

垃圾焚烧飞灰 H_3PO_4 稳定化技术及机理研究

王军¹, 蒋建国^{1*}, 隋继超¹, 杨仕健^{1,2}

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘要: 分析了焚烧飞灰的全组分和浸出毒性, 表明飞灰中含有多种重金属, 其中 Pb 的浸出浓度为 67.03mg/L, 超过危险废物鉴别标准. 研究了 H_3PO_4 投加量对飞灰稳定化效果及其环境长期稳定性的影响, 结果表明: 投加相当于飞灰质量 8% ~ 14% 的 H_3PO_4 就能够有效地使焚烧飞灰无害化; 8% 和 12% H_3PO_4 稳定化飞灰都具有良好的环境稳定性; 过多的 H_3PO_4 投加量会降低处理后飞灰对酸性环境的缓冲能力. 对于 12% H_3PO_4 稳定化飞灰, XRD 检测出 $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 ZnP_2 、 $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NaZnPO_4 、 NaPbP_3O_9 、 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ 等少量重金属的结晶相; SEM 发现了大量独立存在的飞灰颗粒、直径约 0.3 ~ 0.5 μm 的 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 棒状物; CHBr_3 浮选没有得到浓缩的重金属. 综合分析得到: H_3PO_4 是通过与强碱性飞灰之间的中和反应, 激活飞灰中的重金属, 改善稳定化进行的环境, 并产生稳定化所需的 PO_4^{3-} . 被激活的重金属与产生的 PO_4^{3-} 在飞灰颗粒表面结合, 所产生的重金属磷酸盐与 SiO_2 、 CaCO_3 、 CaSO_4 、 KCl 和 NaCl 等飞灰主要构成固溶相, 几乎不独立存在.

关键词: 焚烧飞灰; H_3PO_4 ; 稳定化

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)08-1692-05

Immobilization Technology and Mechanism of Fly Ash Using H_3PO_4

WANG Jun¹, JIANG Jianguo¹, SUI Jichao¹, YANG Shijian^{1,2}

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: Chemical composition and toxicity leaching characteristics of fly ash was analyzed. The experiment results show that many heavy metals were contained; leaching concentration of Pb is 67.03mg/L, which exceeds the limit of identification standard for hazardous wastes. Effect of input mass of H_3PO_4 on immobilization of heavy metals and its long-term environmental stability was studied. The results show that when input 8% ~ 14% (H_3PO_4 mass/ fly ash mass) of H_3PO_4 sound immobilization effect can be achieved; 8% and 12% of H_3PO_4 will bring a satisfactory environmental stability of heavy metals, while more H_3PO_4 led to less buffer capacity to acid conditions. In fly ash treated by 12% H_3PO_4 , a small quantity of crystal $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ZnP_2 , $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_7$, NaZnPO_4 , NaPbP_3O_9 , $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ can be detected by XRD; many independent fly ash particles and bar-shaped $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ with a diameter of 0.3 ~ 0.5 μm were observed by SEM; concentrated heavy metal materials were not obtained by CHBr_3 floatation. Conclusions can be drawn that, through neutralization reaction of H_3PO_4 with strongly alkaline fly ash, stabilization reaction conditions were improved, entrapped heavy metals were chemically activated and PO_4^{3-} needed in stabilization was produced. Activated heavy metals combined with PO_4^{3-} on surface of fly ash, generated phosphates existing as forms of solid solution in SiO_2 , CaCO_3 , CaSO_4 , KCl , NaCl .

Key words: fly ash; H_3PO_4 ; stabilization

城市垃圾焚烧飞灰中重金属因吸附于飞灰颗粒表面或以细小的气溶胶形式存在, 其活性较强, 对环境的危害也较大. 作为危险废物, 焚烧飞灰必须得到适当的处理处置. 稳定化技术通过稳定化试剂与重金属之间的反应改变重金属的存在形态, 降低其活性、迁移性和渗透性, 减少对环境的威胁, 应用前景非常广阔.

PO_4^{3-} 可以和 30 多种元素结合, 形成 300 多种在自然界长期存在的矿物相; 当磷酸盐存在时, 方铅矿 (PbS) 在自然的风化作用下转化为铅的磷酸盐^[3]; 金属表面常常使用 H_3PO_4 进行防锈防蚀处理, Zn、Cr、Mn 等的磷酸盐是使用最多的金属表面

保护材料^[10]; 这些都说明磷酸盐矿物的长期稳定性. 因处理效果好、增容比小、费用低廉、操作简单以及磷酸盐对生物的无害性, 磷酸盐稳定化技术在土壤修复、废水治理、焚烧飞灰处置等领域得到普遍关注^[1~9].

本研究考察了 H_3PO_4 投加量对焚烧飞灰的稳定化效果及其环境长期稳定性的影响, 并借助 XRD、SEM、 CHBr_3 浮选等方法, 对 H_3PO_4 稳定化焚

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA644010)

作者简介: 王军 (1971~) 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物处理处置及资源化技术.

* 通讯联系人, E-mail: jianguo@tsinghua.edu.cn

烧飞灰的机理进行分析研究。

1 材料与方法

1.1 试验样品

试验用焚烧飞灰取自上海某生活垃圾发电厂布

袋除尘器, 60℃干燥 24h; 稳定化试剂 H_3PO_4 为试剂纯; 浮选剂 CHBr_3 纯度超过 99.5%。

1.2 焚烧飞灰基本性质

(1) 飞灰的化学组成 用 X-ray 荧光光谱法 (XRF) 对焚烧飞灰的化学组成进行分析, 结果见表 1。

表 1 焚烧飞灰主要化学组成和重金属质量分数/%

Table 1 Main chemical composition and heavy metals of fly ash / %

化学组成	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Cl	Na_2O	SiO_2	SO_3	Cr_2O_3	CuO	PbO	ZnO
质量分数	3.61	33.79	2.91	5.13	2.19	16.02	7.49	10.83	8.09	0.10	0.12	0.40	3.11

(2) 飞灰的浸出毒性 采用翻转式浸出方法 (GB5086.1-1997) 检测飞灰的浸出毒性, 浸出液中重金属的浓度用等离子发射光谱 (ICP) 测量, 结果见表 2。

表 2 焚烧飞灰的浸出毒性/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Heavy metals leaching toxicity of fly ash/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

重金属种类	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
浸出毒性	0	0.121	0.141	67.03	0.952
危险废物鉴别标准 ¹⁾	0.3	10	50	3	50

1) GB5085.3-1996

可以看出, 该飞灰主要组成为 CaO 、 K_2O 、 Cl 、 Na_2O 、 SiO_2 、 SO_3 ; 主要重金属为 Pb 、 Zn 、 Cu 、 Cr ; Pb 浸出浓度超过国家标准, 属于危险废物, 须进一步处理。

1.3 飞灰的 H_3PO_4 稳定化

1.3.1 稳定化流程

H_3PO_4 处理飞灰的稳定化流程见图 1。试验主要考察 H_3PO_4 投加量对飞灰稳定化效果的影响。根据前期试验结果和焚烧飞灰稳定化处理的实际运行情况, 设定稳定化系统的 $\text{L}/\text{S}=30\%$, 稳定化反应时间为 12h。

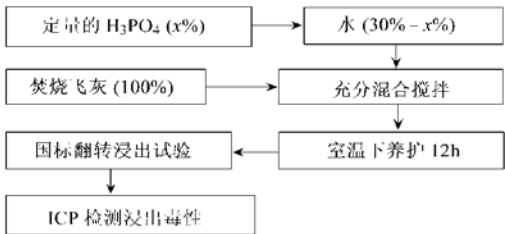


图 1 飞灰的 H_3PO_4 稳定化工艺流程

Fig. 1 Stabilization process of fly ash by H_3PO_4

1.3.2 飞灰 H_3PO_4 稳定化效果的分析方法

① H_3PO_4 处理效果最主要的评价指标为稳定化飞灰的浸出毒性, 采用翻转式浸出方法 (GB5086.1-1997) 和 ICP 对其进行检测。② 试验参

考日本《环告 13》所规定的 pH 相关试验方法对稳定化飞灰的长期稳定性进行测试。具体操作为: 取 7 等份粒度小于 5mm 的定量干燥稳定化飞灰, 按照 $\text{L}/\text{S}=10$ 的量分别加入经 NaOH 或 HNO_3 调节 pH 值为 1、3、5、7、9、11、13 的浸取液, 水平振荡 6h, 1μm 滤膜真空抽滤, 定容, ICP 检测浸取液中重金属浓度。③ 采用 D/Max-RB 改进型转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 进行稳定化飞灰及其浸出残渣的晶相结构检测, 扫描电压为 4kV, 2θ 为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 采用 $2\theta/\theta$ 耦合联动连续扫描。④ 采用 JSM-6301 扫描电子显微镜分析稳定化飞灰及其浸出毒性残渣的形貌。采用比重为 2.96 的 CHBr_3 对稳定化飞灰进行浮选, 旨在分离比重稍低的 SiO_2 、 KCl 、 NaCl 等飞灰主要成分, 浓缩其中的重金属。

2 结果与讨论

2.1 H_3PO_4 投加量对飞灰稳定化效果的影响

试验考察的 H_3PO_4 投加量为: 8%、10%、12%、14%。定量的 H_3PO_4 与定量的水混匀后, 加入已搅拌均匀的飞灰中, 发生强烈的酸碱中和反应, 释放大量的热, 并伴有气泡产生。搅拌均匀后养护 12h, 检测浸出毒性, 结果见图 2、图 3。

可以看出, H_3PO_4 能够有效地完成重金属的稳

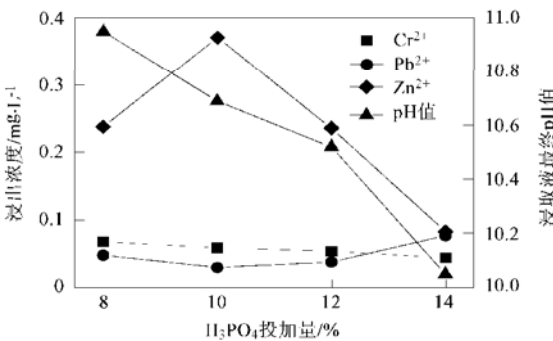


图 2 不同 H_3PO_4 投加量对飞灰重金属浸出浓度的影响

Fig. 2 Heavy metals leaching toxicity at different H_3PO_4 dosage

定化, 经过处理的飞灰不属于危险废物. 以 8% 的 H_3PO_4 处理时, 飞灰中 Pb 的去除率为: 99.93%; Zn: 75.00%; Cr: 43.8%, 它对飞灰中主要的重金属具有较好的稳定化效率.

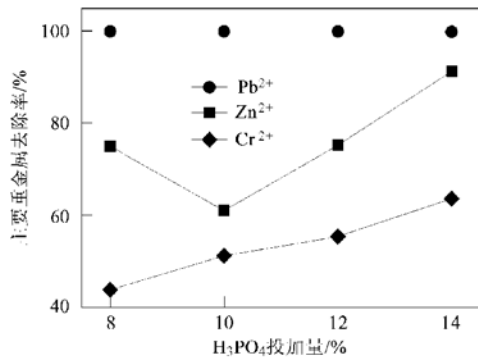


图3 H_3PO_4 投加量对飞灰中重金属去除效率的影响

Fig. 3 Heavy metals stabilization efficiency at different H_3PO_4 dosage

2.2 稳定化飞灰的长期稳定性评价

以日本《环告 13》所规定的 pH 相关试验评价稳定化飞灰的长期稳定性. 分别对 H_3PO_4 投加量为 8% 和 12% 的稳定化飞灰进行 pH 相关性试验, 结果见图 4、图 5.

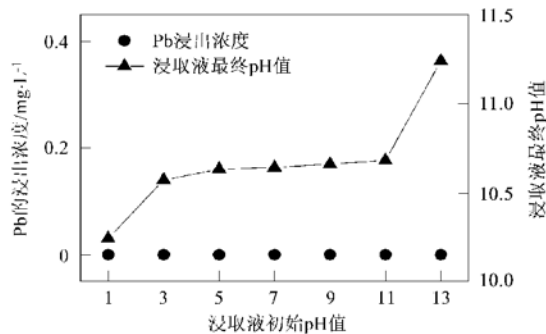


图4 8% H_3PO_4 稳定化飞灰 pH 相关试验结果

Fig. 4 pH dependent procedure results of fly ash (8% H_3PO_4)

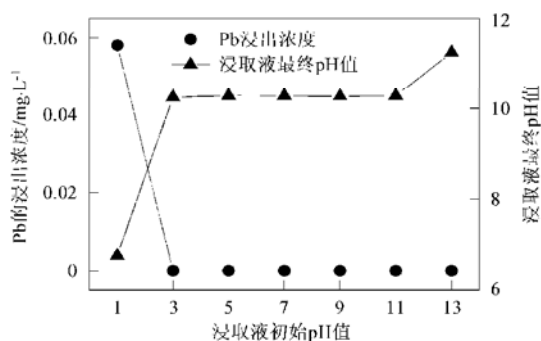


图5 12% H_3PO_4 稳定化飞灰 pH 相关试验结果

Fig. 5 pH dependent procedure results of fly ash (12% H_3PO_4)

可以看出, 2 种稳定化飞灰都有较强的适应环境变化的能力, 但随着 H_3PO_4 投加量的增加, 稳定化飞灰对酸性环境的缓冲能力有所降低.

2.3 稳定化飞灰及其浸出残渣的 XRD 分析

结晶相对飞灰浸出毒性的影响较大, 它们的增加会引起浸出毒性的下降. 稳定化飞灰及浸出残渣的 XRD 检测结果见图 6、图 7.

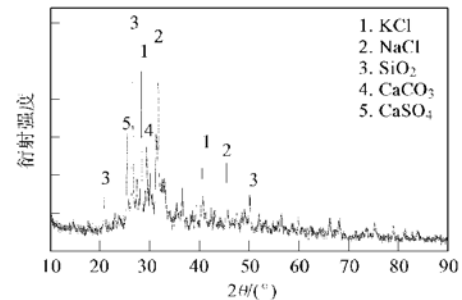


图6 12% H_3PO_4 稳定化飞灰 XRD 结果

Fig. 6 XRD analysis results of fly ash (12% H_3PO_4)

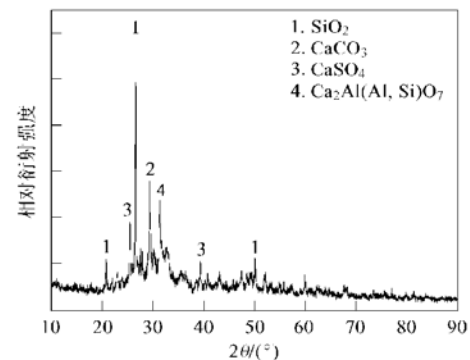


图7 12% H_3PO_4 浸出残渣 XRD 结果

Fig. 7 XRD analysis results of leaching residue (12% H_3PO_4)

与飞灰原样相比, H_3PO_4 稳定化飞灰中 CaCO_3 晶体的含量明显减少; 浸出残渣中, 一些易溶解的晶体, 如 KCl、NaCl 等, 基本消失, SiO_2 等则因为惰性而被富集.

飞灰原样中几乎检测不到含重金属的结晶相, 而稳定化飞灰及其浸出残渣中则出现了少量 $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 ZnP_2 、 $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NaZnPO_4 、 NaPbP_3O_9 、 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ 等含有重金属的结晶相, 同时也出现了 SiP_2O_7 、 Na_3PO_4 、 $\text{Na}_{2.5}(\text{PO}_4/\text{SO}_4)$ 、AlP 等其他含 P 的结晶相.

重金属结晶相的出现说明了 H_3PO_4 处理飞灰的有效性; 其他含 P 晶体的出现则证明在 H_3PO_4 处理过程中, 飞灰中的主要元素, 如 Na、Si、Al 等, 也参

与了稳定化反应,并与重金属竞争 PO_4^{3-} . XRD 没有检测到同时含有 Ca、P 的晶体,稳定化飞灰中 CaCO_3 晶体的减少表明它们的存在,虽然飞灰原样中的 CaO 可能是消耗 H_3PO_4 最多的物质.

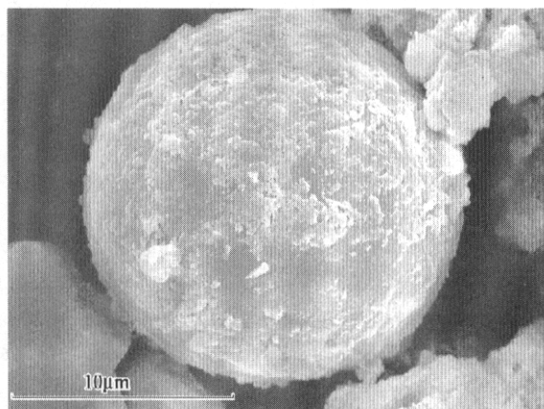


图 8 12% H_3PO_4 稳定化飞灰 SEM 图($\times 5\,000$)

Fig. 8 SEM analysis results of 12%- H_3PO_4 stabilized fly ash ($\times 5\,000$)

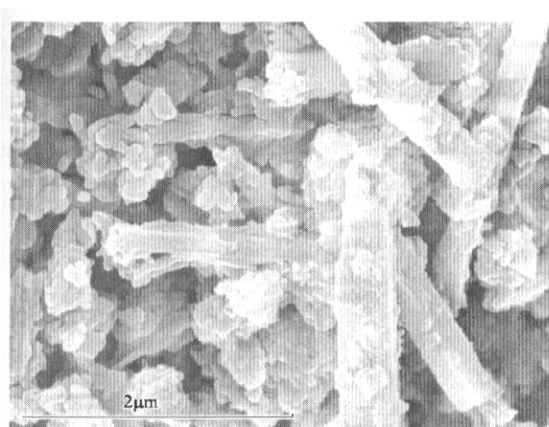
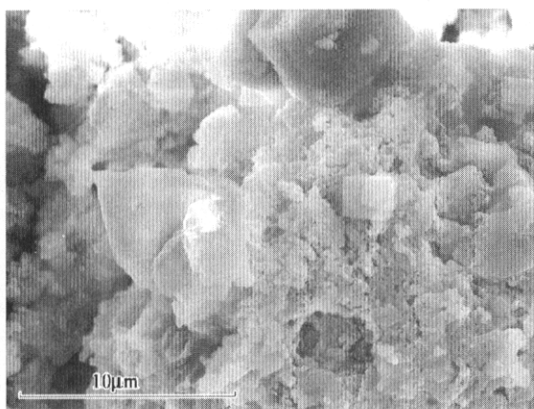


图 9 12% H_3PO_4 稳定化飞灰浸出残渣 SEM 图($\times 30\,000$)

Fig. 9 SEM analysis results of leaching residue of 12%- H_3PO_4 stabilized fly ash ($\times 30\,000$)

结构、无定形物急剧减少,单独存在的飞灰颗粒增多,结构的齐整性改善.浸出残渣中观察到少量的棒状物,见图 9.多种飞灰原样、 H_3PO_4 稳定化飞灰的 SEM 分析中从未出现这种形状. QI Ying Ma^[9]在用磷灰石处理铅污染土壤时也出现过类似物质,他认为这些棒状物是 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. 图 9 中的这些棒状物可能也是 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$.

2.5 稳定化飞灰 CHBr_3 的浮选

SiO_2 、 CaCO_3 、 CaSO_4 、 KCl 、 NaCl 等飞灰主要构成的比重一般低于 2.65,而重金属的比重则超过 3.50,基于此, CHBr_3 (比重为 2.96) 的浮选可以将它

2.4 稳定化飞灰及其浸出残渣 SEM 分析

稳定化飞灰原样及其浸出残渣的 SEM 分析结果见图 8、图 9.

经过 H_3PO_4 稳定化处理后,焚烧飞灰中的网状

们分离,浓缩重金属,有利于分析的进行.浮选方法为^[3]:①按 1:10 的比例将飞灰与 CHBr_3 混合,充分搅拌后静置 5min;②除去 CHBr_3 液面的悬浮物后,0.45μm 滤膜真空抽滤;所得的沉淀以丙酮洗涤 3 次,0.45μm 滤膜抽滤;滤渣于 60℃ 烘干 24h.

浮选 2kg 稳定化飞灰后,几乎没有产生任何沉淀,这说明重金属在稳定化飞灰中不单独存在.虽然 XRD 检测出重金属的结晶相,SEM 分析出 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 的棒状物,但是它们都是依附于飞灰的主要组成上.

3 结论

(1) 焚烧飞灰含有烟气除酸系统喷入的消石灰、燃烧产生的 Na_2O 、 K_2O 等强碱性物质,一般呈强碱性.投加 H_3PO_4 后,飞灰稳定化系统迅速发生强烈的酸碱中和反应.对于重金属的稳定化,这一反应主要作用有:①降低系统 pH 值,产生有利于稳定化进行的环境;②产生稳定化反应所需的 PO_4^{3-} ;③飞灰中的重金属,特别是吸附于飞灰表面和以气溶胶形式存在的部分,被充分激活.被激活的重金属与产生的 PO_4^{3-} 生成稳定的重金属磷酸盐.

(2) 稳定化反应是在 $L/S = 30\%$ 的准固相系统中进行,被激活的重金属仍附着于飞灰颗粒表面,因此, SiO_2 、 CaCO_3 、 CaSO_4 、 KCl 、 NaCl 等飞灰的主要组分成为稳定化反应的界面,生成的重金属磷酸盐与它们结合,形成固溶相.稳定化飞灰 SEM 图表明,

直径约 0.3~0.5 μm 的 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 依附于飞灰的其他结构上. CHBr_3 的浮选结果也证明了稳定化飞灰中几乎没有独立存在的重金属.

(3) 准固相的反应环境、为保证系统均匀而进行的搅拌以及因酸碱反应诱导加快的稳定化反应等破坏了结晶体成长的条件. 因此, 虽然 H_3PO_4 稳定化飞灰中含有较多的磷酸盐, 特别是磷酸钙, 但它们更多是以无定形态和细小结晶体的形式存在, 能达到 XRD 检测限的晶体较少.

(4) H_3PO_4 的处理可以改善飞灰的结构. 经 H_3PO_4 处理后的飞灰中无定形物、网状物减少, 独立颗粒增加, 降低了与外部环境接触的面积, 减少了重金属渗滤的可能.

参考文献:

- [1] Evans J, Williams P T. Heavy metal adsorption onto fly-ash in waste incineration flue gases [J]. Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers. Part B, 2000, **78**(1): 40~46.
- [2] Jesse R Conner, Steve L Hoeffner. A critical review of stabilization/solidification technology [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1998, **28**: 397~462.
- [3] Michael V Ruby, Andy Davis, Andrew Nicholson. In situ formation of lead phosphates as a method to immobilize lead [J]. Environmental Science & Technology, 1994, **28**: 646~654.
- [4] Eighmy T Taylor, Bradleys Crannell, Lesleg Butler, *et al.* Heavy metals stabilization in municipal solid waste combustion dry scrubber residue using soluble phosphate [J]. Environmental Science & Technology, 1997, **31**(11): 3330~3338.
- [5] Crannell B S, Eighmy T T, Krzanowski J E, *et al.* Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate [J]. Waste Management, 2000, **20**: 135~148.
- [6] QI Ying Ma, Tralna S J, Logan T J. *In situ* Lead Immobilization by Apatite [J]. Environmental Science & Technology, 1993, **27**(9): 1803~1810.
- [7] Irina L Shashkova, Anatolii I Rat'ko, Natalia V Kitikova. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by alkaline earth metal phosphates [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, **160**(3): 207~215.
- [8] Panagiotis Theodoratos, Nymphodora Papassiopi, Anthimos Xenidis. Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, **94**(135): 135~146.
- [9] QI Ying Ma. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks [J]. Environmental Science and Technology, 1995, **29**(4), 1118~1126.
- [10] Derek Corbridge. Phosphorus: an outline of its chemistry, biochemistry and technology [M]. (fifth edition). Elsevier Science B. V., 1995. 170~213.