

垃圾焚烧飞灰酸洗废水的处理技术研究

季喆¹ 王中页² 罗津晶² 毛中建¹

(1 新源中国环境科技责任有限公司 福建厦门 361008

(2 厦门大学环境与生态学院 环境科学研究中心 福建厦门 361005)

摘要 介绍垃圾焚烧飞灰酸洗废水的来源及危害,综述酸洗废水的处理技术,重点介绍了化学沉淀和物理化学处理手段。并对某垃圾焚烧电厂飞灰酸洗废水进行硫化物沉淀试验研究,讨论药剂投加量、pH值、重金属浓度对沉淀效果的影响。

关键词 垃圾焚烧 飞灰 酸洗废水 处理技术

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1672-9064(2013)01-079-03

1 来源及危害

垃圾焚烧飞灰是指在垃圾焚烧厂烟气净化系统收集而得的焚烧残余物,约占垃圾焚烧灰渣总量的20%,其主要化学组成为Ca、Si、Al、Cl,含量随垃圾种类和焚烧条件而变化^[1,2]。飞灰因其中含有浸出毒性很高的重金属、可溶性盐类和有机氯化物(多氯联苯和二噁英),被普遍认为是一种危险废物,对环境威胁极大。在我国,随着垃圾焚烧技术的广泛应用,焚烧飞灰的产量逐年增加。

酸溶液提取法因其成本低廉,工艺简单,能同时去除飞灰中的重金属及可溶性盐类,可操作性强等优势,日益受到广泛关注^[3]。酸溶液提取法又称飞灰酸洗,常用的酸液包括盐酸、硫酸、硝酸等。郑丽婷等人发现,用硫酸酸洗飞灰,Cu、Zn的洗脱率明显增加^[4]。Seham等利用盐酸和乙酸对二次飞灰进行酸洗,有68%的Zn和98%的Pb被洗脱到盐酸和乙酸中,洗脱液的重金属仍需进一步提取回收^[5]。薛军采用盐酸作为浸出剂,对垃圾焚烧飞灰中重金属进行浸出试验,大量金属离子被盐酸提取,进入酸洗液中^[6]。

飞灰酸洗液中重金属的浓度和种类形态各异,表1列出某垃圾焚烧电厂飞灰酸洗液中各重金属的浓度,其中Zn²⁺和Cu²⁺浓度较大,若不采取进一步处理而直接排放,会对周围环境及人类健康造成极大的危害。过量摄入重金属会破坏生物体的消化系统、神经系统及内分泌系统,引起肝硬化、肠炎等疾病,严重危害人体健康^[7]。此外,重金属废水排入土壤,累积在植物体内,会阻碍植物生长发育,造成农业、林业减产^[8]。

目前国内外众多学者对实验室规模的飞灰酸提取做了详细分析,效果明显,不少酸洗工艺已经应用于垃圾焚烧处理厂。然而在各种酸洗工艺的研究中,对酸洗液中重金属的进一步提取回收涉及较少,是飞灰酸洗研究领域的空白,因此,研究含重金属的酸洗液废水的处理方法具有极其重要的意义。酸洗废水中重金属含量如表1所示。

表1 某垃圾焚烧电厂飞灰酸洗废水中各重金属含量 mg/L

Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb
6.421	178.547	891.185	21.026	26.675	21.735

2 处理方法研究现状

虽然酸洗液废水是较新型的污染废水,其中存在的重金属元素仍与其他工业废水类似,参考电镀废水的处理手段进

行处置,大体可归纳为化学法、物理化学法、生物法和高效捕集剂法等,其中以化学法和物理化学法为主^[9]。各种方法可单独应用,也可组合应用。

2.1 化学法

化学法包括中和沉淀法、硫化物沉淀法、铁氧体共沉淀法和高分子捕集法等^[10]。表2列出了各种化学沉淀法的原理及优缺点对比。

王威、朱建梅等人利用氧化钙作为沉淀剂,在实验室模拟对含铬及锰的强酸性重金属废水的去除,通过增加氧化钙的投放量,铬去除率最高可达100%。他将中和沉淀用于实际工程,采用序批式平流沉淀池,压缩空气搅拌并投加氧化钙,能够准确控制出水达标排放^[11]。在硫化物沉淀技术中,除了典型的硫化钠药剂外,近年来也出现许多有机高分子硫化剂,如三巯基三嗪三钠盐(TMT-15),二羟基二硫代磷酸盐等。当废水中同时存在多种金属离子且pH值较低时,可以采用硫化物与中和沉淀联用的方法,达到稳定pH及去除重金属离子的目的。常用的有CT铁氧体法,以FeCl₃替代FeSO₄,设置铁屑还原塔。铁还原和铁沉淀同时进行,反应速度快,不需要通风加氧设备,减少设备投资和操作费用。

2.2 物理化学法

表2 各种化学处理方法对比^[10,11]

	中和沉淀法	硫化物沉淀法	铁氧体沉淀法
原理	投加碱中和剂,使废水中重金属离子形成溶解度较小的氢氧化物或碳酸盐沉淀 $\text{OH}^- + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}(\text{OH})_2 \downarrow$	投加硫化物沉淀剂使重金属离子生成溶解度小的硫化物沉淀 $\text{S}^{2-} + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{MS} \downarrow$	投加铁盐,使废水中的各种金属离子形成不溶性的铁氧体晶析出 $(3-x)\text{Fe}^{2+} + x\text{M}^{2+} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_{3-x}\text{M}_x(\text{OH})_6 - \text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4 \downarrow$
常用药剂	碱石灰、消石灰	硫化钠、硫化钾 有机高分子硫化剂	氯化铁、硫酸亚铁
优缺点	流程简单、操作方便、运行成本低;对高浓度废水处理基本能达到排放标准;对pH要求高、出水pH需中和后才能排放;沉淀物细小不易沉降;沉渣量大、含水率高、易二次污染	重金属硫化物溶解度比其氢氧化物的溶解度更低,去除更彻底;反应出水pH无需中和可直接排放;沉淀物颗粒小,易形成胶体;运行维护费用较高	工艺紧凑、设备简单;同时去除多种离子,产生的沉淀颗粒大,容易分离,产物可二次利用;操作时间长,消耗能量多,需要充足的氧气条件

作者简介:季喆(1968~),女,本科,工程师,主要从事废水和固体废物处理的设计及研究工作。

重金属废水的物理化学法主要包括吸附法、溶剂萃取法、离子交换法、膜分离技术 4 大类。

吸附法是应用多孔吸附材料吸附处理废水中重金属的一种方法,常用的吸附剂有活性炭、沸石、硅藻土、大洋多结核矿等。活性炭价格昂贵,使用时需要定期更换炭,应用常受到限制。废水中重金属一般以阳离子或阴离子形式存在,应用溶剂萃取法时要采用有较高选择性的萃取剂,虽分离效果显著,但溶剂的流失和再生过程耗能较大。离子交换法是利用离子交换剂分离废水中重金属离子的方法。目前常用的离子交换树脂有阳离子交换树脂、阴离子交换树脂、螯合树脂和腐植酸树脂等。离子交换的推动力是离子间浓度差和交换剂上的功能基对离子的亲和力,离子交换剂具有吸附、交换双重作用,分离效果好^[12]。膜分离技术是利用特殊的半透膜,在外界压力的作用下,在不改变溶液中化学形态的基础上,将溶剂和溶质进行分离或浓缩的方法。由于膜分离效率随时间增加而呈现衰退趋势,需定期更换,膜分离技术的应用受到很大限制。

在废水重金属的实际处理技术中,以传统的碱中和沉淀法应用最为广泛。然而处理后废水的 pH 值太高,上层清液必须移到中和池加酸反调至 pH=6~9 后才能排放。处理过程繁琐,即耗时又增加运行成本。由于重金属硫化物的溶解度比其氢氧化物的溶解度更低,去除效果更彻底,而且反应后 pH 值在 7~9 之间,不需要反调节便可直接排放,缩小占地面积。因此,硫化物沉淀法去除工艺将成为今后酸洗废水重金属去除的趋势。

3 硫化物沉淀法处理过程的工艺控制

硫化物沉淀法处理工艺一般分为混合池和浓缩沉淀池两部分,包括废水调节 pH、投药(硫化物及助凝剂)、混合搅拌、静置沉淀 4 个过程。每个过程的工艺控制对重金属的去除率及出水效果都有一定影响。以某垃圾焚烧电厂的酸洗飞灰为例,采用 TMT-15 为硫化剂,确定反应 pH、药剂投加量和重金属浓度对去除率的影响。工艺过程中混合搅拌及静置沉淀参数分别为:先快搅 600r、30s;后慢搅 75r、10 min;静置沉淀 60min。

3.1 TMT-15 投加量的影响

取 100 mL 实际酸洗废水,废水中各重金属浓度如前表 1 所示,用 1M NaOH 调节至 pH=6.8。得到不同硫化剂投加量下各重金属去除率,如表 3 所示。

表 3 不同投加量下酸洗废水各重金属去除率

TMT-15 投加量 / (mg/L)	108.7	434.8	869.6	1304.4	2608.8	6848.1
Cr	99.90	99.74	99.76	99.56	100.00	99.03
Cu	99.72	99.64	99.93	99.90	99.99	100.00
Zn	90.19	77.12	98.30	94.77	98.89	98.87
As	99.81	99.93	99.91	99.92	99.88	99.76
Cd	61.42	39.39	88.23	78.79	99.97	100.00
Pb	99.97	99.48	99.23	99.31	100.00	99.85

经过硫化物沉淀后,酸洗液出水 pH 值均为 6.6~7.6 之

间,符合工业废水中关于 pH 排放规定。从图 1 中看出,硫化剂对各重金属的去除率随其投加量的增加变化趋势不呈线性关系,当 TMT-15 投加量为 2608.8 mg/L 时,基本酸洗液絮凝效果最佳,各重金属脱除效果均可达 98% 以上。在沉淀过程中无需添加其他助凝剂即可以达到较好的沉淀速率,去除耗时短。

3.2 反应 pH 的影响

取 100mL 实际酸洗废水,用 1 M NaOH 调节废水 pH 分别为 6、7、8、9, TMT-15 的投加量为 2608.8mg/L。经过静置沉淀后废水各重金属去除率与 pH 对应关系如图 1 所示。

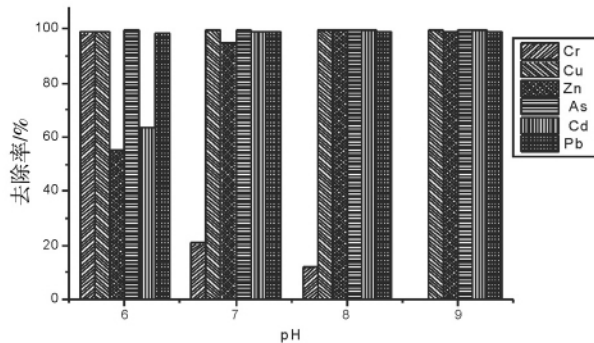


图 1 pH 对废水去除率的影响

经过硫化物沉淀后,酸洗废水出水 pH 值分别为 6.30、7.29、7.82、9.23,废水经过絮凝后,pH 值变化不大。这可能是由于沉淀过程将重金属以硫化物沉淀的形势分离,不消耗废水中的 OH⁻ 离子。从图 1 可以看出,在 pH=9 时,除 Cr 外,其余重金属去除率达 99% 以上,但此时 Cr 几乎没有去除;在 pH=7 时,除 Cr 外,其余 5 种重金属的去除率均在 95% 以上, Cr 的去除率仅为 21%。由于酸洗废水中 Cr 的浓度较低,仅为 6.4mg/L, TMT-15 沉淀时无法形成较大的颗粒硫化物沉降,导致其去除率偏低。

3.3 重金属浓度的影响

取 100 mL 浓度较低的酸洗废水,浓度值如表 4 所示,用 1M NaOH 调节废水至 pH=6.8。得到不同硫化剂投加量下各重金属去除率,如表 5 所示。

表 4 低浓度酸洗废水中各重金属含量 mg/L

Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb
0.147	1.368	32.526	0.596	0.152	2.855

表 5 不同投加量下低浓度酸洗废水各重金属去除率

TMT-15 投加量 / (mg/L)	108.7	217.4	434.8	869.6
Cr	74.99	91.67	100.00	100.00
Cu	96.78	97.06	95.12	98.50
Zn	44.99	49.66	71.66	98.93
As	74.57	65.79	66.78	58.98
Cd	98.00	98.17	97.30	99.22
Pb	98.86	98.00	98.66	95.97

从表 5 可以看出,低浓度下 TMT-15 对 Cr、Cd、Zn、Cu 和 Pb 的去除率可达到 95% 以上,而 As 的去除率仅为 58.98%。与高浓度重金属废水的去除率对比得出, TMT-15 硫化物沉

定法更适用于高浓度废水酸洗废水。酸洗废水浓度较低时,可以考虑使用中和沉淀法加以去除。

4 总结与建议

通过硫化物沉淀法模拟处理实际垃圾焚烧电厂的酸洗废水,结果表明 TMT-15 硫化剂去除率高,处理后出水水质较好,且废水 pH 对处理工艺影响不大。

鉴于酸洗废水中各金属浓度较低,成分复杂多样,处理要求又非常严格,在今后的废水处理领域,建议重点考虑对环境无影响药剂的代用品的开发和利用;寻找效果好、成本低的水处理技术和药剂的研发应用;加强各种处理技术的联合应用^[13,14]等。

参考文献

- 1 王军,蒋建国,隋继超,等.垃圾焚烧飞灰基本性质的研究.环境科学,2006,27(11)
- 2 倪静,赵由.城市生活垃圾焚烧飞灰的处理与综合利用.环境卫生工程,2006,2(14)
- 3 杨志泉,周少奇.垃圾焚烧飞灰中重金属污染物控制的研究进展.环境卫生工程,2006,13(4)
- 4 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(03)

- 5 Nagib,S,K.Inoue.Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and or alkaline leaching.Hydrometallurgy,2000,56(3)
- 6 薛军,王伟,汪群慧.传统酸浸和微波酸浸处理飞灰重金属的效果及重金属的形态变化特征.环境科学,2008,29(2)
- 7 王飞镛,邱清华,王开毅.新型淀粉黄原酸盐从镍电解液中除铜的研究.有色金属:冶炼部分,1999,19(02)
- 8 陶有胜,张克仁.电冶废水的治理及综合回收利用研究.矿产综合利用,1994,18(4)
- 9 周本省.工业水处理技术.北京:化学工业出版社,2002
- 10 马前,张小龙.国内外重金属废水处理新技术的研究进展.环境工程学报,2007.1(7)
- 11 朱建梅.中和沉淀-UASB-SBR 工艺处理小流量、高浓度化工废水.常州工程职业技术学院学报,2005,45(3)
- 12 王绍文,齐龙武.硫化物沉淀法处理重金属废水的实践与发展.城市环境与城市生态,1993,6(3)
- 13 刘有才,钟宏,刘洪萍.重金属废水处理技术研究现状与发展趋势.广东化工,2005,32(4)
- 14 周平,黄汝常.去除废水中重金属离子的新工艺研究.中国给水排水,1998,14(4)

(上接第 76 页)

显受到制约,要充分发挥水体的原有功能需采取一定的工程性或非工程性措施,水质对应于其功能已受到污染;④重污染:P>2.0,各项水体指标的总均值已超过标准 1 倍以上,部分指标可能超过标准数倍,水体功能已受到严重危害,如不采取必要的措施,直接利用其水体功能可能是危险的。对这类水体必须采取必要的措施,或改变其功能,或付诸行动开展污染整治。

各采样点的综合污染指数及评价结果见表 3。

由表 3 数据可知,水质已达到污染程度,水体功能明显

表 3 综合评价结果

	综合污染指数	评价结果
A	1.39425	污染
B	1.3855	污染

(上接第 78 页)

公路建设对完善区域的城市交通网络和促进当地的社会经济发展具有十分重要的意义,但公路工程建设将带来一定的社会影响,通过进行社会环境影响评价,可及早发现项目实施过程中带来的各种消极的社会影响及变化过程,进一步优化行动实施方案,较大程度地减少潜在的社会矛盾与冲突,维护受影响民众的合法权益,更好地促进项目的实施,保

受到制约,要充分发挥水体的原有功能需采取一定的工程性或非工程性措施。

4 小结

通过此次对眉湖水质的分析,可以看出眉湖水水质有被污染的迹象,多项指标值已超过相应的标准值,其水体功能明显受到制约,因此,学校相关部门要充分发挥水体的原有功能需采取一定的工程性或非工程性措施,以保障眉湖景观的水质。

参考文献

- 1 王蜀南,王鸣周.环境水文学.北京:中国水利水电出版社,1996
- 2 何书会.水资源评价方法与实例.北京:中国水利水电出版社,2008
- 3 陈娇娇.合肥市环城水系水质评价与现状分析.绿色科技,2011(6)
- 4 陈永灿,郑敬云.多因子水质评价方法及其对三峡库区水质的评价.水利,2010(6)

证成功率和可持续发展。

参考文献

- 1 董小林.公路建设项目社会环境影响评价若干问题的研究.西安交通大学学报,1996
- 2 黄昌生.公路建设项目社会环境影响评价.青海交通科技,2004(4)
- 3 李福.公路社会环境影响评价.交通与科技,2005(6)

美巴将合建全球最大生物燃料公司

巴西最大的蔗糖和乙醇生产公司将和美国最大的生物燃料贸易公司合作成立全球最大的生物燃料企业。整合后的

合资企业将拥有年供应 100 亿 L 的乙醇的能力,对世界乙醇消费市场具有重要的影响力。