

二次酸洗工艺对垃圾焚烧飞灰重金属脱除效果的影响研究

王中页¹ 罗津晶¹ 季喆² 毛中建²

(1 厦门大学环境与生态学院 环境科学研究中心 福建厦门 361005)

(2 新源中国环境科技责任有限公司 福建厦门 361008)

摘要 以某垃圾焚烧电厂采集的飞灰研究为例,在普通酸洗处理后加入有机酸二次酸洗,分析不同浓度酸液及酸洗时间,对飞灰重金属的洗脱效果影响情况。

关键词 飞灰 二次酸洗 重金属洗脱

中图分类号:X705

文献标识码:A

文章编号:1672-9064(2013)02-089-03

酸溶液提取法是一种常见的针对垃圾飞灰重金属的处理方法,由于高浓度 H^+ 存在时可提高飞灰中重金属的浸出率,从而分离飞灰中的重金属,并通过重金属沉淀技术提取酸洗液中的重金属成分。常用的提取液有盐酸、硫酸和硝酸,它们对金属的浸出效率都较高^[1]。郑丽婷等人比较了水洗、酸洗以及水洗结合酸洗工艺对飞灰中重金属元素 Cu、Zn 和 Pb 洗脱率的影响,发现酸洗工艺后 Cu、Zn 的洗脱率大幅度增加,Pb 基本沉淀在酸洗后的残渣中。

然而,传统的无机酸洗存在很大不足,如硫酸、盐酸成本较高、危险系数大、且硫酸不易将飞灰中 Pb 浸出等^[2]。陆鲁等人比较了盐酸、硫酸和碱溶液对飞灰中重金属的浸出效果,发现盐酸、硫酸对 Zn、Fe 等金属离子浸出率很高,但硫酸浸出的缺点是不能将 Pb 浸出,因此必须在硫酸浸出后增加其他的酸。

本文以湖北某垃圾焚烧电厂收集的飞灰为研究对象,在传统的无机酸洗处理后加入有机酸二次酸洗^[2,3],考察二次酸洗工艺对飞灰中重金属的洗脱效果,探讨不同有机酸种类及酸洗时间对飞灰重金属洗脱效率的影响以及酸洗过程对飞灰表面形态的改变,以期对垃圾焚烧飞灰的重金属酸洗处理工艺提供数据支持。

1 材料与实验方法

1.1 材料

实验所用飞灰样品采自湖北某生活垃圾焚烧发电厂静电除尘器,采用随机采样法。根据飞灰来源的不同,将灰样标记为 H_1 、 H_2 ,其中 1 系列为焚烧烟气在脱酸塔前采集的灰样,2 系列为焚烧烟气经脱酸塔脱酸处理后采集的灰样。

1.2 试验方法和仪器

飞灰的部分重金属总量测定采用 USEPA 3052 $HNO_3+HF+HClO_3$ 法微波消解灰样,使用 ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7500 Ce, 美国)测定消解液重金属浓度;毒性浸出实验严格按照 HJ/T 300-2007 固体废物浸出毒性标准方法进行^[4],使用 ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7700X, 美国)测定浸出液重金属浓度。使用场发射扫描电子显微镜(Leo-1500, 德国)对酸洗前后的飞灰样品进行表面形态观察和区域元素分布分析。飞灰粒径分布采用标准筛分称重法。

在二次酸洗实验前,飞灰须先经过一定的预处理,预处理操作分为两步:(1)水洗:称取一定量的原始飞灰,按照 10:1(L/kg)的比例与 RO 水混合均匀,振荡 10min 后将混合液过 0.45 μ m 混合纤维滤膜真空抽滤,滤饼干燥均化,记为水洗灰;(2)酸洗:称取一定量水洗灰,按照 40:1 的酸灰比与酸洗液(成分为硫酸和盐酸混合液)混合,振荡 3h 后将混合液过 0.45 μ m 混合纤维滤膜真空抽滤,滤饼干燥均化,记为酸洗灰 AWF。

二次酸洗试验中,称取 15g 干燥酸洗灰,按照 40:1 的酸灰比与酸洗液混合均匀,放入恒温摇床在 25 $^{\circ}$ C、180rpm 条件下振荡。然后混合液过 0.45 μ m 混合纤维滤膜真空抽滤。滤液使用 ICP-MS 测定酸洗液重金属离子浓度,滤饼在 105 $^{\circ}$ C 下干燥、均化后用于毒性浸出实验。实验中的酸洗液分别是 0.29mol/L、0.50mol/L、1.00mol/L 醋酸和 0.20mol/L 柠檬酸,所得到的酸洗灰依次标记为 AWF-0.29C、AWF-0.50C、AWF-1.00C 和 AWF-N。

2 结果与讨论

2.1 原始飞灰的主要组成及粒径分布

表 1 为原始飞灰样品中部分金属元素总量分布。从表中可以看出,脱酸塔处理前后得到的飞灰样品中重金属含量有一定差异,经过脱酸塔处理后,飞灰中大部分金属含量(除 Cr 外)均高于未处理前样品,这说明飞灰中所含金属浓度与烟气处理工艺有关。飞灰中 Zn、Pb 的含量远高于其他五种元素,这主要是由于垃圾中的 Zn、Pb 经过高温焚烧后形成低熔点的 $ZnCl_2$ 和 $PbCl_2$,被飞灰吸附在表面^[5]。而焚烧烟道中温度较高,Hg 主要以气态形式从灰样表面挥发,因此所有灰样中 Hg 浓度为零。

表 1 原始灰样部分金属元素含量分布 mg/kg

元素	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
H_1	411.3	1174.3	8241.7	338.1	200.0	0	2417.7
H_2	286.9	1517.7	9913.3	388.9	276.1	0	3488.1

表 2 为不同种类飞灰的粒径分布表。飞灰样品的粒径主要分布在 74~149 μ m 范围内,其中 H_2 灰样中大粒径(149~187.5 μ m)飞灰较 H_1 飞灰多,为 26.43%; H_1 灰样中小粒径(小于 74 μ m)飞灰所占百分比高于 H_2 飞灰,达到 17.47%。垃圾焚烧电厂烟气处理工艺对飞灰粒径大小有一定影响。

作者简介:王中页,女,硕士研究生,主要从事大气污染物控制技术、材料吸附剂改性方向研究。

2.2 不同酸种类对飞灰金属浸出率的影响

在两次酸洗过程中,选取 H₁ 灰样为酸洗对象,经过水洗酸洗预处理后,再分别以 0.50mol/L、1.00mol/L 醋酸和 0.20 mol/L 柠檬酸溶液作为酸洗液,酸洗 3h,得到的灰样依次标记为 AWF-0.50C、AWF-1.00C 和 AWF-N。根据不同酸种类洗涤后酸洗灰重金属浸出量的不同,得到图 1 数据。从图中可以看出,0.50mol/L 醋酸处理后的灰样中 Cr 和 As 毒性浸出浓度较酸洗前有所减少,而 Pb 浸出浓度则显著增加,是未处理前的 3 倍。这可能是由于醋酸可与 Pb 形成醋酸铅络合物,将其从飞灰内部溶出并络合在表面,令 Pb 更容易被浸出。随着醋酸浓度的增加,Cr 的浸出量呈现先降低后增加的趋势,其余 5 种金属的毒性浸出浓度无显著变化。柠檬酸因其分子结构中含有 3 个羧基,酸性强于醋酸,经柠檬酸酸洗处理后,灰样各金属毒性浸出浓度均升高。因此,一步酸洗处理结束后增加二步酸洗,对飞灰重金属浸出毒性的降低与金属种类有关,在实际工艺中可根据飞灰中金属元素的种类及含量而选取不同的二步酸洗条件。

2.3 酸洗时间对飞灰重金属浸出的影响

研究酸洗时间的作用时选取 H₂ 灰样中 Cd、Pb 元素作为研究对象,以 0.29mol/L 醋酸溶液作为酸洗液,酸洗时间分别为 1h、2h、3h、8h 和 16h,得到不同酸洗时间处理下灰样毒性浸出浓度对比,如图 2 所示。酸洗时间的延长对飞灰中 Cr、Pb 的洗脱效果影响不大。飞灰中 Cd、Pb 的毒性浸出浓度基本保持不变。随着酸洗的增加,飞灰中 Cu 的浸出浓度呈现先升高后降低的趋势,As 的浸出浓度则随着时间的增加而增加。酸洗时间的延长,可以小幅度降低大部分金属的毒性浸出浓度,但延长酸洗时间会导致能耗增多,增加工艺的运行成本,在实际应用时需要根据情况进一步调试出最佳时间。

2.4 酸洗前后飞灰表面形态分析

图 3 中 A~D 分别为 H₁ 灰样在不同酸洗处理过程中所得灰样的扫描图,放大倍数为 50 万倍。从图中可以看出,H₁ 灰样(图 A)颗粒呈不规则结构,且分布稀松、不同结构间存在大量空隙;有机酸洗后,灰样的表面不规则结构被破坏,出现针状晶体。图 B、C 为不同浓度醋酸洗涤后的灰样,随着醋酸浓度的增加,飞灰表面出现的针状晶体增多,且其表面堵塞大量负载物情况,这可能是由于大量醋酸进入飞灰的孔隙结构中,破坏孔墙;而酸洗后存在大量金属络合物(如醋酸铅络合物),粘附在针状晶体上。柠檬酸与醋酸相比,酸洗的破坏性较弱,产生的针状晶体较少,但表面仍粘附大量金属络合物。

EDS 能谱得到灰样表面元素的质量分布,如表 3 所示。飞灰的主要成分包括 C、O、Cl、Ca、Na 等无机元素及 Zn、Pb

表 2 不同飞灰粒径分布表

粒径分布	H ₁	H ₂
> 187.5 μm	1.17	4.43
149 ~ 187.5 μm	4.14	26.43
74 ~ 149 μm	74.15	67.44
44 ~ 74 μm	17.47	<1%
37 ~ 44 μm	2.31	/
回收率	98.77	99.01

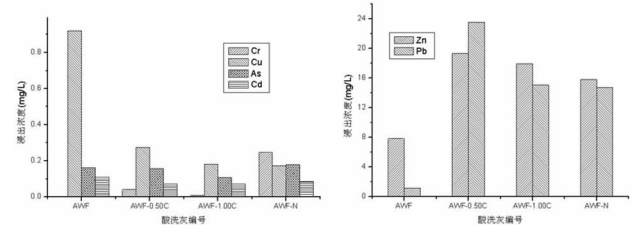


图 1 不同酸种类对酸洗灰重金属浸出浓度的影响

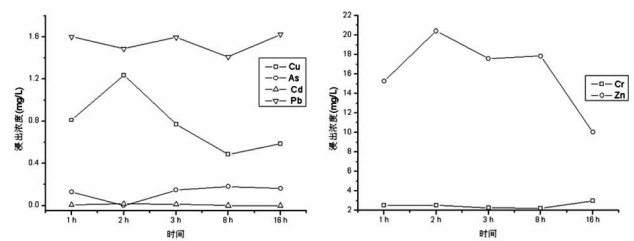


图 2 酸洗时间对飞灰重金属浸出浓度的影响

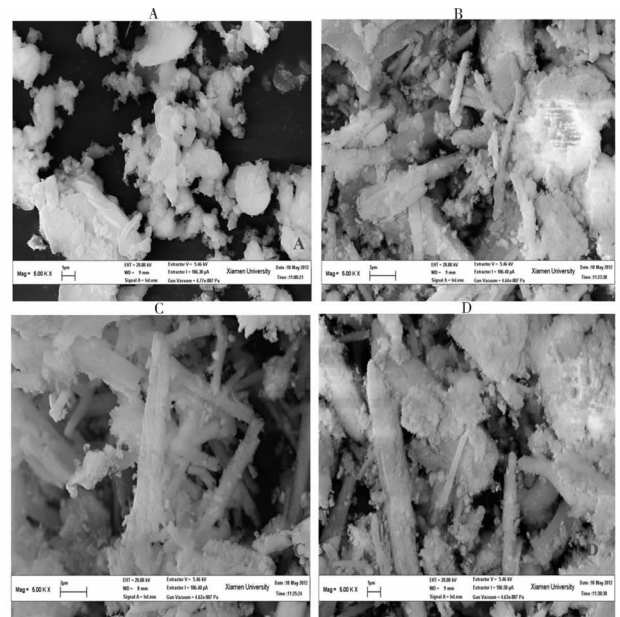


图 3 不同灰样的 SEM 扫描谱图

A: H₁; B: AWF-0.29 C; C: AWF-0.50 C; D: AWF-N

等金属元素,其中无机元素占 90% 以上,Zn、Fe 等金属元素含量较少。酸洗后,飞灰表面的 Zn、Fe、Al 等金属含量均增

表 3 不同灰样表面部分元素质量分数分布

%

	C	O	Ca	Zn	Fe	Al	S	Cl	Na
H ₁	41.67	24.30	3.79	1.47	0.77	0.53	4.30	9.34	5.53
AWF-0.29 C	13.52	47.66	13.42	2.83	3.99	1.19	10.57	-	-
AWF-0.50 C	13.26	48.07	13.60	1.83	4.81	1.09	10.42	-	-
AWF-N	18.89	44.55	10.75	3.07	4.33	1.60	8.26	-	-

(下转第 92 页)

表5 酚试剂分光光度法测得的试验结果

未知样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9
吸光度 A	0.023	0.030	0.038	0.086	0.094	0.102	0.189	0.276	0.332
吸光度 A - A ₀	0.011	0.018	0.026	0.074	0.082	0.090	0.177	0.264	0.320
甲醛含量/μg	0.043	0.085	0.132	0.421	0.469	0.517	1.039	1.561	1.897

知样品进行甲醛测定,根据绘制的曲线计算所测未知样品含量,得到结果见表5。

3.2 乙酰丙酮分光光度法实验测定结果

(1)标准曲线绘制。根据乙酰丙酮分光光度法测定的标准曲线数据见表6,测定的标准曲线为:

$$y=0.021x+1.16\times 10^{-3}\gamma=0.9998$$

(2)对未知样品的测定。用乙酰丙酮分光光度法对9个

表6 乙酰丙酮分光光度法标准曲线

甲醛含量/μg	0	1.0	4.0	10.0	20.0	30.0	35.0
吸光度 A	0.024	0.045	0.110	0.231	0.453	0.657	0.756
吸光度 A - A ₀	0.000	0.021	0.086	0.207	0.429	0.633	0.732

未知样品进行甲醛测定,根据绘制的曲线计算所测未知样品含量,得到结果见表7。

表7 乙酰丙酮分光光度法测得的试验结果

未知样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9
吸光度 A	0.026	0.027	0.028	0.034	0.035	0.036	0.047	0.058	0.065
吸光度 A - A ₀	0.002	0.003	0.004	0.010	0.011	0.012	0.023	0.034	0.041
甲醛含量/μg	0.040	0.087	0.135	0.420	0.468	0.516	1.039	1.563	1.896

3.3 2种方法测定结果比较

(1)试验原理:酚试剂分光光度法和乙酰丙酮分光光度法实验原理相似,都是利用溶液的显色反应,通过吸光度不同,测定甲醛含量。

(2)试验步骤:酚试剂分光光度法和乙酰丙酮分光光度法实验仪器一样,操作步骤相似,操作简单,容易实现。酚试剂分光光度法标准曲线绘制范围在0.056~2.0μg;乙酰丙酮分光光度法标准曲线绘制范围在0~35.0μg。从标准曲线绘制的方法可以看出,酚试剂分光光度法测定范围小于乙酰丙酮分光光度法。

(3)测定准确性:从2种方法对9个未知样品的含量测定结果可以看出,2种方法测得的结果相差很小,同一样品2种方法均可使用。但从样品2,3,4和5,6,7的吸光度变化看到,酚试剂的吸光度变化范围较大,对甲醛的显色反应更敏

感,因为酚试剂分光光度法绘制曲线范围小,所以在对低含量样品的测定中,乙酰丙酮分光光度法需要调整曲线范围,绘制小浓度曲线。

4 结论

通过比对试验,可知酚试剂分光光度法和乙酰丙酮分光光度法原理相似,都是通过吸光度不同,测定甲醛含量;试验操作步骤简单,容易实现;并且测定结果无显著性差异。因此,这2种方法都可供环境监测人员用于对环境空气的甲醛浓度的测定。

参考文献

- 1 胡春. 酚试剂分光光度法测定室内空气中的甲醛浓度. 工程质量, 2002(11)
- 2 王苏勤;吕多佳. 乙酰丙酮分光光度法测定室内空气中的甲醛. 苏州大学学报(工科版), 2003(6)

(上接第90页)

大,更多Zn被酸溶出,附着在飞灰表面。Pb、Cr、Cu、As等金属元素含量低于仪器检测限,故未能检测出。

3 结论

以湖北某垃圾焚烧电厂采集的不同灰样为研究对象,比较了有机酸洗对飞灰重金属的洗脱效果,得到以下结论:

(1)垃圾焚烧电厂烟气处理工艺与飞灰粒径及重金属含量有关,灰样经过脱酸塔处理后,除Cr外,其余5种金属含量均增高。脱酸后飞灰大粒径灰样较多,而脱酸前飞灰小粒径灰样较多。

(2)醋酸及柠檬酸二次酸洗对飞灰重金属的洗脱效果与金属种类有关。其中,0.50mol/L醋酸处理使得飞灰中Cr、As毒性浸出量降低,而0.20mol/L柠檬酸处理则导致飞灰各重金属毒性浸出量升高。

(3)延长酸洗时间,可小幅度降低金属的毒性浸出浓度,

但会增加能耗。其中Zn和Cu的浸出浓度在16h酸洗后分别降低34.2%和27.6%。

(4)SEM-EDS结果显示,酸洗处理会破坏飞灰表面不规则块状结构,形成大量针状晶体;且酸洗后飞灰表面Zn、Fe、Al等金属含量比例均增大。

参考文献

- 1 郑丽婷,刘阳生. 水洗及酸洗过程对焚烧飞灰中Cu、Zn和Pb洗脱率影响的试验研究. 北京大学学报(自然科学版), 2009, 5(03)
- 2 陆鲁,赵由才. 生活垃圾焚烧飞灰预处理与稳定化研究. 环境卫生工程, 2005, 13(5)
- 3 黄翠红,孙道华,李清彪,等. 利用柠檬酸去除污泥中镉、铅等研究. 环境污染与防治, 2005, 27(1)
- 4 HJ/T 300-2007. 固体废物浸出毒性浸出方法-醋酸缓冲溶液法
- 5 聂永丰. 三废处理工程技术手册: 固体废物卷. 北京: 化学工业出版社, 2002