环境工程学报
Chinese Journal of Environmental Engineering
第 15 卷 第 6 期 2021 年 6 月
Vol. 15, No.6 Jun. 2021
http://www.cjee.ac.cn E-mail: cjee@rcees.ac.cn (010) 62941074
文章栏目：固体废物处理与资源化
DOI 10.12030/j.cjee.202008052 中图分类号 X799.3 文献标识码 A
竹涛, 薛泽宇, 王若男, 等. 热等离子体处理前后垃圾飞灰中重金属浸出浓度的变化及二恶英分布特性的差异[J]. 环境工程学报，2021, 15(6): 2072-2079.
ZHU Tao, XUE Zeyu, WANG Ruonan, et al. Leaching toxicity and dioxin distribution characteristics of MSW fly ash by thermal plasma melting[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(6): 2072-2079.

热等离子体处理前后垃圾飞灰中重金属浸出浓度的变化及二恶英分布特性的差异

竹涛[1,2,*], 薛泽宇[1], 王若男[1], 种旭阳[1]

1. 中国矿业大学 (北京) 大气环境管理与污染控制研究所，北京 100083
2. 中国科学院有机地球化学国家重点实验室，广州 510640

第一作者：竹涛 (1979—)，男，博士，教授。研究方向：大气污染控制与固废资源化。E-mail：banboozt@cumtb.edu.cn
*通信作者

摘　要　为探究热等离子体处理飞灰工艺工业应用的潜力，分析处理前后飞灰中 9 种重金属浸出浓度变化及二恶英的分布特性，基于处理量为 5 t·d^{-1} 的中试规模的热等离子体熔融系统，在 1 550 ℃ 的处理温度下进行了飞灰处理实验。结果表明，不宜使用硫酸硝酸法检测玻璃态渣中 As 浸出浓度，硫酸根离子会与 As 在熔融过程中形成的砷酸钙和亚砷酸钙中的钙离子结合，导致 As 的浸出浓度增加；熔融处理后，除 As 外的其他重金属的浸出浓度均降至国家标准浓度限值以下；就太原地区而言，其垃圾飞灰中 PCDFs 的含量高于 PCDDs，且低氯代呋喃含量高于高氯代呋喃；熔融处理后的垃圾飞灰中，二恶英毒性当量减少率为 99.96%，降至 0.546 6 ng·kg^{-1}，远低于填埋标准中二恶英排放限值，说明该中试系统能够满足飞灰处理要求。该研究结果可为热等离子体熔融飞灰中试系统的工业应用提供参考。

关键词　热等离子体；垃圾飞灰；砷污染；重金属

2019 年，国内 196 个大、中城市生活垃圾产量为 23 560.2×10^4 t[1]，较 2018 年所公布的数值上升了 11.41%[2]。我国不同地区处理生活垃圾的主要方式有填埋、堆肥、焚烧[3]。其中，焚烧具有减容率高、处理时间短、无害化程度高等优点[4]，故在世界范围内已被广泛应用[5]。焚烧主要采用炉排炉和流化床 2 种焚烧炉型[6]，广泛应用于我国大中型城市的生活垃圾焚烧发电厂中[7]。然而，焚烧过程中会产生副产物飞灰[8]，即由静电除尘器或织物过滤器所捕获的烟气中的细颗粒物[9]。由于飞灰中所含的重金属和二恶英会对人体及环境造成严重危害，故垃圾焚烧飞灰已被列入《国家危险废物名录》[10]。2014 年，我国飞灰产量占危险废物产生总量的比例达 11%，高效处置飞灰的意义重大。

熔融玻璃化技术是处理飞灰最具重要的技术之一，可去除飞灰中的二恶英、固化重金属元素于玻璃态渣中[11]，且产生的玻璃渣可进一步资源化利用。热等离子体可产生高温[12]，具有极高的

收稿日期：2020-08-10；**录用日期**：2021-04-25

基金项目：山西省科技重大专项 (20181102017)；有机地球化学国家重点实验室开放基金课题资助 (SKLOG-201909)；山西省揭榜招标项目 (20191101007)；中央引导地方科技发展专项 (19943816G)；中央高校基本科研业务专项基金资助项目 (2009QH03)

环境工程学报版权所有

能量密度，可在极短时间内将飞灰中有机物彻底分解。由于其处理废物范围广，已成为当前研究的热点[13]。国外的相关研究已进入工业应用阶段。美国西屋公司已建成规模 220 t·d^{-1} 的等离子体处理城市生活垃圾气化工厂；英国 APP 公司在 2008 年建成了规模 2.4 t·d^{-1} 的实验示范装置[14]；以色列 EER 公司建成了规模 12 t·d^{-1} 的等离子示范项目[15]。在国内，WANG 等[16] 在浙江大学研发了一套实验室规模的热等离子体玻璃化系统，采用直流双阳极等离子体火炬，用来处理飞灰；TU 等[17] 以浙江大学火电工程所为研究对象，研制了基于等离子弧技术的实验室玻璃化系统；潘新潮等[18] 利用直流等离子体搭建的实验平台对飞灰进行熔融处理，测试飞灰熔融重金属浓度的浸出效果；李润东等[19] 对在自行设计的实验台上研究了运行条件对重金属固化特性的影响；卢欢亮等[20] 开发了一套等离子体高温熔融技术处理工艺和中试处理设备；高飞等[21] 采用了与其他研究者不同的实验设备，其使用的等离子体火炬具有二路进气双阳极的特殊结构。

国内目前开展的热等离子体熔融技术研究大部分处于实验室阶段，已进入到中试阶段进行大批量飞灰熔融实验的研究较少；而且，有关热等离子体熔融飞灰过程中的重金属浸出毒性的研究多集中在少数元素，对微量重金属元素的研究则相对较少。

本研究以自主设计建造的热等离子体熔融炉中试系统为依托进行实验，旨在探究中试过程中飞灰熔融前后 9 种重金属元素浸出毒性浓度变化特性及飞灰中二恶英的分布特性，以期为后续的热等离子体处理垃圾飞灰技术的工业应用提供参考。

1　材料与方法

1.1　实验原料

本研究所用飞灰样品取自山西省太原市某生活垃圾焚烧发电厂，该发电厂焚烧炉类型为机械炉排焚烧炉。所取飞灰呈灰色粉末状，粒径较小。经检测，飞灰浸出过程中主要有 9 种重金属元素：Cu、Zn、Pb、Cd、Ni、Cr、Ba、As、Hg。

1.2　实验装置

热等离子体熔融炉实验系统如图 1 所示，系自主设计并搭建于山西省太原市某电厂。该实验系统由布袋除尘器、料仓、螺旋给料机、热等离子体熔融炉、风机、水箱、换热器、冷渣机组成；采用功率为 120 kW 的 3 套直流非转移弧等离子火炬进行升温,设计处理量为 5 t·d^{-1}。等离子体火炬放电状态如图 2 所示。

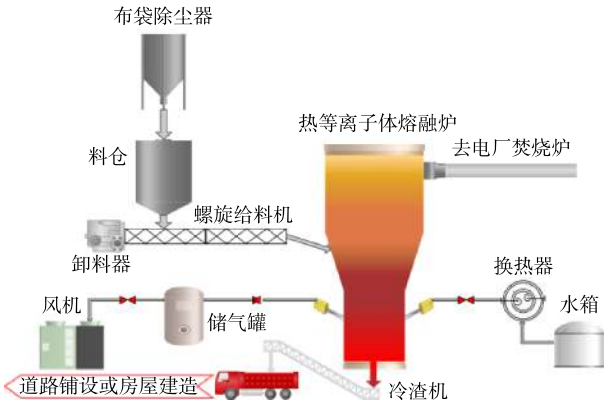

图 1　热等离子体熔融实验系统

Fig. 1　Experimental system of thermal plasma melting

每套等离子火炬系统含有整流电源、等离子体点火器、冷却水系统、工质气体系统及等离子火炬。设计功率最高为 150 kW，在实际使用过程中的功率为 120 kW。3 支等离子火炬在同一水平面呈 120°分布，可长时间稳定提供 1 500~2 000 ℃ 的高温，熔融中心区温度达 2 000 ℃ 以上。

图 2　等离子体火炬放电状态

Fig. 2　Plasma torch discharge state

1.3　实验方法

该实验共分为 2 部分，第 1 部分为升温流程，第 2 部分为是实验流程。

1) 升温流程。首先关闭热等离子体熔融炉

环境工程学报版权所有

排渣口，同时将飞灰添加至料仓；之后，使用天然气将热等离子体熔融炉升温至 500 ℃，以降低能耗；升温至 500 ℃后，恒温保持 6 h，以保护耐材不受损耗；然后，逐步开启 3 支火炬升温至 1 550 ℃。热等离子熔融炉中心温度比红外测量值高 200 ℃；飞灰经过高温熔融炉中心区域时温度为 1 750 ℃。

2) 实验流程。达到实验温度后，依次打开熔融炉进料口、螺旋给料机、料仓出口，原料从料仓进入到热等离子体熔融炉内反应，3 min 后全部进入熔融炉内；依次关闭料仓出口、螺旋给料机、熔融炉进料口；10 min 后打开熔融炉排渣口，大量玻璃态熔渣从排渣口排出至水槽，待玻璃态熔渣冷却后进行检测。

1.4 分析方法

1) 依据 GB 5085.3-2007《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》[22] 中火焰原子吸收光谱法对 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni、Cr 浸出浓度进行测定；依据石墨炉原子吸收光谱法对 Ba 浸出浓度进行测定；依据原子荧光法对 As 进行测定；使用 ICP-MS 对 Hg 进行测定。依据 GB/T 15555.4-1995《固体废物六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法》[23] 对 Cr^{6+}浸出浓度进行测定。

2) 对样品含水率进行计算。重金属浸出浓度由每 kg 干基中的重金属浸出含量计算所得[24]，含水率计算公式见式 (1)。

$$含水率 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中：m_0 为量器质量，g；m_1 为量器重与样品总质量，g；m_2 为杯重与烘干后的样品总质量，g。

3) 计算重金属浸出减少率时，ND 值按照该重金属 1/2 检出限计算。重金属浸出减少率按式 (2) 计算。

$$R = \frac{c_a - c_b}{c_a} \times 100\% \tag{2}$$

式中：R 为固溶率；c_a 为飞灰重金属浸出浓度，$mg \cdot L^{-1}$；c_b 为玻璃态渣中重金属浸出浓度。

依据国家标准 HJ 77.3-2008《固体废物二恶英类的测定同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》[25] 对飞灰及玻璃态渣中的二恶英毒性当量进行检测。

2 结果与讨论

2.1 熔融前后重金属浸出浓度变化分析

1) 样品含水率分析。在对样品浸出毒性检测前，需对供试样品含水率进行检测，以计算固体所占比，便于称样检测重金属浸出浓度。检测结果显示，飞灰中含水率为 0.56%，玻璃态渣中的含水率降至为 0，与原飞灰相比熔融后玻璃态渣中含水率明显减低。这可能是因为，实验中热等离子体熔融炉温度最高为 1 750 ℃，从而导致超高温的条件下检测样品中水分子作无规则运动，且运动程度剧烈，短时间内全部脱离飞灰进入到空气中，导致熔渣中含水率降为 0。

2) 飞灰中 Pb 浸出浓度分析。飞灰原样中 Pb 的浸出浓度为 GB 16889-2008《生活垃圾填埋场污染控制标准》[26] 中规定标准值的 2 倍，属于超标污染物。这是因为，垃圾经炉排炉焚烧时，PVC 在 200~300 ℃开始释放 HCl 气体，HCl 又在 300~400 ℃开始氯化 PbO 生成 $PbCl_2$，导致 $PbCl_2$ 在其熔点 501 ℃附近开始挥发；在 700~800 ℃时，NaCl 结合 SiO_2、Al_2O_3 直接氯化 PbO，促进 Pb 挥发[27]，在烟气中最终被除尘器捕集；同时，由于垃圾焚烧过程中 Fe、Mn 在高温下燃烧形成铁锰氧化物存在于飞灰中，其具有高比表面积及大量表面电荷，故大量 PbO 粒子吸附在其上并形成胶膜存在于烟气中，加之部分 Pb 在烟气处理除酸过程的碱性环境下直接形成 $Pb(OH)_2$ 沉淀吸附在铁锰凝结物上存在于飞灰中，最终导致飞灰中富集了大量 Pb 及其化合物。重金属浸出程度随飞灰的比表面积

环境工程学报版权所有

增加而增加[28]，由于，飞灰粒径大多数位于 0~100 μm 之间，颗粒表面凹凸不平，有很多微小孔洞，间隙较大，导致 Pb 有较大溶解界面与溶出[29]；同时，在浸出毒性检测过程中由于使用酸性浸提剂，大量铁锰氧化物结合态 Pb 在酸性浸提剂作用下发生反应而浸出，最终导致 Pb 浸出浓度超标[30]。

3) 熔融前后重金属浸出浓度。飞灰及玻璃态渣中重金属浸出浓度检测结果见表 1。由表 1 可知，玻璃态渣重金属浸出浓度明显低于飞灰浸出浓度，玻璃态渣中个别重金属浓度低于仪器检测限。Zn、Cd、Cr、Ba、Cr^{6+}的浸出浓度减少率都在 90% 以上，除 As 外浸出减少率均高于 60%，说明该热等离子体熔融炉系统可有效降低飞灰浸出浓度。

表 1　样品重金属浸出浓度

Table 1　Leaching concentration of heavy metals in samples

重金属	检测值/(mg·L^{-1})		处理前后浸出浓度减少率/%
	飞灰	玻璃态渣	
铜	0.050	0.006	88
锌	0.081	ND	96.9
铅	0.500	0.116	76.8
镉	0.032	ND	92.2
镍	0.120	ND	79.2
铬	1.120	0.020	98.2
钡	56.7×10^{-3}	1.78×10^{-3}	96.9
砷	64.5×10^{-3}	72.0×10^{-3}	−11.6
汞	0.000 3	ND	66.7
六价铬	1.02	ND	99.8

表 2 为各种重金属及其化合物熔沸点[24,31]。由表 2 可知，由于不同重金属在飞灰中的赋存形态不同，故其在飞灰熔融过程中的迁移转化机制不同。Cu 在熔融过程中易形成不易挥发的 CuO、CuO_2，但因实验温度远大于 Cu 氧化物的熔沸点，所以飞灰中的 Cu 在熔融时接近完全挥发。Zn 的浸出浓度减少率为 96.9%。这是因为，在熔融条件下，飞灰中的 SiO_2、Al_2O_3 易形成硅铝酸盐；之后，与 Zn 形成了 Zn_2SiO_4、$ZnSiO_3$、$ZnAl_2O_4$ 等不易挥发的化合物；而当温度达到 1 750 ℃ 时，Zn_2SiO_4、$ZnSiO_3$、$ZnAl_2O_4$ 等熔融在玻璃态渣中，从而造成了 Zn 浸出浓度的下降。Pb 的在飞灰中主要以氧化物的形式存在，同时飞灰中亦含有一部分的硫酸铅。氧化铅在 1 516 ℃ 时开始挥发，因此，Pb 在熔融过程中大部分挥发。Cd 在飞灰中主要以氧化镉与氯化镉的形式存在。氯化铬在 1 000 ℃ 时已接近完全挥发，氧化镉在 1 500 ℃ 达到熔点，最终镉大部分以气态的形式挥发。Ni、Cr 在 400~1 150 ℃ 时均不易挥发，这主要是由于 Ni、Cr 在 1 200 ℃ 时形成了硅酸钙或硅铝酸盐晶体相，从而阻止 2 种重金属及其化合物的挥发；但是，熔融炉中心温度可达 1 750 ℃，此时氧化物、硫化物、硫酸盐均已大量挥发，同时硅酸钙与硅铝酸盐已发生相变，也逐渐开始挥发。Ba 在

表 2　重金属及其化合物熔沸点

Table 2　Melting and boiling points of heavy metals and their compounds　　℃

元素	单质熔点	单质沸点	氧化物	氯化物	硫化物	硫酸盐
铜	1 083	2 595	1 026	620/993	200(分解)	200(分解)
锌	420	907	1 800(升华)	283/600	1 975	1 020
铅	328	1 740	886/1 516	501/950	1 114	886
镉	321	767	1 500	568/960	980/980	1 000
镍	1 455	2 732	1 984	1 001	797	848
铬	1 857	2 672	2 266	1 150/1 300	1 500	100
钡	725	1 600	1 920/2 000	963/1 560	1 200	1 580
砷	814	613	312	300/707	360/565	57/193
汞	−38.7	356.78	500/357	276/302	583.5/584	—/330

注：“—”表示熔点未知；“/”两侧数据分别为熔点/沸点。

环境工程学报版权所有

飞灰熔融过程中形成少部分难挥发的氧化物，大部分挥发到空气中。As 主要以 $AsCl_3$、As_2O_3 的形式存在，熔沸点也较低，在熔融过程中绝大多数挥发。Hg 属于低沸点金属，具有较高的蒸气压，难以与矿物质结合生成稳定化合物，极易在熔融过程中变为气态,挥发性较高[32-33]。

4) 熔融后 As 的浸出浓度。由表 1 可知，飞灰经熔融后，As 的浸出浓度增加，这与卢欢亮等[20]、胡明等[34] 的等离子体中试实验结果不同。这可能是因为，As 在熔融过程中形成了易溶的钙盐，使用硫酸硝酸法浸出时，硫酸根离子夺取砷酸钙和亚砷酸钙中钙离子而释放出 As，从而导致 As 的浸出浓度增加。其化学反应见式 (3)、式 (4)[35]。

$$3SO_4^{2-} + Ca_3(AsO_3)_2 \rightarrow 3CaSO_4^{2-} + 2AsO_3^{2-} \tag{3}$$

$$3SO_4^{2-} + Ca_3(AsO_4)_2 \rightarrow 3CaSO_4^{2-} + 2AsO_4^{2-} \tag{4}$$

2.2 样品熔融前后二恶英浓度分布特性

本研究中，飞灰与玻璃态渣中的二恶英同系物浓度见表 3。由表 3 可知，飞灰中的二恶英毒性当量远超 GB 16889-2008《生活垃圾填埋场污染控制标准》中规定的二恶英的排放标准限值 3 ng·kg^{-1}，故环境风险很大[35]。供试飞灰中二恶英的分布状况是，PCDFs 的含量明显高于 PCDDs 的含量，在 PCDFs 中，低氯代的呋喃 (4~6 个氯原子) 的含量明显高出高氯代的呋喃 (7~8 个氯原子)，这与潘新潮[36] 的研究结果一致。在 PCDDs 的同系物分布中，低氯代的呋喃 (4~6 个氯原子) 的含量也明显高出高氯代的呋喃 (7~8 个氯原子)，这与潘新潮[36] 的研究结果不同。这可能是因为，不同地方的生活垃圾组成结构不同，表明太原地区的生活垃圾焚烧过程中偏向于生成低氯代 PCDFs 和 PCDDs。飞灰中二恶英同系物 2,3,4,7,8-P_5CDF 对二恶英 TEQ 贡献最大，达到了 38.94%，其次是 2,3,4,6,7,8-H_6CDF 与 1,2,3,6,7,8-H_6CDF，分别达到 13.45%、10.74%，这 3 种二恶英同系物对二恶英 TEQ 的贡献值共达 63.13%，这与潘新潮[36] 在炉排炉收集到的 FA1 相似；但与严密[37] 的研究结果不同，他发现，炉排炉中收集的飞灰中二恶英类同系物 H_pCDD、OCDD 占较高比例。同时，本研究发现，PCDFs 的 TEQ 总量远大于 PCDDs 的 TEQ 总量，其值接近于 4 倍，说明 PCDFs 是二恶英 TEQ 浓度大的主要原因。

由表 3 可见，经熔融处理得到的玻璃态渣中 17 种二恶英同系物 TEQ 均在 0.1 ng·kg^{-1} 以下。其中，2,3,7,8-T_4CDD 的贡献最大，达到 18.29%；大多数二恶英同系物浓度较飞灰中的分布较为均匀；二恶英总毒性当量为 0.546 6 ng·kg^{-1}，远低于填埋标准限值 3.000 0 ng·kg^{-1}；熔渣中各种二恶英同系物浓度减少率均超过 99%，计算后得二恶英总量的减排率为 99.96%。上述结果表明，该中试系统能够有效去除飞灰中的二恶英，从而满足填埋要求或进行资源化利用。

表 3 样品 17 种二恶英同系物浓度

Table 3 Concentrations of 17 dioxin homologues in samples

二恶英同系物	TEF	飞灰I-TEQ/(ng·kg^{-1})	玻璃态渣 I-TEQ/(ng·kg^{-1})
2,3,7,8-T_4CDF	0.100	31.0	0.005 0
1,2,3,7,8-P_5CDF	0.050	41.0	0.009 0
2,3,4,7,8-P_5CDF	0.500	602.0	0.045 0
1,2,3,4,7,8-H_6CDF	0.100	138.0	0.038 0
1,2,3,6,7,8-H_6CDF	0.100	166.0	0.019 0
2,3,4,6,7,8-H_6CDF	0.100	208.0	0.096 0
1,2,3,7,8,9-H_6CDF	0.100	21.0	0.005 0
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	0.010	59.0	0.016 0
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF	0.010	11.0	0.002 4
O_8CDF	0.001	4.9.0	0.002 2
2,3,7,8-T_4CDD	1.000	41.0	0.100 0
1,2,3,7,8-P_5CDD	0.500	104.0	0.025 0
1,2,3,4,7,8-H_6CDD	0.100	20.0	0.010 0
1,2,3,6,7,8-H_6CDD	0.100	33.0	0.070 0
1,2,3,7,8,9- H_6CDD	0.100	28.0	0.020 0
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	0.010	32.0	0.050 0
O_8CDD	0.001	5.9	0.034 0
∑(PCDDs+ PCDDFs)	—	1 546.0	0.550 0

注: 毒性当量因子(TEF)采用国际毒性当量因子I-TEF定义；毒性当量(TEQ)质量分数，折算为相当于2,3,7,8-T_4CDD的质量分数，ng·kg^{-1}。

环境工程学报版权所有

3 结论

1) 本研究中，热等离子体熔融炉中试系统实验时炉膛中心温度可达 1 750 ℃；在熔融后的飞灰中，9 种重金属浸出浓度均低于标准限值；不同重金属元素在熔融过程中由于单质及其化合物熔沸点不同，使其挥发及熔融效果不一致，从而导致浸出减少率各有差异。

2) 使用硫酸硝酸法检测会导致硫酸根离子会与 As 在熔融过程中形成的砷酸钙和亚砷酸钙中钙离子结合，使得 As 的浸出浓度增加。因此，不宜使用硫酸硝酸法检测玻璃态渣中 As 浸出浓度。

3) 太原地区 PCDFs 的含量高于 PCDDs，玻璃态渣中二恶英同系物浓度较飞灰中的分布均匀，二恶英总毒性当量减少率为 99.96%，远低于填埋时二恶英排放限值。因此，该中试系统能有效降低飞灰中的重金属浸出浓度及二恶英的毒性当量。

参 考 文 献

[1] 中华人民共和国生态环境部. 2020年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报[EB/OL]. [2020-08-10]. http://www.mee.gov.cn/ywgz/gtfwyhxpgl/gtfw/202012/P020201228557295103367.pdf.2020-12-28/2021-04-05.

[2] 中华人民共和国生态环境部. 2019年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报[EB/OL]. [2020-08-10]. http://www.mee.gov.cn/ywgz/gtfwyhxpgl/gtfw/201912/P020191231360445518365.pdf.2019-12-31/2021-04-19.

[3] ZHU Y, ZHANG Y, LUO D, et al. A review of municipal solid waste in China: Characteristics, compositions, influential factors and treatment technologies[J]. Environment, Development and Sustainability, 2020(4): 1-20.

[4] MA H T, CAO Y, LU X Y, et al. Review of typical municipal solid waste disposal status and energy technology[J]. Energy Procedia, 2016, 88: 589-594.

[5] LI H M, ZHANG N, GUO X, et al. Summary of flue gas purification and treatment technology for domestic waste incineration[C]//6th International Conference on Energy Materials and Environment Engineering (ICEMEE). ELECTR NETWORK, 508, (2020): 012016.

[6] 章骅, 于思源, 邵立明, 等. 烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧飞灰性质的影响[J]. 环境科学, 2018, 39(1): 467-476.

[7] 杨建楠. 生活垃圾焚烧发电项目垃圾焚烧炉的选型[J]. 电力勘测设计, 2017(4): 71-75.

[8] ZHANG Y Y, WANG L, CHEN L, et al. Treatment of municipal solid waste incineration fly ash: State-of-the-art technologies and future perspectives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 411: 125-132.

[9] WANG P, HU Y, CHENG H. Municipal solid waste (MSW) incineration fly ash as an important source of heavy metal pollution in China[J]. Environmental Pollution, 2019, 252(Part A): 461-475.

[10] 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): 000014672/2020-01495[S]. 中华人民共和国国务院公报, 2021.

[11] WANG X, JIN B, XU B, et al. Melting characteristics during the vitrification of MSW incinerator fly ash by swirling melting treatment[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2015, 19(1): 1-13.

[12] VSSAB C, MH A, GVODE F, et al. Progress in waste utilization via thermal plasma[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2020, 81: 100873.

环境工程学报版权所有

[13] 柴寿明, 王建伟, 陈立波, 等. 热等离子体危险垃圾处理技术研究进展[J]. 现代制造技术与装备, 2016(10): 4-10.

[14] 曹小玲, 陈建行, 熊家佳, 等. 等离子体气化技术处理城市生活垃圾的研究现状[J]. 现代化工, 2014, 34(9): 26-31.

[15] ZHANG Q L, DOR L R, FENIGSHTEIN D, et al. Gasification of municipal solid waste in the plasma gasification melting process[J]. Applied Energy, 2012, 90(1): 106-112.

[16] WANG Q, YAN J H, YONG C, et al. Application of thermal plasma to vitrify fly ash from municipal solid waste incinerators[J]. Chemosphere, 2010, 78(5): 626-630.

[17] TU X, YAN J, MA Z, et al. Vitrification of MSWI fly ash using thermal plasma technology[C]//International Conference on Power Engineering (ICOPE-2007). Hangzhou, PEOPLES R CHINA, OCT 23-27, 2007: 823.

[18] 潘新潮, 马增益, 王勤, 等. 等离子体技术在处理垃圾焚烧飞灰中的应用研究[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 1114-1118.

[19] 李润东, 聂永丰, 王雷, 等. 垃圾焚烧飞灰熔融过程重金属的迁移特性实验[J]. 中国环境科学, 2004, 24(4): 97-100.

[20] 卢欢亮, 王中慧, 汪永红, 等. 等离子体熔融技术处理垃圾焚烧飞灰的中试研究[J]. 环境卫生工程, 2017, 25(4): 51-53.

[21] 高飞, 马增益, 王勤, 等. 热等离子体喷枪在垃圾焚烧飞灰处理中的应用[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(7): 10-14.

[22] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别: GB 5085.3-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

[23] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 固体废物六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法: GB/T 15555.4-1995[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.

[24] 周敏. 垃圾焚烧飞灰浸出特性及其固定化研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.

[25] 环境保护部. 固体废物二恶英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法: GB 5085.3-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

[26] 国家环境部, 国家质量监督检验检疫总局. 生活垃圾填埋场污染控制标准: GB 16889-2008[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.

[27] 张帅毅, 黄亚继, 王昕晔, 等. 模拟垃圾焚烧过程中氯对铅动态挥发特性的影响[J]. 浙江大学学报 (工学版), 2016, 50(3): 485-490.

[28] KARLFELDT K, STEENARI B M. Assessment of metal mobility in MSW incineration ashes using water as the reagent[J]. Fuel, 2007, 86(12/13): 1983-1993.

[29] 孙杨雨, 焦春磊, 谭笑, 等. 生活垃圾焚烧飞灰中重金属的稳定化及其机理研究[J]. 中国科学: 化学, 2016, 46(7): 716-724.

[30] 郝志鹏, 范新秀, 陈璐, 等. 螯合剂稳定化飞灰中Pb和Cd浸出行为研究[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(6): 667-671.

[31] 王学涛, 金保升, 仲兆平. 垃圾焚烧炉飞灰熔融特性及重金属的分布[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(2): 194-198.

[32] 张海英, 赵由才, 祁景玉. 生活垃圾焚烧飞灰重金属的受热特性[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(1): 9-13.

[33] 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.

[34] 胡明, 虎训, 邵哲如, 等. 等离子体熔融危废焚烧灰渣中试实验研究[J]. 工业加热, 2018, 47(2): 13-19.

[35] 陈小亮. 中美二恶英相关标准的比较[J]. 中国环境管理, 2014, 6(3): 26-30.

[36] 潘新潮. 直流热等离子体技术应用于熔融固化处理垃圾焚烧飞灰的实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.

环境工程学报版权所有

[37] 严密. 医疗废物焚烧过程二恶英生成抑制和焚烧炉环境影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.

(责任编辑：金曙光)

Leaching toxicity and dioxin distribution characteristics of MSW fly ash by thermal plasma melting

ZHU Tao[1,2,*], XUE Zeyu[1], WANG Ruonan[1], CHONG Xuyang[1]

1. Institute of Atmospheric Environmental Management and Pollution Control, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

*Corresponding author, E-mail: banboozt@cumtb.edu.cn

Abstract　In order to obtain reference data for industrial application of thermal plasma treatment of fly ash, and to study the leaching concentration changes of 9 heavy metals and the distribution characteristics of dioxins. The test was conducted by heating up to 1 550 ℃ through a thermal plasma melting system with a processing capacity of 5 $t \cdot d^{-1}$ on a pilot scale. The results show that it is not appropriate to use the sulfuric acid nitric acid method to detect the As leaching concentration in the glassy slag. Sulfate ions will combine with the calcium arsenate and calcium ions in the calcium arsenite formed during the melting of As, resulting in an increase in the leaching concentration of As; The leaching concentration of other heavy metals except As has fallen below the national standard concentration limit; the content of PCDFs in Taiyuan area is higher than that of PCDDs, and the content of low-chlorinated furans is higher than that of high-chlorinated furans; the reduction rate of dioxin equivalent after melting treatment 99.96%, down to 0.546 6 $ng \cdot kg^{-1}$, which is far lower than the dioxin emission limit in the landfill standard, indicating that the pilot system can meet the requirements for fly ash treatment. The research results can provide data support for the industrial application of the thermal plasma melting fly ash pilot system.

Keywords　thermal plasma; fly ash; As pollution; heavy metal

环境工程学报版权所有