

不同渗滤条件下垃圾焚烧飞灰中重金属的渗滤特性

严建华, 李建新, 池涌, 倪明江, 岑可法

(浙江大学 能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 杭州 310027)

摘要:对垃圾焚烧飞灰在酸性及碱性条件下的渗滤特性进行了实验研究, 结果表明, 重金属 Pb、Zn、Ni、Cr 及 Hg 存在相似的渗滤规律, 即在酸性及碱性($pH > 12$)条件下均有一定的渗滤, 且渗滤量随着渗滤液浓度及液固比(L/S)的增加而增加, 如对于 Pb 在酸、碱 2 种渗滤环境下, 当液固比由 20 增加到 40 时, 渗出量分别由 0.457 mg/kg、51.142 mg/kg 增加到 104.576 mg/kg、59.692 mg/kg, 而 Cd、Cu 只在酸性环境下存在渗滤情况, 在碱性环境下几乎没有渗滤, 在酸性环境下对于所研究的几种重金属, Cd、Pb、Zn 的渗出率较高, 而其余几个重金属的渗滤相对较少。

关键词:垃圾焚烧飞灰; 重金属; 渗滤

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)04-0139-04

Leaching Characteristics of Heavy Metals in MSW Fly Ash Under Different Condition

YAN Jian-hua, LI Jian-xin, CHI Yong, NI Ming-jiang, CEN Ke-fa

(Clean Energy and Environment Engineering Key Laboratory of Ministry Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The leaching characteristic of heavy metals in MSW fly ash was studied under acidic and alkaline condition. The result showed the leaching characteristic of Pb, Zn, Ni, Cr and Hg had similar law, which was these heavy metals could leach out under acidic condition and alkaline condition ($pH > 12$), and the leaching amount increased with the leachate density or L/S increasing. For example, under acidic and alkaline condition, the leaching amount of Pb increased from 0.457 mg/kg, 51.142 mg/kg to 104.576 mg/kg, 59.692 mg/kg respectively when L/S increased from 20 to 40. Cd and Cu could leaching out only under acidic condition. Under acidic condition the leaching rate of Cd, Pb and Zn were higher than the others.

Key words: MSW fly ash; heavy metal; leaching

由于城市生活垃圾的逐年增加, 垃圾填埋场所的限制, 垃圾焚烧处理所独有的处理速度快、占地少、可以进行能源回收等优点, 垃圾焚烧在国内得到迅速的发展, 然而随之也会带来一定的二次污染, 如垃圾焚烧飞灰中富集了较高浓度的重金属等污染物, 若处理不当, 在自然环境下, 由于酸雨及其它一些因素的影响, 垃圾焚烧飞灰中的重金属会渗滤出来, 重新进入环境, 污染地下水源, 从而对人类造成危害。

国外一些学者针对垃圾焚烧飞灰中重金属的渗滤特性进行了研究, 如 Joris J 等^[1~3]研究了渗滤液 pH 对重金属渗滤特性的影响时指出, 随着 pH 的减小, 重金属的渗滤增加; X. D. Li 等^[4~5]研究了在酸性条件下重金属的渗滤随液固比的增加而增加。这些研究主要以酸性环境为主讨论了重金属的渗滤特性, 然而有关重金属在碱性环境下渗滤情况的研究则很少, 而国内有关这方面的研究还未见报道。

本文在酸、碱 2 种环境下, 研究了飞灰中重金属的渗滤情况, 并对 2 种不同的渗滤液环境下重金属的渗滤进行了对比分析, 为垃圾焚烧飞灰的无害化

处理、减小对环境造成的危害, 提供了必要的理论基础。

1 样品的来源

试验中所采用的飞灰取自上海垃圾焚烧厂炉排式焚烧炉, 该炉日处理垃圾 350 t, 焚烧温度 850 ~ 900 °C, 烟气除尘方式采用半干法 + 布袋除尘。

2 样品处理及分析测试方法

飞灰样品在分析之前首先要均匀化处理, 然后在 100 °C 以下干燥, 达到恒重。

飞灰中主要组成利用 Finder 1000 型能谱分析仪进行分析, 飞灰中重金属含量分析参照 USEPA 3050 采用 $HNO_3-HF-HClO_4$ 法进行消解处理, 然后利用原子吸收光谱仪进行测试, 飞灰的主要组成及重金属含量见表 1。

收稿日期: 2003-08-01; 修订日期: 2003-10-25

基金资助: 国家自然科学基金重点资助项目 (N59836210)

作者简介: 严建华 (1962 ~), 男, 教授, 博士生导师, 长江学者, 从事煤和垃圾洁净燃烧技术、二次污染控制研究。

表 1 飞灰的主要组成

Table 1 Major composing of fly ash

主要元素/ g·kg ⁻¹		重金属含量/ mg·kg ⁻¹	
Ca	492. 4	Zn	8015. 82
Al	7. 2	Pb	2462. 2
Si	28. 3	Cd	105. 8
Fe	45. 8	Ni	857. 24
S	35. 9	Cr	530. 68
K	68. 6	Cu	1144. 44
Ti	9. 5	Hg	4. 825
P	2. 2		
Mg	1. 8		
Cl	246. 4		

飞灰的渗滤实验参照固体废物浸出毒性标准 (GB5086. 2-1997),采用不同的渗滤液(浸取剂),振荡 8 h,静置 16 h,用孔径为 0. 45 μm 的滤膜过滤,滤液酸化至 pH < 2,待测其中重金属含量.

3 结果及分析

3. 1 飞灰的主要组成及重金属含量

表 2 不同渗滤条件下重金属的渗滤特性/ mg·L⁻¹

Table 2 Leaching characteristics of heavy metal under different condition/ mg·L⁻¹

浸取剂	pH	Pb	Cd	Ni	Cu	Zn	Cr	Hg
0. 1 mol/ L NaOH	13. 42	3. 1702	未检出	0. 1844	未检出	1. 3524	0. 6336	1. 158 E-2
0. 1 mol/ L 醋酸	9. 19	0. 835	0. 0093	0. 315	0. 0355	0. 037	0. 9542	3. 489 E-2

由渗滤结果可以看出,以 NaOH、醋酸为浸取剂时终 pH 分别为 13. 42、9. 19,飞灰中重金属在这 2 种浸取剂中的渗滤情况是不同的,当 pH > 12 时,Pb、Zn 的渗滤增加,高于在弱碱性环境下的渗滤,说明在强碱性环境下,Pb、Zn 的渗出量增加,Zhao, Youcai 等^[6-8]也有类似的发现. Ni、Cr、Hg 在碱性

由表 1 可以看出,飞灰中 Ca 含量很高,这是由于为减少烟气中酸性气体的排放向烟气中喷入钙剂而造成的,且飞灰中氯的含量也较高,这与焚烧过程中垃圾的组成有极大的关系. 飞灰中重金属含量分析表明重金属 Zn、Pb 含量较高,其中 Zn 的含量最高,而 Cd、Hg 的含量最少.

3. 2 酸碱环境下重金属的渗滤

利用 2 种不同的酸、碱渗滤液(浸取剂)研究飞灰中重金属在酸性及碱性环境下的渗滤特性(图 1),因垃圾填埋处理时,其中所含有机物分解时往往生成醋酸. 另外,国外在处理垃圾焚烧飞灰时,为抑制重金属的渗滤而将飞灰填埋在碱矿内. 实验中为模拟这些情况下重金属的渗滤,分别选用浓度均为 0. 1 mol/ L 的 NaOH 和醋酸溶液作为浸取剂,液固比为 20: 1,振荡 8 h,静置 16 h,过滤后测试滤液中重金属的渗滤情况,表 2 示出了渗滤液的终 pH 及重金属的渗滤情况.

条件下虽然也有渗滤,但小于在醋酸中的渗滤,而 Cd 与 Cu 在 NaOH 浸取剂中几乎没有渗滤.

3. 3 浸取剂浓度对重金属渗滤的影响

试验研究了醋酸及 NaOH 浸取剂浓度变化时对重金属渗滤特性的影响,浓度分别为 0. 05 mol/ L、0. 1 mol/ L、1 mol/ L、2 mol/ L,结果见表 3.

表 3 不同浸取剂浓度下重金属的渗滤特性/ mg·L⁻¹

Table 3 Leaching characteristics of heavy metal under different density of leachate/ mg·L⁻¹

重金属	以 NaOH 为浸取剂/ mol·L ⁻¹				以醋酸为浸取剂/ mol·L ⁻¹			
	0. 05	0. 1	1	2	0. 05	0. 1	1	2
Hg	9. 039 E-3	1. 158 E-2	5. 229 E-2	6. 401 E-2	2. 643 E-2	3. 489 E-2	8. 335 E-2	1. 04 E-1
Cd	未检出	未检出	未检出	未检出	0. 0016	0. 0093	7. 7506	7. 9326
Pb	1. 3988	3. 1702	48. 828	64. 0302	0. 167	0. 835	257. 647	275. 704
Cu	未检出	未检出	未检出	未检出	0. 005	0. 0355	50. 3672	53. 508
Zn	1. 3661	3. 992	40. 508	46. 5062	0. 0169	0. 037	459. 58	512. 36
Ni	0. 0075	0. 0178	0. 0273	0. 0587	0. 0173	0. 0256	1. 6494	1. 7233
Cr	0. 3699	0. 5321	1. 5822	1. 683	0. 662	0. 9443	12. 2382	14. 1518

由渗滤结果可更进一步看出,Cd、Cu 在碱性环境下几乎没有渗滤,而 Pb、Zn、Cr、Ni、Hg 在强碱性环境下(pH > 12)均存在渗滤现象,随着 NaOH 浓度的增加,Pb、Zn 渗滤增加得很明显,而 Ni、Cr、Hg 只

是略呈增加的趋势,从这一点上看 Pb、Zn 的渗滤有相似的规律,而 Ni、Cr、Hg 的渗出规律有相似之处. 当浸取剂为酸性时,所研究的几种重金属都有不同程度的渗滤,且随着醋酸浓度的增加(由 0. 05 mol/ L

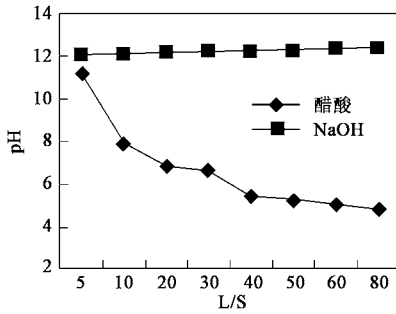
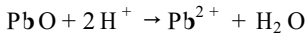


图 1 渗滤液的 pH

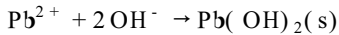
Fig.1 The pH of leachate

至 2 mol/L), 7 种重金属的渗出量都有较明显的增加, 增加的程度远高于在碱性浸取剂下的渗滤, 说明酸性环境下更利于重金属的渗滤, 在酸性环境下的 Pb、Zn、Cd 渗滤量较大, 这不仅与渗滤环境有关, 还应与飞灰样品中重金属的含量及富集形态有关. 以飞灰中 Pb 在酸碱环境下的化学反应为例进行分析:

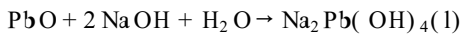
在酸性环境下 (pH 较低时), PbO 与酸性浸取剂发生反应而溶解, 即:



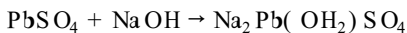
随着 pH 的增加, 溶液中的 Pb^{2+} 逐渐转化为不溶的氢氧化物, 即:



在强碱性环境下, Pb 的氢氧化物及氧化物溶解, Pb 的渗滤增加, 即:



且在强碱性溶液中, 飞灰中的 PbSO_4 也会溶解, 生成 $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{OH})_2\text{SO}_4$:



3.4 液固比对重金属渗滤特性的影响

利用浓度为 0.05 mol/L 的醋酸及 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液研究不同的液固比下, 飞灰中重金属在不同的浸取剂条件及液固时渗滤特性的变化, 渗滤结果见图 2.

由试验结果可以看出, 以醋酸为浸取剂时, 所研究的重金属的渗滤特性随液固比的变化存在相似的规律, 即随 L/S 的增加渗出量明显增加, 尤其是 $\text{L/S} < 60$ 左右时, 当 $\text{L/S} > 60$ 以后, 渗出量的增加变得缓慢, 说明重金属的渗出量逐渐接近于最大值. 在碱性浸取剂环境下, 除 Cd、Cu 外, 所研究的其余几

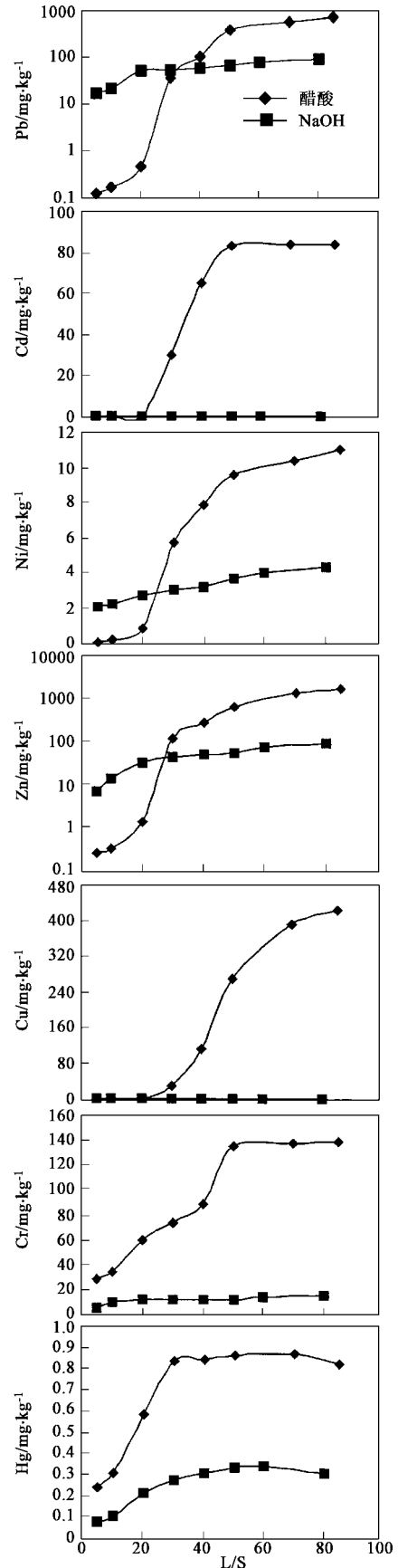


图 2 不同 L/S 下重金属的渗滤

Fig.2 Leaching characteristics of heavy metals under different L/S

个重金属都存在一定的渗滤,且随着液固比的增加,渗出量也有所增加,但增加的趋势远小于酸性浸取剂下渗出量的增加程度.当 $L/S < 30$ 左右时,重金属 Pb、Cu、Zn 在碱性环境下的渗滤高于醋酸溶液中的渗出,这主要是因为渗滤液的终 pH 决定的,由图 1 可以看出,当 $L/S < 30$ 时,以醋酸为浸取剂的渗滤液的终 pH 在 6.6 ~ 11 之间,在此 pH 范围内重金属的渗滤是很低的,而在以 NaOH 为浸取剂的渗滤液中,滤液的终 pH 都大于 12,属于强碱性,在此环境下重金属 Pb、Zn、Ni、Cr 等的渗滤增加,随着 L/S 的增加,醋酸渗滤液的酸性增强, pH 降低,重金属的渗滤也明显增加,超出了在碱性渗滤液中的渗出量.由此可以看出,当 L/S 较大时($L/S > 30$),酸性环境下重金属的渗滤远高于碱性环境下重金属的渗滤.

4 结论

本试验研究中飞灰重金属的渗滤情况说明,重金属的渗滤情况受渗滤液 pH 的控制,在不同的渗滤环境下,重金属的渗滤情况是不同的,在酸性环境下,所研究的重金属几乎都存在渗滤现象,而在碱性环境下,只有部分重金属存在渗滤, Cd 与 Cu 几乎没有渗滤发生;在碱性浸取剂条件下,随着 L/S 的增加,重金属 Pb、Zn、Ni、Cr、Hg 的渗滤呈增加的趋势,在酸性浸取剂条件下,随 L/S 的增加,7 种重金属的渗滤都呈增加的趋势,且增加量远大于重金属在碱性环境下的渗滤.

上述试验结果说明, L/S 越大飞灰中重金属对环境造成的危害将会越大,为减少垃圾焚烧飞灰中重金属对环境造成的二次污染,在飞灰终处理时应避免与酸性及碱性较强的物质或溶液接触.

参考文献:

- [1] Dijkstra J J, Van der sloot H A, Rob N J. Process identification and model development of contaminant transport in MSWI bottom ash [J]. Waste Management, 2002, 22(5): 531 ~ 541.
- [2] Akiko kida, Yukio Noma, Teruji Imada. Chemical speciation and leaching properties of elements in municipal incinerator ashes [J]. Waste Management, 1996, 16(5/6): 527 ~ 536.
- [3] Stegemann J A, Buenfeld N R. Prediction of leachate pH for cement paste containing pure metal compounds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 90(2): 169 ~ 188.
- [4] Li X D, Poon C S, Sun H, *et al.* Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/ stabilized waste materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 82(3): 215 ~ 230.
- [5] Lundtorp K, Jensen D L, Sorensen M A, *et al.* On-site treatment and landfilling of MSWI air pollution control residues [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 97(1): 59 ~ 70.
- [6] Zhao, Y C, Song L J, Li G J. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 95(1): 47 ~ 63.
- [7] Eighmy T T, Eusden J D, James S K. Comprehensive Approach toward Understanding Element Speciation and Leaching Behaviour in Municipal Solid Waste Incineration Electrostatic Precipitation Ash [J]. Environ. Sci. Technol., 1995, 29(3): 629 ~ 646.
- [8] Poletti A, Pomi R, Sirini P, *et al.* Properties of portland cement-stabilised MSWI fly ashes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 88(1): 123 ~ 138.