

湿法脱除垃圾焚烧飞灰重金属的研究

毛中建¹, 王中页², 罗津晶², 张杰儒², 季喆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:以福建和湖北垃圾焚烧发电厂采集的飞灰为研究对象, 比较了单独水洗、水洗结合酸洗等工艺对飞灰重金属的洗脱效果, 考察了不同酸洗工艺条件下飞灰重金属浸出毒性的变化。结果表明: 在水灰比为 10 时水洗效果最佳, 水洗结合酸洗处理可有效降低飞灰重金属浸出毒性, 部分飞灰经湿法脱除后可作为普通废物排放。

关键词: 飞灰; 水洗; 酸洗; 重金属洗脱

中图分类号: X701.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-8206 (2013) 02-0006-04

Using of Wet Process to Remove of Heavy Metals from Waste Incineration Fly Ash

Mao Zhongjian¹, Wang Zhongye², Luo Jinjing², Zhang Jieru², Ji Zhe¹

(1. Newsky (China) Environment & Tech Co., Ltd, Xiamen Fujian 361008; 2. Environmental Science Research Center, College of the Environment & Ecology, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005)

Abstract: Taking the fly ash samples obtained from Fujian and Hubei waste incineration plants as the research subjects, the effects of water washing and wash+acid washing for heavy metal extraction from fly ash were compared. The changes of leaching toxicity of heavy metals from fly ash were investigated under different acid washing conditions. The results showed that the effect of water washing was best when the ratio of water to fly ash was 10 : 1 (L/kg). Water+acid washing process can effectively reduce the leaching toxicity of heavy metals. Part of fly ash can be disposed as ordinary waste after treated by wet-extraction process.

Key words: fly ash ; water washing ; acid washing ; heavy metal extraction

焚烧飞灰是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%^[1]。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, 被普遍认为是一种危险废物, 对环境威胁极大。焚烧飞灰的表面和内部均富集大量重金属, 其中以 Pb 和 Zn 最多, 浸出浓度高达 35.84 mg/L 和 5.98 mg/L, 直接填埋严重污染地下水水质^[2]。飞灰的粒径越小, 表面所富集的重金属浓度就越高^[3]。

目前, 焚烧飞灰的处理技术主要有水泥固化/稳定化法、熔融固化法、化学药剂稳定法、酸碱溶液提取法、微生物淋滤提取法等^[4]。飞灰经水泥固化后体积增大, 增加了后期填埋的处置成本; 且飞灰中富含高浓度的碱土金属盐酸盐和硫酸盐, 在固化过程中会严重阻碍水泥的水化作用, 影响水泥对重金属的固化, 导致部分重金属 (Cd、Cr⁶⁺、Mo 和 Zn 等) 的浸出浓度远远超过浸出毒性标准^[5]。飞灰熔融固化过程通过高温将二恶英等有毒物质分解, 能耗很大; 熔融过程中 Pb、Cd、S 及 Cl 等元素的挥发性较高, 容易造成二次污染^[6]。化学药剂稳定飞灰常采用硫化物 (硫代硫酸钠、硫化钠) 和高分子螯合剂作为稳定药剂, 价格较

昂贵, 稳定效果与飞灰中所含重金属种类有关^[7-8]。酸碱溶液提取法可以分离飞灰中的重金属, 并通过重金属沉淀技术提取溶液中的重金属成分, 达到同时降低飞灰浸出毒性和重金属再利用的目的; 常用的提取液为盐酸、硫酸和醋酸等, 也有学者研究使用 NaOH 和 Na₂CO₃ 等碱液作为洗脱剂, 提取飞灰中的重金属^[9]。

郑丽婷等比较了水洗、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^[10]。薛军等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, 发现飞灰中 80.17% 的 Cd、15.05% 的 Cr、58.25% 的 Cu、62.42% 的 Mn、8.88% 的 Ni 和 89.25% 的 Pb 可被盐酸洗脱^[11]。

笔者以垃圾焚烧电厂收集的飞灰为研究对象, 考察采用单独水洗、水洗结合酸洗等湿法工艺对飞灰中重金属的洗脱效果, 研究不同水灰比、不同酸浓度及酸洗时间对飞灰重金属洗脱效率的影响, 以为垃圾焚烧飞灰的重金属酸洗处理工艺提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

实验所用飞灰样品采自湖北、福建 2 座生活

收稿日期: 2012-10-28

垃圾焚烧发电厂静电除尘器, 采用随机采样法采集样品。根据飞灰来源的不同, 将湖北、福建原始灰样依次编号为 H1、J1。

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 HNO₃+HF+HClO₃ 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 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法, 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; 飞灰粒径分布采用标准筛分称重法。

水洗试验中, 称取 5 g 灰样与反渗透水 (RO) 以 2、4、8、10 L/kg 的水灰比混合均匀, 放入恒温摇床室温 (25 °C) 振荡 10 min, 水洗次数 1 次。振荡后混合液过 0.45 μm 混合纤维滤膜真空抽滤, 滤饼在 105 °C 下干燥、均化后得到水洗灰, 用于酸洗试验。

酸洗试验中, 以盐酸和硫酸的混合酸液为酸洗液。称取 15 g 干燥水洗灰, 按照 40:1 (L/kg) 的酸灰比混合均匀, 放入恒温摇床室温振荡。振荡后过 0.45 μm 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 °C 下干燥、均化后得到酸洗灰, 标记为 AWF。

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 H1 和 J1 原始飞灰样品中部分金属元素含量。可以看出, 不同来源的飞灰样品中重金属含量差别显著。H1 中 Zn、Pb、Cu 的含量远高于其他 4 种元素, 这可能是由于垃圾中的 Zn、Pb 经过高温焚烧后形成低熔点的 ZnCl₂ 和 PbCl₂, 被吸附在飞灰表面^[12]; 而 J1 中 Cr 和 Zn 含量很高。说明飞灰中所含金属浓度与焚烧的垃圾种类及电厂规模有关。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 不同灰样部分金属元素含量

灰样	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
H1	411.3	1 174.3	8 241.7	338.1	200.0	0	2 417.7
J1	3 432.2	485.0	2 357.8	39.5	0	0	234.0

原始飞灰经过不同规格的标准筛筛分, 得到飞灰的粒径分布, 如表 2 所示。2 种飞灰的粒径主要分布在 74~149 μm, 而且 J1 灰样中大粒径

(大于 187.5 μm) 飞灰多于 H1, H1 灰样中小粒径 (小于 74 μm) 飞灰多于 J1, 显示出垃圾焚烧种类及电厂规模对飞灰粒径大小有一定影响。

表 2 不同飞灰粒径分布

粒径分布	H1	J1
>187.5 μm	1.17	10.21
149~187.5 μm	4.14	37.11
74~149 μm	74.15	51.45
44~74 μm	17.47	<1
37~44 μm	2.31	
回收率	98.77	99.24

2.2 不同水灰比对飞灰重金属洗脱率的影响

张玲等研究发现, 水洗过程对飞灰中 Cl、Na、Ca 及部分重金属元素具有一定去除效果, 同时可以增强洗后飞灰中重金属的热稳定性, 减少酸洗过程酸消耗量^[13-14]。本实验选择 H1 灰样作为水洗对象, 水洗过程飞灰重金属洗脱率随水灰比的变化规律见图 1。金属洗脱率的计算以飞灰毒性浸出量为衡量标准, 水洗前后浸出量的差值与原始灰浸出量的比值即为飞灰的金属洗脱率。水灰比对不同重金属洗脱率的影响各不相同, Cu、Pb、Cd 元素洗脱率随水灰比的增加而增加, 在水灰比为 10 时达到最大值, 分别为 64.08%、80.31%和 46.46%; Cr 的洗脱率随着水灰比的增加呈先增加后降低的趋势, 在水灰比为 4 时洗脱效果最好, 洗脱率为 61.8%; As 的洗脱率随着水灰比的增加而降低, 在水灰比为 4 时洗脱率达到最大值 100%。

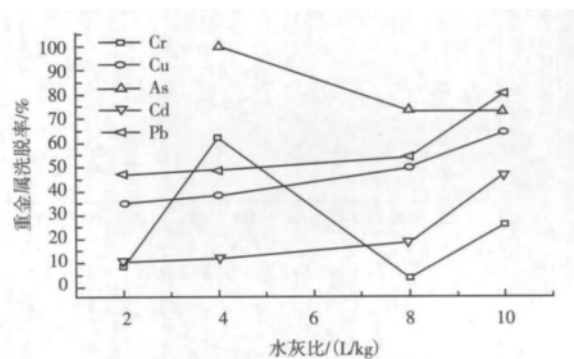


图 1 不同水灰比对飞灰重金属洗脱率的影响

2.3 水洗结合酸洗对飞灰重金属洗脱的影响

水洗过程作为飞灰酸洗前的预处理, 综合考虑各方面因素, 选择水灰比为 10, 将原始灰样 H1、J1 进行水洗+酸洗试验, 处理后的飞灰分别标记为 AWF-H1、AWF-J1。表 3 所示为不同灰样处理前后的毒性浸出值, 可以看出 J1、H1 都属于危险废物, 经过水洗、酸洗处理后, J1 灰样

Cr、Cd 及 Pb 浸出值下降，低于标准限值，可作为普通固废排放；H1 灰样只有 Pb 超标，其灰样中重金属浓度也有大幅度改善。从表 4 可以看出，水洗结合酸洗对灰样的重金属脱除效果良好，洗脱率较高。因此，对飞灰进行酸洗处理能有效降低灰样中重金属浓度，且酸洗效果与灰样来源有关。

表 3 酸洗前后灰样毒性浸出量对比 mg/L

灰样	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb
危险废物标准限值	4.5	40	100	0.3	0.15	0.25
J1	28.21	6.10	49.13	0.21	0.23	0.31
H1	1.65	34.31	247.91	0.75	11.03	16.25
AWF-J1	0	0.60	0	0	0	0
AWF-H1	0	0.92	7.83	0.16	0.11	1.15

注：危险废物标准限值参考 GB 16889—2008 生活垃圾填埋场污染控制标准。

表 4 水洗结合酸洗过程灰样各重金属洗脱率 %

灰样	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb
J1	100	90.16	100	100	100	100
H1	100	97.32	96.84	78.67	99.00	92.92

图 2 为 J1 灰样酸洗液中重金属浓度随酸洗时间变化曲线。可以看出，酸洗液中 Cu、Zn 及 Cr 浓度随着时间呈 S 型曲线，1~150 min 内酸洗液中重金属浓度随时间增加而增加，150 min 后浓度基本保持不变，酸洗达到饱和；As、Cd 和 Pb 在酸洗液中浓度随时间变化不大。

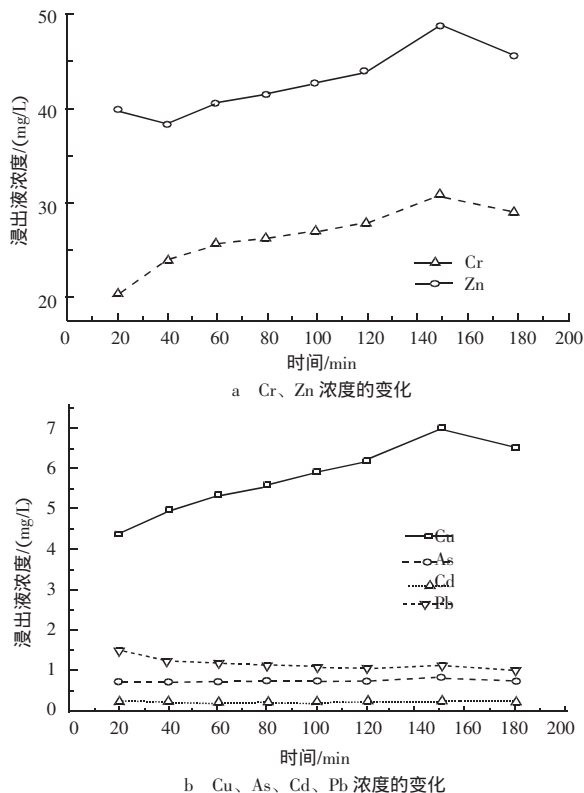


图 2 J1 灰样酸洗液重金属浓度-时间变化曲线

2.4 酸洗过程中醋酸浓度对飞灰重金属浸出的影响

醋酸作为一种酸性调节剂，对垃圾焚烧飞灰中的 Zn 和 Pb 有很好的浸出效果^[14]。本研究在酸洗液中分别加入 0.05、0.10、0.16、0.21、0.27 mol/L 醋酸溶液，采用相同的酸洗步骤对 J1 灰样进行酸洗，得到的酸洗灰分别标记为 AWF-1~AWF-5。不同酸洗灰的毒性浸出浓度对比如表 5 所示。可以看出，加入低浓度醋酸时，Cr、Cu、Zn 都有不同程度再溶出，毒性浸出浓度增大。Cu 的毒性浸出浓度随着醋酸浓度的增加呈先升高后降低的变化趋势，Cd 在高浓度醋酸加入时，毒性浸出浓度由 0 变为 0.03 mg/L，As、Pb 浸出浓度不受醋酸影响。

表 5 不同醋酸浓度对 J1 灰样重金属浸出浓度影响 mg/L

灰样	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb
J1	28.21	6.10	49.13	0.21	0.23	0.31
AWF-J1	0	0.60	0	0	0	0
AWF-1	0.07	1.22	0.06	0	0	0
AWF-2	0.05	1.07	14.73	0	0	0
AWF-3	0	0.62	0	0	0	0
AWF-4	0	0.73	0	0	0	0
AWF-5	0	0.77	2.73	0	0.03	0

3 结论

- 1) 水洗过程可以去除飞灰中部分重金属离子，水灰比对不同重金属元素的洗脱率影响不同，在实际工程应用中，水洗可作为酸洗的预处理阶段，最佳的水洗工艺参数为水灰比=10:1 (L/kg)。
- 2) 对飞灰进行水洗结合酸洗处理，能有效降低飞灰重金属的浸出毒性，酸洗效果与飞灰种类有关。其中 J1 灰样在酸洗处理后可作为普通废物排放。

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[J]. 环境科学, 2006, 27 (11): 2283-2287.

[2] 聂永丰, 郑鹏, 刘建国, 等. 磷酸洗涤对垃圾焚烧飞灰热稳定性和重金属固定的影响[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2007, 47 (6): 838-841.

[3] Wang K S, Chiang K Y, Lin S M, et al. Effects of Chlorides on Emissions of Toxic Compounds in Waste Incineration: Study on Partitioning Characteristics of Heavy Metal[J]. Chemosphere, 1999, 38 (8): 1833-1849.

[4] 倪静, 赵由才. 城市生活垃圾焚烧飞灰的处理与综合利用[J]. 环境卫生工程, 2006, 14 (6): 20-23, 26.

[5] Mulder E. Pre-treatment of MSWI Fly Ash for Useful Application[J]. Waste Manage, 1996, 16 (1/3): 181-184.

[6] 王俊辉, 宋玉. 城市垃圾焚烧飞灰熔融过程中物质挥发情况研究[J]. 中国资源综合利用, 2007, 25 (8): 2-6.

(下转第 10 页)

测定结果相吻合，表明仪器具有较好的重复性。

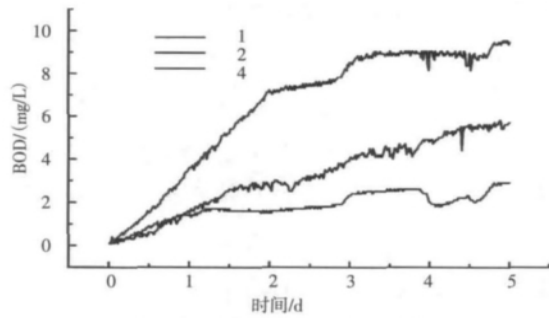


图 1 不同水样的 BOD 测定曲线

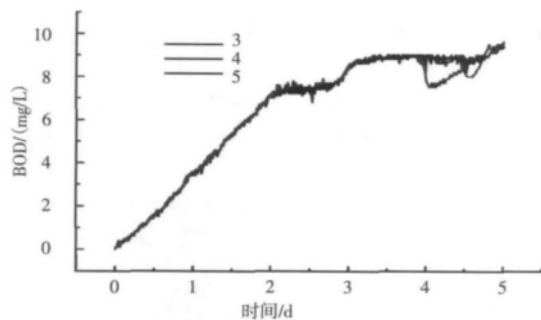


图 2 同一水样的 3 组平行曲线

4.2 国标法与快速法测定水样的结果比较

国标法与快速法测定水样的结果比较如表 1 所示。由此可知，2 种方法测定的 BOD 基本相符，具有很好的一致性，说明无汞压差法测定的

结果具有较好的准确性，可用于化验室常规水质分析。

表 1 国标法与快速法测定水样的结果比较

样品编号	国标法/(mg/L)	BOD 仪表法/(mg/L)
1	3.0	2.9
2	5.6	5.4
4	9.6	9.7

4.3 结论

使用无汞压差法测定水样的 BOD₅ 与国标法的测定值具有很好的一致性，可以满足化验室分析的要求。无汞压差法可以一次分析 6 组水样，分析效率相对提高，同时可大大减少盐酸等化学试剂的用量，节约分析成本，减少二次污染，对水质检验有较强的适用性。

参考文献

[1] 曹佳红, 黄铭, 林军平. 生化需氧量 (BOD₅) 测定方法探讨[J]. 四川环境, 2003, 22 (5): 30-31.
 [2] 郭立新, 葛伟年, 赵国君. 生化需氧量快速测定方法的研究[J]. 长春理工大学学报, 2004, 27 (2): 98-100.
 [3] 刘红霞, 张清爽, 王红霞. 水中五日生化需氧量方法研究[J]. 福建分析测试, 2007, 16 (2): 113-114.

作者简介: 王暖霞 (1981—), 主要从事水质的化验与分析工作。
E-mail:wanguanxia@126.com。

(责任编辑: 张艺)

(上接第 8 页)

[7] 徐科, 吴立, 陈德珍. 采用整合剂稳定垃圾焚烧飞灰中的重金属[J]. 能源研究与信息, 2005, 21 (2): 82-89.
 [8] 张海英, 赵由才, 祁景玉. 生活垃圾焚烧飞灰的物理化学特性[J]. 环境科学与技术, 2008, 31 (11): 96-99.
 [9] Nagib S, Inoue K. Recovery of Lead and Zinc from Fly Ash Generated from Municipal Incineration Plants by Means of Acid and/or Alkaline Leaching [J]. Hydrometallurgy, 2000, 56 (3): 269-292.
 [10] 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[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2009 (3): 502-510.
 [11] 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[J]. 环境科学, 2008, 29 (2): 535-539.

[12] 聂永丰. 三废处理工程技术手册: 固体废物卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
 [13] 张玲, 席北斗, 李秀金, 等. 水洗过程对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响[J]. 环境科学研究, 2007, 20 (4): 130-133.
 [14] 陆鲁, 赵由才. 生活垃圾焚烧飞灰预处理与稳定化研究[J]. 环境卫生工程, 2005, 13 (5): 58-61.

作者简介: 毛中建 (1975—), 工程师, 主要从事烟气脱硫脱硝和生活垃圾综合处理的设计和研发。

(责任编辑: 刘冬梅)