宜英², 聂永丰², 李润东¹

1 沈阳航空航天大学 辽宁省清洁能源重点实验室, 沈阳 110036
2 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084

收稿日期: 2010-06-01 修回日期: 2010-07-13 录用日期: 2010-07-14

摘要: 为了明确焚烧飞灰水泥窑共处置过程中 As 的迁移特性, 对大量国外工业水泥窑 As 的监测数据进行了统计分析, 研究 As 或 Cl 输入总量对 As 迁移特性的影响. 同时, 采用 CHEMKIN 软件对水泥窑煅烧过程中 As 的物相进行热力学模拟, 并使用水泥回转窑系统的简化模型讨论了窑灰循环对 As 迁移的影响. 结果表明, 焚烧飞灰中 As 的酸可提取态、可还原态和可氧化态所占的比例分别为 28. 55%、20. 72% 和 65. 33%. 焚烧飞灰水泥窑共处置过程中 Cl 对 As 的物相影响很小, 水泥原料煅烧产生的 CaO 与 As 发生反应生成稳定的固态 Ca₃(AsO₄)₂, 从而抑制了 As 的挥发. 水泥窑共处置过程中 As 的一次固定率较高, 可达 65%, 焚烧飞灰替代原料后, 窑灰和熟料中的 As 含量增加缓慢, 窑灰循环有助于熟料中 As 固定率的增加.
关键词: 焚烧飞灰; 水泥窑共处置; 砷; 迁移; 热力学模拟; CHEMKIN; 窑灰循环

文章编号: 0253-2468(2011) 02-407-07 中图分类号: X 705 文献标识码: A

Characteristics of arsenic migration in MSW I fly ash during co-processing with a cement kiln

WANG Lei^{1*}, JIN Ying², NIE Yongfeng², LIRundong¹

1 Shenyang Aerospace University, Liaoning Key Laboratory of Clean Energy, Shenyang 110036
2 Tsinghua University, Department of Environmental Science and Engineering, Beijing 100084

Received 1 June 2010 received in revised form 13 July 2010 accepted 14 July 2010

Abstract The migration characteristics of arsenic during the co-processing of municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash in a cement kiln were investigated. Emission data of arsenic from the cement kilns which co-processed waste materials were analyzed statistically to investigate the effect of total arsenic input and total chloride input. An equilibrium analysis of arsenic was performed using the thermodynamic equilibrium software CHEMKIN. A simplified model of cement kiln was used to investigate the effect of kiln dust circulation on the migration characteristics of arsenic. The results show the exchangeable, water and acid-soluble phase, the easily reduced phase and the oxidizable phase of arsenic in MSWI fly ash were 28. 55%, 20. 72% and 65. 33% respectively according to the BCR sequential extraction procedure. CaO has a dramatic effect on the thermodynamic behavior of arsenic, while chloride has little effect. Because the main component of the cement raw meal is CaCO₃, which generates a large amount of CaO after decomposition, it reacts with arsenic to form stable Ca₃(AsO₄)₂. The “single stabilization rate” of arsenic was approximately 65% during the sintering process. The model calculation shows the As concentration increased in both kiln dust and clinker after the substitution of cement raw meal with MSWI fly ash at 1%. Kiln dust circulation increased the stabilization of As in clinker.
Keywords MSWI fly ash; co-processing; arsenic; migration; thermal analysis; CHEMKIN; kiln dust circulation

1 引言 (Introduction)

近年来, 我国危险废物的产生量增加迅速, 据统计, 2007 年我国工业源中危险废物的产生量为 4573. 69 万 t (中华人民共和国国家统计局, 2010).

由于危险废物对环境造成的威胁日益加剧, 而其管理及集中处置设施建设却严重滞后, 因此, 提高危险废物的处理处置水平成为亟待解决的问题. 固体废物水泥窑共处置技术不仅可减小固体废物引起的环境负荷, 使废物资源化, 而且还可为水泥工业

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (No. 2009BAC64B06); 辽宁省创新团队项目 (No. 2008TF150)
Supported by the National Key Technology R&D Program (No. 2009BAC64B06) and the Innovation Team Project of Liaoning Province (No. 2008TF150)
作者简介: 王雷 (1978—), 男, 讲师, E-mail: wle05@mails.tsinghua.edu.cn * 通讯作者 (责任作者)
Biography: WANG Lei (1978—), male, lecturer, E-mail: wle05@mails.tsinghua.edu.cn * Corresponding author
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

提供能源和资源,因而逐渐得到人们的重视(朱桂珍, 2000a; de Ladebat *et al*., 2000; 袁玲等, 2002). 研究发现, 危险废物中含有一定量的重金属, 重金属进入水泥窑后的去向包括随烟气和粉尘排放, 进入熟料以及随窑灰带出, 如果窑灰循环则这部分重金属会部分或全部回到窑内(乔岭山, 2002). 尽管水泥窑共处置能够有效破除废物中的有机污染物, 但有关不易焚毁去除的重金属类污染物在水泥窑煅烧过程中的迁移特性尚无明确结论. As 是各国废物焚烧标准及水泥窑处置危险废物标准中重点限排的重金属, 研究危险废物水泥窑共处置过程中 As 的迁移特性对于危险废物焚烧处理技术的优化比选具有重要的意义. 目前, 国内外研究水泥窑共处置过程中重金属迁移特性的方法主要有两种: 一种是通过实验室煅烧熟料方式研究重金属的固定特性(施惠生等, 2004; 苏达根等, 2006; 张俊丽等, 2008; 李橙等, 2008; 崔素萍等, 2004); 另一种是通过监测工业水泥窑处置废物过程中重金属的排放数据(朱桂珍, 2000a; 2000b). 实验室内采用的一次煅烧的方法虽然对熟料的品质没有显著影响, 然而重金属的固定属于“一次固定”, 与水泥窑窑灰循环所表征的“多次循环固定”有着显著的差别. 由于水泥回转窑系统本身的复杂性, 因此, 实验研究难以掌握窑灰回用对重金属多次循环固定的影响, 水泥窑

的监测数据也无法全面体现窑灰是否循环所带来的影响. 此外, 通过实验室研究虽然可以获得重金属的固定率, 但却无法明晰水泥窑煅烧过程中重金属的物相特征.

因此, 本文通过对大量国外工业水泥窑 As 的监测数据进行统计分析, 研究 As 或 Cl 输入总量对 As 迁移的影响, 并采用 CHEMKIN 软件对水泥窑一次煅烧条件下 As 的物相进行热力学模拟, 使用新型干法水泥回转窑系统的简化模型, 计算窑灰循环对 As 的固定作用, 探讨窑灰循环对废物水泥窑共处置时 As 迁移的影响. 这对于明晰含 As 废物水泥窑共处置过程中 As 的迁移行为具有重要意义.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 材料

样品采自南方某生活垃圾焚烧厂, 该厂采用炉排焚烧炉 (SEGHERS Belgium), 于 2006 年开始运行, 处理能力为 1000 t d⁻¹, 采用半干法尾气净化工艺, 布袋除尘. 在焚烧炉正常稳定运行时, 采集飞灰. 用 X 射线荧光光谱仪 (XRF-1700) 测定焚烧飞灰主要成分, 采用 HNO₃/HF/HClO₄ 法消解焚烧飞灰后用等离子体质谱仪 (ICP-MS, SERIES) 分析 As 的含量, 结果见表 1.

表 1 焚烧飞灰的化学组成和 As 含量

Table 1 Chemical composition and heavy metal content of MSW I fly ash

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃	Cl	As/(mg kg ⁻¹)
53.02%	4.36%	0.94%	0.56%	1.75%	5.71%	5.46%	0.26%	0.30%	5.18%	18.88%	20.34

试验所用生料取自北京水泥厂, 生料由硅质、钙质、铁质原料及辅助材料混和均匀后制成, 生料的石灰饱和系数 (KH)、硅率 (SM) 和铝率 (AM) 对

于控制熟料品质有重要影响, 主要化学成分及配料率值见表 2.

表 2 生料化学组成及配料率值

Table 2 Chemical composition and KH, SM, AM values of cement raw material

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	SO ₃	KH	SM	AM
13.54%	3.04%	2.05%	43.14%	1.53%	0.53%	0.04%	0.003%	0.08%	0.987	2.657	1.485

2.2 方法

焚烧飞灰浸出特性: 将样品与浸取剂 (将质量比为 2:1 的浓硫酸和浓硝酸混合液加入到去离子水中, 使 pH 为 3.20 ± 0.05) 以 10:1 (L·kg⁻¹) 液固比均匀混合, 置于带有内盖和外盖的聚乙烯瓶中, 将聚乙烯瓶固定在翻转式振荡装置上, 调节转速为

(30 ± 2) r min⁻¹, 于 (23 ± 2) °C 下振荡 18 h. 振荡停止后采用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 滤液用优级纯的浓 HNO₃ 酸化至 pH < 2, 使用 ICP-MS 分析 As.

熟料的长期浸出特性: 水泥原料为某水泥厂水泥生产线以 1% ~ 3% 比例共处置焚烧飞灰所得水泥熟料, 标号 42.5. 按水泥: 砂: 水 (质量比) = 1: 3: 0.5 制作成规格为 160 mm × 40 mm × 40 mm 的标准胶

砂块. 用砂为标准砂, 直径 0.5~1.0 mm, 用水为自来水, 标准温、湿度条件下养护 28 d. 浸出方法采用两种浸取剂, 分别为去离子水和 H₂SO₄/HNO₃ (质量比 2:1) 的混合液 (pH = 3.20±0.05), 将标准胶砂块置于盛有浸取剂的聚乙烯杯中, 并保持浸没状态, 液固比为 7.5:1 (L·kg⁻¹), 尽可能排除顶空, 聚乙烯杯顶部采用聚乙烯薄膜密封, 在设定时间取出胶砂块, 测试浸取剂中 As 的浓度, 然后更换浸取剂, 继续进行浸取实验.

3 结果 (Results)

3.1 焚烧飞灰中 As 的浸出潜能

对焚烧飞灰进行浸出特性实验 (HJ/T299-2007), 结果表明, As 的浸出浓度为 0.029 mg L⁻¹.

对焚烧飞灰进行 SEM-EDS 分析, 由于 As 的含量很低, 未能检测到 As 的存在. 为了评价飞灰中 As 在不同环境中的迁移行为, 采用 BCR 连续提取法 (Maria *et al.*, 2006; Kazi *et al.*, 2005) 对焚烧飞灰中 As 的化学形态进行了分析, 结果见表 3. 酸可提取态 As 的比例为 28.55%, 可氧化态 As 所占比例高达 65.33%. 说明焚烧飞灰中的 As 在氧化、还原条件下会有一定比例的浸出, 从而对环境造成一定的影响. 因此, 焚烧飞灰需要进行有效处置以防止 As 的溶出.

表 3 焚烧飞灰中 As 化学形态的 BCR 连续提取结果

Table 3 BCR sequential extraction results of As in MSWI fly ash

酸可提取态	可还原态	可氧化态	残渣态
28.55%	20.72%	65.33%	15.67%

3.2 水泥窑系统中 As 的固定特性

As 在水泥窑内的迁移特性非常复杂, 因此, 本文对多个水泥厂处置废物/危险废物时的监测结果进行统计分析, 研究 As 输入总量或 Cl 输入总量对 As 分布的影响, 判断 As 在水泥窑系统中的总体迁移趋势, 结果见图 1. 从图 1 可以看出, As 主要分布于熟料中, 少量分布在窑灰中, 在尾气中的比例小于总量的 0.1%. 以 As 输入总量对 As 分布的影响为例, 发现 As 的分布特征没有明显规律 (图 1a). Cl 输入总量对 As 的分布有明显的影响, Cl 输入总量增加, As 在熟料中的比例明显下降, 在窑灰中的比例明显增加, 但 As 仍主要分布在熟料当中 (图 1b).

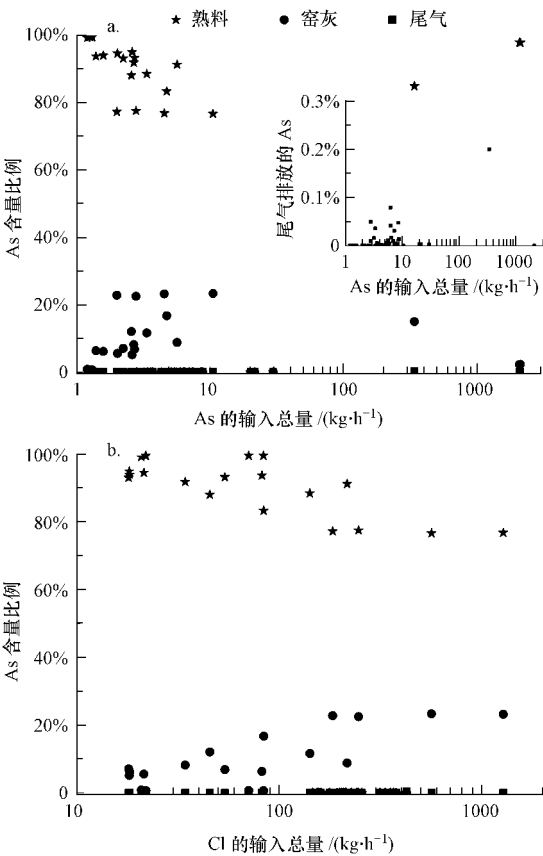


图 1 As在熟料、窑灰和尾气排放的分布 (a As输入总量的影响, b Cl输入总量的影响)
Fig 1 Distribution of As in clinker, kiln dust or tail gas emission (a Effect of total As input, b Effect of total Cl input)

3.3 熟料的长期浸出特性

目前, 各国主要通过浸出试验来考察生态水泥制品 (如胶砂、混凝土) 使用过程中重金属对环境的影响 (Heynen *et al.*, 1997; Dimitris *et al.*, 2004). 我国应用较多的是 HJ/T299-2007 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, US EPA) 等, 属于典型实验室条件下的快速浸出试验方法, 其产生背景是判断被测试物质是否属于废物/危险废物, 特征是浸出时间短 (一般不超过 24 h), 浸出过程一次性完成, 没有浸取剂更新, 浸出液呈高碱性. 而水泥产品投入使用后在自然环境条件下与外界有着长期、连续的接触行为, 由这些试验方法得到的结果能否有效反映或预测重金属的浸出行为还存在较多争议 (李橙等, 2008; 万惠文等, 2004), 因此, 有必要对熟料的长期浸出特性进行研究.

图 2 给出了焚烧飞灰水泥窑共处置后熟料的长期浸出特性. 从图 2 可以看出, As 的浸出浓度随着浸出时间的延长而持续增加, 因此, 对于焚烧飞灰

中的 As 应给与足够的关注. 对于两种不同的浸取剂, 由于去离子水浸取剂呈中性, 而 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (质量比 2:1) 混合液呈酸性, 因此, 在酸性浸取剂条件下, As 的浸出浓度要高于中性条件.

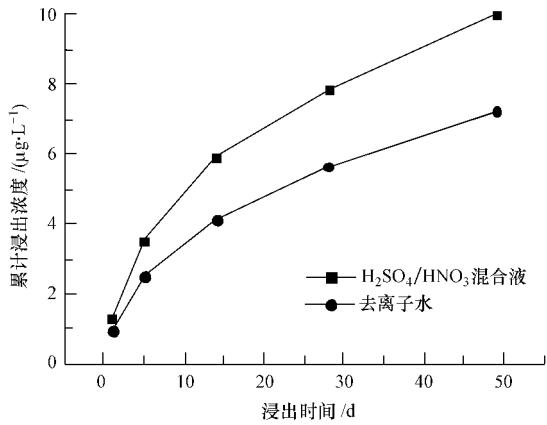


图 2 焚烧飞灰水泥窑共处置后熟料的长期浸出特性
Fig 2 Long term leaching characteristics of clinker after the co-processing of FM SV I fly ash in the cement kiln

4 As 的热力学模拟 (Thermal analysis of As)

在水泥窑内, 反应体系包括多种组分, 并且含气相、液相和固相, 是一个复杂的多组分、多相化学反应问题, 通过实验方法很难精确地分析重金属的迁移机理. Abanades等 (2002) 研究指出, 热力学平衡计算是复杂多组分、多相系统中预测重金属物相唯一有效的方法. 为此, 本文利用 CHEMKIN 软件对水泥窑煅烧过程中 As 的形态转化进行分析. 由于水泥窑带有窑灰回用系统, 对 As 的分布产生了重要影响. 因此, 热力学模拟中不考虑窑灰回用, 只对水泥窑内一次煅烧过程 As 的物相进行模拟.

图 3 给出了不考虑无机物 (CaO 、 SO_2 和 Al_2O_3) 的条件下, Cl 对 As 物相的影响. 由图 3 可知, Cl 对 As 的影响很小, 当温度在 600~800K 时, As 的存在形态有 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s})$ 、 $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$, 并有少量 $\text{AsCl}_3(\text{g})$, 当温度大于 800K 时, As 全部以 $\text{AsO}(\text{g})$ 的形式存在.

图 4 给出了同时考虑 Cl 和无机物存在条件下 As 的热力学平衡计算结果. 结果表明, SO_2 、 Al_2O_3 对 As 的迁移转化没有显著影响, 而 CaO 对 As 的转化有重要影响. 在水泥窑煅烧过程中, As 在 1500K 以前全部以 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$ 的形态存在, 直到 1500K 后 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 开始分解, 并生成气态 AsO, 在 1800K 后, As 全部以 AsO 的形态存在. 对比分析发

现, 水泥窑煅烧过程中大量的 CaO 抑制了 As 的挥发.

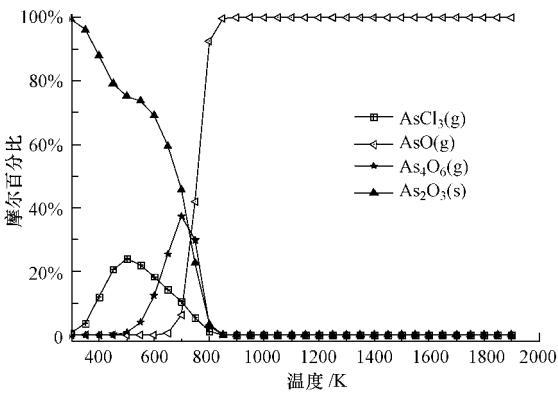


图 3 Cl 对 As 迁移的热力学模拟
Fig 3 Thermal analysis of the effect of Cl on the mineral phase of As

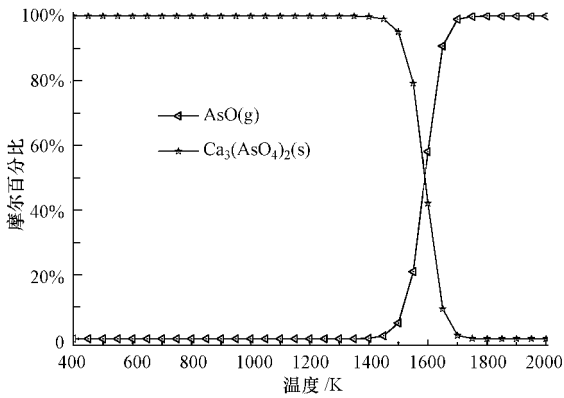


图 4 水泥窑煅烧过程 As 的热力学模拟
Fig 4 Thermal analysis of As during the sintering process

为了验证热力学模拟的准确性, 将一次煅烧过程 As 固定率的模拟值与实验值以及不带窑灰回用系统的水泥窑监测值进行比较 (表 4). 由表 4 可知, 对于实验室煅烧试验, As 的数据介于 65%~90% 之间. 可见, 对于 As, 其模拟值与实验值及工业生产水泥窑监测值吻合较好.

表 4 As 固定率的热力学模拟与实验值及工业监测值的比较
Table 4 Comparison of thermal analysis results with experimental results and industrial statistical values

数值类型	样品	As 固定率
实验值	As+ 生料	65%
实验值 ^a	As+ 生料	74%~90%
监测值 ^b	水泥窑一次煅烧	88%
模拟值		68%

注: a 实验值源于文献 (张俊丽, 2006); b 工业生产监测值源于内部资料 (浙江大学, 2008 山东鲁中 / 东华水泥窑汞、砷及常规污染物排放测试报告).

5 窑灰循环对 As 固定率的影响模型 (Modeling of kiln dust circulation)

热力学模拟给出了一次煅烧过程中 As 的物相变化及固定率, 然而没有反映出窑灰循环对 As 固定率的影响. 由于实际的水泥窑系统非常复杂, 因此, 研究模拟窑灰循环对 As 迁移特性的影响时必须对其进行适当的简化. 图 5 给出了简化的窑灰循环模型 (Guo *et al.*, 1997; Guo *et al.*, 1996), 其中, 进入回转窑的物料包括生料、煤粉和循环窑灰, 离开回转窑的物料包括熟料、废弃窑灰和尾气排放. 该模型中的质量平衡包括两部分, 一部分是入窑和出窑物料的质量平衡, 另一部分是入窑和出窑的 As 质量平衡. 同时, 模型考虑了水泥窑的稳定和非稳定两种工况, 其中, 稳定工况包括未处置焚烧飞灰时水泥窑的稳定状态和共处置焚烧飞灰时系统达到的稳定状态, 非稳定工况为共处置焚烧飞灰直到系统达到稳定状态.

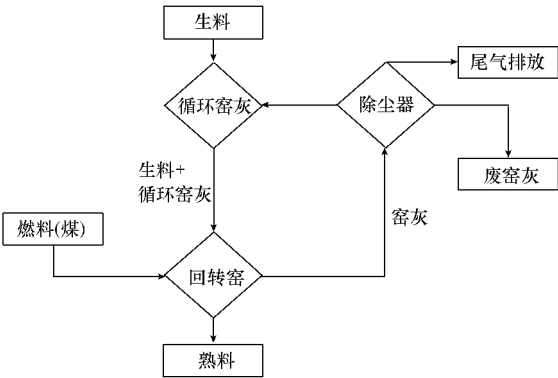


图 5 简化模型
Fig. 5 Simplified model

5.1 模型建立

5.1.1 最终稳定工况和初始稳定工况 稳定工况下物料质量平衡、As 质量平衡、窑灰质量平衡、窑灰中 As 质量平衡、窑灰中 As 占 As 总量的比例、窑灰的循环率、窑灰中 As 循环率的计算如式 (1) ~ (7) 所示.

$$\begin{aligned} m_{mswifa} + m_{coa} + m_{raw} &= m_{ckdw} + m_{emi} + m_{clk} \quad (1) \\ ME_{mswifa} + ME_{coa} + ME_{raw} &= ME_{ckdw} + ME_{emi} + ME_{clk} \quad (2) \\ m_{ckd} &= m_{ckdw} + m_{ckdr} \quad (3) \\ ME_{ckd} &= ME_{ckdw} + ME_{ckdr} \quad (4) \\ R_{ckd} &= ME_{ckd} / (ME_{mswifa} + ME_{coa} + ME_{raw} + ME_{ckdr}) \quad (5) \end{aligned}$$

$$r_{ckdr} = m_{ckdr} / m_{ckd} \quad (6)$$

$$R_{As_{ckdr}} = ME_{ckdr} / ME_{ckd} \quad (7)$$

式中, m 为物料质量 (kg); 下标 $mswifa$ 表示焚烧飞灰, coa 为煤, raw 为水泥生料, ckd 为窑灰, $ckdw$ 为废弃窑灰, $ckdr$ 为循环窑灰, clk 为熟料, emi 为尾气排放; ME 为 As 质量 (kg); R_{ckd} 表示窑灰中 As 占 As 总量的比例; r_{ckdr} 表示窑灰的循环率; $R_{As_{ckdr}}$ 表示窑灰中 As 的循环率.

经过整理, 可得到理论计算的废弃窑灰 As 含量 $C_{As_{ckdw}}$ 为:

$$ME_{ckdw} = (ME_{mswifa} + ME_{coa} + ME_{raw}) (1 - R_{As_{ckdw}}) R_{ckd} / (1 - R_{As_{ckdr}} R_{ckd}) \quad (8)$$

$$C_{As_{ckdw}} = ME_{ckdw} / m_{ckdw} \quad (9)$$

5.1.2 非稳定工况下 非稳定状态下 As 的平衡可以用方程 (10) 表示. 当时间 $t = 1$ 时, 窑灰为初始平衡状态的窑灰回用, 则有式 (11).

$$ME_{mswifa} + ME_{coa} + ME_{raw} + ME_{ckdr(t-1)} = ME_{ckdw(t)} + ME_{emi} + ME_{clk} + ME_{ckdr(t)} \quad (10)$$

$$ME_{mswifa} + ME_{coa} + ME_{raw} + ME_{ckdr(0)} = ME_{ckdw(t)} + ME_{emi} + ME_{clk} + ME_{ckdr(t)} \quad (11)$$

方程 (11) 用来计算初始循环的窑灰, $t > 1$ 时焚烧飞灰、煤和原料的 As 质量为最终状态时的质量, 回用的窑灰为初始平衡状态的窑灰乘以即将回用的份额.

$$ME_{ckdr(1)} = (ME_{mswifa} + ME_{coa} + ME_{ckdr(0)}) = R_{As_{ckdr}} \times R_{ckd} \quad (12)$$

$$ME_{ckdw(1)} = (1 - R_{As_{ckdr}}) \times ME_{ckdr(1)} / R_{As_{ckdr}(1)} \quad (13)$$

5.2 模型计算结果

5.2.1 稳定状态下的影响 分别研究了稳定状态下焚烧飞灰的不同原料替代比例对窑灰和熟料中

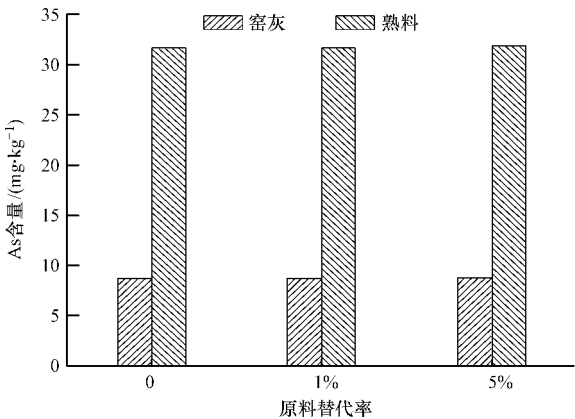


图 6 原料替代对 As 在窑灰和熟料中含量的影响

Fig. 6 Effect of substitution of cement raw meal with MSW fly ash on the stabilization rate of As in kiln dust and clinker

As含量的影响,考虑到飞灰以高比例替代原料时可能会对熟料产生影响,原料替代率选择2个梯度,分别为1%和5%,计算条件为窑灰的循环率(r_{ckdr})为0.4。结果发现,飞灰替代原料对窑灰和熟料中As的影响较小,当原料替代率达到5%时,窑灰和熟料中As的含量变化不明显(图6)。

5.2.2 非稳定状态下的影响 图7给出了窑灰循环对As释放到窑灰的影响。由图7可知,随着时间的延长,As在很短时间内即可稳定,窑灰继续循环,As含量基本不变。水泥回转窑是一个旋转的筒体,一般直径为3.0~5.0m,长度为45~100m,物料在高温下停留时间长,物料从窑头到窑尾总的停留时间在40min左右;在这样尺度的空间范围内,物料不能保持非常均衡的状态,HCl的浓度分布也非常不均匀,HCl的循环和累计是造成两性重金属迁移的重要原因。然而热力学模拟结果表明,Cl对As的挥发影响很小,特别是当CaO存在的条件下,其影响可以忽略。对于水泥窑而言,水泥原料主要是 CaCO_3 ,在煅烧过程中分解产生大量的CaO,与As化合物发生反应生成稳定的 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 。由表1可知,焚烧飞灰中CaO的含量超过50%,因此,焚烧飞灰替代水泥原料有利于As的固定。

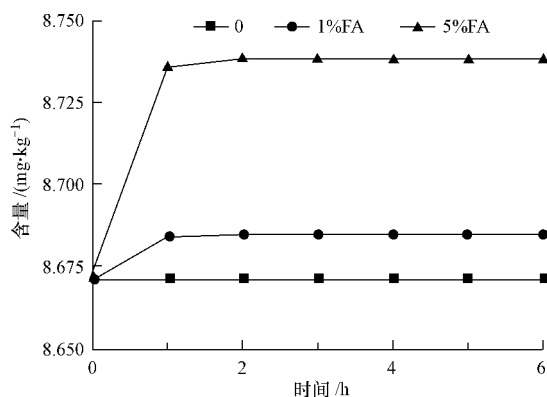


图7 窑灰循环对As在废弃窑灰中含量的影响(图例中FA为焚烧飞灰)

Fig. 7 Effect of kiln dust circulation on the stabilization rate of As in waste kiln dust (In legend FA is MSW I fly ash)

分别选取窑灰循环率为0.4和1,研究了窑灰循环率对As在熟料中含量的影响。由图8可知,窑灰循环率对熟料中As的含量有较大影响,窑灰循环率增加,在最终稳定状态时,熟料中As的含量明显增加。

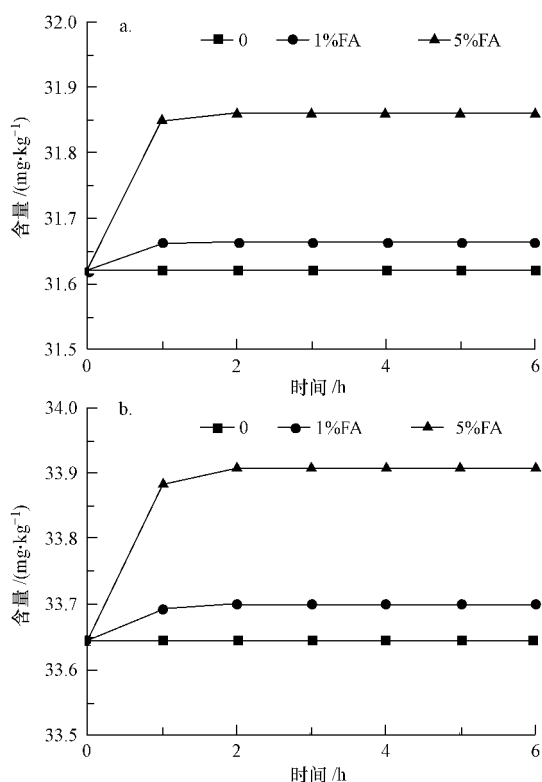


图8 窑灰循环对As在熟料中含量的影响(a $r_{ckdr} = 0.4$ b $r_{ckdr} = 1$)

Fig. 8 Effect of kiln dust circulation on the stabilization rate of As in clinker (a $r_{ckdr} = 0.4$, b $r_{ckdr} = 1$)

6 结论 (Conclusions)

1) 焚烧飞灰中As的酸可提取态、可还原态和可氧化态所占的比例分别为28.55%、20.72%和65.33%,因此,垃圾焚烧飞灰具有较高的环境风险。

2) 对共处置废物的水泥窑尾气、窑灰和熟料中As的分布进行了统计分析,发现As主要分布于熟料中,少量分布在窑灰中,As在尾气中的比例小于总量的0.1%。以As输入总量对As分布影响进行分析,发现As的分布特征没有明显规律。Cl输入总量对As的分布有明显的影响,Cl输入总量增加,As在熟料中的比例明显下降,在窑灰中的比例明显增加。

3) 水泥窑煅烧条件下Cl对As的迁移转化影响很小,水泥原料煅烧生成的CaO与As发生反应生成稳定的 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2(s)$,从而抑制了As的挥发。

4) 窑灰回用模型计算结果表明,非平衡条件下,窑灰循环对窑灰中As的含量变化影响较小,As在很短的时间内即可稳定,窑灰继续循环,As含量基本不变。

责任作者简介: 王雷 (1978—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为固体废弃物的无害化与资源化。E-mail: wle105@mails.tsinghua.edu.cn

参考文献 (References):

- Abanades S, Fikmant G, Gauthier D. 2002. Kinetics of heavy metal vaporization from model wastes in a fluidized bed [J]. *Environmental Science & Technology* 36(17): 3879-3884
- 崔素萍, 兰明章, 张江, 等. 2004. 废弃物中重金属元素在水泥熟料形成过程中的作用及其固化机理 [J]. *硅酸盐学报*, 32(10): 1264-1270
- Cui S P, Lan M Z, Zhang J, *et al*. 2004. Effect and incorporation mechanism of heavy metal elements in hazardous industrial wastes during clinker formation [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society* 32(10): 1264-1270 (in Chinese)
- Dimitris D, Deok H M, Nektaria M, *et al*. 2004. An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test [J]. *Journal of Hazardous Materials* B116: 25-38
- Guo Q Z. 1997. Increases of lead and chromium in drinking water from using cement mortar-lined pipes: initial modeling and assessment [J]. *Journal of Hazardous Materials* 56: 181-213
- Guo Q Z, James Q, Eckert J R. 1996. Heavy metal outputs from a cement kiln co-fired with hazardous waste fuels [J]. *Journal of Hazardous Materials* 51: 47-65
- de Ladebat H, Lemarchand D. 2000. Waste management solution [J]. *World Cement* 31(3): 70-78
- Heynen J J M, Comans R N J, Honders A, *et al*. 1997. Development of fast testing procedures for the leachability of soils contaminated by heavy metals [A] // *Waste Materials in Construction: Putting Theory into Practice* [C]. Amsterdam, Netherlands: Press of Elsevier Science B. V. 679-687
- Kazi T G, Jamal M K, Kazi G H, *et al*. 2005. Evaluating the mobility of toxic metals in Untreated industrial wastewater sludge using a BCR sequential extraction procedure and a leaching test [J]. *Anal Bioanal Chemistry* 383: 297-304
- 李橙, 刘建国, 张俊丽, 等. 2008. 生态水泥胶砂块中重金属的动态浸出行为研究 [J]. *环境科学*, 29(3): 831-836
- Li C, Liu J G, Zhang J L, *et al*. 2008. Dynamic leaching behavior of heavy metals in eco-cement mortar block [J]. *Environmental Science* 29(3): 831-836 (in Chinese)
- Maria Žemberyov, Jana Bartekov, Ingrid Hagarov. 2006. The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins [J]. *Talanta* 70: 973-978
- 中华人民共和国国家统计局. 第一次全国污染源普查公报 [OL]. 2010-02-20 http://www.stats.gov.cn/was40/gjzjj_detail.jsp?searchword=%CE%A3%CF%D5%B7%CF%CE&channelid=669&record=1 (in Chinese)
- National Bureau of Statistics of China. 1st national pollution source survey report [OL]. http://www.stats.gov.cn/was40/gjzjj_detail.jsp?searchword=%CE%A3%CF%D5%B7%CF%CE&channelid=669&record=1 (in Chinese)
- 乔岭山. 2002. 水泥厂利用废弃物的有关问题 (二)——微量元素在水泥回转窑中的状态特性 [J]. *水泥*, (12): 1-8
- Qiao L S. 2002. Several problems about utilizing waste in cement plant (2)——Behaviors of trace metals in cement rotary kiln [J]. *Cement* (12): 1-8 (in Chinese)
- 施惠生. 2004. 利用城市垃圾焚烧飞灰煅烧水泥熟料初探 [J]. *水泥*, (11): 1-4
- Shi H S. 2004. Preliminary study on using municipal solid waste incineration fly ash as part of cement raw meal [J]. *Cement* (11): 1-4 (in Chinese)
- 苏达根, 童爱花, 林少敏. 2006. 煅烧水泥熟料过程中重金属逸放的几个问题 [J]. *水泥*, (12): 19-20
- Su D G, Tong A H, Lin S M. 2006. The emission of heavy metals during cement clinker burning process [J]. *Cement* (12): 19-20 (in Chinese)
- 万惠文, 水中和, 林宗寿, 等. 2003. 再生混凝土的环境评价 [J]. *武汉理工大学学报*, 25(4): 17-21
- Wan H W, Shui Z H, Lin Z S, *et al*. 2003. Environmental assessment for regenerated concrete [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 25(4): 17-21 (in Chinese)
- 袁玲, 施惠生. 2002. 生态水泥——都市水泥工业可持续发展的方向 [J]. *水泥*, (5): 1-4
- Yuan L, Shi H S. 2002. Eco-cement-durable development direction of metropolis cement industry [J]. *Cement* (5): 1-4 (in Chinese)
- 张俊丽. 2006. 危险废物水泥窑共处置重金属的环境安全性研究 [D]. 北京: 清华大学. 37-38
- Zhang J L. 2006. Environmental safety of heavy metals in hazardous waste co-processing in cement rotary kiln [D]. Beijing: Tsinghua University. 37-38 (in Chinese)
- 张俊丽, 刘建国, 李橙, 等. 2008. 水泥窑协同处置与水泥固化/稳定化对重金属的固定效果比较 [J]. *环境科学*, 29(4): 1138-1142
- Zhang J L, Liu J G, Li C, *et al*. 2008. Comparison of fixation effects of heavy metals between cement rotary kiln co-processing and cement solidification/stabilization [J]. *Environmental Science* 29(4): 1138-1142 (in Chinese)
- 朱桂珍. 2000a. 利用水泥回转窑焚烧处置危险废物的评价研究 [J]. *环境科学学报*, 20(6): 810-812
- Zhu G Z. 2000a. Study on using cement turning kiln to incinerate hazardous waste along with cement materials [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 20(6): 810-812 (in Chinese)
- 朱桂珍. 2000b. 利用水泥回转窑焚烧处置危险废物的评价研究 [J]. *环境保护*, 3: 14-16
- Zhu G Z. 2000b. Study on incineration of hazardous waste with cement turning kiln [J]. *Environmental Protection* 3: 14-16 (in Chinese)