

研究论文

废物水泥窑共处置过程砷的固定特性及 产物的环境安全性

王 雷¹, 金宜英², 李润东¹, 聂永丰²

(¹ 沈阳航空航天大学辽宁省能源重点实验室, 辽宁 沈阳 110036; ² 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 针对含 As 试样开展熟料煅烧实验、浸出实验、连续提取实验及能谱分析 (SEM-EDS), 以重金属浸出特性及化学形态为指标, 考察 As 在熟料煅烧过程以及水化过程的迁移特性及固定机理。结果表明, 煅烧过程中 As 的固定率较高, 大于 60%, As 在熟料的主要矿物相 C_3S 中的含量范围为 0.4%~0.6%, As 和 Fe 有很强的依存关系, 煅烧过程中 As 生成了稳定的化学形态 $AsCr_xFe_y$ 或 $AsCr_xV_y$, 即便在高 pH 值的水化条件下也能够保持稳定。添加 As 煅烧而成的熟料浸出浓度与未添加时相比无显著提高。BCR 连续提取表明煅烧后 As 的酸可提取态所占比例仅为 0.01%, 而可还原态所占比例最高, 达到 39.35%, 残渣态所占比例占 25.41%, 表明水泥窑处置危险废物过程中, 废物中 As 的含量较高对于共处置过程存在一定环境影响。

关键词: 砷; 水泥窑共处置; 浸出; 化学形态; 连续提取; 能谱分析

中图分类号: X 705

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2011) 03-0816-07

Stabilization of arsenic in waste during co-processing with cement kiln and leaching characteristics of clinker

WANG Lei¹, JIN Yiyang², LI Rundong¹, NIE Yongfeng²

(¹ Key Laboratory of Energy of Liaoning, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110036, Liaoning, China;

² Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The arsenic contained reagent was added to the cement raw meal to produce clinkers. Leaching test, sequential extraction procedures and SEM-EDS analysis were employed to evaluate the migration characteristics and the mineralogy change of arsenic during the sintering and hydration process. The results show the retention rate of arsenic during the sintering process is higher than 60%, while the content of arsenic in C_3S , the major mineral phase in clinker was only 0.4%—0.6%. The SEM-EDS analysis of clinkers show arsenic has a strong dependent relationship with Fe. XRD analysis of clinkers showed the complex compounds with the chemical form of $AsCr_xFe_y$ or $AsCr_xV_y$ were generated during the clinkerisation process, which were more stable under the high pH environment during the hydration process. Leaching test shows that the leaching concentration of arsenic has no considered increase compared to the blank samples. The BCR sequential extraction procedure analysis of the clinkers showed that the exchangeable water and acid-soluble phase of arsenic was only account for 0.01% of the total, while the easily reduced phase of arsenic had the biggest ratio, up to 39.35%. Finally, the residue fraction of arsenic accounts for 25.41% of the total, which show that the co-processing of high arsenic contained waste in the cement kiln has the potential environmental impact.

2010-04-15 收到初稿, 2010-10-10 收到修改稿。

联系人及第一作者: 王雷 (1978—), 男, 讲师。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51077141); 辽宁省创新团队项目 (2008T150)。

Received date: 2010-04-15.

Corresponding author: WANG Lei, wlei05@mails. tsinghua. edu. cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51077141).

Key words: arsenic; co-processing; leaching; mineral phase; sequential extraction; SEM-EDS

引 言

我国的工业固体废物和危险废物产生量逐年上升,2007 年,全国工业固体废物产生量为 38.52 亿吨,工业源中危险废物产生量 4573.69 万吨,其中综合利用量 1644.81 万吨,处置量 2192.76 万吨^[1]。工业固体废物特别是危险废物对环境造成的威胁日益加剧,然而危险废物管理和集中处置设施建设处于严重滞后状态,大部分危险废物处于低水平的综合利用、简单贮存或直接排放状态,集中处置率低,处置水平落后。近年来,废物以及危险废物水泥窑共处置技术逐渐得到重视,随着水泥窑焚烧废物的理论与实践的发展和各国相关环保法规的健全,水泥窑已经成为部分发达国家焚烧处理工业危险废物的重要设施。水泥窑协同处置废物及危险废物的优点在于其本身焚烧温度高、废物停留时间长、窑内焚烧状态稳定、窑内碱性气氛有利于酸性废气的中和、废物处理产物为水泥、温室气体减排,与专门的危险废物焚烧设施相比,技术成熟可靠且成本低^[2-3]。

工业固体废物和危险废物的种类繁多,性质差别显著,多种废物都含有一定量的重金属,已有研究主要针对重金属对熟料的煅烧过程以及对熟料的品质的影响进行研究^[4-10],而重金属在水泥窑焚烧过程中的迁移特性和产品的浸出特性尚不十分明确^[11-12],由于重金属在生料中的含量相对较低,其固定机理更缺乏深入研究。特别是在焚烧设备中呈现挥发状态的重金属,其在水泥窑内煅烧过程以及水泥产品的浸出行为的环境特征更引人关注。本文选取废物中含有的典型重金属 As 作为研究对象,考察其在水泥窑共处置全过程中的固定机理。

1 材料与方法

1.1 材料

实验中所用生料取自某水泥厂,生料由硅质、

钙质、铁质原料及辅助材料混合均匀后制成,烧失量为 35%,生料的石灰饱和系数 (KH)、硅率 (SM) 和铝率 (AM) 对于控制熟料的品质有重要影响,表 1 给出了生料主要化学成分及配料率值。

1.2 方法

1.2.1 熟料的煅烧实验 利用水泥回转窑处置危险废物时,对重金属含量需要进行限定,为了能够明晰熟料中重金属的化学形态,将 As 化合物 (C₆H₈AsNO₃) 和生料均匀混合,使 As 在生料中的质量分数为 3.5%,原因是既要保证煅烧后的熟料中重金属含量高于相关精密仪器的检测限,又要使重金属的添加对熟料品质不产生明显影响。

将生料和 As 化合物在行星研磨仪上混合均匀,加水压制成 $\phi 20\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ 生料片。105℃ 烘干 24 h 后在升降电炉中以 20℃·min⁻¹ 的升温速率升高到 1450℃ 并煅烧 1 h,空气中急冷 (风扇冷却)。冷却后将熟料块在行星研磨仪上磨成 0.08 mm 筛余小于 10% 的细粉。

1.2.2 熟料的水化特性实验 为了研究熟料水化过程中的重金属化学形态变化,将熟料与去离子水以液固比为 0.3 (ml·g⁻¹) 的比例均匀混合,置于塑料瓶中,密封后置于干燥器内养护,养护时间为 1 d、3 d、7 d 和 49 d。达到指定的养护周期后,采用 1:1 的甲醇-丙酮混合液终止水化。具体为采用混合液洗涤样品 5 min,然后采用该混合液漂洗 3 次,漂洗后的样品在马弗炉内于 (60±5)℃ 下烘干 2 h。烘干后的样品采用 XRD 分析仪分析重金属的化学形态。

1.2.3 熟料的浸出特性实验 重金属浸出特性实验按照固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法^[13]进行,固液混合物采用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,滤液采用硝酸酸化至 pH<2,备测重金属含量。

1.2.4 BCR 三步提取实验 1993 年欧共体标准测量与检测局为解决由于不同的学者使用的连续提取

表 1 生料化学组成及配料率值

Table 1 Chemical composition and KH, SM, AM value of cement raw material

Chemical composition/%									KH	SM	AM
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	SO ₃			
13.54	3.04	2.05	43.14	1.55	0.53	0.04	0.005	0.08	0.987	2.657	1.485

表 2 BCR 连续提取方法

Table 2 BCR sequential extraction procedure

Extraction step	Reagent	Extraction condition(nominal target phases)
1	acetic acid ($0.11\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	exchangeable, water and acid-soluble (carbonates)
2	hydroxylammonium chloride($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) adjusted to pH 2 with HNO_3	easily reduced (iron/manganese oxyhydroxides)
3	hydrogen peroxide ($8.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ammonium acetate ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)adjusted to pH 2 with HNO_3	oxidizable (organic matter and sulfides)
4	aqua regia, hydrofluoric acid, nitric acid	residual fraction

流程各异，缺乏一致性的步骤，世界各地实验室之间的数据缺乏可比性等问题，在 Tessier 方法的基础上提出了 BCR 三步提取法^[14-15]。将提取方法按步骤定义为弱酸提取态、可还原态、可氧化态，具体方法见表 2。称取 1 g 样品（干基），按表 2 的提取条件进行重金属连续提取实验，将最后残渣进行消解，测定残渣中重金属含量。

样品采用 $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$ 法消解后用等离子体质谱仪（ICP-MS，SERIES）分析重金属。

晶相分析采用 X-ray powder diffraction（TTR-Ⅲ），加速电压为 50 kV，电流 200 mA。扫描角度范围为 $10^\circ\sim100^\circ$ ，扫描速率 $(2\theta)4(^\circ)\cdot\text{min}^{-1}$ 。

微区成分分析采用场发射扫描电镜（SEM-EDS，JSM-6301）。

2 结果与分析

2.1 煅烧过程 As 的固定机理

2.1.1 煅烧过程 As 固定率 在熟料的煅烧过程中，As 只能固定或者挥发，可以通过测定熟料中 As 量来推算挥发比例。定义固定率 R 为

$$R = \frac{m_c C_c}{m_r C_r + m_f C_f} \tag{1}$$

式中 m_c 为熟料质量， m_r 为生料质量， m_f 为 As 化合物质量， C_c 为熟料 As 含量， C_r 为生料 As 含量， C_f 为 As 化合物中 As 含量。

添加 As 化合物烧制的熟料中 As 的一次固定率为 65.09%。图 1 给出了本文与文献数据^[16]（实心圆点）的对比，可见 As 的输入总量显著提高时，其一次固定率没有显著变化。

2.1.2 As 在熟料矿物相的分布 由于煅烧过程 As 的固定率很高，有必要研究 As 在熟料中的固定机理。在熟料的 4 种主要矿物中， C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 通过固相反应形成，而 C_3S 是通过液相反应形成的。熟料矿物结构中有实际意义的结晶化学特征是在其晶格中具有分布各种杂质离子的能力，这

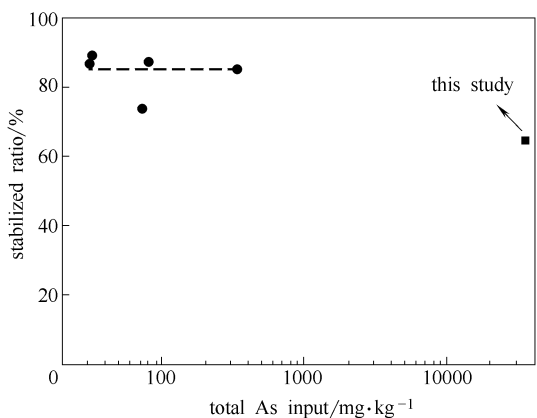


图 1 煅烧过程 As 固定率

Fig. 1 Stabilized ratio of As during sintering process

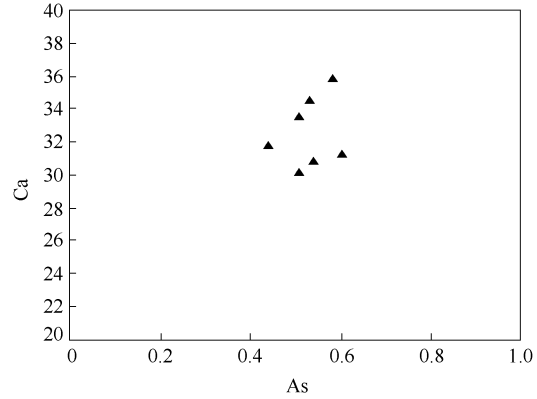


图 2 As 在 C_3S 中的含量

Fig. 2 Incorporation of As in C_3S

些杂质离子以类质同晶的方式取代主要结构元素。正是这些晶体的特殊结构和杂质离子的取代行为为熟料固化重金属元素提供了可能^[16]。

对熟料进行 EDS 分析，识别熟料的主要矿物相 C_3S 和 C_2S ，并分析 C_3S 和 C_2S 中 As 的含量。图 2 给出了 C_3S 中 As 的含量，介于 0.4%~0.6% 之间，表明 C_3S 容纳 As 的能力有限， C_3S 属三方晶系，孤立的 SiO_4 四面体在三方轴上由 Ca 离子连接，并以八面体配位于 3 个未与 Si^{4+} 连接的氧离子，每个分子单胞有 3 个八面体的空洞，足可容纳

其他原子。引入 C_3S 晶格的外来离子可取代 Ca^{2+} 或 Si^{4+} ，亦可占据空穴。在熟料中虽然可以检测到单独的 C_2S 颗粒，然而在 C_2S 中检测不到 As 的存在，另外由于 EDS 的电子束半径大于单独的 C_3A 以及 C_4AF 颗粒的尺寸，所以无法检测到纯 C_3A 以及 C_4AF 物相。

图 2 表明能够固溶进 C_3S 或 C_2S 的 As 含量很低，而 As 在熟料中的固定率高达 65.09%，因此有必要研究 As 在熟料中的化学形态。采用 XRD 对熟料进行了分析（图 3），可见熟料中的主要矿物相为 C_3S 和 C_2S 。在图谱中没有检测到关于 As 的硅酸盐或铝硅酸盐，而是检测到 $AsCr_xFe_y$ 或 $AsCr_xV_y$ 。

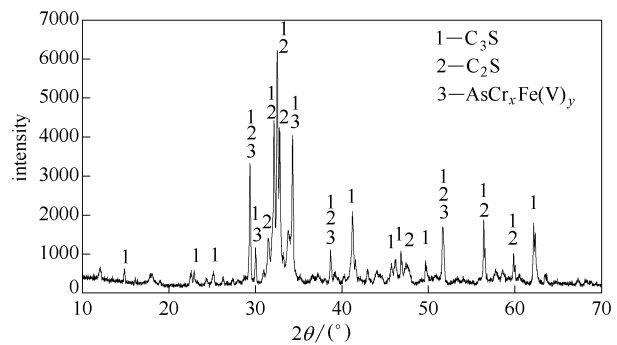


图 3 添加 $C_6H_8AsNO_3$ 烧制而成的熟料 XRD 谱图
Fig. 3 XRD curve of clinker produced by raw material with addition of $C_6H_8AsNO_3$

在生料的烧制过程中添加重金属会对熟料的晶体成长和形貌产生影响^[17]。图 4 表明添加 $C_6H_8AsNO_3$ 后烧制的熟料呈现出大颗粒的形状。采用能谱分析 (EDS) 对熟料重金属的聚集点进行

了分析，在 90 个样本分析结果中，有 22 个样本检测到 As 的存在，结果表明 As 在熟料中的分布非常不均匀，图 5 给出了熟料的背散射电子相以及图示微区的 EDS 分析结果，在 As 富集的区域可见检测到的 Ca、Fe、Si、Al 和 S 等元素，多样本分析可以发现 As 和 Fe 有很高的依存关系，由图 6 可见，熟料中 As 和 Fe 的含量呈一定的线性关系，这也证实了图 3 的分析结果。

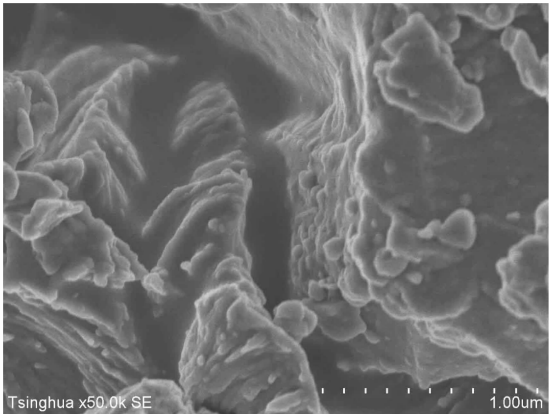


图 4 添加 As 烧制而成的熟料的 SEM 图
Fig. 4 SEM image of clinker produced by raw material with addition of $C_6H_8AsNO_3$

2.2 水化过程 As 的固定机理

2.2.1 熟料的 As 浸出特性 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，因此，有必要研究熟料的长期浸出特性。水泥熟料中重金属的环境特性主要靠各种浸出特性实验进行考察，浸出反映的是在 pH、氧化还原作用、溶解性有机物和生物活性作用下，材料发生分

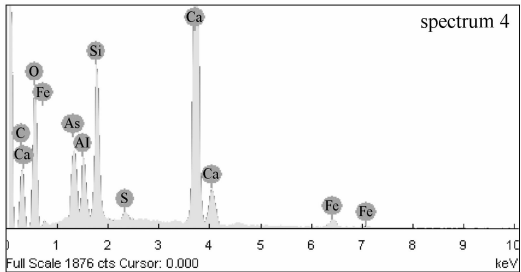
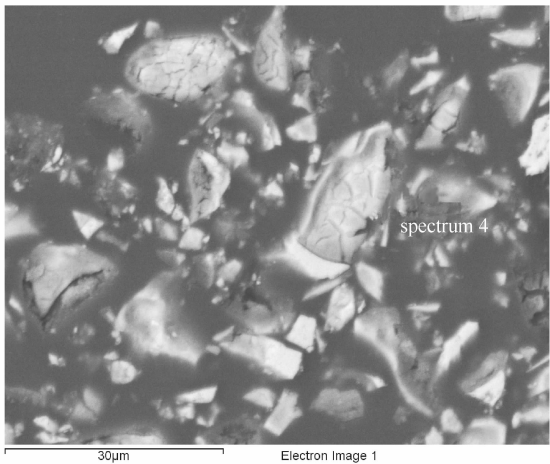


图 5 熟料的背散射电子像及 EDS 分析
Fig. 5 Back scattered image and EDS analysis of clinker

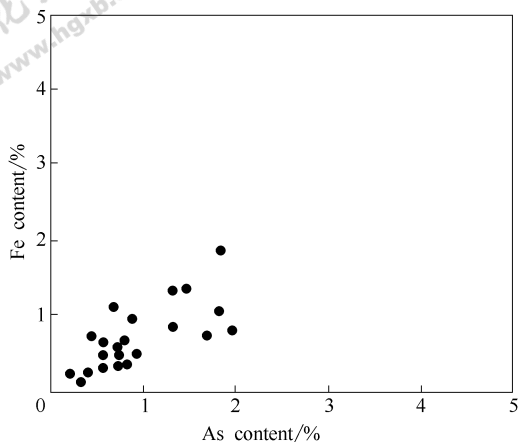


图 6 熟料中 As 和 Fe 的含量关系

Fig. 6 Correlation of As and Fe in clinker

解、解吸或络合等反应，使固相中的无机或有机污染物释放后进入液相的过程。根据固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法（HJ/T 299—2007）对添加 $C_6H_8AsNO_3$ 烧制而成的熟料中 As 浸出特性进行分析（图 7），结果表明添加 $C_6H_8AsNO_3$ 后烧制的熟料的 As 浸出浓度与未添加时（空白）相比略有增加，但总体上 As 的浸出浓度仍然较低。

2.2.2 水化过程 As 的化学形态变化 为了研究经过高温煅烧后的重金属是否会重新释放到环境中，对熟料水化过程中 As 的化学形态进行了研究。

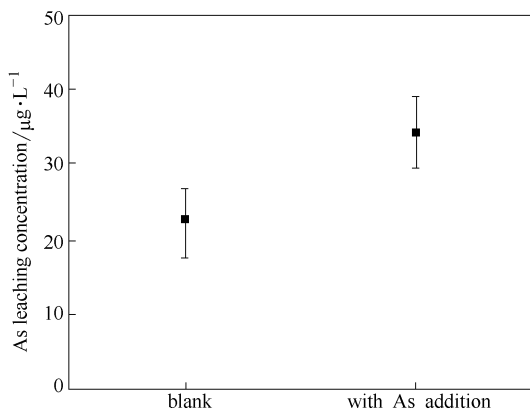


图 7 熟料中 As 的浸出特性

Fig. 7 Leaching characteristics of As in clinker

图 8 给出了添加 As 后烧制的熟料在不同水化龄期的 XRD 图。可见水化产物的主要成分为 CH。水化时间为 1 d 的水化样品中即有强烈的 $Ca(OH)_2$ 衍射峰，说明熟料遇水即发生化学反应，各个组分开始溶解。 C_3S 和 C_2S 水化都会生成 $Ca(OH)_2$ ，因此水泥的水化作用开始后，基本上是在含碱的 $Ca(OH)_2$ 的饱和溶液中进行的，而饱和 $Ca(OH)_2$ 的 pH 值很高（12.3），从而导致熟料在水化过程中的高 pH 值，进而对重金属的浸出产生重要影响。水化龄期增加到 7 d， C_2S 衍射峰消失，而 CH 的强度逐渐增加。水化龄期增加到 49 d， C_3S

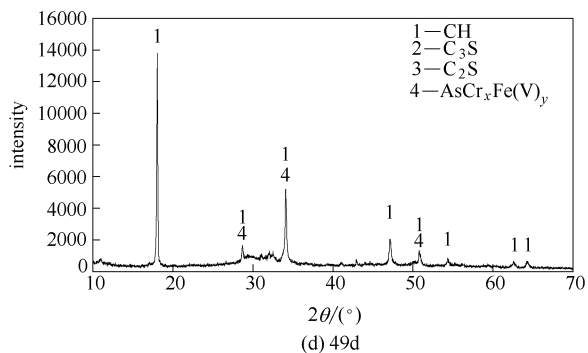
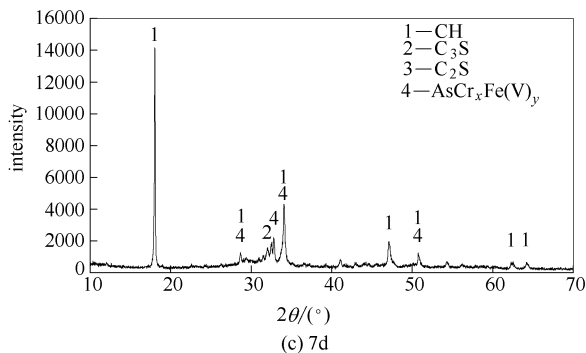
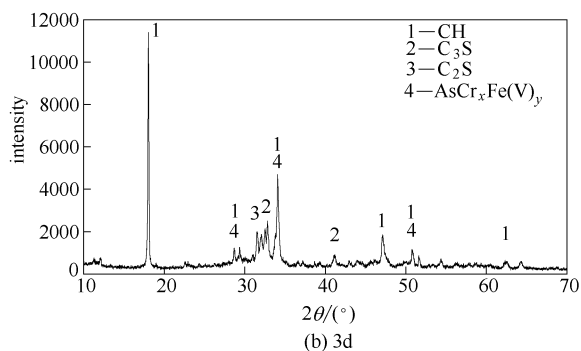
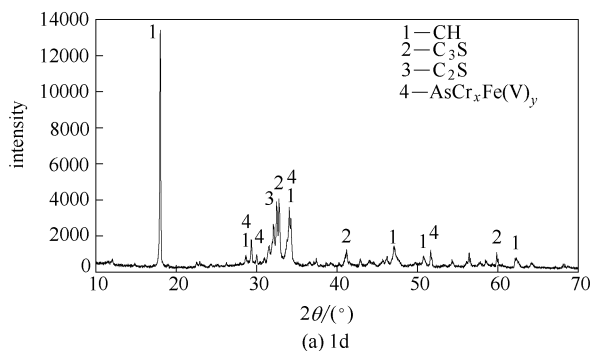
图 8 添加 $C_6H_8AsNO_3$ 后烧制的熟料在不同水化龄期的 XRD 图Fig. 8 XRD images of clinker produced by raw material with addition of $C_6H_8AsNO_3$ at different hydration periods

表 3 煅烧过程熟料的 As 化学形态分布

Table 3 Chemical species distribution of As in clinker after sintering process/%

Exchangeable, water and acid-soluble(carbonates)	Easily reduced (iron/manganese oxyhydroxides)	Oxidizable (organic matter and sulfides)	Residual fraction
0.01	39.35	16.5	25.41

的衍射峰消失。在水化的不同龄期内，As 呈现出不同的化合物，包括 $\text{AsCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}$ 和 $\text{As}_{14}\text{Cr}_3\text{V}$ ，可见 As 与 Cr、Fe 和 V 有很强的结合力。需要指出，XRD 分析的检测限为 3%，这意味着只有含量大于 3% 的重金属化合物才能被检测到。另外，在熟料的水化样品中，重金属的衍射峰往往和熟料的主要成分的衍射峰相重叠，从而给分析带来了难度。

2.2.3 熟料使用过程 As 的浸出潜能 浸出实验是目前进行水泥产品中重金属固定效应研究的主要手段，其反映的是由 pH 值定义的酸性或碱性条件下重金属的浸出行为，而目前缺少专门针对水泥这类具备高碱性以及强大酸缓冲能力物质的浸出方法^[15]。由于水泥混凝土的高碱性缓冲体系，使用现有的标准方法，浸出液或振荡抽出液在短时间内 pH 值就会上升到 12 左右，这与浸出方法中所模拟的使用环境相差甚远，从而使现有浸出方法适用性降低，并且大多数重金属离子在高碱性环境下溶出量会降低。另外水泥混凝土等材料中重金属的含量很低，分析难度大，单纯依靠浸出研究很难明确熟料中的重金属固化机制及其浸出机理。

为了评价 As 在不同环境条件下的浸出特性，采用 BCR 连续提取法对添加 As 烧制而成的熟料中 As 的浸出潜能进行了分析（表 3）。假定熟料中 As 的总量为 100%，分别计算出 As 的 4 种化学形态所占的比例。可见 As 在第 1 步中的比例很小，仅为 0.01%，说明在弱酸性条件下 As 浸出的可能很小，这也证明了浸出实验结果的正确性。As 的可还原态所占的比例最高，达到了 39.35%，说明在还原性条件下 As 溶出的可能性较大，As 以可氧化态和残渣态存在的比例基本相当。BCR 连续提取说明，尽管浸出实验表明使用国家标准浸出方法得到的 As 的浸出浓度很低，然而这不能说明熟料在使用过程中 As 的浸出行为是安全的，当环境处于氧化性以及还原性条件下，As 的浸出潜能很高。

3 结 论

(1) 熟料煅烧过程中 As 的固定率较高，介于

60%~90% 之间，与煅烧过程 As 的输入总量没有明显关系；

(2) 在 C_3S 中，As 的含量介于 0.4%~0.6% 之间，在 C_2S 中检测不到 As 的存在；

(3) 在熟料中 As 以复杂化合物 AsCr_xFe_y 或 AsCr_xV_y 的形式存在，表明 As 对 Cr、Fe 和 V 有很高的依存性；

(4) 添加 $\text{C}_6\text{H}_8\text{AsNO}_3$ 后烧制的熟料的 As 浸出浓度为 $34.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，与未添加时基本持平；

(5) 添加 $\text{C}_6\text{H}_8\text{AsNO}_3$ 后烧制的熟料中 As 的可还原态和可氧化态所占比例分别达到 39.35% 和 16.5%，表明水泥窑处置危险废物过程中，废物中 As 的含量较高对于共处置过程存在一定环境影响。当环境处于氧化性以及还原性条件下，As 的浸出潜能很高。

References

[1] National Bureau of Statistics of China. 1st national pollution source survey report[EB/OL]. [2010-02-06]. http://www.stats.gov.cn/tjgb/qttjgb/qgqttjgb/t20100211_402621161.htm

[2] Zhu Guizhen (朱桂珍). Study on incineration of hazardous waste with cement turning kiln [J]. *Environmental Protection* (环境保护), 2000, **3**: 14-16

[3] Yuan Ling (袁玲), Shi Huisheng (施惠生). Eco-cement-durable development direction of metropolis cement industry [J]. *Cement* (水泥), 2002, **5**: 1-4

[4] Andrade F R D, Maringolo V, Kihara Y. Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker [J]. *Cem. Concr. Res.*, 2003, **33**: 63-71

[5] Caponero J, Tenorio J A S. Laboratory testing of the use of phosphate-coating sludge in cement clinker [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2000, **29**: 169-179

[6] Stephan D, Maleki H, Knöfel D, Eberb B, Hårdtlb R. Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases (II): C_3A and C_4AF [J]. *Cem. Concr. Res.*, 1999, **29**: 651-657

[7] Stephan D, Maleki H, Knöfel D, Eberb B, Hårdtlb R. Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases (I): C_3S [J]. *Cem. Concr. Res.*, 1999, **29**: 545-552

[8] Stephan D, Maleki H, Knöfel D, Hårdtl R. High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker (II): Influence on the hydration

- properties [J]. *Cem. Concr. Res.*, 1999, **29**: 1959-1967
- [9] Lan Mingzhang (兰明章), Wang Caiyun (王彩云), Cui Suping (崔素萍). Study on formation of hydration product of cement with Cd^{2+} [J]. *Cement (水泥)*, 2008, **11**: 8-10
- [10] Stephan D, Maleki H, Knöfel D, Härdtl R. High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker (I): Influence on burning process and formation of phases [J]. *Cem. Concr. Res.*, 1999, **29**: 1949-1957
- [11] Qiao Lingshan (乔龄山). Several problems about utilizing waste in cement plant (IV): Basic principals of co-processing of waste with cement kiln [J]. *Cement (水泥)*, 2003, **10**: 1-5
- [12] Achternbosch M, Bräutigam K R, Gleis M, Hartlieb N, Kupsch C, Richers U, Stemmermann P. Heavy Metals in Cement and Concrete Resulting from the Co-incineration of Wastes in Cement Kilns with Regards to the Legitimacy of Waste Utilization [M]. INIS-CNRS; Fors Tehnungszentrum Karlsruhe, 2003: 187
- [13] HJ/T 299—2007 [S]
- [14] Zhang Junli (张俊丽), Liu Jianguo (刘建国), Li Cheng (李橙), Jin Yiyi (金宜英), Nie Yongfeng (聂永丰). Comparison of fixation effects of heavy metals between cement rotary kiln co-processing and cement solidification/stabilization [J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2008, **29** (4): 1138-1142
- [15] Hohberg I, de Groot G J, van der Veen A M H, Wassing W. Development of a leaching protocol for concrete [J]. *Waste Management*, 2000, **20** (2): 177-184
- [16] Zhang Junli (张俊丽). Environmental safety of heavy metals in hazardous waste co-processing in cement rotary kiln [D]. Beijing: Tsinghua University, 2006
- [17] Kolovos K, Tsivilis S, Kakali G. SEM examination of clinkers containing foreign elements [J]. *Cem. Concr. Com.*, 2005, **27**: 163-170