



# 电镀污泥焚烧后的灰渣分析

刘刚, 池涌, 蒋旭光, 刘炳池, 严建华, 岑可法

(浙江大学热能工程研究所; 能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027)

**摘要:** 焚烧法是防止污泥中重金属污染的有效方法, 电镀污泥焚烧处理后的灰渣中含有大量的重金属, 需要对灰渣中的成分进行试验研究。对电镀污泥在管式炉内进行了不同焚烧温度和焚烧时间的试验后, 将高温焚烧后的电镀污泥灰渣进行了 X 射线衍射(XRD)和能谱分析(EDX), 得到了电镀污泥焚烧后的灰渣成分与焚烧温度和焚烧时间的关系。图 5 表 1 参 8

**关键词:** 环境工程学; 危险废物; 电镀污泥; EDX 分析; XRD 分析; 焚烧灰渣

**中图分类号:** X705      **文献标识码:** A

## Analysis Study on Residues of Incinerated Electroplating Sludge

LIU Gang, CHI Yong, JIANG Xu-gang, LIU Bing-chi, YAN Jian-hua, CEN Ke-fa

(National Key Lab of Clean Energy Utilization; Institute of Thermal Engineering,

Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Incineration is an effective way of preventing pollution due to heavy metals contained in sludge. The disposed residues of incinerated electroplating sludge, because of containing a lot of metals, need further investigation of its constituting components. Electroplating sludge, after having been incinerated in a tube furnace at different temperatures, and for different time spans, has been studied by energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) and X-ray diffractometry (XRD). The relationship between the constituting components of the residues of incinerated electroplating sludge and the temperature, as well as the span of time of incineration is herewith obtained. Figs 5, table 1 and refs 8.

**Keywords:** environmental engineering; dangerous waste; electroplating sludge; EDX analysis; XRD analysis; incineration residue

电镀污泥是电镀废水处理过程中产生的产物, 是一类常见的典型危险废弃物, 含有大量难以降解的有害重金属, 具有易积累、不稳定、易流失等特点, 如不加以处理任意堆放, 这些重金属在雨水作用下, 将引起严重的环境污染, 若对电镀污泥处置不当, 还会造成更严重、更长远的二次污染<sup>[1]</sup>。

电镀污泥的资源化是对电镀污泥处置的最佳方法, 但资源化处置生产成本高, 经济收益率低, 还不能形成规模效益<sup>[2,3]</sup>。近年来, 随着公众环境保护和

资源回收意识的提高、国际环保工业技术的蓬勃发展, 利用以焚烧为代表的热化学处理技术对电镀污泥进行预处理或安全处置逐渐引起人们的重视<sup>[4,5]</sup>。与其它热处理法相比, 焚烧法是最经济的热处理法, Espinosa 等人<sup>[6,7]</sup>对电镀污泥在炉内焚烧的热特性及其重金属 Cr 的迁移规律做了研究, 认为: 90% 以上的 Cr 留在了焚烧灰渣中; 清华大学张衍国研究<sup>[8]</sup>认为: 焚烧是防止污泥重金属污染的优先处理方法。广东某废物处理中心处理电镀污泥的方法是先焚烧预处理, 焚烧后的污泥减容减量都能达 90% 以上, 焚烧渣中 useful 金属含量得到浓集。

虽然电镀污泥内的可燃成分较少, 并不适合单独焚烧处置, 但是由于在实际处置过程中, 电镀污泥

收稿日期: 2005-11-25      修订日期: 2006-02-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50276055)

作者简介: 刘刚(1975-), 男, 山东东营人, 博士生, 从事危险废弃物热处置研究。

不是单独进行处理的,而是与其它危险废物混在一起进行热处置,同时焚烧法对于电镀污泥中重金属等在高温条件下的迁移和析出规律有较大的影响。所以,对于高温焚烧法处置电镀污泥的研究还是非常必要的。本文对原始电镀污泥以及电镀污泥焚烧后的灰渣进行了 X 射线衍射(XRD)和能谱分析(EDX),并对分析结果作了进一步的分析。

## 1 电镀污泥焚烧灰渣分析试验

### 1.1 试验物料选取

表 1 电镀污泥重金属及其它元素分析

Tab.1 Heavy metals and other elements analysis of electroplating sludge

Cr/mg·kg <sup>-1</sup>	Zn/mg·kg <sup>-1</sup>	Cu/mg·kg <sup>-1</sup>	Pb/mg·kg <sup>-1</sup>	Ni/mg·kg <sup>-1</sup>	Hg/mg·kg <sup>-1</sup>	Fe/%	Ca/%	Mg/%	K/%	Na/%	P/%	Cl/%
28828.66	1036.34	25778.52	424.48	4976.33	0.453	12.93	2.01	4.06	0.02	0.50	0.78	0.31

### 1.2 试验方法

首先将进行了脱水与细化预处理的电镀污泥在高温定碳炉内进行焚烧,试验温度分别设定为 500℃、700℃和900℃,焚烧时间为 1 h。试验过程中通入 800 ml·min<sup>-1</sup> 瓶装空气,模拟焚烧炉内的氧化环境。为研究焚烧时间对电镀污泥的影响,在焚烧温度900℃的工况,设定物料焚烧时间为 30 min、60 min、120 min 进行了试验。并将电镀污泥的焚烧灰

渣进行 EDX 和 XRD 分析。X 射线衍射试验工况为,起始角 = 5°,终止角 = 70°,步宽 = 0.02°,波长 = 1.5406 nm,电压 = 40 kV,电流 = 80 mA。

## 2 试验结果及分析

图 1 ~ 图 4 是电镀污泥在不同焚烧温度下焚烧灰渣的 EDX 谱图及成分分析结果。

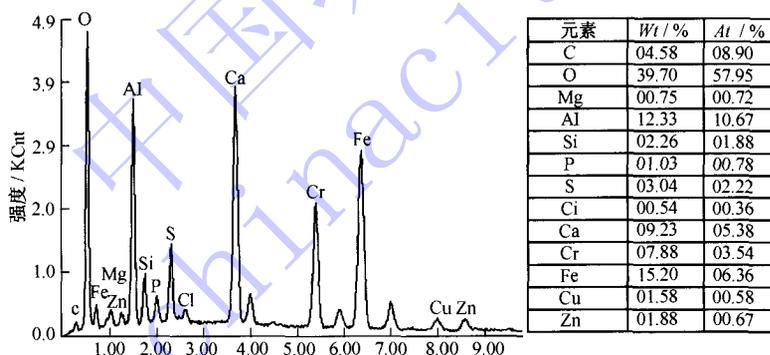


图 1 电镀污泥 500℃60 min EDX 谱图及成分分析

Fig 1 EDX result and element analysis of electroplating sludge after 60 minutes incineration at 500℃

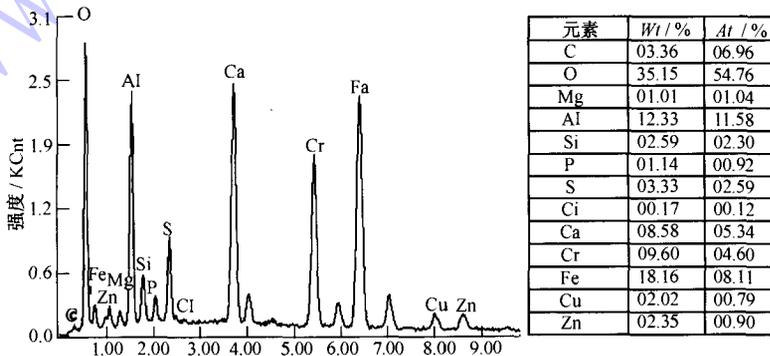


图 2 电镀污泥 700℃60 min EDX 谱图及成分分析

Fig 2 EDX result and element analysis of electroplating sludge after 60 minutes at 700℃

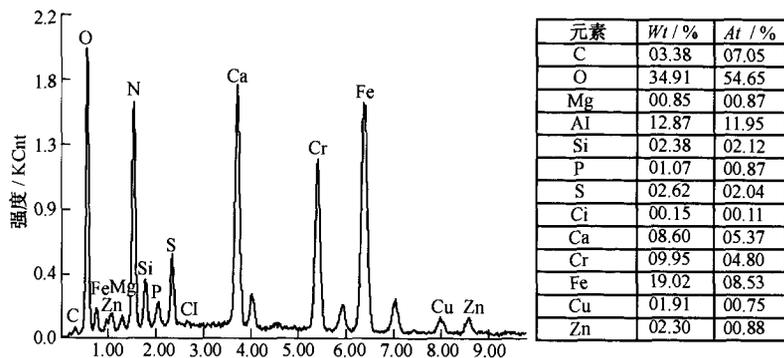


图3 电镀污泥 900℃60 min EDX 谱图及成分分析

Fig 3 EDX result and element analysis of electroplating sludge after 60 minutes at 900°C

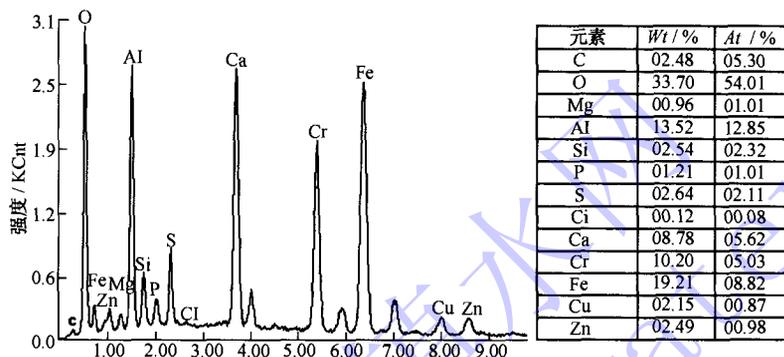


图4 电镀污泥 900℃120 min EDX 谱图及成分分析

Fig 4 EDX result and element analysis of electroplating sludge after 120 minutes at 900°C

对电镀污泥灰渣的 XRD 晶相分析可知:温度为 500℃时,电镀污泥焚烧灰渣中的的主体成分组成是 CaCO<sub>3</sub> 和 CaSO<sub>4</sub>,由于 CaCO<sub>3</sub> 的不稳定性,温度超过 700℃(包括700℃)以上,在电镀污泥的焚烧灰渣成分中没有再检测到 CaCO<sub>3</sub>,这说明 CaCO<sub>3</sub> 已经基本完全分解。但在全部工况下所得的灰渣中,CaSO<sub>4</sub> 都是其中的主要组成部分,而且 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一直存在于所有工况下所得到的电镀污泥灰渣中。

结合扫描电镜可以发现:在焚烧温度超过 900℃后,电镀污泥焚烧灰渣中出现了玻璃状物质,进一步增加焚烧时间,灰渣逐渐出现了细小的晶体结构,结合 XRD 和能谱分析可知:该晶体为 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>。Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 晶体的出现不仅与焚烧温度有关,而且与焚烧时间的关系也非常紧密。结合对电镀污泥灰渣的能谱分析结果表明:在不同工况下,电镀污泥内的主要元素种类没有发生大的波动,900℃下 O 元素的含量减少与电镀污泥中 CaCO<sub>3</sub> 的分解反应有关,微量元素如:Cl,S 等,还附存于灰渣之中。

在相对较低的温度 500℃、700℃下,灰渣中检测出了 ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,但在更高的温度中并没有找到,说明 ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 只能存在于较低温的工况,随着温度的升高,ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 不断分解,温度超过 700℃以上已经分解完全。在高温 900℃下,Cr 与其它重金属元素发

生了反应,形成复杂的金属化合物及络合物,检测到的产物有:Ca<sub>2</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O<sub>0.5</sub>,Cr<sub>1.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>0.5</sub>,Na<sub>4</sub>(CrO<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)。

电镀污泥灰渣的能谱分析结果显示,在不同工况下,电镀污泥内的主要元素种类没有发生大的波动。900℃下,氧元素的含量减少,这和电镀污泥中 CaCO<sub>3</sub> 的分解反应有关。其它重金属元素的含量都有所上升。微量元素,如:Cl,S 等,还赋存于灰渣之中,这与它们与重金属形成的化合物有关。其它几个工况下的能谱分析结果与终温 900℃工况一致,在这里不一一叙述。

图 5 是在空气气氛下,不同焚烧温度和时间下电镀污泥灰渣的 XRD 结果。通过对在空气下,不同终温、不同反应时间下所得到的电镀污泥产物的 XRD 分析可知:在 500℃下,电镀污泥的主体成分组成是 CaCO<sub>3</sub> 和 CaSO<sub>4</sub>,但到了 700℃以上,包括在 700℃下的电镀污泥灰渣中没有检测到 CaCO<sub>3</sub>,这说明 CaCO<sub>3</sub> 已经基本分解完全。但在所有工况下所得的灰渣中,CaSO<sub>4</sub> 都是其中的主体组成部分。在 Espinosa<sup>[6]</sup> 的研究中,他指出:经 500℃以上焚烧得到的电镀污泥灰渣中,CaSO<sub>4</sub> 和 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 是灰渣中的主体组成部分。本试验所研究的电镀污泥样品中也存在 P、F 等微量元素,但其含量过低,鉴于试验

设备条件所限(检测不出含量低于 5% 的物质),在试验灰渣中没有检测出类似  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  的化合物。 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  在 900℃ 工况下得到的灰渣中,也是一种主要的组成物质。

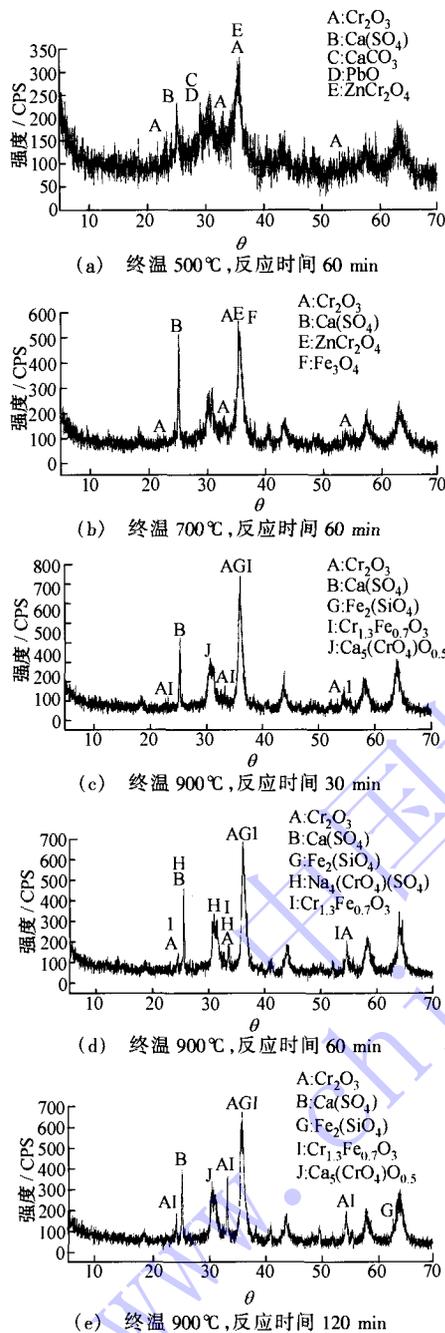


图 5 电镀污泥渣的 XRD 分析

Fig 5 XRD analysis of incineration residue of electroplating sludge

$\text{Cr}$  元素及其化合物一直是人们关注的对象。在本试验所有工况下所得到的电镀污泥灰渣中,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  一直存在,这和污泥内大量存在的  $\text{Cr}$  元素不无关系。低温 500℃、700℃ 下,灰渣中检测出了  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,但在更高的温度中并没有找到。在高温 900℃ 下, $\text{Cr}$  与其它重金属元素发生了反应,检测到的产物有:  $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$ 、 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{0.5}$ 、 $\text{Na}_4(\text{CrO}_4)_3$

( $\text{SO}_4$ )。在对城市生活垃圾焚烧灰渣中  $\text{Cr}$  元素进行研究,本试验的 XRD 分析结果证实了这一结果。 $\text{Cr}$  元素与电镀污泥内其它元素的反应是复杂的,仅通过 XRD 的研究得出其产物结构,对了解整个反应过程来说还远远不够,但这方面的信息将有助于了解  $\text{Cr}$  元素在电镀污泥灰渣经热处理前后的特性变化。

### 3 结论

(1)能谱分析结果显示,在不同工况下,电镀污泥灰渣内的主要元素种类没有发生大的波动。随着温度的升高,电镀污泥灰渣逐渐出现晶体结构。在 900℃ 下,  $\text{O}$  元素的含量减少,这和电镀污泥中  $\text{CaCO}_3$  的分解反应有关。

(2)由 XRD 分析可知,在所有工况下所得到的电镀污泥灰渣中,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaSO}_4$  都是其中的主体组成部分。在 500℃ 下,电镀污泥的主体成分还有  $\text{CaCO}_3$ ,但到了 700℃ (包括 700℃) 以上,  $\text{CaCO}_3$  已经基本分解完全,电镀污泥灰渣中检测不到  $\text{CaCO}_3$ 。 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  是在 900℃ 工况下得到的灰渣中的一种主要组成物质。在低温 500℃、700℃ 下,灰渣中检测出了  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 。

(3)经过高温热处理后的电镀污泥灰渣,  $\text{Cr}$  元素存在于许多  $\text{Ca-Al}$ 、 $\text{K-Al}$  硅酸盐中,在高温 900℃ 下检测到的产物有:  $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$ 、 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{0.5}$ 、 $\text{Na}_4(\text{CrO}_4)_3(\text{SO}_4)$ ,这些包含  $\text{Cr}$  元素的化合物能导致  $\text{Cr}$  元素极易浸出到自然环境中。因此,高温焚烧处理后的灰渣仍属于危险废物,需要作进一步的安全处置。

### 参考文献:

- [1] Zhang Zhong-min, Song Zhi-hui. Formation and treatment of electroplating sludge [J]. *Sci./Tech. information development & Economy*, 2003, 13(5):91~92.
- [2] Liao Changhua, Sun Shuiyu, Chen Qingbang. Study on metal recovery and innocuous disposal of electroplating sludge using incineration[J]. *Shanghai Environmental Science*, 2002, 21(8):491~500.
- [3] Chen Fan-zhi, Chen Qing-bang, Yan You-ping, et al. Comprehensive utilization of electroplating sludge with copper and nickel[J]. *Environment and development*, 2001, 16(1):20~22.
- [4] Zhang Ruobing, Chi Yong, Lu Shengyong, et al. Study in distribution characteristics of heavy metals from municipal solid waste incineration [J]. *Journal of Engineering thermophysics*, 2003, 24(1):149~152.