

不同浸取剂对垃圾焚烧飞灰浸出特性影响研究

姜永海^{1,2}, 席北斗², 李秀金^{1*}, 张晓萱², 魏自民²

(1. 北京化工大学环境工程系, 北京 100029; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要:研究了 3 种浸取液硝酸/氢氧化钠、冰醋酸/氢氧化钠、硝酸与硫酸混合溶液对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响. 结果表明, ①不同浸取剂对飞灰浸出液表现出不同的缓冲能力, 浸取液缓冲能力大小顺序为: 冰醋酸 > 硝酸与硫酸混合酸 > 硝酸; ②在酸性较强时, 醋酸浸取液对重金属 Zn、Cd 和 Cr 的溶解能力最强, 其次为硝酸与硫酸的混合酸, 而 Pb 的浸出浓度受浸取剂种类的影响不明显; ③以醋酸浸取剂时, 重金属 Pb 和 Zn 在液固比为 40 时出现最大浸出浓度, 而 Cd 浸出浓度在液固比为 20 时出现最大值; 硝酸与硫酸混合和硝酸浸取液的液固比增加时, 重金属 Pb、Zn、Cd 和 Cr 浸出浓度逐渐减少.

关键词: 飞灰; 垃圾焚烧; 浸出试验; 重金属

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)10-2400-04

Effect of Different Extractants on Leaching Characteristics of the Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerator

JIANG Yong-hai^{1,2}, XI Bei-dou², LI Xiu-jin¹, ZHANG Xiao-xuan², WEI Zi-min²

(1. College of Environmental Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: The effect of three extractants, which are HNO_3/NaOH , $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaOH}$, and $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, on leaching characteristics of the fly ash from municipal solid waste incinerator (MSWI) was investigated. The results showed that: ① different extractants had different buffering capacities for the leaching solutions of the fly ash from MSWI, which are in the order of $\text{HAC} > \text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$. ② HAC showed better dissolvability to Zn, Cd, and Cr than $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, under more acidic condition, but the leaching concentration of Pb was not affected by extractant types obviously. ③ The leaching concentrations of Pb and Zn reached their maximal values at the ratio of liquid to solid of 40, while Cd leaching concentration did at the ratio of 20, and the leaching concentrations of Zn, Pb, Cd, and Cr decreased gradually with the increase of the ratios of liquid/solid when HNO_3 and $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ extractants were used.

Key words: fly ash; municipal solid waste incinerator; leaching; heavy metal

垃圾焚烧过程中产生的飞灰富含重金属和二噁英(PCDD/PCDF)等毒性物质, 且具有浸出毒性, 已被我国和世界上很多国家列为危险废物^[1-4]. 在酸雨淋溶、填埋场渗滤液或海水浸取等环境中, 焚烧飞灰中的重金属会随浸出液渗滤出而污染土壤和地下水, 对人类健康和自然环境构成潜在威胁^[5]. 因此, 研究各种条件下飞灰浸出特性对实现其科学的处理处置与资源化利用具有重要意义.

许多学者对垃圾焚烧飞灰中重金属浸出特性的影响因素进行了大量深入研究. 文献[6, 7]指出, 强酸环境下重金属浸出量均较高, 随着酸性减弱重金属浸出受到不同程度的抑制, 而在强碱环境下 Pb 和 Zn 浸出量又有明显增加趋势; 冯军会等^[8]讨论了不同粒径范围飞灰重金属浸出规律; 严建华等^[9]证实浸取液初始 pH 值、液固比及浸出时间对重金属浸出浓度有不同程度的影响, 但目前对不同浸取剂条件下飞灰浸出规律的研究报道很少.

本试验比较研究了在硝酸/氢氧化钠、醋酸/氢

氧化钠、硝酸与硫酸混合酸 3 种不同浸取剂条件下, 浸出液 pH 值和液固比的变化规律及其对重金属的浸出特性影响, 目的是为我国飞灰处理处置与资源化标准的制定提供理论支持.

1 材料与方法

1.1 试验样品

本试验选用飞灰分别来自上海某生活垃圾焚烧厂布袋除尘器, 该厂处理能力为 1 000 t/d, 焚烧垃圾的主要成分见表 1. 焚烧尾气处理采用半干法工艺, 飞灰样品的的主要成分见表 2. 飞灰粒径主要集中在 106 ~ 250 μm 之间, 碱度 3.4, 堆积密度为 0.89 kg/m^3 .

1.2 试验与分析方法

收稿日期: 2006-10-11; 修订日期: 2006-12-30

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB724203)

作者简介: 姜永海(1977 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物处理处置技术与管理.

* 通讯联系人

表 1 生活垃圾的组成/%

Table 1 Composition of municipal solid waste/%						
食物	塑料	纸	玻璃	木竹	金属	其他
10.3	32.1	21.6	12.4	8.1	3.5	12.0

本试验按照水平振荡法(GB 5086.2-1997)的试验步骤:将飞灰样品研磨颗粒至尺寸小于 3 mm,在设定的条件下浸取,浸出液在安装好滤膜(0.45 μm)的过滤装置上过滤,收集全部滤出液,即为浸出液,

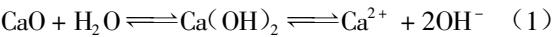
表 2 灰样的化学成分

Table 2 Chemical composition of fly ash									重金属含量/mg•kg ⁻¹				
成分的质量分数/%									Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Cl	其它					
32.8	10.8	3.32	10.7	8.58	3.81	3.28	20.6	6.14	471	752	1 600	4 856	10 913

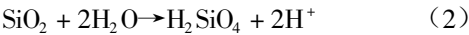
2 结果与讨论

2.1 不同浸取液的缓冲能力

大量研究证实,浸出液的 pH 值是影响飞灰重金属浸出浓度的主要因素^[6,9-10].不同浸取液初始 pH 值与最终浸出液的 pH 值的关系曲线见图 1.由图 1 可以看出,3 种浸取液的初始 pH 值相对较低时,浸出液的最终 pH 值均有骤然升高的现象,而当初始 pH 值高于某一值时,浸出液最终 pH 值稳定在 12 左右.这是由于在浸出过程中,飞灰中碱性氧化物(如 CaO 和 MgO)发生如式(1)平衡反应,而对酸性的浸取液有较强的中和作用,



使得浸出液 pH 值明显升高,当初始 pH 较高时,上述反应受到抑制,同时飞灰 SiO₂ 也会发生式(2)反应,从而对 pH 值的升高有一定的阻碍作用.



从图 1 也可以看出,不同浸取剂表现出缓冲能力不同,对于浸取液 A,当初始 pH 值为 1.01 时,最终浸出液的 pH 值达到 11.62,浸取液 C 的初始 pH 值为 3.07 时,最终浸出液的 pH 值为 11.68,而对浸取液 B 而言,初始 pH 值为 4.29 时,最终浸出液的 pH 值才可达到 11.66,可见浸取液的缓冲能力强弱顺序为 B>C>A.

2.2 不同浸取液的 pH 值对重金属浸出规律的影响

不同浸取剂下重金属浸出浓度随 pH 值变化如图 2 所示.从图 2 中可以看出,在所研究的 pH 值范围内,重金属 Pb 在 3 种浸取剂的浸出浓度的变化规

律相似,均随着 pH 值的增加而先减少后升高,并且在相同的 pH 值下,Pb 的浸出浓度也无明显差别;对于重金属 Zn、Cd、Cr 而言,在酸性较强的条件下(pH<4 左右),由醋酸配制的浸取剂的浸出浓度较高,其次为硝酸和硫酸,浸出浓度最低的是硝酸浸取液,在弱酸性、中性和碱性条件下,3 种重金属的浸出浓度均较低,且差别不大.由此可见,在酸性较强的条件下,浸取剂对一些飞灰浸出重金属浓度有一定的影响,而飞灰中重金属铅的浸出浓度则不受浸取剂种类的影响.

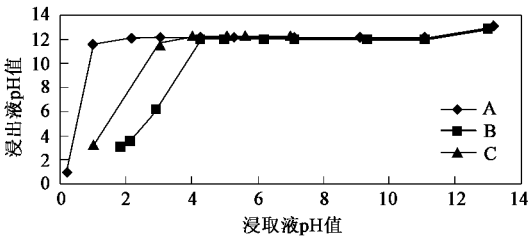


图 1 浸取液缓冲能力比较

Fig.1 Comparison of buffer ability of the extractants

律相似,均随着 pH 值的增加而先减少后升高,并且在相同的 pH 值下,Pb 的浸出浓度也无明显差别;对于重金属 Zn、Cd、Cr 而言,在酸性较强的条件下(pH<4 左右),由醋酸配制的浸取剂的浸出浓度较高,其次为硝酸和硫酸,浸出浓度最低的是硝酸浸取液,在弱酸性、中性和碱性条件下,3 种重金属的浸出浓度均较低,且差别不大.由此可见,在酸性较强的条件下,浸取剂对一些飞灰浸出重金属浓度有一定的影响,而飞灰中重金属铅的浸出浓度则不受浸取剂种类的影响.

2.3 不同浸取液的液固比对浸出液 pH 值的影响

3 种不同浸取液的液固比与其浸出液 pH 值的关系见图 3.由图 3 可以看出,液固比对浸取液 A 和 C 的浸出液 pH 值影响很小,基本保持在 pH=12 和 11 左右,而浸取液 B 的浸出液 pH 值则随液固比增加明显降低,当液固比为 50 时,浸出液的 pH 值降低到 4.61.这主要是浸取剂的缓冲能力不同引起的,醋酸的缓冲能力较强,因此在液固比增加的过程中,醋酸能提供更多的酸度,增强了对浸取液中碱性物

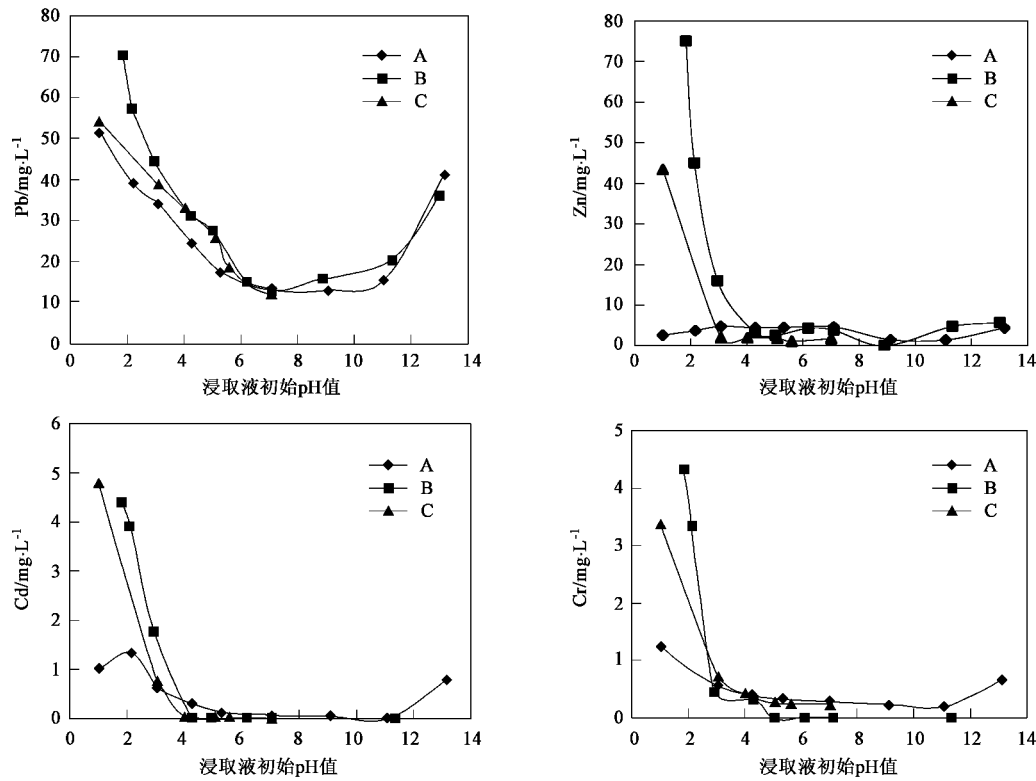


图 2 pH 值对不同浸取剂的重金属浸出浓度影响比较

Fig.2 Influence comparison of leaching concentration of heavy metal from pH value on different extractants

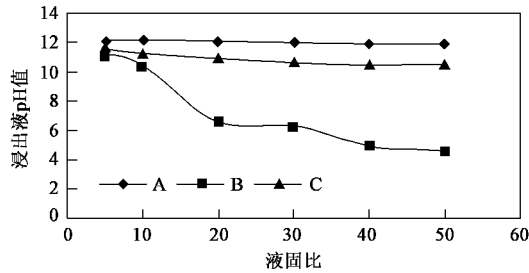


图 3 液固比对浸出液 pH 值的影响

Fig.3 Effect of liquid/solid ratio on pH value of leaching

质的中和能力,使得浸取液的 pH 值不断降低.同样,硝酸和硝酸/硫酸混合酸液的浸取缓冲能力弱,使得飞灰浸取液维持在碱性环境中.

2.4 不同浸取液的液固比对重金属浸出规律的影响

飞灰中重金属在不同的液固比条件下的浸出质量浓度见图 4.由图 4 可以看出,以硝酸或者硝酸和硫酸混合酸液为浸取液时,飞灰中浸出重金属不断下降,这是由于液固比增加的过程中,其浸出液的 pH 值稳定在 12 和 11 左右,因此,浸取液的稀释作用一直占主导地位,重金属的浸出质量浓度不断降低.以醋酸为浸取液时,浸出重金属(Cr 除外)质量浓度有先增加后减少的趋势,试验范围内,重金属

Pb 和 Zn 在液固比为 40 时达到最大值,而液固比为 20 时重金属 Cd 的浸出浓度最高;这主要是因为随着液固比的增加,浸出液的 pH 值降低(见图 3),酸性溶液对飞灰中重金属的浸出促进作用占主导地位,但当液固比增加到一定程度,浸取液的稀释作用占主导地位,重金属浸出质量浓度开始下降;而重金属 Cr 在 3 种浸取液中的浸出浓度均随液固比升高而降低,这主要是因为浸取剂的 pH 条件下,重金属镉的浸出浓度很低,因此在液固比增加过程中,稀释作用占主要地位.

3 结论

(1)不同浸取剂对垃圾焚烧飞灰浸出液表现出不同的缓冲能力,所研究的 3 种浸取剂中,醋酸缓冲能力最强,其次为硝酸与硫酸的混合酸,最差为硝酸.

(2)不同的浸取剂对重金属 Zn、Cd、Cr 的溶解能力不同,在酸性较强时,醋酸浸取液对 3 种重金属的溶解能力最强,其次为硝酸与硫酸的混合酸,而 Pb 的浸出浓度受浸取剂种类的影响不大.

(3)不同的浸取液随液固比增加表现出不同的性质.醋酸浸取剂随液固比的增加,pH 值逐渐降低,

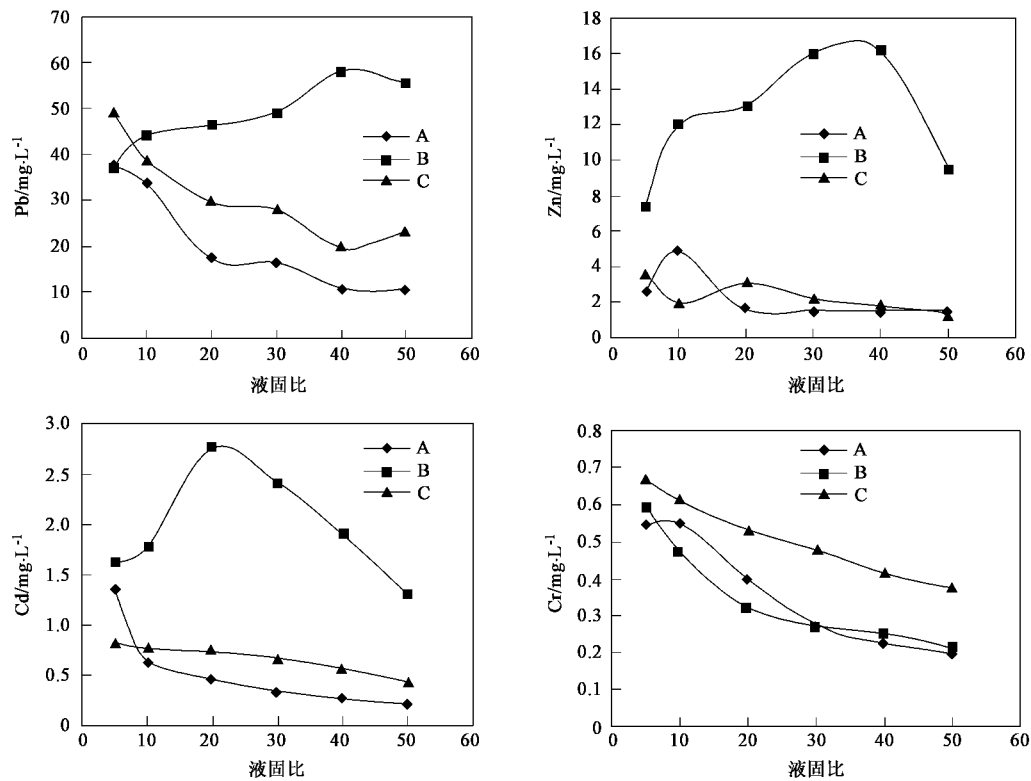


图 4 液固比对不同浸取剂重金属浸出浓度影响比较

Fig.4 Influence comparison of leaching concentration of heavy metal from liquid/solid ratio on different extractants

浸取液的酸性增强,重金属浸取浓度先增加后减少,试验范围内,重金属 Pb 和 Zn 在液固比为 40 时出现最大浸出浓度,而 Cd 浓度在液固比为 20 时出现最大值;硝酸/硫酸混合和硝酸浸取液的液固比增加时,pH 值变化不大,重金属浸出浓度逐渐减少.

参考文献:

[1] 李润东,聂永丰,李爱民,等. 垃圾焚烧飞灰理化特性研究[J]. 燃料化学学报,2004,32(2):175~179.
[2] 李诗媛,别如山.城市生活垃圾焚烧过程中二次污染物的生成与控制[J]. 环境污染治理技术与设备,2003,4(3):63~67.
[3] 王伟,万晓.垃圾焚烧飞灰中重金属存在方式及形成机理[J]. 城市环境与城市生态,2003,16(6):7~9.
[4] 何晶晶,章骅,王正达,等. 生活垃圾焚烧飞灰的污染特性[J]. 同济大学学报,2003,31(8):972~976.

[5] Lopes H, Trindade T, Gulyurtlu I, *et al.* Characterisation of FBC ashes from co-combustion of coal with oily residues[J]. Fuel, 2001, 80(6):785~793.
[6] 李建新,严建华,池涌,等.不同渗滤条件下垃圾焚烧飞灰中重金属的渗滤特性[J]. 环境科学,2004,25(4):140~142.
[7] Satoshi Miutani, Tsuneyuki Yoshida, Shin-ichi Sockai. Release of Metals from MWSI Fly Ash and Availability in Alkali Condition[J]. Waste Management, 1996,16(5):537~544.
[8] 冯军会,何晶晶,曹群科,等.垃圾焚烧飞灰中重金属浸出的影响因素[J]. 环境化学,2005,24(4):438~442.
[9] 严建华,彭雯,李晓东,等.城市生活垃圾焚烧飞灰重金属的浸出特性[J]. 燃料化学学报,2004,32(1):65~68.
[10] Van Herck P, Van der Bruggen B, Vogels G. Application of computer modeling to predict the leaching behavior of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method[J]. Waste Management, 2000,20(3):203~210.