

# 可溶性磷酸盐处理焚烧飞灰的稳定化技术

蒋建国, 张妍, 许鑫, 王军, 邓舟, 赵振振

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

**摘要:**对垃圾焚烧飞灰的基本物化性质进行了分析,表明焚烧飞灰的主要元素以 Ca、Cl、K、S、Si 等为主,另外还含有相当数量的重金属如 Pb、Zn、Cu、Mn 和 Cr 等,且 Pb、Cu、Zn、Cd 等重金属的浸出毒性远高于危险废物浸出毒性标准.研究采用可溶性磷酸盐对焚烧飞灰进行稳定化处理,分别考察了磷酸盐投加量、养护时间和 pH 值等因素对稳定化产物的影响.结果表明:磷酸盐可以对焚烧飞灰取得很好地稳定化效果,当磷酸盐投加量为 3% 时,飞灰中重金属 Pb、Cd 和 Zn 的浸出浓度能够分别降低 97.5%、91.6% 和 95.5%;养护时间对稳定化产物稳定性的影响不大;稳定化产物能够在相当宽泛的 pH 范围内保持稳定,其长期稳定化效果很明显.

**关键词:**焚烧飞灰;药剂稳定化;可溶性磷酸盐

中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2005)04-0191-04

## Heavy Metal Stabilization in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash Using Soluble Phosphate

JIANG Jian-guo, ZHANG Yan, XU Xin, WANG Jun, DENG Zhou, ZHAO Zhen-zhen

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The physico-chemical characteristics of municipal solid waste incineration fly ashes was analyzed. It indicated that the main elements of fly ashes are Ca, Cl, K, S and Si, and many heavy metals such as Pb, Zn, Cu, Mn and Cr can be found in fly ashes, and the heavy metal leaching toxicity such as Pb, Cu, Zn and Cd is much higher than the standards. A new kind of stabilization agent-soluble phosphate is chosen to treat with fly ash, different influence factors including agent dosage, curing time and pH are taken into consideration to test its stabilization for the stabilized fly ash. The experimental results indicate that fly ash treated with soluble phosphate can have excellent stabilization effect, and the leaching toxicity for Pb, Cd and Zn can be reduced by 97.5%, 91.6% and 95.5% at a phosphate dosage of 3%; curing time can not influence its stabilization; and, stabilized fly ash using soluble phosphate can keep long-term stabilization at a broad pH value.

**Key words:** fly ash; chemical stabilization; soluble phosphate

焚烧垃圾飞灰中含有大量的有毒有害物质<sup>[1]</sup>,资料表明,焚烧飞灰重金属的含量大大超过了安全填埋入场控制标准<sup>[2]</sup>.如何稳定化处理焚烧飞灰中的重金属,减少其对环境危害,是一项重要的研究课题.传统的固化/稳定化方法存在着很多问题<sup>[3~6]</sup>,因此开发一种新型的稳定化药剂具有很好的研究价值和市场前景.目前,用可溶性磷酸盐稳定化处理焚烧飞灰来降低其重金属浸出浓度的技术在美国和日本已经进行了一些研究<sup>[7,8]</sup>.同时,可溶性磷酸盐药剂也被应用在去除工业废水中的重金属和铅污染土壤的治理上.重金属可以被  $\text{PO}_4^{3-}$  成功沉淀出来,具有较好的处理效果.其中,处理样品的液固比、pH 值、离子强度、混合和反应时间均会影响处理的效果以及生成沉淀的颗粒粒径以及沉淀形成的过程<sup>[9]</sup>.本文对可溶性磷酸盐药剂处理焚烧飞灰的技术进行研究<sup>[7~9]</sup>,对一些工艺条件和影响因素进行了考察,得出相应的结论.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验样品

实验所使用的焚烧飞灰取自国内某地 NS 垃圾焚烧厂和 YT 垃圾焚烧厂. NS 垃圾焚烧厂的处理规模为 1 000t/d, YT 垃圾焚烧厂的处理规模为 450 t/d.这 2 个焚烧厂均采用多级炉排焚烧炉,采用石灰半干法对焚烧尾气进行处理.

### 1.2 焚烧飞灰基本物化性质分析

#### 1.2.1 焚烧飞灰的化学组成

实验采用 X 射线荧光光谱实验(XRF)对焚烧飞灰的化合物组成进行分析,分析结果列于表 1.

从表 1 的数据可以看出,这 2 个焚烧厂的生活

收稿日期:2004-08-05;修订日期:2004-09-22

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA644010)

作者简介:蒋建国(1970~),男,副教授,主要从事固体废物处理处置及资源化技术研究. E-mail: jiangguoj@hotmail.com

表 1 焚烧飞灰的化学组成(质量分数)/ %  
Table 1 Chemical compositions of the fly ashes/ %

| 化合物                            | YT 飞灰 | NS 飞灰 | 化合物               | YT 飞灰 | NS 飞灰 |
|--------------------------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|
| SrO                            | 0.03  | 0.05  | Br                | 1.37  | 0.87  |
| MnO                            | 0.09  | 0.11  | PbO               | 1.38  | 0.49  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.25  | 0.23  | ZnO               | 2.35  | 1.34  |
| MgO                            | 0.37  | 0.67  | SiO <sub>2</sub>  | 4.10  | 6.70  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.41  | 0.81  | Na <sub>2</sub> O | 6.31  | 2.45  |
| SnO <sub>2</sub>               | 0.42  | 0.22  | SO <sub>3</sub>   | 14.07 | 10.55 |
| CuO                            | 0.57  | 0.29  | K <sub>2</sub> O  | 16.89 | 6.45  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.58  | 1.07  | CaO               | 18.79 | 39.90 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.89  | 2.49  | Cl                | 29.79 | 22.68 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.34  | 2.57  | NiO               |       | 0.03  |
|                                |       |       | ZrO <sub>2</sub>  |       | 0.04  |

垃圾焚烧飞灰的主要元素以 Ca、Cl、K、S 和 Si 为主,这和一般的矿物元素组成相近;重金属的种类和含量虽然存在一定的差别,主要还是以 Pb、Zn、Cu、Mn 和 Cr 等为主,这与国外相关研究中焚烧飞灰组成的成分大体类似<sup>[7,8]</sup>.从表 1 中可以看出,YT 飞灰样除了 Cl、Ca、K、S、Na 等主要元素以外,Pb、Zn、Cu 的含量也相当高.Zn 的含量相当于粗矿当中的含量.另外,YT 的灰样中还有微量的 Mg、Cu、Mn 等元素.而 NS 灰样中的主要元素为 Ca、Cl、S、Si、K 和 Al 等,同时还含有微量的 Ni、Mn、Cr 和 Cu.我国生活垃圾焚烧飞灰中氯的含量很高,从表 1 所列数据可以看出,NS 飞灰的 Cl 含量在 20 % 以上,YT 飞灰的 Cl 含量更高达近 30 %,这与我国厨余垃圾中食盐含量较大有关.

通过对 2 种焚烧飞灰样品元素组成的比较,可看出 2 种焚烧飞灰中重金属元素含量差异较大,如 YT 飞灰样中 PbO 和 ZnO 的含量分别为 1.38 % 和 2.35 %,而 NS 飞灰样中 PbO 和 ZnO 的含量仅分别为 0.49 % 和 1.34 %,这表明由于垃圾成分不同、飞灰取样时间的差异以及垃圾产生的随机性都会造成焚烧飞灰组成的差异,使得焚烧飞灰的毒性有很大的变化.

1.2.2 焚烧飞灰的浸出特性

根据《固体废物浸出毒性浸出方法》(以下简称国标/GB),采用翻转式浸出方法对焚烧飞灰进行浸出实验(GB 5086.1-1997),采用等离子发射光谱(ICP)测定浸出液的重金属浓度,分析结果如表 2.

从表 2 实验结果可以看出,NS 飞灰中的重金属浸出浓度均低于危险废物鉴别标准,也低于危险废物填埋入场控制限值,可以直接进行填埋处置.而 YT 飞灰中的重金属 Cd、Pb 和 Zn 均超过了危险废物鉴别标准,超标倍数分别达到了 103 倍、3 倍和 2.3 倍,需要进行稳定化处理后才可以进行填埋处

置.在以下的研究中,选择 YT 飞灰作为实验样品,并主要考察 Cd、Cu、Pb 和 Zn 等 4 种重金属的稳定化效果.

表 2 焚烧飞灰重金属浸出毒性/ mg·L<sup>-1</sup>  
Table 2 Heavy Metals Leaching Toxicity of the fly ashes / mg·L<sup>-1</sup>

| 重金属                             | Pb    | Cu   | Zn     | Cd    | Cr   | Ni |
|---------------------------------|-------|------|--------|-------|------|----|
| NS 飞灰样                          | 1.13  | 0.10 | 0.23   | 0.01  | 0.54 | 0  |
| YT 飞灰样                          | 11.80 | 0.42 | 164.90 | 31.21 | 0.63 | 0  |
| 危险废物鉴别标准<br>(GB 5085.3-1996)    | 3     | 50   | 50     | 0.3   | 10   | 10 |
| 危险废物填埋入场控制<br>限值(GB 18598-2001) | 5     | 75   | 75     | 0.5   | 12   | 15 |

1.3 实验方法

(1)实验流程和研究内容 磷酸盐处理焚烧飞灰的工艺流程如图 1 所示.本研究考察了不同因素对焚烧飞灰磷酸盐稳定化效果的影响,包括:磷酸盐投加量、养护时间以及 pH 相关实验等.考察的指标主要是重金属浸出浓度,浸出实验方法采用国标方法 GB 5086.1-1997,浸出液重金属浓度测定采用等离子发射光谱 ICP 测定.

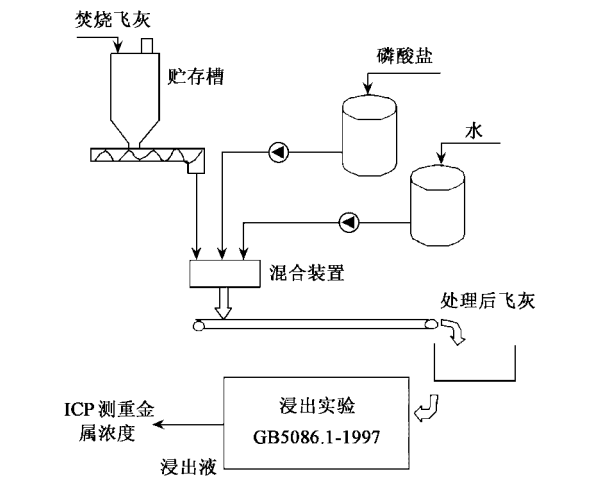


图 1 焚烧飞灰稳定化处理工艺流程  
Fig.1 Schematic diagram of the fly ash stabilization process

(2)磷酸盐投加量影响实验 在实验中,设定磷酸钠的投加量为 0 %、3 %、5 %、7 % (质量分数) 作为实验值,水灰比采用 30 %.将磷酸钠与焚烧飞灰样品进行充分搅拌混合,常温下养护 24h 后测定其稳定化产物的重金属浸出浓度.

(3)养护时间的影响实验 养护时间影响实验主要是考察稳定化产物随着时间的变化其重金属浓度的变化关系,实验中采用养护条件为 23℃±3℃,空气湿度 70 %,养护时间分别为 1d、3d、7d 和 14d.

(4)pH 相关实验 我国的固体废物浸出毒性测定方法和美国 EPA 所颁布的 TCLP 浸出毒性程序

都没有考虑在填埋场环境 pH 变化的情况下,对废物稳定性的影响.本实验参考日本《环告 13 号》中规定的 pH 相关实验方法对焚烧飞灰磷酸盐稳定化产物的长期稳定性进行研究<sup>[6]</sup>.

取一定量的样品在 40℃ 下进行干燥;恒重后,将废物研碎,使其颗粒粒径小于 5 mm,并将废物 7 等分;配制 HNO<sub>3</sub> 或 NaOH 溶液,形成 pH 值分别为 1.3、5.7、9.11 和 13 的系列样;以液固比(L/S) = 10/1,分别向 7 个废物中加入不同 pH 值的 HNO<sub>3</sub> 或 NaOH 溶液;平行振荡 6 h;用 1 μm 滤膜过滤,然后测定滤液中重金属的浓度  $c_m$  (mg/L);计算单位重量废物在各 pH 值下的重金属浸出量 (mg/kg);最后做浸出量-pH 值的关系曲线.

2 结果与讨论

2.1 磷酸盐投加量对焚烧飞灰稳定化效果的影响

在不同的磷酸盐投加量下,处理后焚烧飞灰的重金属浸出浓度见图 2.

从图 2 可以看出:在磷酸盐投加量为 3% 时,焚烧飞灰中重金属 Pb、Cd 和 Zn 的浸出浓度分别降低了 97.5%、91.6% 和 95.5%.在磷酸盐投加量为 3% 时,焚烧飞灰中 Pb 和 Zn 的浸出浓度均已低于浸出毒性鉴别标准和危险废物填埋入场控制限值,取得了很好地稳定化效果;在磷酸盐投加量达到 7% 时,焚烧飞灰中重金属 Cd 的浸出浓度才能达到相应的标准.

2.2 养护时间对磷酸盐稳定化效果的影响

在不同的养护时间下,磷酸盐处理焚烧飞灰后稳定化产物的重金属浸出浓度列于图 3.从实验结果可以看出,养护时间对稳定化产物的稳定化效果影响并不大,主要原因是可溶性磷酸盐药剂对焚烧飞灰稳定化的作用机理主要是水化反应,而实验当天的液固比为 30%,在 1 d 后飞灰中已经不存在流动态的水,所以水化反应也就停止了,这与水泥处理焚烧飞灰的稳定化机理有本质的区别<sup>[7]</sup>.

2.3 pH 值相关实验

pH 值相关实验磷酸盐投加量为 7%,用 ICP 测定浸出液中 Cd、Pb 的浓度(以 mg/L 计),换算为每 kg 废物的重金属浸出量(以 mg/kg 计).

实验中,废物的最大允许浸出量采用日本法规《环告 13 号》所规定的浸出标准值的转换值: Cd 的浸出标准 0.3 mg/L 的转换值 3 mg/kg; Pb 的浸出标准 0.3 mg/L 的转换值为 3 mg/kg<sup>[6]</sup>. 从图 4 可以看出:当 pH 值在 2.5 到 12 之间时,焚烧飞灰中重金

属 Pb 的浸出浓度可达标;pH 值大于 3 时,焚烧飞灰中重金属 Cd 的浸出浓度可达到相应的标准.

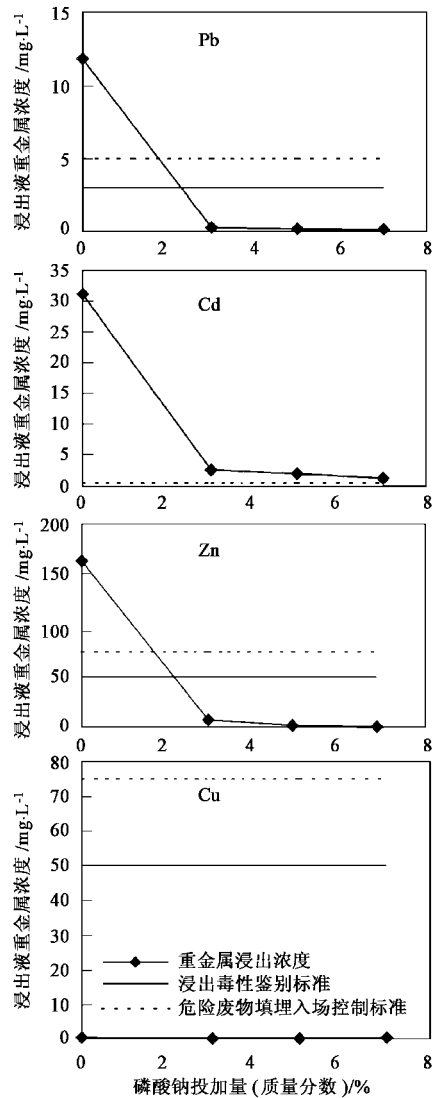


图 2 不同磷酸盐投加量下飞灰重金属浸出浓度的变化

Fig. 2 Heavy metal leaching toxicity at different phosphate dosage

pH 相关实验表明:用磷酸盐处理焚烧飞灰,其重金属浸出浓度在较宽的 pH 范围内都达到了标准.而且当 pH 值在 3~11 之间时,浸出液中重金属的浓度都较为相近.通过浸出液终点 pH 值与浸取液 pH 值的对比关系可以看出,由于磷酸盐的缓冲作用,使得浸取液的 pH 值在 3~11 时,浸出液的 pH 值都在 6.80~7.05 之间.

3 结论

(1) 焚烧飞灰的主要元素为 Ca、Cl、K、S、Si 等,其中还含有一定量的重金属如 Pb、Zn、Cu、Mn、Cr 等,由于垃圾成分和飞灰取样时间的不同而使其成分相差较大,导致焚烧飞灰重金属含量和重金属浸

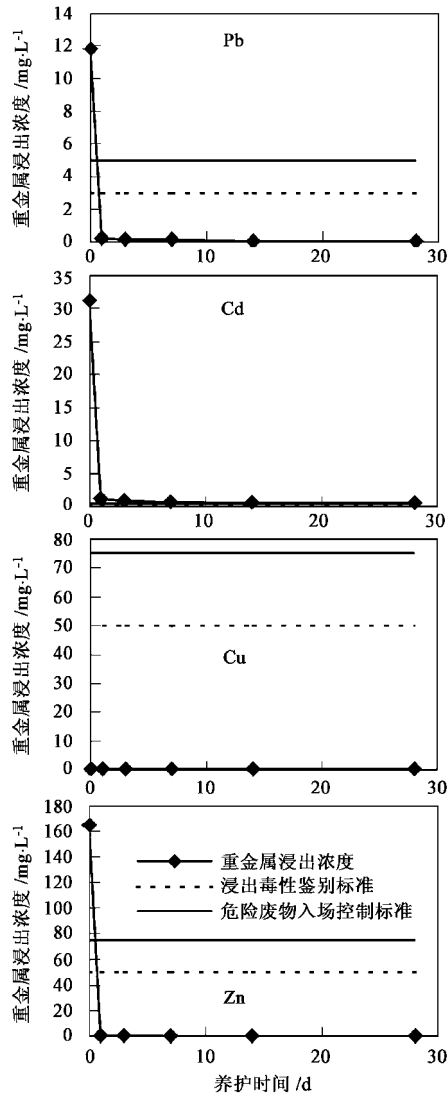


图3 不同养护时间下焚烧飞灰中重金属浸出浓度的变化

Fig.3 Changes of heavy metal leaching toxicity at different curing time

出浓度相差很大。

(2)磷酸盐对焚烧飞灰有很好的稳定化效果,当磷酸盐投加量为3%时,飞灰中重金属Pb、Cd和Zn等的浸出浓度分别降低了97.5%、91.6%和95.5%;并且当磷酸盐投加量为3%时,飞灰中Pb和Zn的浸出浓度能达到相应的标准,要使飞灰中重金属Cd的浸出浓度达到相应标准,磷酸盐的投加量需增加到7%。

(3)养护时间对提高焚烧飞灰磷酸盐稳定化产物的稳定性影响不大,说明其稳定化产物在处置过程中稳定性不会有明显的改变。

(4)磷酸盐药剂对焚烧飞灰进行稳定化处理可以实现好的稳定化效果外,稳定化产物可以在相当宽泛的pH值范围内保持稳定,证明其稳定化产物

可以在苛刻的环境条件下保持相当的稳定性,减少了稳定化产物二次污染的风险。

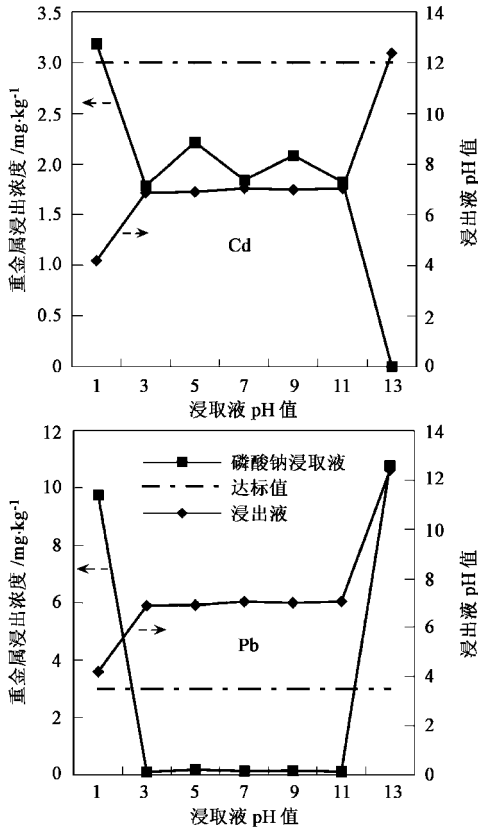


图4 飞灰中重金属浸出浓度与pH值的关系

Fig.4 Heavy metal leaching toxicity at different pH value

参考文献:

[1] 李爱玲.浅谈城市垃圾焚烧技术现状及发展趋势[J].科技情报开发与经济,2003,(2):115~116.

[2] 蔡琴.垃圾焚烧过程中二恶英污染控制技术[J].环境技术,2003,(1):40~42.

[3] Bradley S.Crannell,T Taylor Eighmy,et al. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate[J]. Waste Management, 2000,20:135~148.

[4] Eighmy T T, et al. Characterization and phosphate stabilization of dusts from the vitrification of MSW combustion residues[J]. Waster Management, 1998,18:513~524.

[5] 蒋建国,王伟.危险废物稳定化/固化技术的现状与发展[J].环境科学进展,1998,6(1):55~60.

[6] 蒋建国,王伟,等.重金属整合剂处理焚烧飞灰的稳定化技术研究.环境科学,1999,20(3):13~17.

[7] Choon Keun Park. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials[J]. Cement and Concrete Research, 2000,30:429~435.

[8] Eighmy T T, et al. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion dry scrubber residue using soluble phosphate[J]. Environ. Sci. Techol., 1997,37:3330~3338.

[9] Irina L Shashkova, Anatolii I Rat'ko, et al. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by alkaline-earth metal phosphates[J]. Clloids and Surfaces A, 1999,160:207~215.