

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

薛军¹, 王伟^{2*}, 汪群慧^{1,3}

(1. 北京科技大学环境工程系, 北京 100083; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 3. 哈尔滨工业大学环境科学与工程系, 哈尔滨 150090)

摘要:采用 HCl 作为浸出剂, 在不同的浸出条件下对垃圾焚烧飞灰中重金属进行浸出试验, 并采用连续提取程序对酸浸稳定化处理前后的 Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 进行形态分析, 研究了传统酸浸和微波酸浸对 7 种重金属的浸出效率及处理前后的形态变化特征。结果表明, 酸浸处理能够有效地从飞灰中提取重金属, 浸出效率依次为 $Zn \approx Pb > Cd > Mn > Cu > Cr > Ni$ 。微波效应可以明显提高大部分重金属的浸出效率, 在液固比 (L/S) = 25 mL/g、时间 7 min 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 条件下 Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 的浸出率分别为 80.17%、15.05%、58.25%、62.42%、8.88%、89.25% 和 93.03%。对飞灰酸浸残渣进行的连续提取实验表明, 传统和微波酸浸处理后飞灰中重金属的可交换态、碳酸盐结合态和 Fe-Mn 氧化物结合态明显减少, 重金属以残留态存在为主, 飞灰稳定性显著提高。

关键词:垃圾焚烧; 飞灰; 重金属; 微波酸浸; 形态分析

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)02-0535-05

Traditional and Microwave Acid Extraction of Heavy Metals from MSWI Fly Ash and Their Redistribution of Fractions

XUE Jun¹, WANG Wei², WANG Qun-hui^{1,3}

(1. Department of Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Department of Environmental Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: HCl was used as extractant to leach Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn from municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash under traditional and microwave acid extraction conditions. The redistributions of heavy metals were determined using the sequential extraction procedure before and after extraction. The extraction efficiencies and speciation transformation of heavy metals were investigated. The result indicated that acid extraction can extract heavy metals effectively and extraction efficiencies of heavy metals following the sequence of $Zn \approx Pb > Cd > Mn > Cu > Cr > Ni$. The microwave energy can improve the extraction efficiencies evidently. By the treatment with 1 mol/L HCl, 80.17% of Cd, 15.05% of Cr, 58.25% of Cu, 62.42% of Mn, 8.88% of Ni, 89.25% of Pb and 93.03% of Zn were extracted under the condition of L/S at 25 mL/g fly ash, radiation time at 7 min. The results of sequential extraction procedure reveal that fractions of exchangeable, carbonate, Fe-Mn oxide decreased significantly after acid extraction and the remaining heavy metals mostly bound to residual form. Acid extraction process can increase the environmental safety of fly ash.

Key words: municipal solid waste incineration (MSWI); fly ash; heavy metals; microwave-assisted acid extraction; speciation analysis

焚烧法是处理生活垃圾常用的方法之一。焚烧后, 垃圾中的重金属主要转移到飞灰中。飞灰因含有浸出毒性较高的重金属, 被规定为危险废物^[1]。因此, 要做到垃圾彻底的无害化, 焚烧飞灰必须得到妥善的处理处置。一种方法是将重金属封装固定在飞灰中, 另一种方法是将重金属去除或回收。与水泥固化和螯合剂固化相比, 将重金属回收更加利于环境和资源保护。去除重金属后的飞灰不用进行填埋处理, 而进行资源化再利用, 如生产水泥或陶瓷、铺路、用于土壤改良剂、工业吸附剂或污泥调节剂等^[1]。

国外对垃圾焚烧飞灰的化学浸出进行了深入研

究。Nagib 等^[2]比较了 H_2SO_4 、HCl、 CH_3COOH 和 NaOH 从焚烧飞灰 (IFA) 和熔融飞灰 (MFA) 浸出 Pb 和 Zn 的效率, 并提出用 HCl 和 NaOH 结合来处理 MFA。Okada 等^[3]对化学浸出各种 MFA 的有效性进行研究, 还讨论了化学浸出的环境影响。然而大部分研究只是讨论处理成本和回收 Pb 及 Zn 的浓度, 但是没有对其他的痕量重金属如 Cd、Cr 等进行分

收稿日期: 2007-02-05; 修订日期: 2007-04-19

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA644010); 清华大学实验室开放基金项目

作者简介: 薛军 (1973~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为重金属污染治理技术, E-mail: borisustb@gmail.com

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

析. 目前国内对飞灰的研究主要集中在药剂或水泥稳定化和熔融处理方面,对飞灰重金属回收工艺和提取过程中形态变化的研究较少.

因此,在对飞灰中重金属分布与性质研究^[4]基础上,本试验选择微波手段对飞灰酸浸稳定化技术进行研究,考察传统酸浸和微波酸浸对重金属 Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 的去除效率和酸浸处理前后飞灰中重金属的化学相态分布以期,以期为认识飞灰浸取过程中重金属浸出行为和机理提供支持.

1 材料与方法

1.1 飞灰样品制备及理化性质分析

样品采自华东某生活垃圾焚烧厂. 分别采集垃圾焚烧系统的烟道飞灰和布袋飞灰,在实验室均匀混合后,在 105℃烘干 24 h,冷却后研磨混合均匀备用. 使用 Retch Control-g-200 型自动筛分机将飞灰筛分为 7 级,计算不同粒径飞灰质量和百分比. 用比重瓶法^[5]测定飞灰密度. 利用比表面积与孔隙度分析仪(NOVA4000)测定比表面积.

用 XRF-1700 型 X 射线荧光光谱仪(XRF, X-ray fluorescence)测定其主要元素含量. 采用改进的 ASTM D 6357-00a 标准测试方法^[6]消解飞灰样品,过滤(0.45 μm)后采用 PE Elan 6000 型感应耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)测定重金属含量.

1.2 传统和微波酸浸试验

在烧杯中加入不同浓度的浸出剂和 10 g 飞灰进行传统酸浸试验,液固比 25 mL/g. 用磁力加热搅拌器在 30℃下搅拌浸取 60 min. 到反应时间后样品进行过滤(0.45 μm). 滤液用 HNO₃ 酸化定容后,用 ICP-AES 测定重金属浓度,计算传统酸浸的浸出效率. 滤渣进行下一步试验分析.

使用 MDS-6 微波加热密闭浸出设备(Sineo

MDS-6, China)作为微波辐射源在 400 W, 2.45 GHz 微波场下进行微波酸浸试验. 在聚四氟乙烯容器中加入 2 g 飞灰和浸出剂,液固比 25 mL/g,微波处理时间 7 min. 浸出后样品处理同上.

1.3 金属形态分析

本试验采用 Tan 等^[7]改进的 Tessier 连续提取方法对微波浸出处理前后的飞灰进行形态分析. 连续提取条件如表 1 所示. 过滤后(0.45 μm)用 ICP-AES 测定提取液中重金属浓度. 所有试验重复 2 次,取均值. 玻璃仪器使用前均用稀硝酸浸泡后去离子水冲洗 3 遍.

表 1 连续提取条件

Table 1 Experiment conditions for sequentially extraction procedure	
化学相态	提取条件
交换态	100 mL 醋酸钠(1 mol·L ⁻¹ , pH = 8.2)溶液, 室温下振荡 1 h
碳酸盐结合态	100 mL 醋酸钠(1 mol·L ⁻¹ , 用醋酸调 pH = 5.0)溶液, 室温下振荡 1 h
Fe-Mn 氧化物结合态	100 mL 盐酸羟胺-醋酸溶液(盐酸羟胺浓度 0.04 mol·L ⁻¹ , 醋酸浓度 25%), 搅拌加热至 96℃ ± 3℃, 保持 5 h
有机结合态	15 mL 0.02 mol·L ⁻¹ 硝酸溶液、25 mL 30% 双氧水(用 HNO ₃ 调 pH = 2). 搅拌加热至 85℃ ± 2℃, 保持 2 h; 再加入 15 mL 30% 双氧水(用 HNO ₃ 调 pH = 2), 搅拌加热至 85℃ ± 2℃, 保持 3 h; 冷却, 加入 25 mL 醋酸铵-硝酸溶液(醋酸铵浓度 3.2 mol·L ⁻¹ , 硝酸浓度 20%), 用去离子水稀释至 100 mL, 持续搅拌 30 min
残渣态	改进的 ASTM D 6357-00a 方法消解 ^[6]

2 结果与讨论

2.1 飞灰的理化性质

表 2 列出了飞灰样品的基本理化性质. 由表 2 可知,飞灰呈碱性,比表面积较高. 飞灰密度较大,高于土壤(一般为 2.65 g·cm⁻³). 从粒径组成来看,飞灰样品主要集中在 20 ~ 125 μm 粒径范围内.

表 2 飞灰的基本理化性质

Table 2 Chemical and physical characteristics of fly ash									
pH	密度 /g·cm ⁻³	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	颗粒组成/%						
			> 500 μm	500 ~ 250 μm	250 ~ 125 μm	125 ~ 50 μm	50 ~ 38 μm	38 ~ 20 μm	< 20 μm
11.38	3.20	12.56	3.02	1.08	13.44	43.65	20.74	16.2	1.87

飞灰的 XRF 测试结果表明,构成飞灰主要元素为 Ca、Cl、Si、S,次主要元素 Al、K、Fe、Na、P. 飞灰中 Pb、Zn、Cu 含量远高于其他重金属,主要重金属含量大小顺序为:Zn > Pb > Cu > Mn > Cr > Ni > Cd(见表 3). 由于飞灰中重金属含量相对较高,远高于我国

典型土壤的背景值,对环境存在潜在威胁,因此,飞灰应作为重金属污染控制的重点.

2.2 传统酸浸和微波酸浸提取飞灰重金属

使用不同浓度 HCl 对飞灰样品进行传统酸浸和微波酸浸试验,如图 1 所示. 结果表明盐酸可以有

效地从飞灰中浸出重金属,飞灰中重金属的浸出量总体上随着 HCl 浓度的增加而增大。

表 3 飞灰物质组成及重金属含量

Table 3 Components and heavy metals in fly ash			
组成	质量分数/%	重金属	含量/mg·kg ⁻¹
CaO	32.77	Cd	109.40
Cl	20.59	Cr	517.22
SiO ₂	10.77	Cu	3 113.91
SO ₃	10.74	Mn	793.76
K ₂ O	8.58	Ni	170.24
Al ₂ O ₃	3.23	Pb	3 204.83
Fe ₂ O ₃	3.28	Zn	5 416.32
P ₂ O ₅	1.53		
Na ₂ O	3.81		

酸浸过程通过溶解和破坏飞灰的固相结构来提取重金属。飞灰中重金属与飞灰中 3K₂SO₄·Na₂SO₄、CaCO₃ 和 CaSO₄ 以物理吸附和化学吸附形式相结合^[8],这种结合不稳固;而金属的铝硅酸盐化合物由于其复杂的形成,机理十分稳定^[9]。随着酸度的增加,会使与不同基质结合的重金属逐步释放出来。从图 1 可以看出重金属浸出效率在浸出剂浓度小于 1 mol/L 时随着浸出剂浓度增加而增大。浸出剂浓度大于 1 mol/L 后浸出率趋于稳定或略有下降。这主要

是由于酸浓度太大时会形成硅胶,使过滤困难,而且硅胶吸附作用会降低重金属的提取率。从图 1 中可以看出 1 mol/L 的盐酸在传统条件下能够浸出大部分的重金属,此时 Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 的浸出率分别为 66.96%、22.86%、44.05%、53.32%、13.05%、74.71% 和 70.83%。

从图 1 微波辅助酸浸结果可以看出,微波能缩短了反应时间,提高了浸出效率。微波酸浸在 1 mol·L⁻¹ 条件下对飞灰中重金属 Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 的浸出率分别为 80.17%、15.05%、58.25%、62.42%、8.88%、89.25% 和 93.03%。室温下,浸出是一个表面控制过程^[10]。而在微波酸浸条件下,溶液被迅速加热到沸点以上(3 min 浸出体系温度达 120℃)。沸腾的酸液可以扩散进入飞灰颗粒内部,使飞灰颗粒破裂为碎片,暴露出新鲜的表面。这个过程会极大提高飞灰颗粒内部的重金属的浸出效果,而且由于液固两相的介电特性不同,微波加热时产生局部温差,从而在颗粒表面产生强对流,促进反应产物离开颗粒表面,加速了溶解反应动力学。对矿物和电弧炉渣的研究^[11~14] 也表明微波辅助浸出能够更加快速溶解重金属,与本研究的結果一致。总体来看,传统酸浸和微波酸浸对重金属浸出效率

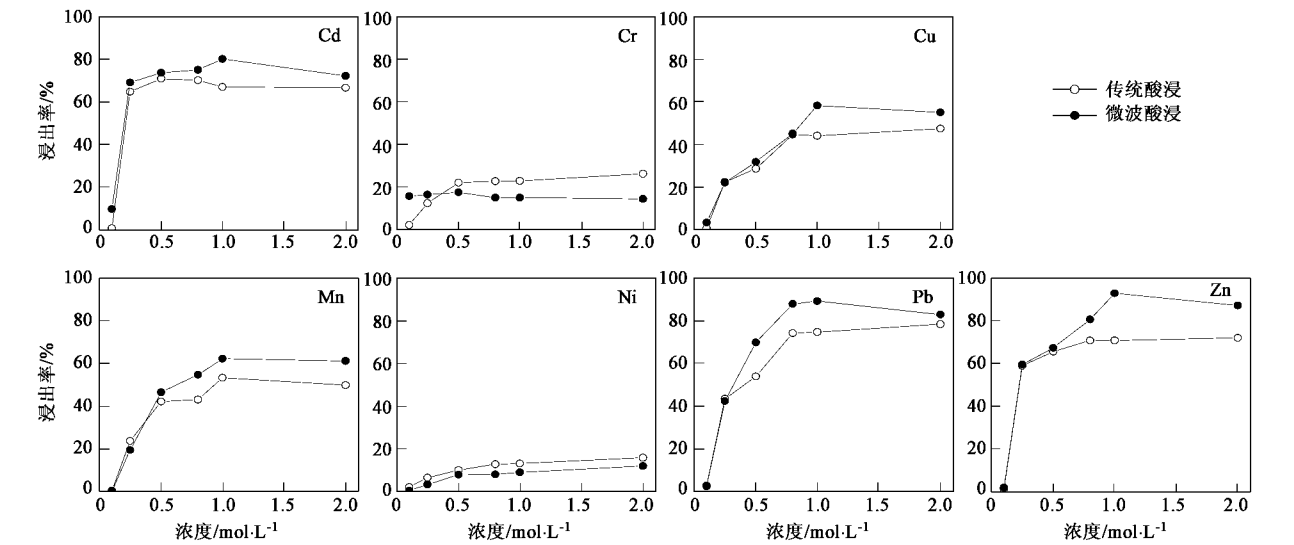


图 1 不同浓度酸对重金属的浸出效率

Fig.1 Efficiencies of heavy metals leaching at various concentrations

的顺序为: Zn≈Pb>Cd>Mn>Cu>Cr>Ni。

2.3 传统和微波酸浸前后飞灰中重金属的形态变化特征

飞灰的组成是影响浸出行为的重要因素。通常使用金属总量来考虑浸出问题意味着全部形态的重

金属都具有同样的可溶性,这是不合理的,因为一部分重金属是包裹(封装)在硅酸盐基体结构中或以不溶性矿物形态存在的^[15]。为了评价飞灰及其处理产物的环境风险,不仅要考虑其中污染物总量、元素组成,而且还要考虑相态构成和其中可迁移到环境

中的部分(可浸出部分). 连续提取程序可以把金属划分为 5 种不同的形态来描述其浸出行为^[16], 并确定得到理想浸出效率所需的化学条件. 尽管大多数研究都采用连续提取法测定飞灰中不同形态的重金属含量, 但是在划分飞灰中重金属化学形态上略有差异. 按照最常用的 Tessier 等^[17]的方法, 本研究将重金属依活性大小划分为 5 部分: 可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态、碳酸盐结合态、有机结合态和残渣态.

HCl 对飞灰中重金属元素的浸出效率不仅与飞灰中重金属元素的种类和浸出溶液 pH 有关, 还取决于重金属元素各种形态的分布情况. 比较图 1 和图 2 可以看出, 可交换态、碳酸盐结合态和比例较高的 Cd、Mn、Pb 和 Zn, 酸浸处理的浸出率较高. 这是由于可交换态和碳酸盐结合态对溶液的离子强度和 pH 的变化敏感, 当加入的酸量使碱性飞灰失去缓冲能力时, 这部分金属会释放出来. 随着酸浓度增加, Mn、Pb 和 Zn 中 Fe-Mn 氧化物结合态下降明显, 也使

Mn、Pb 和 Zn 酸浸处理的浸出效率较高. 而 Cr、Cu 和 Ni 主要以残渣态为主, 由于残渣态金属存在于晶体氧化物中或包裹在硅酸盐结构中^[15,18], 性质稳定, 因此 Cr、Cu 和 Ni 浸出率较低. 飞灰每种重金属中有机结合态比例很低, 处理前后变化不大, 因此对浸出率贡献不大.

飞灰酸浸处理前后重金属在这 5 种相态中的分布变化不仅可以表明酸浸处理效果, 还决定了飞灰中重金属的潜在迁移性. 酸浸处理后飞灰中重金属的可交换态、碳酸盐结合态和 Fe-Mn 氧化物结合态明显减少, Cd、Cu 和 Pb 的部分残渣态也被浸出. 说明传统酸浸和微波酸浸处理明显改变了飞灰中重金属的相态分布. 而 Cr、Mn、Ni 和 Zn 的残渣态在微波酸浸后有所增加, 说明微波处理后, 飞灰中这些重金属会向更稳定的相态转变. 对飞灰进行生物处理^[19]和热处理^[20]的研究也表明, 不同的处理方法会导致金属在不同相态间转变. 微波酸浸处理后飞灰中重金属主要以残渣态存在, 其环境稳定性显著增强.

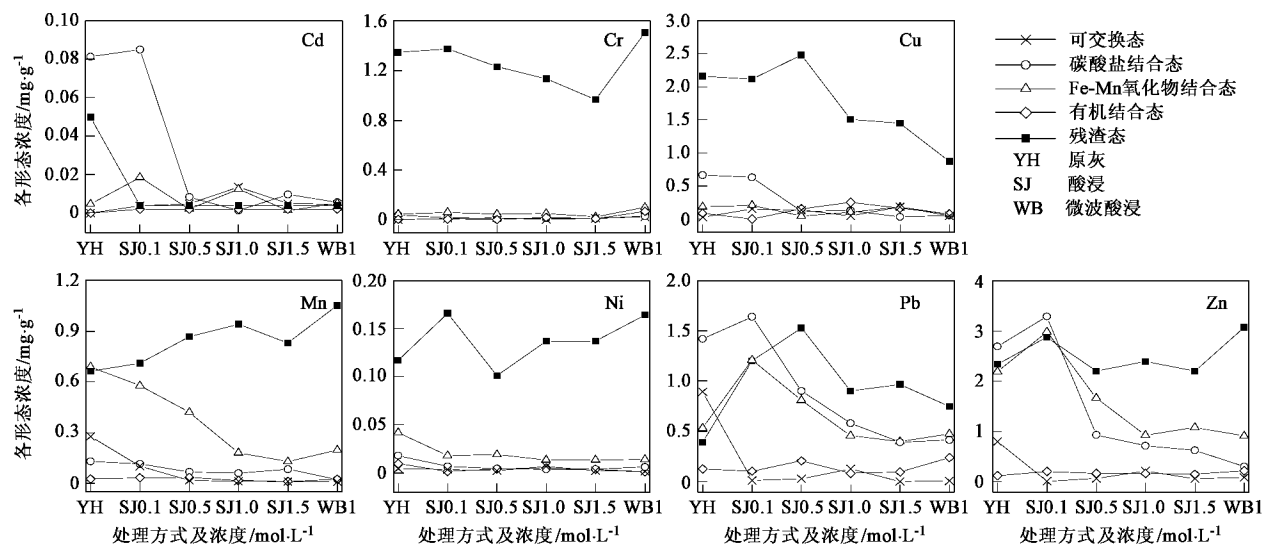


图 2 浸出前后飞灰中金属各形态的浓度

Fig. 2 Concentration of heavy metals fractions before and after microwave acid leaching of fly ash

3 结论

(1) 垃圾焚烧飞灰中含有数量较多的重金属元素, 其中重金属 Cd、Mn、Zn 和 Pb 含有较高比例的可交换态和碳酸盐结合态, 浸出毒性大, 对环境潜在危害大.

(2) 盐酸是一种有效的浸出剂, 对飞灰中重金属表现出良好的浸出效果, 重金属浸出效率依次为 Zn $\approx$ Pb > Cd > Mn > Cu > Cr > Ni. 重金属元素的浸出与

酸度密切相关, 重金属浸出效率在浸出剂浓度小于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时随着浸出剂浓度增加而增大.

(3) 微波效应可以明显提高部分重金属如 Cd、Cu、Mn、Pb 和 Zn 的浸出效率.

(4) 传统酸浸和微波酸浸处理明显改变了飞灰中重金属的相态分布. 酸浸处理后飞灰中重金属的可交换态、碳酸盐结合态和 Fe-Mn 氧化物结合态明显减少. 处理后飞灰环境稳定性显著增强.

参考文献:

- [1] Ferreira C, Ribeiro A, Ottosen L. Possible applications for municipal solid waste fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **96**(2-3): 201-216.
- [2] 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.
- [3] Okada T, Tojo Y, Tanaka N, *et al.* Recovery of zinc and lead from fly ash from ash-melting and gasification-melting processes of MSW - Comparison and applicability of chemical leaching methods[J]. *Waste Management*, 2007, **27**(1): 69-80.
- [4] 万晓, 王伟, 叶瞰旻, 等. 垃圾焚烧飞灰中重金属的分布与性质[J]. *环境科学*, 2005, **26**(3): 172-175.
- [5] SL237-1999, 土工试验规程[S].
- [6] ASTM Standard Method D 6357-00a, Standard Test Methods for Determination of Trace Elements in Coal, Coke, and Combustion Residuals from Coal Utilization Processes by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[S].
- [7] Tan L C, Choa V, Tay J H. Influence of pH on mobility of heavy metals from municipal solid waste incinerator fly ash [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1997, **44**(1-3): 275-284.
- [8] Wan X, Wang W, Ye T, *et al.* A study on the chemical and mineralogical characterization of MSWI fly ash using a sequential extraction procedure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **134**(1-3): 197-201.
- [9] Wu B C, Jaanu K K, Shadman F. Multifunctional sorbents for the removal of sulfur and metallic contaminants from high-temperature gases[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **F29**(6): 1660-1665.
- [10] Zhang F S, Itoh H. Extraction of metals from municipal solid waste incinerator fly ash by hydrothermal process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **136**(3): 663-670.
- [11] Ding W. Leaching behavior of complex copper sulphide concentrate with ferric chloride by microwave irradiation[J]. *Rare Metals*, 1997, **16**(2): 152-155.
- [12] Xia D K, Pickles C A. Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust[J]. *Minerals Engineering*, 2000, **13**(1): 79-94.
- [13] Lovas M, Murova I, Mockovciakova A, *et al.* Intensification of magnetic separation and leaching of Cu-ores by microwave radiation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, **31**(3): 291-299.
- [14] Jafarifar D, Daryanavard M R, Sheibani S. Ultra fast microwave-assisted leaching for recovery of platinum from spent catalyst[J]. *Hydrometallurgy*, 2005, **78**(3-4): 166-171.
- [15] Van Herck P, Vandecasteele C. Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste[J]. *Waste Management*, 2001, **21**(8): 685-694.
- [16] Janos P, Wildnerova M, Loucka T. Leaching of metals from fly ashes in the presence of complexing agents[J]. *Waste Management*, 2002, **22**(7): 783-789.
- [17] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [18] Zorpas A A, Constantinides T, Vlyssides A G, *et al.* Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost[J]. *Bioresource Technology*, 2000, **72**: 113-119.
- [19] Hong K J, Tokunaga S, Ishigami Y, *et al.* Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ash using saponins [J]. *Chemosphere*, 2000, **41**(3): 345-352.
- [20] Wunsch P, Greilinger C, Bieniek D, *et al.* Investigation of the binding of heavy metals in thermally treated residues from waste incineration[J]. *Chemosphere*, 1996, **32**(11): 2211-2218.