

定 pH 值下垃圾焚烧飞灰酸中和容量与元素浸出行为的研究

王峰, 王伟*, 万晓

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 采用定 pH 值滴定实验研究了不同 pH 值条件下, 垃圾焚烧飞灰的酸中和容量和元素的浸出行为. 实验中将浸取液的 pH 值分别控制在 4、5、6、7, 持续滴定 150 h, 在不同时刻测定溶液中主要元素和重金属等多种组分的浓度. 研究表明, 在每个 pH 值条件下, 在滴定最初阶段, 累积的消耗酸量迅速增加, 随着溶液中离子浓度的增加, 酸的消耗速度逐渐下降, 在 20 h 左右, 飞灰的中和反应趋于稳定. 随着滴定的 pH 值由 7 下降到 4, 飞灰表现出的中和能力也相应加强. 由于形成机理和在飞灰中的存在形式不同, 滴定过程中, 各种组分表现出不同的浸出行为, K、Na、Ca 和 Cl 的浸出不受中和反应的控制, Si 和 SO_4^{2-} 的浓度在滴定初期达到最大值, 然后下降. Cd 和 Zn 的浸出速度与酸的消耗速度基本相同, Cu、Pb 和 Cr 的浸出慢于酸的消耗. 利用定 pH 值滴定实验能更好地研究飞灰浸出的过程和重金属的潜在浸出性, 为在较长的时间尺度上准确预测和评价重金属的浸出行为提供了手段.

关键词: 垃圾焚烧飞灰; 酸中和容量; 重金属; 定 pH 值滴定实验

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)02-0529-06

Acid Neutralizing Capacity and Elements Leaching Behavior from MSWI Fly Ash Under Static pH Condition

WANG Feng, WANG Wei, WAN Xiao

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

Abstract: The acid neutralizing capacity (ANC) and elements leaching behavior from fly ash were studied using a pH_{stat} titration test. The pH value of the system was kept at 4, 5, 6 and 7 for 150 hours respectively. The concentration of major and heavy metals in the solution was determined. The results indicate that in the initial time of the titration, the amount of consumed acid increases rapidly. With the accumulation of the ions in the solution, the rate of the fly ash dissolution gets an inflection point after about 20 hours. With the fall of the controlled pH values, the proton buffering capacity of fly ash increases correspondingly. Elements represent different types of leaching behavior during the titration. The leaching of K, Na, Ca and Cl is not controlled by the buffering process. Si and SO_4^{2-} reached the maximal release after several hours, followed by a decrease in concentration. The release of Cd, Zn is similar to the acid neutralizing capacity and the leaching of Cu, Pb and Cr is lower than the ANC. The result of pH static titration can provide more detailed information about the neutralizing process and the potential leachability of heavy metals, and this is useful to evaluate the long term leaching behavior of heavy metals.

Key words: MSWI fly ash; acid neutralizing capacity (ANC); heavy metal; pH_{stat} experiment

采用焚烧法处理生活垃圾时, 重金属富集在焚烧灰中. 作为危险废物, 垃圾焚烧飞灰必须得到妥善的处理和处置. 大量的飞灰被采用填埋方式处置, 因此填埋场环境下飞灰中重金属的浸出行为引起了广泛关注^[1].

飞灰中重金属的浸出行为受多种因素的影响, 其中溶液的 pH 值是控制重金属浸出行为的关键因素之一. 在填埋场环境下, 酸雨和渗滤液可以消耗飞灰的酸中和容量. 垃圾焚烧飞灰中含有大量的碱性物质, 可以通过氢氧化物和碳酸盐的溶解等反应来中和酸, 这种能力被称为酸中和容量(ANC)^[2]. 当全部中和能力被消耗掉后, 重金属会突然大量释放. 众多浸出程序被用来评估飞灰中重金属的浸出性,

目前常用的浸出测试如 TCLP 程序等通常是浸取剂一次性加入系统, 然后持续搅拌反应一定时间. 这种方式固然有利于标准化操作, 但无法确切控制反应系统的酸度, 在反应中途无法掌握系统的状态, 掩盖了反应进行的细节.

为了更好地掌握飞灰溶解和元素浸出的全貌, 应研究在体系酸度一定的情况下, 随反应时间的延长, 飞灰与酸溶液组成体系的化学性质的变化. 本研

收稿日期: 2007-02-09; 修订日期: 2007-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(20277024)

作者简介: 王峰(1981~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物处理处置与资源化技术, E-mail: wangfeng04@mails.tsinghua.edu.cn

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

究采用定 pH 值滴定实验,通过持续滴加酸,将浸取液的 pH 值保持恒定,研究了飞灰的酸中和过程以及不同元素和组分的浸出行为,探讨了控制重金属浸出的机理.

1 材料与方法

1.1 飞灰样品采集

样品采自华东某生活垃圾焚烧厂.该厂设计处理规模为1 000 t/d.采用半干法尾气净化工艺,布袋除尘.在焚烧炉正常工况稳定运行时采集飞灰样品.

1.2 飞灰的成分分析

实验中用 X 射线荧光光谱 (XRF, Shimadzu Lab Center XRF-1700, Japan)分析飞灰中主要成分,同时用改进的 ASTM D 6357200a 方法^[3]将飞灰消解后用 ICP (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, Thermo Electron Co. USA)测定重金属含量.飞灰中的主要成分和重金属含量测定结果如表 1 所示.

表 1 飞灰的化学组成			
Table 1 Chemical composition of MSWI fly ash			
主要元素	含量/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	重金属元素	含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Si	73.5	Cd	217.04
Ca	234.1	Cr	212.36
K	71.2	Cu	768.49
Na	28.3	Pb	3 064.29
SO ₃	107.4	Zn	6 036.17
Cl	205.9		

1.3 定 pH 值滴定实验

实验装置如图 1 所示.在三口烧瓶中放入 150 g 飞灰和3 000 mL 去离子水,并放置于水浴中保持 25℃.滴定开始前,向烧瓶中通入氮气,赶尽二氧化碳.滴定过程中用 5 mol/L 的硝酸将混合溶液的 pH 值分别稳定控制在 4、5、6、7.每隔一定时间,从三口瓶中取出 10 mL 溶液,经 0.45 μm 滤膜过滤,然后用 ICP-AES (Perkin-Elmer Elan 6000, USA)测定其中金属元素含量,用离子色谱 (Dionex, Co., Ltd, America)测定其中 Cl 和 SO₄²⁻ 含量.

2 结果与分析

2.1 飞灰的 ANC

酸消耗量本质上反映了焚烧飞灰与酸溶液的反应能力,通过研究不同 pH 值下焚烧飞灰消耗酸量与时间的关系,可以了解焚烧飞灰的矿物组分在不同 pH 值条件下随反应进程被破坏的程度.实验中记录了不同时刻的酸滴加量,将每次取样所带来的

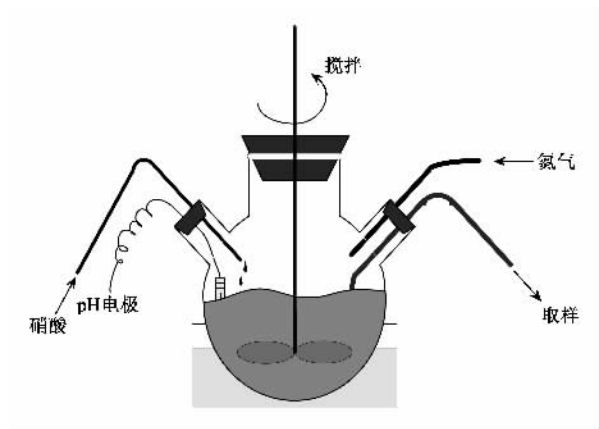


图 1 定 pH 值滴定实验装置

Fig.1 Titration system

溶液体积和飞灰质量的损失扣除掉,计算了单位质量飞灰的 H⁺ 消耗量,结果见图 2.在每个 pH 值条件下,初始酸消耗量迅速增长,达到一定水平后增长速度逐渐趋缓,最后趋于稳定.

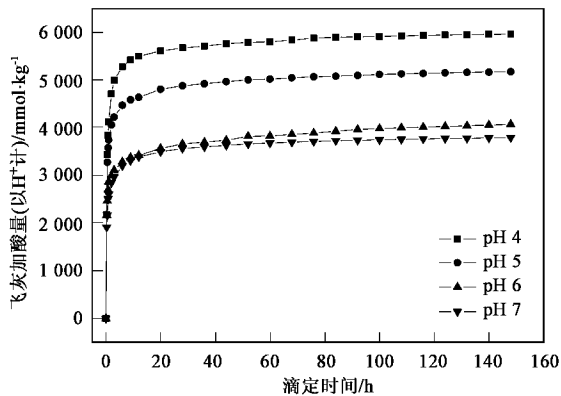


图 2 不同 pH 值下的滴定曲线

Fig.2 Titration curves with different set-points

飞灰由众多的矿物组成,如硅铝酸盐、钾芒硝、方解石、无水石膏等,因此其物理和化学性质十分复杂.重金属在物理和化学吸附的作用下结合在这些矿物上^[4].焚烧飞灰的浸出过程是从颗粒表面物质的水解和在高温焚烧条件下形成的可溶物质的分解开始的,这些物质主要包括颗粒表面的可溶盐或氧化物,初期浸出过程的主要特征是溶解速率高,溶解液的化学性质被飞灰自身的缓冲成分控制,接下来才是元素较慢慢地释放.图 2 中曲线初始的高增长速率就体现了这个过程.当初始溶解进行到溶液中趋于饱和时,反应速度趋缓,表明焚烧飞灰的溶解进程受到了限制.

各种组分反应活性和溶解速度的差异使得飞灰在不同 pH 值条件下表现出不同的中和能力.如图 2

所示,当滴定的 pH 值控制在 6 或 7 时,最终消耗的酸量基本相等,飞灰主要被破坏的应该是表面和可溶物质.当滴定的 pH 值低于 6 时,消耗的酸量有明显增加,在 pH 值为 4 或 5 的弱酸环境下,某些碱性条件下反应活性差的化合物会以较慢的速度溶解到溶液中.对于很多废弃物处置场景,弱酸浸出条件(pH 值约 4~5)是常见的,在这种情况下,飞灰中某些在碱性和中性条件下没有反应活性的物质的溶解

会造成重金属元素的潜在释放^[5].

2.2 飞灰中主要元素和组分的浸出行为

定 pH 值实验可以研究浸出过程中时间与 pH 值对元素浸出的影响.滴定过程中随着飞灰的溶解,不仅重金属元素会释放,构成飞灰主要成分的 Ca、Si、Na、K、Cl、SO₄²⁻ 等组分也会以不同速度进入溶液中,实验中计算了滴定结束时各种组分的浸出量与其在飞灰中含量的比值,结果见表 2.

表 2 各种元素及组分的浸出率/%
Table 2 Percentage of leached components/%

pH 值	K	Na	Ca	Cl	Si	SO ₄ ²⁻	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
4	48.85	46.48	58.29	71.37	3.52	20.83	31.67	12.71	2.75	15.51	45.70
5	44.57	27.91	54.83	66.43	3.22	22.76	29.40	10.80	1.05	4.08	29.33
6	24.69	10.15	53.44	60.22	0.88	20.08	21.89	7.06	0.35	1.60	15.18
7	19.77	4.99	47.58	64.18	0.39	18.58	20.35	1.41	0.04	0.23	5.23

K、Na、Ca、Cl 在不同 pH 值下的浸出曲线如图 3 所示,这些元素的浸出量在滴定最初期就达到了较大值,并很快达到稳定.通过与图 2 的比较发现,这些元素的浸出速度快于飞灰消耗酸的速度,因此表明这些元素的浸出不受中和反应的控制. Na、K、Cl 等可以在飞灰颗粒表面形成 NaCl 及 KCl 等可溶盐^[6],在滴定过程中这些可溶盐会迅速释放到溶液

中,受时间和 pH 值影响不大.在垃圾焚烧过程中,为了控制烟气污染,在布袋中喷入了大量 CaO,这使飞灰中 Ca 含量相当高,而这部分 CaO 主要被吸附在飞灰颗粒表面,并未与飞灰中其它组分形成更加稳定,溶解度更低的化合物如硅酸钙、硅铝酸钙等,而是成为游离氧化钙^[7].在飞灰溶解的初期,这部分氧化钙会迅速溶解,提供早期的酸中和容量.

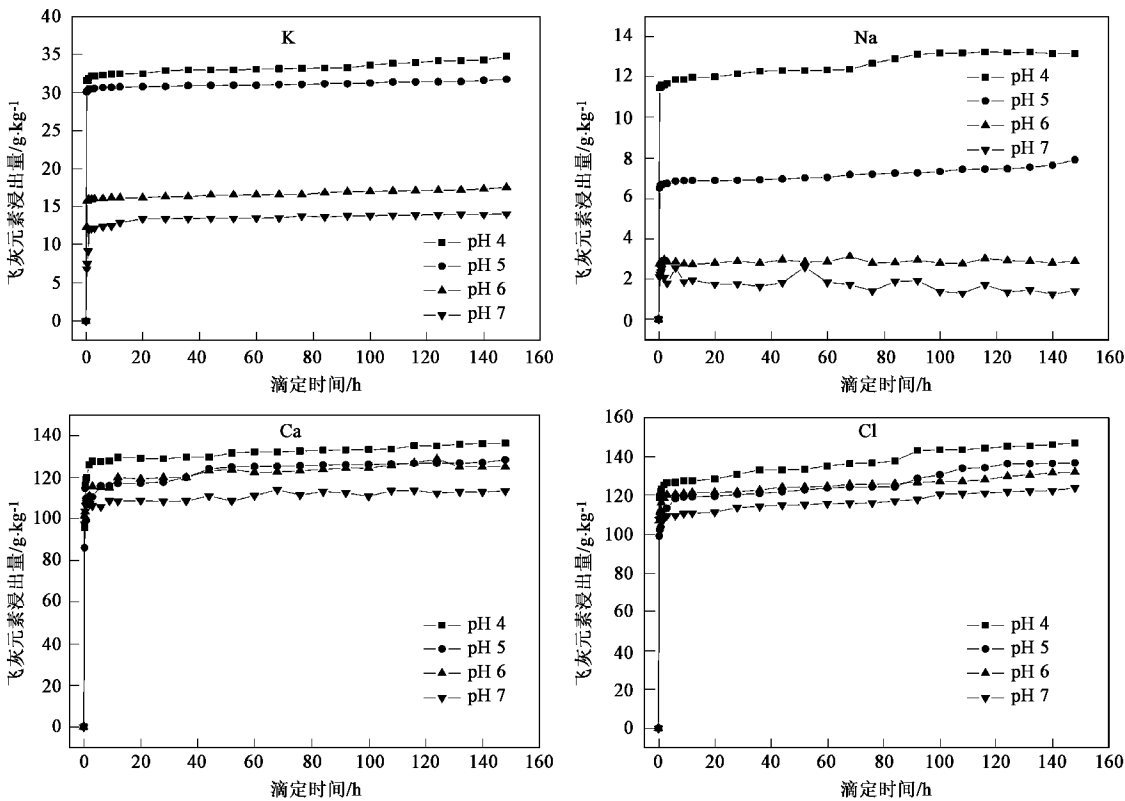


图 3 K、Na、Ca、Cl 的浸出曲线
Fig.3 Leaching curves of K, Na, Ca and Cl

Si 和 SO_4^{2-} 的浸出行为如图 4 所示. 与 Na、K、Ca、Cl 等明显不同, 二者的浸出量在滴定初期的几小时内达到最大值, 然后浓度下降. 在滴定的最初, 随着含有这些元素的一些可溶盐的溶解, 这些元素的含量升高, 之后它们可能以次生矿物的形式沉淀下来. 如 SO_4^{2-} 浓度的下降可能是由于生成了某些稳定的硫酸盐如 $\text{BaSO}_4^{[2]}$.

在实验中的 4 个 pH 值条件下, Si 的浸出规律与

无定形硅的理论溶解度曲线符合, 在这个 pH 范围内, Si 的浸出主要受无定形硅溶解所控制^[8]. Si 是构成飞灰基体的主要元素之一, 它可以与 Al、Ca 等元素形成硅酸盐、硅铝酸盐, 而这些含硅化合物往往又是重金属元素存在的载体, 重金属元素与这些元素共同构成化合物, 或者被它们吸附. 在溶液中, 很多重金属离子也可以与硅酸根形成较为稳定的化合物重新沉淀^[9].

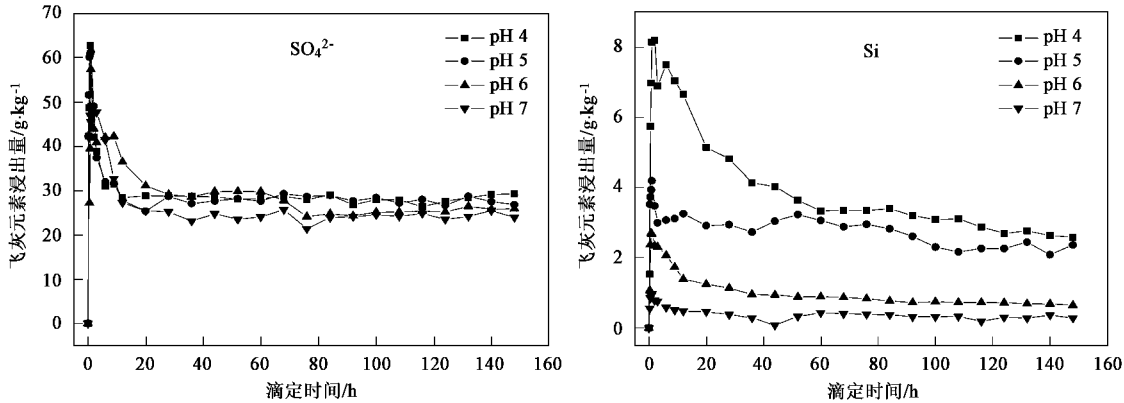


图 4 SO_4^{2-} 和 Si 的浸出曲线
Fig.4 Leaching curves of SO_4^{2-} and Si

主要元素的浸出对重金属的浸出有重要的影响. 含 Ca、K、Na、Cl 等元素的化合物在早期的快速溶解消耗了溶液中的 H^+ , 使得溶液的 pH 值能保持在较高水平, 而重金属的溶出与 pH 值密切相关^[10]. 此外, 这些元素在溶液中的浓度往往比重金属高几个数量级, 因此浸出液的化学性质如离子强度等主要由这些元素的浸出所控制, 这也会影响重金属元素在浸出液中的浓度和从飞灰中浸出的速率. 而 Si 和 SO_4^{2-} 浸出量的下降也可能造成某些重金属元素与其形成化合物而共同沉淀.

2.3 重金属元素的浸出行为

飞灰中重金属与钾芒硝、方解石、硬石膏等矿物通过物理和化学吸附的作用而结合, 而与硅铝酸盐结合的重金属在浸出过程中则相对稳定^[1]. 这种结合方式的差异对重金属从飞灰中的浸出能力有重要影响.

Cd 和 Zn 的浸出率明显高于其它重金属, 由图 5 可见, 二者的浸出首先经历了一个快速的释放期, 然后趋缓, 二者的释放速度与滴定过程中酸消耗的速度相近, 因此它们的释放与酸的消耗是同步的, 随着滴定中 pH 值的下降, 这 2 种元素的累积浸出率逐渐增加. Zn 在飞灰中主要以 ZnO 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4^{[11]}$ 等形式存

在, ZnO 的溶解速率高于 Zn_2SiO_4 . 由图 5 可见, Zn 的浸出量在滴定早期上升很快, 然后趋于稳定, 因此在浸出早期, Zn 的释放主要是由 ZnO 的溶解控制的, 后期伴随着 Zn_2SiO_4 的溶解, 仍然会有一部分 Zn 释放到溶液中. 同时, 溶液中的 Zn 离子还可以与 Fe、Al 的氢氧化物形成络合物^[9]. 而 Cd 的溶解则主要是受 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 CdO 溶解度的控制^[12], 表现出与 Zn 类似的浸出行为.

从表 2 也可以看出, 与 Cd 和 Zn 相比, Cr、Cu 和 Pb 的浸出率较低, 这表明这些元素与飞灰中主要矿物相结合更加紧密, 不易浸出, 如图 6 所示, 在滴定过程中这些元素的浸出量一直在上升, 在滴定结束时, 其浸出也未达到平衡, 这表明在一个更长的时间尺度上, 这些元素还会缓慢地释放到溶液中. 飞灰中的 Cu 主要以 CuO 的形式存在, 而铅主要以 PbCl_2 、 PbCO_3 、 PbO 等形式存在^[4], 而 Cr 主要以 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 结合其它金属元素共存. 这些化合物的溶解度控制了元素的释放. 如表 2 所示, 虽然 Cu 和 Pb 在飞灰中的绝对含量高于 Cd, 但是实验结束时, 二者的浸出率反而低于 Cd, 这也说明重金属元素的浸出能力并不是由其在飞灰中的绝对含量控制, 而是主

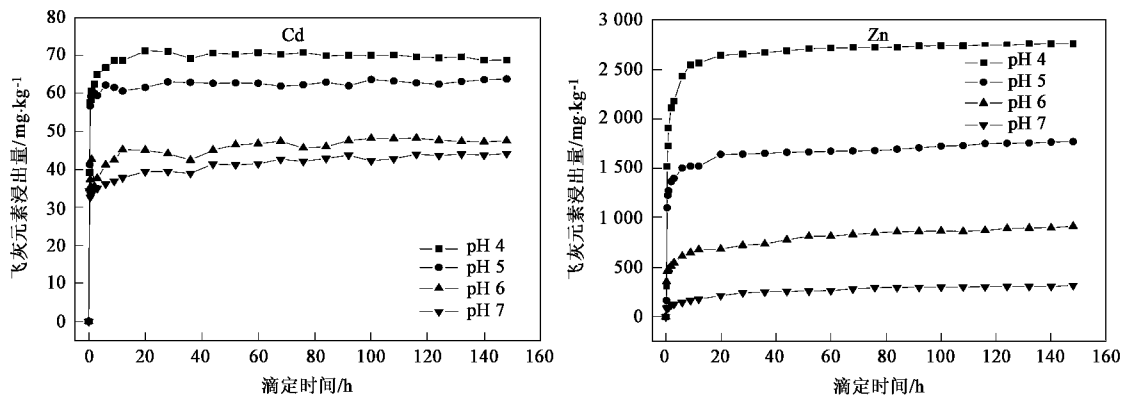


图5 Cd 和 Zn 的浸出曲线
Fig.5 Leaching curves of Cd and Zn

要取决于重金属在飞灰中存在的形式,即其以何种化合物的形式存在.另一方面,当控制的 pH 值较低时,实验结束时这 3 种元素的浸出曲线还未趋于平缓,这也表明在更长的时间尺度上,这 3 种重金属元素的潜在浸出性更加需要关注.

3 讨论

作为高温焚烧的产物,飞灰有着复杂的矿物学构成.在填埋场等处置场景中,飞灰与酸的反应以及其中各种组分的释放是一个长期而缓慢的过程.从理论上讲,飞灰中能够消耗酸的物质的量是一定的,当飞灰与酸反应的时间足够长,所消耗的酸量应该是相同的.但是飞灰溶解的速率受 pH 值的影响很大,在较高 pH 值条件下,一些化合物并不溶解,或者溶解的速率较低,而随着体系中酸量的增加导致 pH 值下降时,这些化合物仍然可能溶解,从而表现出酸中和容量.在不同 pH 条件下,达到碱性物质完全被消耗尽的最终状态的时间有较大差异.而通过定 pH 值实验,可以研究在不同 pH 值条件下,飞灰与酸反应的程度,以及各种元素的释放与 pH 值之间的关系.

实验中将反应时间控制在 150 h,一方面,相对于传统单批次式浸出程序(如 TCLP 和 GB5086),这一反应时间能够保证飞灰与酸较充分反应,实验结果也表明,当实验进行到 18 h 即 TCLP 和 GB5086 结束的时刻,飞灰中某些元素还在以较高速率浸出,因此在一个较长的时间尺度上研究飞灰的浸出行为是有必要的.另一方面,在真实处置场景中,飞灰与酸的反应可能持续数十年甚至更长时间,这为准确预测和评价重金属的浸出行为带来了困难,在实验室中难以完全模拟如此长时间的反应历程,即使本实

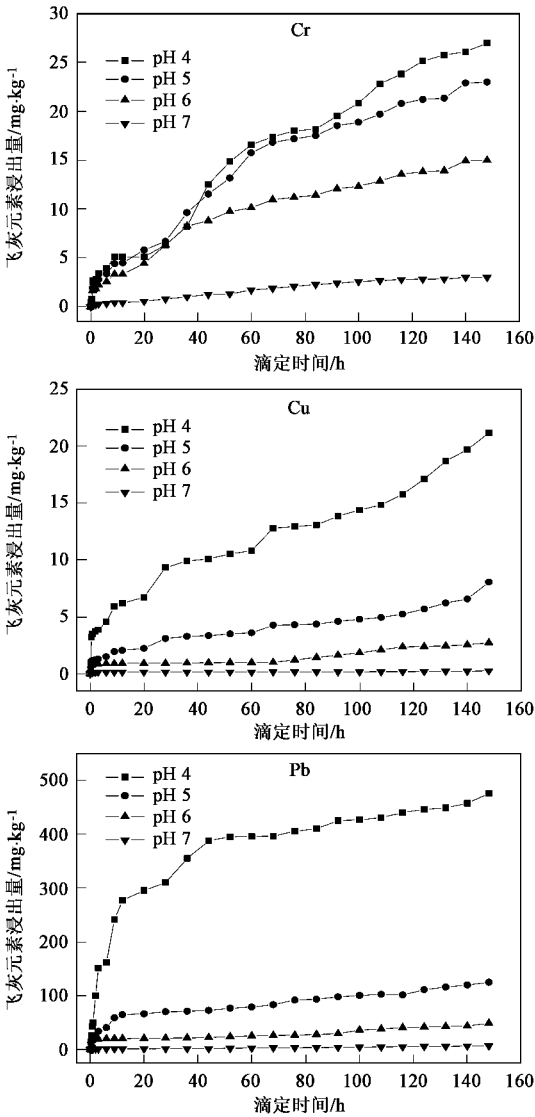


图6 Cr、Cu 和 Pb 的浸出曲线
Fig.6 Leaching curves of Cr, Cu and Pb

验中采取的 150 h 相对于真实场景的浸出时间也是

很短的,但是通过定 pH 值实验能够更好地研究飞灰中酸的过程,通过将实验中得到的结果与其它手段如模型的计算相结合,可以为准确预测和评价重金属从飞灰中浸出的规律提供有效的手段.

4 结论

(1)通过定 pH 值滴定实验发现,在滴定初期,消耗酸量迅速增加,元素快速释放,随着反应的进行,酸消耗量以及元素浸出的速率都趋缓.然后释放速度趋于稳定.各种组分反应活性和溶解速度的差异使得飞灰在不同 pH 值条件下表现出不同的中和能力.随着控制的 pH 值的下降,消耗酸量也相应增加.

(2)滴定过程中,飞灰中的组分表现出不同的浸出行为,K、Na、Ca、Cl 等主要元素的释放速度快于酸的消耗,而 Si、 SO_4^{2-} 在滴定的初期浓度达到最大值,然后逐渐下降.这些主要元素在溶液中的浓度往往比重金属高几个数量级,因此浸出液的化学性质主要由这些元素的浸出所控制,从而影响重金属元素在浸出液中的浓度和从飞灰中浸出的速率.对于重金属,Zn 和 Cd 的浸出速度与酸的消耗相同,而 Pb、Cu、和 Cr 的浸出速度明显慢于酸的消耗.这种差异主要是由于控制各种重金属浸出的化合物的溶解度不同造成.

(3)重金属元素在飞灰中的绝对含量并不是控制其浸出能力的主要因素,而各种重金属元素与飞灰的结合方式控制了各种元素的浸出.定 pH 值滴定实验能在更长的时间尺度上理解飞灰浸出的过程和重金属的潜在浸出性,并能提供更多有关中和过程和元素释放机理的信息.

参考文献:

- [1] 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**(6): 197-201.
- [2] Cappuyns V, Swennen R, Verhulst J. Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilization of trace metals from land-disposed dredged sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **333**(1-3): 233-247.
- [3] ASTM D 6357200a, Standard Test Methods for Determination of Trace Elements in Coal, Coke, and Combustion Residues from Coal Utilization Processes by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[S].
- [4] 王伟,万晓.垃圾焚烧飞灰中重金属的存在方式及形成机理[J]. *城市环境与城市生态*,2003,**16**(S1): 7-9.
- [5] 严建华,李建新,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): 139-142.
- [6] 郭玉文,王伟,高兴保,等.垃圾焚烧飞灰颗粒的微观形态特征及能谱研究[J]. *燃料化学学报*,2005,**33**(6):703-707.
- [7] 施惠生.高钙粉煤灰的本征性质与水化特性[J]. *同济大学学报(自然科学版)*,2003,**31**(12):1440-1443.
- [8] Dijkstra J, van der Sloot H, Comans R N J. The leaching of major and trace element from MSWI bottom ash as a function of pH and time [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, **21**(2), 335-351.
- [9] Halim C E, Short S A, Scott J A, *et al.* Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **125**(1-3): 45-61.
- [10] 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.
- [11] Struis R P W, Ludwig C, Lutz H, *et al.* Speciation of zinc in municipal solid waste incineration fly ash after heat treatment: an X-ray absorption spectroscopy study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(13): 3760-3767.
- [12] Ugurlu A. Leaching characteristics of fly ash Environmental [J]. *Geology*, 2004, **46**(6-7): 890-895.