

城市垃圾焚烧飞灰的硅酸盐水泥稳定化效果研究

蒋建国¹, 许鑫¹, 张妍²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 北京师范大学环境学院, 北京 100875)

摘要: 采用南方某城市生活垃圾焚烧厂的飞灰进行了硅酸盐水泥稳定化效果及工艺的研究, 实验分别就水泥添加量、添加剂的使用、养护时间和浸取剂 pH 值等因素, 考察了飞灰中重金属(Cd, Pb, Cu, Zn)的稳定化效果。结果表明, 当硅酸盐水泥/飞灰 = 10% (质量比) 时, 采用硅酸盐水泥处理焚烧飞灰的稳定化产物中重金属的浸出浓度都已满足危险废物填埋场入场控制标准; 当使用硅酸盐水泥对焚烧飞灰进行稳定化处理时, 1d 后其水化反应基本完成, 此后稳定化处理后的焚烧飞灰的重金属浸出毒性趋于稳定; pH 相关性实验表明, 当使用浸取剂的 pH 值在 3~11 的范围变化时, 处理后的焚烧飞灰其浸出液的 pH 基本稳定在 7 左右, 证明该法产生的稳定化产物对环境 pH 值有很好的适应性。

关键词: 城市生活垃圾; 飞灰; 重金属; 固化/稳定化; 水泥

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)12-2564-06

Investigation of Leaching Characteristics of Heavy Metals During Cement Stabilization of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerator

JIANG Jianguo¹, XU Xin¹, ZHANG Yan²

(1. Department of Environment Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Leaching characteristics of heavy metals during cement stabilization of fly ash from municipal solid waste incinerator was investigated. We investigated stabilization of heavy metal, such as Cd, Pb, Cu and Zn in fly ash from municipal solid waste incinerator, through the national standard method, with the factors as follows: addition quantity of cement and Na₂S, curing time, and pH of leaching liquor. The results show that the more addition the less of heavy metal leached, except Pb which is sensitive to pH of the leachate, and the worse effect of Cd. Cement/fly ash = 10% is the most appropriate parameter according to national standard method. The hydration of cement finished basically and stabilization of heavy metal doesn't vary after curing for 1 day. The mixtures of cement and fly ash have excellent adaptability to environmental pH; the pH of leachate maintain at 7 steadily when pH of leaching liquor varied from 3 to 11.

Key words: municipal solid waste (MSW); fly ash; heavy metal; solidification and stabilization; cement

目前,我国城市生活垃圾产生量大、增长快,主要处理方法是填埋,其次为焚烧和堆肥。其中,焚烧法处理生活垃圾因其无害化程度高、减量减容效果好、最终处置压力小、可回收部分能量等优点而得到越来越广泛的应用^[1]。但由于城市生活垃圾焚烧产生的飞灰中含有高浸出毒性的重金属等污染成分,已被列入国家危险废物名录,必须经过固化/稳定化处理并达到相关国家标准后方可进入危险废物填埋场进行最终处置。水泥固化/稳定化技术是目前最常用的预处理方法,因其具有固化材料易得、处理效果好、成本相对低廉等优势,已成为国际上较普遍采用的处理方法^[4]。但是,由于水泥固化处理技术存在固化基材添加量大,造成固化产物增重、增容比高,限制了该法的广泛应用。目前,国内外开展了一系列重金属废物化学稳定化处理技术的研究^[2~4],以实现在降低重金属浸出毒性的前提下达到减容、少增重的目的。因此,本实验采用硅酸盐水泥作为稳

定化药剂对焚烧飞灰进行了稳定化处理效果的研究。

实验通过 XRF 翻转法(GB5086.1-1997)、日本《环告 13 号》实验的 pH 相关性实验^[2~4]等方法,对单独使用硅酸盐水泥和水泥混合添加剂等方法来处理城市垃圾焚烧飞灰的稳定化效果进行了研究,并与相关的标准进行比较,以得到硅酸盐水泥稳定化处理焚烧飞灰的较佳工艺参数,为焚烧飞灰的硅酸盐水泥稳定化处理技术提供理论支持。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

本实验所采用的实验材料是南方某垃圾焚烧场

收稿日期: 2005-12-29; 修订日期: 2006-05-15

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA644010); 国家“十五”科技攻关计划项目(2003BA604A-11-07)

作者简介: 蒋建国(1970~),男,副教授,主要研究方向为固体废物资源化及处理处置工程, E-mail: jianguoj@tsinghua.edu.cn

用半干法收集的城市垃圾焚烧飞灰,含水率 3%。焚烧飞灰样品均匀混合后,使用 XRF-1700 型 X 射线荧光光谱仪对飞灰样品进行分析,试样中所含的元

素及其含量见表 1。飞灰样品根据《中华人民共和国国家标准固体废物浸出毒性浸出方法翻转法》(GB5086.1-1997)进行浸出毒性实验,结果见表 2。

表 1 飞灰样品 XRF 分析结果/%

Table 1 Heavy metals content of fly ash/%

SrO	MnO	Cr ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	SnO ₂	CuO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Br	PbO	ZnO	SiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	CaO	Cl
0.03	0.09	0.25	0.37	0.41	0.42	0.57	0.58	0.89	1.34	1.37	1.38	2.35	4.10	6.31	14.07	16.89	18.79	29.79

表 2 飞灰样品浸出毒性实验结果/mg·L⁻¹

Table 2 Heavy metals content of fly ash/mg·L⁻¹

重金属	飞灰样品	危险废物鉴别标准	危险废物填埋场入场控制标准
Pb	11.8	3	5
Cu	0.419	50	75
Cr	0.21	10	12
Zn	164.7	50	75
Ni	0	10	15
Cd	31.21	0.3	0.5

从表 2 中可以看出飞灰样品中重金属 Pb²⁺、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的浸出浓度都已经超过了国家规定的危险废物填埋场入场控制标准。

本实验采用的硅酸盐水泥是唐山金扶水泥有限公司生产的普通硅酸盐水泥,型号为 PO325,执行标准为 6875-1999。实验使用的添加剂是 Na₂S,分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 投加量实验

根据相关报道^[5],本实验将硅酸盐水泥添加量定为(水泥/飞灰)5%、10%、15%和 20%,而添加剂(Na₂S)的添加量为(Na₂S/飞灰)0、0.5%和 1%,水分添加量为(水泥/飞灰)30%。经过稳定化处理后的样品在常温下养护 1d 后,进行翻转法(GB5086.1-1997)重金属浸出毒性试验,根据实验结果确定硅酸盐水泥与添加剂的最佳添加量。

国标翻转法是取干飞灰样品 50g,添加液固比(L/S)=10/1 的蒸馏水,在(30±2) r/min 的翻滚搅拌机振荡 18h,所得到的浸取液用 0.45μm 滤膜过滤,得到的滤液在经过酸化处理后,采用 IRIS Intrepid II XSP 测量仪检测各种重金属的浸出浓度。

1.2.2 养护时间实验

在前面实验确定的最佳添加量的条件下,在室温并且在空气中养护 1d、3d、7d、14d 和 28d 后,用国标翻转法测定处理硅酸盐水泥处理焚烧飞灰的稳定化产物中各种重金属的浸出浓度。

1.2.3 pH 相关性实验

取 350g 的样品在 40℃ 下进行干燥;恒重后,并将废物 7 等分;配制 HNO₃ 或 NaOH 溶液,形成 pH 值分别为 1、3、5、7、9、11、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 HNO₃ 或 NaOH 溶液;平行振荡 6h。用 0.45μm 滤膜过滤,得到的滤液在经过酸化处理后,采用 IRIS Intrepid II XSP 测量仪检测各种重金属的浸出浓度。

2 结果与分析

2.1 硅酸盐水泥和添加剂的添加量对焚烧飞灰中重金属稳定化效果的影响

图 1 为水泥添加量定为(水泥/飞灰)5%、10%、15%和 20%,不添加 Na₂S 时,水分添加量为(水/飞灰)30%时,养护 1d 后重金属离子 Cd²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 的浸出实验结果。

由图 1a、图 1b 可知在国家标准实验中,随着水泥添加量的增加,飞灰中的重金属离子 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 浸出浓度都随之降低,当水泥的添加量为 10%时,Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的浸出浓度分别为 0.025 mg/L 和 0.091 mg/L,低于国家规定的危险废物鉴别标准规定的 0.3 mg/L 和 50 mg/L。最好的处理效果(20%水泥添加量)可以使 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的浸出浓度分别降为 0.004 mg/L 和 0.074 mg/L,相比没有添加水泥的情况下 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的浸出浓度分别降低了 99.9% 和 82.3%。此外当水泥添加量从 5% 增加到 10% 时,飞灰中的重金属 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 浸出浓度分别从 2.452 mg/L、7.181 mg/L 降低到 0.117 mg/L、0.168 mg/L,此后再增大水泥的投加量,Cd²⁺ 与 Cu²⁺ 的处理效果变化不大。

图 2 为水泥添加量定为(水泥/飞灰)5%、10%、15%和 20%,Na₂S 添加量分别为(Na₂S/飞灰)0、0.5%和 1%,水分添加量为(水/飞灰)30%时,养护 1d 后重金属离子 Cd²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 的浸出实验结果。

由图 2a~d 可以看出随着 Na₂S 投加量的增大,

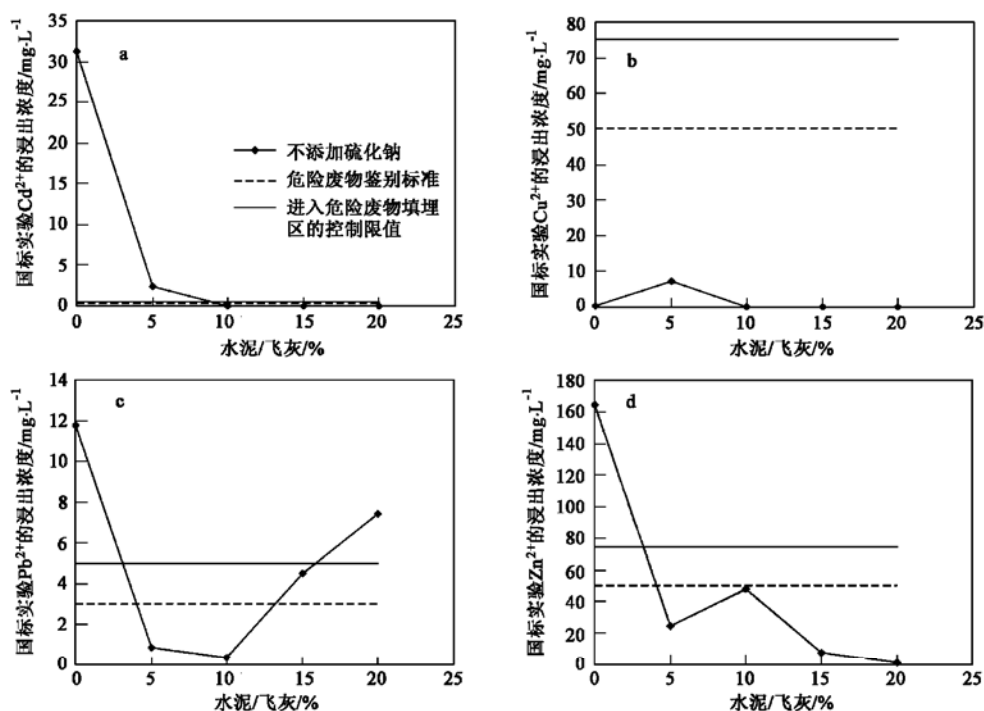


图 1 国家标准实验中水泥添加量对飞灰中重金属的稳定化的影响

Fig. 1 Effects of amount of cement on leaching characteristics of heavy metals during stabilization of fly ash

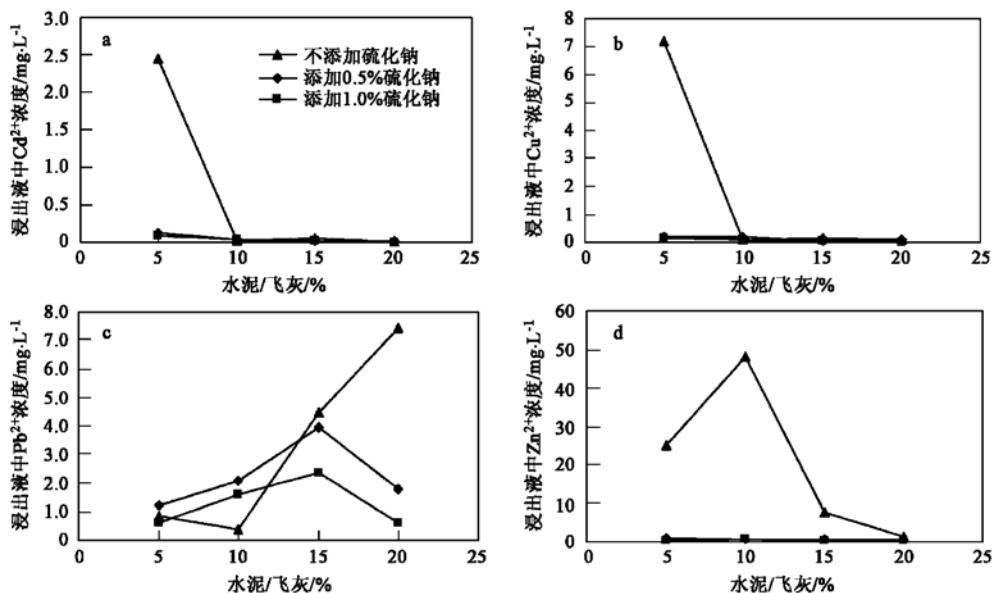


图 2 国家标准实验中水泥和添加剂添加量对飞灰中重金属的稳定化的影响

Fig. 2 Effects of amount of cement and additives on leaching characteristics of heavy metals during stabilization of fly ash

飞灰中各种金属的浸出毒性都随之降低,而且各种金属的浸出浓度都保持相当低的水平,特别是对 Cd²⁺、Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 稳定化效果尤其明显,当投加

Na₂S 0.5%, 水泥 5% 时它们的浸出浓度分别为 0.117 mg/L、0.168 mg/L 和 1.004 mg/L, 已经完全满足危险废物填埋场入场控制标准(0.5 mg/L, 75

mg/L 和 75 mg/L). 此后再增加 Na_2S 的投加量, Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 处理效果变化不大.

Pereira^[10] 的实验结果表明, Cd^{2+} 稳定化效果主要是受浸出液 pH 的影响, 在 $\text{pH} > 8$ 时 Cd^{2+} 处理效果最好, 笔者所用的浸取剂是 $\text{pH} = 7.0$ 的去离子水, 由于飞灰本身还有大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 KOH , 而且所加入硅酸盐水泥也有一定的碱性, 所以浸出液的 pH 值保持在 9~10 左右, 所以 Cd^{2+} 处理效果很好. 只添加 10% 的硅酸盐水泥, Cd^{2+} 的去除率就可以达到 99.9%.

Pb^{2+} 是两性氢氧化物, Pb^{2+} 的沉淀物受浸出液的 pH 值的影响很大^[6~9], Pereira^[10] 的实验结果表明在 $\text{pH} = 10.3$ 附近, Pb^{2+} 的浸出浓度达到最小值, 不管浸出液的 pH 大于 10.3 或小于 10.3, Pb^{2+} 的浓度都会上升. 所以图 1c 随着硅酸盐水泥添加量的增加, pH 值也逐渐增加并超过了 10.3, 所以 Pb^{2+} 的浓度会先降后升. 在 10% 的水泥添加量下面, 飞灰中的 Pb^{2+} 浸出液浓度可以降到 0.356 mg/L, 与原

样的国家标准实验浸出浓度降低了 97.0%, 并远低于国家标准的危险废物填埋场的入场控制标准 (5mg/L).

图 2c 所示, 当焚烧飞灰中投加了 Na_2S 以后, 由于 Pb^{2+} 会与 S^{2-} 反应生成 PbS 沉淀, 而 PbS 的溶解度很低, 并且受 pH 值影响较小, 所以浸出液浓度相比只投加硅酸盐水泥的情况下有所降低, 基本上达到了危险废物填埋场入场控制标准 5mg/L.

从上述实验结果可以看出, 在不使用硫化钠作为添加剂的情况下, 单独使用硅酸盐水泥便可以使飞灰中重金属浸出毒性达到填埋场入场控制标准, 虽然添加硫化钠作为添加剂可以增强飞灰中重金属的稳定化效果, 但由于 Na_2S 的使用会引起硫化氢的挥发造成二次污染, 在实际应用中应限制使用.

2.2 养护时间对重金属稳定化效果的影响

图 3 为 2 种样品的重金属浸出毒性, 随养护时间变化的结果.

由图 3 得到的结果显示用硅酸盐水泥对焚烧飞

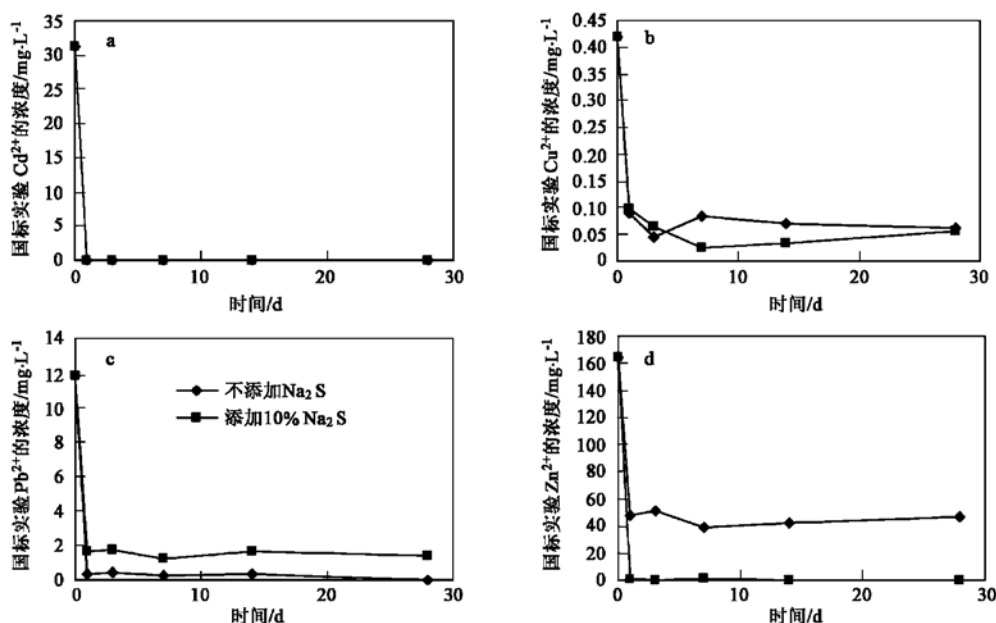


图 3 2 种样品重金属的浸出毒性随养护时间的变化

Fig. 3 Effects of curing time on leaching characteristics of heavy metals during stabilization of fly ash

灰稳定化处理后的产物中各种重金属浸出浓度都是在 1d 后达到较小值, 此后随着养护时间的延长, 各种金属的浸出毒性变化不大. 这是因为城市垃圾填埋场飞灰中含有一定的 Cl^- 和 SO_4^{2-} , 它们对水泥的水化有阻碍作用^[10, 11], 使得水泥凝固时间超过 1d, 所以得到的结果都是在 1d 以后达到最好的效果. 由于养护条件是在空气中, 并且养护过程中没有再向

样品中加水, 1d 后水分基本固定, 没有多余的水分添加, 水化反应不能充分进行^[11, 12], 所以处理效果不再随时间发生变化.

图 3d 也显示了上文提到的添加 Na_2S 对 Zn^{2+} 的处理效果有明显的改善, 如添加了 1% Na_2S 后, Zn^{2+} 的稳定浓度由 50 mg/L 降低到 0.1 mg/L 左右, 显示出 Na_2S 对 Zn^{2+} 有较强的稳定化效果. 同时由

图 3a 显示了 Na_2S 对 Cd^{2+} 的处理效果不是很好。

每种金属随着养护时间的增加, 飞灰中各种重金属浓度都有所降低, 并且每种重金属的浸出浓度都已经小于国家规定的危险废物填埋场入场控制标准, 可以进入危险废物填埋场进行填埋。

2.3 浸取剂 pH 值对重金属浸出毒性的影响

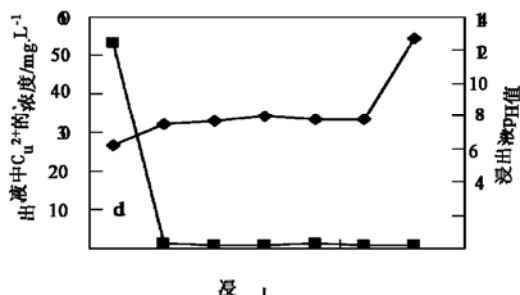
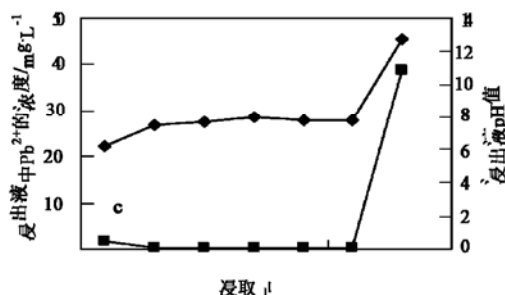
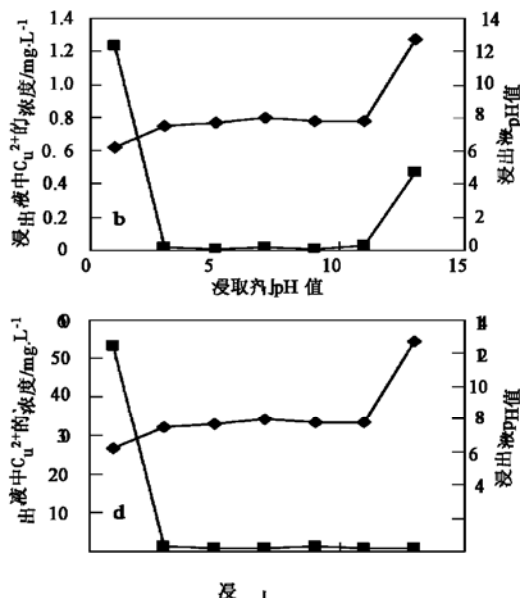
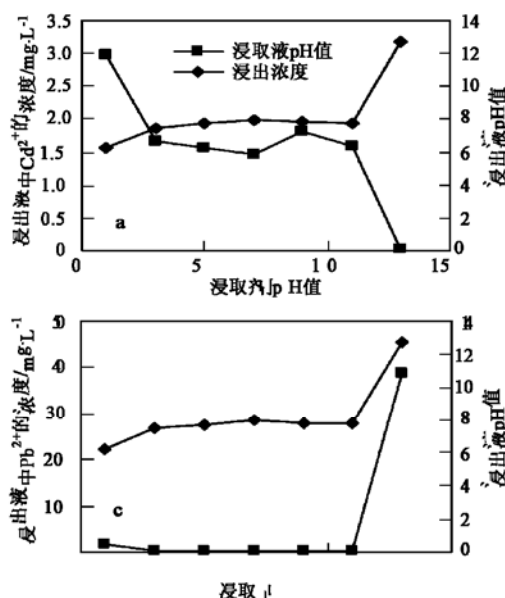


图 4 pH 相关性实验结果

Fig. 4 Effects of pH of leaching liquor characteristics of heavy metals during stabilization of fly ash

溶液的 pH 值有一定的缓冲作用^[7, 14], 如浸取剂的 pH 值从 3 变化到 11, 而浸出液的 pH 值都保持在 7 ~ 8, 比较稳定. 并且除了 Cd^{2+} 外, 当浸取剂 pH 从 3 变化到 11 时, Cu^{2+} , Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的浸出液浓度都已经达到危险废物填埋场入场控制标准. 实验结果表明, 环境 pH 值对飞灰中添加 10% 的水泥处理效果影响较小, 实验样品有一定的环境 pH 适应性。

日本法规《环告 13 号》所规定的浸出标准值的转换值中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 都是 0.3 mg/L, 当 pH 从 3 到 11 变化时, Pb^{2+} 的浸出量小于《环告 13 号》的标准, 而 Cd^{2+} 的浸出浓度在 1.5 mg/L 左右, 既没有达到《环告 13 号》的标准, 也没有达到中国危险废物填埋场入场控制标准(0.5 mg/L)。

3 结论

(1) 在国家标准实验中, 当水泥/飞灰 = 10% 时, 实验结果中所有的重金属的浸出毒性都已经满足危险废物填埋场入场控制标准的要求。

(2) 使用水泥处理焚烧飞灰时, 1d 后水化反应基本完成, 此后飞灰的浸出毒性趋于稳定, 各种金属

图 4 为在 10% 水泥投加量条件下飞灰样品在《环告 13》实验中重金属的浸出浓度随浸取液 pH 变化的结果. 实验样品为水泥添加量定为(水泥/飞灰) 10%, 不添加 Na_2S , 水分添加量为(水泥/飞灰) 30%, 没有进行养护。

由图 4a~ d 可知飞灰中添加了水泥后对环境中

的浸出浓度基本不变。

(3) 当水泥/飞灰 = 10% 时, 水泥飞灰体系有很好的环境 pH 值适应能力, 当浸取剂 pH 在 3~ 11 变化时, 浸出液的 pH 基本稳定在 7 左右。

(4) 在不使用硫化物作为添加剂的情况下, 硅酸盐水泥可以使飞灰中重金属浸出毒性达到填埋场入场控制标准, 虽然添加硫化物作为添加剂可以增强飞灰中重金属的稳定化效果, 但由于硫化物使用会引起硫化氢的挥发造成二次污染, 在实际应用中应限制使用。

(5) 采用硅酸盐水泥作为稳定化药剂处理焚烧飞灰相对水泥固化具有添加量小, 处理效果好, 处置费用低, 增容比小等优点, 具有很好地应用前景。

参考文献:

- [1] 蒋建国, 吴学龙, 王伟, 等. 重金属废物稳定化处理技术现状及发展[J]. 新疆环境保护, 2000, 1: 56~ 60.
- [2] 蒋建国, 王伟, 李国鼎, 等. 重金属螯合剂处理焚烧飞灰的稳定化技术研究[J]. 环境科学, 1999, 20(3): 14~ 18.
- [3] Jiang J G, Wang J, Xu X, et al. Heavy metal stabilization in municipal solid waste incineration flyash using heavy metal chelating agents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004,

- 113: 141~ 146.
- [4] 蒋建国, 张妍, 许鑫, 等. 可溶性磷酸盐处理焚烧飞灰的稳定化技术研究[J]. 环境科学, 2005, **26**(4): 191~ 194.
- [5] Sabbas T, Poletini A, Pomi R, *et al.* Management of municipal solid waste incineration residues [J]. Waste Management, 2003, **23**: 61~ 88.
- [6] Huang W J, Chu S C. A study on the cementlike properties of municipal waste incineration ashes [J]. Cement and Concrete Research, 2003, **33**: 1795~ 1799.
- [7] 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, **A82**: 215 ~ 230.
- [8] Conner J R. Chemical fixation and solidification of hazardous wastes [M]. New York: van Nostrand Reinhold, 1990: 293~ 298.
- [9] Janusa M A, Champagne C A, Fanguy J C, *et al.* Solidification/ stabilization of lead with the aid of bagasse as an additive to Portland cement[J]. Microchemical Journal, 1998, **65**: 255~ 259.
- [10] Pereira C F, Rodriguez pinero M, Vale J. Solidification/ stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash Analysis of the stabilization process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, **B82**: 183~ 195.
- [11] Jain N, Minocha A K, Verma C L. Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge[J]. Cement and Concrete Research, 2003, **33**: 1695~ 1701.
- [12] Grutzeck M W, Wei F J, Roy D M. Retardation effects in the hydration of cement-fly ash paste [J]. Materials Research Society Symposia Proceedings, 1985, **43**: 65~ 72.
- [13] Antiohos S, Tsimas S. Investigating the role of reactive silica in the hydration mechanisms of high calcium fly ash/cement systems[J]. Cement and Concrete Composites, 2005, **27**: 171 ~ 181.
- [14] Poletini A, Pomi R, Sirini P. Fractional factorial design to investigate the influence of heavy metals and anions on acid neutralization behavior of cement-based products [J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36**: 1584 ~ 1591.