

碱性水热法同步稳定城市垃圾/医疗废物焚烧飞灰与废水中重金属的研究

王磊¹, 金剑^{1,2}, 李晓东¹, 池涌¹, 严建华^{1*}

(1. 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027; 2. 宝应县农林局, 宝应 225800)

摘要:研究了碱性水热法同步稳定城市垃圾/医疗废物焚烧飞灰与废水中重金属的稳定化效果和稳定化机制. 结果表明, 在碱性水热条件下, 城市垃圾/医疗废物焚烧飞灰均对废水中重金属具有很强的去除作用, 并且经反应后, 飞灰重金属渗滤毒性不仅没有上升反而大大降低. 原始医疗废物焚烧炉飞灰中6种重金属渗滤毒性为: Mn 17 300 $\mu\text{g/L}$, Ni 1 650 $\mu\text{g/L}$, Cu 2 560 $\mu\text{g/L}$, Zn 189 000 $\mu\text{g/L}$, Cd 1 970 $\mu\text{g/L}$, Pb 1 560 $\mu\text{g/L}$; 原始城市垃圾焚烧飞灰中6种重金属渗滤毒性为: Mn 17.2 $\mu\text{g/L}$, Ni 8.32 $\mu\text{g/L}$, Cu 235.2 $\mu\text{g/L}$, Zn 668.3 $\mu\text{g/L}$, Cd 2.81 $\mu\text{g/L}$, Pb 7 200 $\mu\text{g/L}$. 这2种飞灰分别与重金属废水(浓度 Cu、Pb 为 50 mg/L, Mn、Zn、Ni、Cd 为 25 mg/L)在 275 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 碳酸钠添加量为 1/10 (5 g 碳酸钠/50 g 干灰), 液固比为 10/1, 经 10 h 反应后, 医疗垃圾焚烧炉飞灰对重金属去除率达 86.2% ~ 97.3%, 城市垃圾焚烧飞灰对重金属去除率达 94.7% ~ 99.6%. 反应后飞灰经重金属渗滤毒性测试均远远低于国家标准值. 重金属稳定化机制主要是由于在硅铝酸盐晶体形成过程中对重金属化学吸附, 物理包裹作用, 老化期重金属空间几何位置迁移, 高 pH 值对稳定化起到一定辅助作用.

关键词:碱性水热法; 城市生活垃圾焚烧; 医疗废物焚烧; 飞灰; 废水; 重金属; 稳定化

中图分类号: X705; TQ543 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)08-1973-08

Novel Process Utilizing Alkalis Assisted Hydrothermal Process to Stabilize Heavy Metals both from Municipal Solid Waste or Medical Waste Incinerator Fly Ash and Waste Water

WANG Lei¹, JIN Jian^{1,2}, LI Xiao-dong¹, CHI Yong¹, YAN Jian-hua¹

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Bureau of Agriculture and Forestry, Baoying 225800, China)

Abstract: An alkalis assisted hydrothermal process was induced to stabilize heavy metals both from municipal solid waste or medical waste incinerator fly ash and waste water. The results showed that alkalis assisted hydrothermal process removed the heavy metals effectively from the waste water, and reduced leachability of fly ash after process. The heavy metal leachabilities of fly ash studied in this paper were Mn 17 300 $\mu\text{g/L}$, Ni 1 650 $\mu\text{g/L}$, Cu 2 560 $\mu\text{g/L}$, Zn 189 000 $\mu\text{g/L}$, Cd 1 970 $\mu\text{g/L}$, Pb 1 560 $\mu\text{g/L}$ for medical waste incinerator fly ash; Mn 17.2 $\mu\text{g/L}$, Ni 8.32 $\mu\text{g/L}$, Cu 235.2 $\mu\text{g/L}$, Zn 668.3 $\mu\text{g/L}$, Cd 2.81 $\mu\text{g/L}$, Pb 7 200 $\mu\text{g/L}$ for municipal solid waste incinerator fly ash. After hydrothermal process with experimental condition [Na₂CO₃ dosage (5 g Na₂CO₃/50 g fly ash), reaction time = 10 h, L/S ratio = 10/1], the heavy metal removal efficiencies of medical waste incinerator fly ash were 86.2% - 97.3%, and 94.7% - 99.6% for municipal solid waste incinerator fly ash. The leachabilities of both two kinds of fly ash were lower than that of the Chinese national limit. The mechanism of heavy metal stabilization can be concluded to the chemisorption and physically encapsulation effects of aluminosilicates during its formation, crystallization and aging process, the high pH value has some contribution to the heavy metal removal and stabilization.

Key words: alkalis assisted hydrothermal process; municipal solid waste incinerator; medical waste incinerator; fly ash; waste water; heavy metal; stabilization

城市生活垃圾与医疗废物焚烧产生的飞灰中含有大量重金属与有毒有机污染物^[1]. 飞灰中重金属稳定化研究已有文献报道, 其中大部分研究认为, 飞灰中重金属的主要存在形式为氧化物. 这些氧化物可以用水泥固化与玻璃化等常规方法处理, 尽管这些方法尚有不足之处^[2~5]. 而当飞灰中含高浓度氯化物时, 现有技术很难处理. 水泥固化是一种廉价且应用广泛的飞灰稳定化技术, 但是由于氯元素会阻

碍水泥水合作用, 因此, 这种方法很难固定高氯含量飞灰^[6,7]. 玻璃化技术可以在高温下破坏二噁英的结构, 而且可以使重金属融入玻璃晶格使其稳定化. 但是这项技术最大的缺陷是, 在高温条件下

收稿日期: 2009-09-24; 修订日期: 2010-01-01

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA061302, 2007AA06Z336)

作者简介: 王磊(1987~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为危险废物无害化资源化处理, E-mail: adminwanglei@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: yanjh@zju.edu.cn

($>1\,000^{\circ}\text{C}$),会产生如含氯烟气的二次污染^[1]。

水热法稳定飞灰中重金属的处理技术,目前主要有以下2个方向:①强化浸取重金属;②使重金属稳定于飞灰内部。Zhang等^[8]、Kinoshita等^[9]和Hashimoto等^[10],在水热条件下,使用萃取剂对飞灰进行处理,可降低飞灰中重金属含量,从而降低飞灰渗滤毒性,但这种方法会产生有机螯合废水与无机配位重金属废水,而它们的处理成本较高。水热法稳定重金属主要是利用水热过程中合成硅铝酸盐来稳定重金属,这种方法不仅能够降低飞灰重金属渗滤毒性,而且在处理过程中渗出的重金属含量也较低^[11]。胡雨燕等^[12,13]研究发现,在水热条件下,添加磷酸盐和明矾能形成新固相,例如 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 和 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_8$ 可降低飞灰重金属渗滤毒性,并且水热条件有助于减少添加剂用量。Bayuseno等^[14]研究了在碱性水热条件下,添加钙霞石、方沸石与城市垃圾焚烧飞灰合成雪硅钙石与高岭石,飞灰的重金属渗滤毒性大为降低。

目前主要的去除工业废水中重金属的方法有:化学沉淀法^[15]、离子交换法^[16]、溶剂萃取法、反渗透法、沉淀法、共沉淀法和吸附法^[17,18]。吸附法中,可选飞灰作为一种廉价且高效的吸附剂^[19-22]。但是,这种方法处理后会生成富含重金属的飞灰,现有研究尚未对这种富含重金属的飞灰进行毒性评价,以及提出合理的处理方法。

本研究的主要目的是,考察在碱性水热条件下同步稳定飞灰和废水中重金属的可行性,评价处理后飞灰重金属的渗滤毒性,探讨同步处理重金属的机制。

1 材料与方法

1.1 实验飞灰与试剂

实验中使用的医疗废物焚烧炉飞灰(MWIFA)取自浙江省湖州市危险废弃物处置中心,回转窑焚烧炉正常运行时的双布袋除尘器。城市垃圾焚烧飞灰(MSWIFA)取自福建省福州市红庙岭城市垃圾焚烧发电厂,流化床焚烧炉正常运行时的旋风除尘器。水热反应中使用的碳酸钠(分析纯),配制模拟重金属废水所使用的硝酸铜、硝酸镉、硝酸镍、硝酸铅、硝酸锌、硝酸锰(分析纯)均购于杭州化学试剂有限公司,渗滤测试中使用的硝酸(分析纯)和硫酸(分析纯)购于华东医药有限公司,浓度因子为0.5对应的重金属离子浓度Cu、Pb为50 mg/L, Mn、Zn、Ni、Cd为25 mg/L,所有实验中使用的水均为去离子水。

1.2 实验装置与步骤

原始飞灰在水热反应前,置于 105°C 的干燥箱中烘干24 h。水热反应在一个容积为1 L具有磁力搅拌器的高压反应釜中进行(图1)。

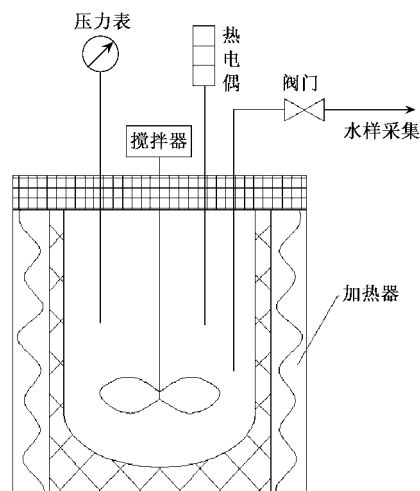


图1 反应釜装置示意

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

1.2.1 水热反应实验

添加碳酸钠(5 g 碳酸钠/50 g 干灰)作为反应碱性介质,水灰比为10/1 (mL/g)。反应釜的加热速率为 $3.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$,经过1.5 h的升温过程,温度由室温升至 275°C ,压力从常压升至4.9 MPa。当反应结束后,关闭加热器和搅拌器,自然冷却至室温后,灰浆经 $0.22\,\mu\text{m}$ 水系滤膜过滤后,酸化保存于冰箱,脱水后的飞灰放置于 105°C 的干燥箱中烘干24 h供后续分析。

1.2.2 常温对比实验

实验条件除温度外,与水热反应相同。

1.3 飞灰重金属渗滤毒性测试步骤

飞灰重金属渗滤毒性测试按照国家行业标准HJ/T 299-2007、固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法实施。把飞灰按液固比10/1添加到用硝酸/硫酸(1:2,质量比)配制、 $\text{pH}=3.20$ 的水溶液中,并灌入聚四氟乙烯密封罐,于 25°C 温度条件下放置于回旋式振荡器(30 r/min)中振荡18 h,取样经 $0.22\,\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后,保存于冰箱中供分析。

1.4 测试方法

1.4.1 X射线粉末衍射(XRD)

飞灰中的主要晶体相用X射线粉末衍射仪测定,衍射条件:Cu为射线源、40 kV、250 mA。获得衍射图谱后晶体相由计算机程序MDI jade 5 (Materials Data Inc.)分析得到。低于100 mg/kg的元素成分及

其对应的物相不能用 XRD 分析.

1.4.2 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)

水样中的重金属元素含量由 ICP-MS 仪(美国安捷伦公司生产 Agilent 7500a)测定.

1.4.3 扫描电镜能谱(SEM-EDS)

飞灰的表面形貌及其组分分析经由 SEM-EDS (SIRION, FEI)检测得到.

2 结果与讨论

2.1 飞灰的特性

飞灰是由大量不同种类的小颗粒组成,是由焚烧后烟气中的含铝化合物与含硅化合物凝结形成. 飞灰表面呈现不规则性与多孔性,而大颗粒中经常含有未燃尽的碳颗粒. 如电子扫描电镜图所示(图2),医疗垃圾焚烧飞灰主要是由不规则且多孔的颗粒构成. 如图3所示,城市垃圾焚烧飞灰的表面是凹凸不平的,孔较医疗废物焚烧飞灰少,并且含有一些杆状颗粒. 表1为2种飞灰所含有的主要元素. 如能谱图(图2、图3)所示,2种飞灰含有的化学元素基本相同,但比例不同. 飞灰的主要元素为碳、氧、氯、硅、铁、钙与少量铝、硫、铜、锌、铅、及其他元素.

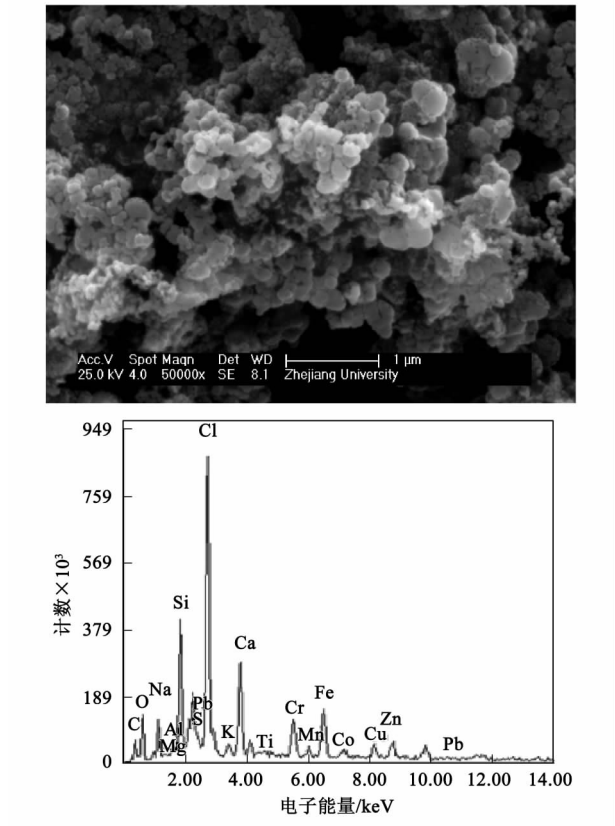


图2 原始医疗废物焚烧飞灰 SEM-EDS 图
Fig.2 SEM-EDS image of raw MWIFA

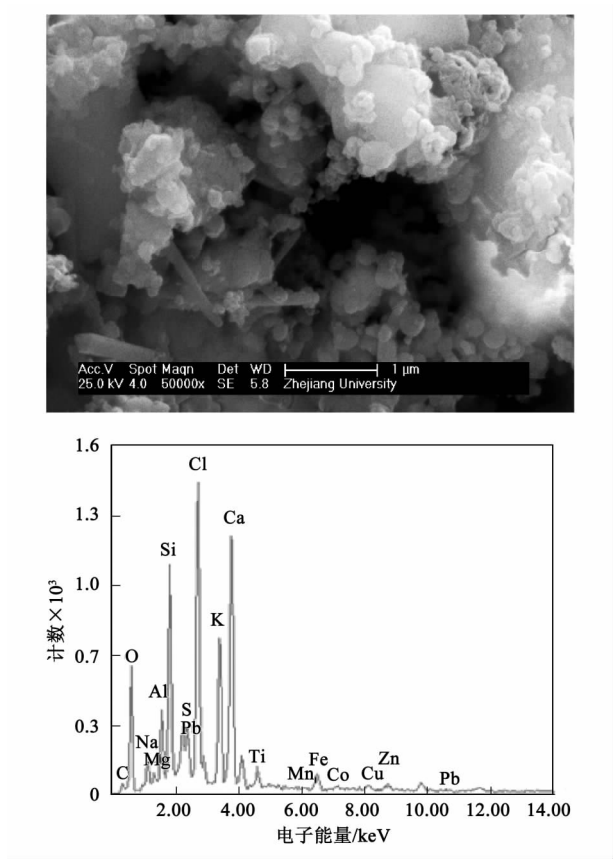


图3 原始城市垃圾焚烧飞灰 SEM-EDS 图
Fig.3 SEM-EDS image of raw MSWIFA

表1 飞灰主要元素含量/%			
Table 1 Major components of fly ash/%			
元素	MWIFA 质量分数/%	MSWIFA 质量分数/%	脱碳 MWIFA 质量分数/%
C	22.64	6.11	9.91
O	13.26	29.68	22.94
Na	3.83	2.79	3.40
Mg	0.00	0.77	0.64
Al	0.50	3.31	2.81
Si	7.78	9.17	8.87
S	1.09	2.24	4.72
Cl	17.77	13.71	13.54
K	0.77	8.34	2.85
Ca	7.02	15.84	16.01
Ti	0.35	1.55	1.88
Mn	0.25	0.18	0.27
Fe	8.43	1.78	3.16
Co	0.59	0.21	0.00
Cu	3.10	1.43	2.01
Zn	4.81	1.42	4.16
Pb	3.35	1.49	2.54

2种飞灰经渗滤测试后发现(表2),MWIFA的Zn、Cd、Mn浸出浓度较高,其中,Zn和Cd超出了国家标准(GB 5085.3-2007),Mn的浸出浓度限值,标

准未给出. MWSIFA 中 Pb 浸出浓度超过了国家标准, 其它 5 种重金属浸出浓度远远低于标准值.

表 2 原始飞灰重金属渗滤毒性测试/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Leaching test of original ash/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
标准值	无	5 000	100 000	100 000	1 000	5 000
原始 MWIFA	17 300	1 650	2 560	189 000	1 970	1 560
原始 MSWIFA	17.2	8.3	235.2	668.3	2.8	7 200

2.2 不同来源飞灰对废水中重金属去除效率的影响

采用城市垃圾焚烧飞灰与医疗废物焚烧飞灰分别去除废水中重金属. 在温度为 275°C , 压力为 4.9 MPa , 废水浓度因子为 0.5 的实验条件下进行水热反应, 6 种重金属去除效率如图 4 所示. 与 MWFA 相比, MSWIFA 对重金属的去除能力稍强, 并且随反应时间的增加, 重金属的去除效率随之提高. 结果表明, 这 2 种不同的飞灰均有较好的去除重金属的能力, 这是因为这 2 种飞灰有一些共同的特征, 如对重金属吸附能力强, 可提供硅铝酸盐合成的 Al、Si 源, 强碱性等^[23]. 如表 1 所示, 2 种飞灰元素的组成除了 C、O 之外差别并不大. 为研究碳含量对废水中重金属去除效率的影响, 把医疗废物焚烧飞灰在

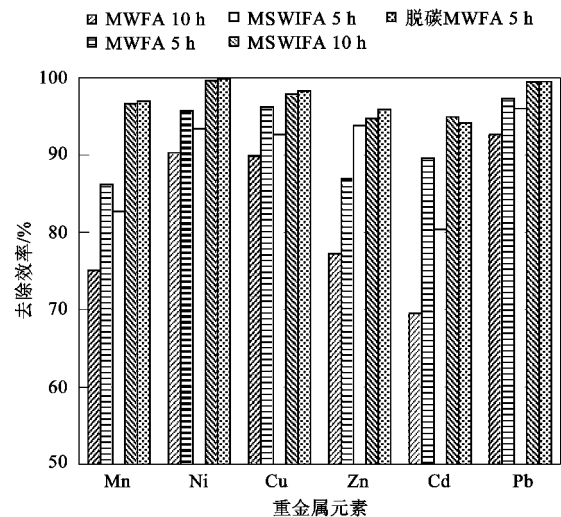


图 4 不同种类飞灰对废水重金属的去除效率

Fig. 4 Heavy metal removal efficiencies of different types of fly ash

350°C 条件烘干 72 h. 经高温烘干后, MWIFA 的 C 含量下降到城市垃圾焚烧炉的水平, 对废水中重金属的去除效率也接近于 MSWIFA 的水平. 由此可得, 飞灰中碳元素含量对重金属的去除率有不利影响. 另一方面, 由 XRD 分析 (图 5) 所示, 水热过程会产

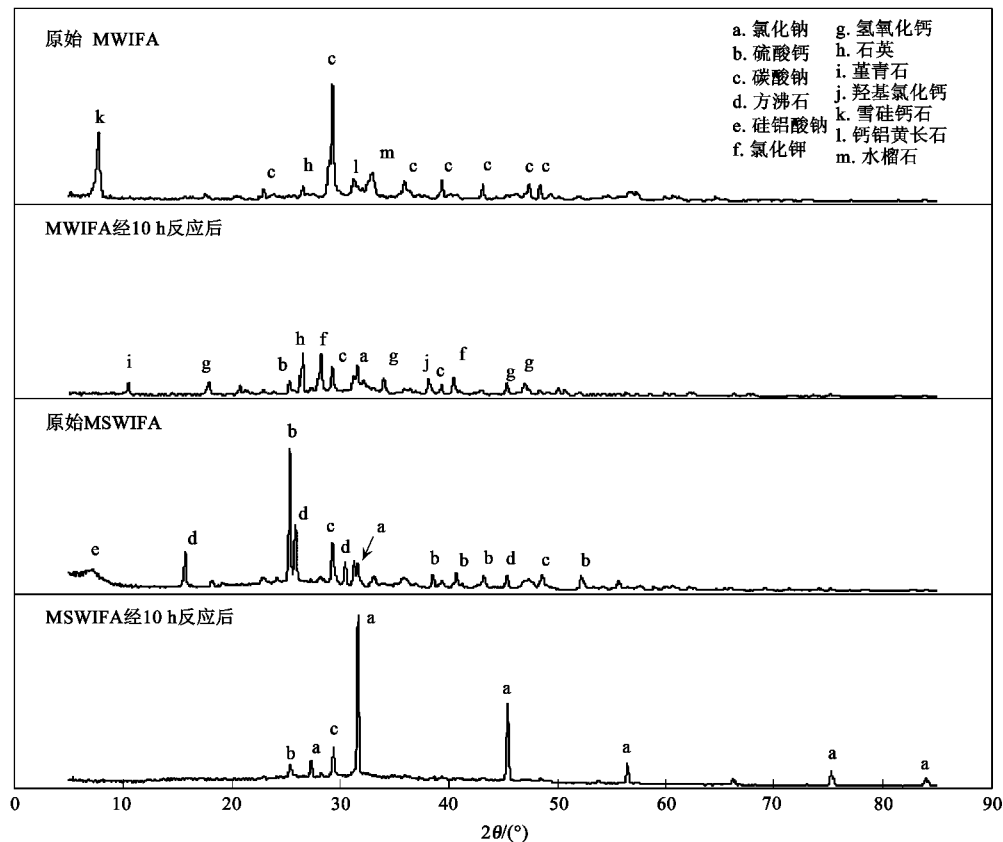


图 5 水热处理后和原始灰样的 XRD 分析

Fig. 5 XRD patterns of fly ash after hydrothermal process and original fly ash

生一些新的晶体相,例如,方沸石、硅铝酸钠、堇青石、雪硅钙石、钙铝黄长石和水榴石. 不同种类的晶体及其结晶率对重金属去除效果也不同. 由 2 种飞灰生成的硅铝酸盐种类的差别,可能是受原始飞灰中化合物种类以及水热过程不同的结晶方式影响. 如扫描电镜图(图 6、图 7)所示,在水热反应 10 h 后,由于结晶过程不同,MWIFA 主要是由松散和多孔的颗粒构成,而 MSWIFA 主要由杆状颗粒构成.

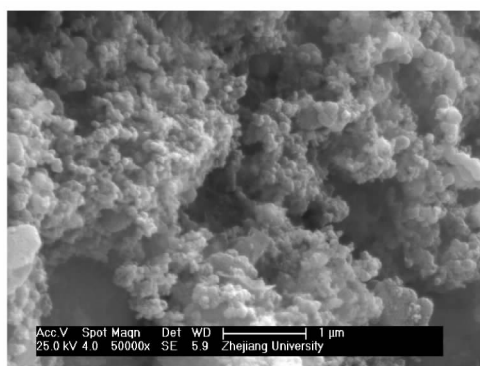


图 6 经 10 h 反应后 MWIFA 扫描电镜图

Fig. 6 SEM images of MWIFA after 10 h hydrothermal process

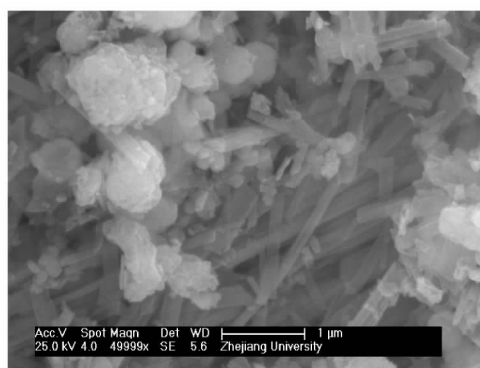


图 7 经 10 h 反应后 MSWIFA 扫描电镜图

Fig. 7 SEM images of MSWIFA after 10 h hydrothermal process

2.3 水热反应后飞灰重金属渗滤毒性评价

在渗滤测试过程中发现,飞灰重金属渗滤浓度数量级差别较大,因此检测过程中各种重金属最低

检测限均不相同. 水热反应后,废水中的重金属由液相转移到固相,从而被去除. 飞灰对大部分重金属均有较强的吸附能力,吸附容量也非常大,特别是经水热改性后,飞灰重金属吸附能力可以进一步提高,因此,目前飞灰可作为一种低廉且高效的重金属吸附剂^[23-26]. 但是,废水经处理后,会产生大量富含重金属的飞灰,而很少有研究学者对反应后飞灰的重金属渗滤毒性进行评价. 飞灰吸附重金属后,在特定条件下,重金属会重新释放到环境中,造成地表水与地下水污染. 因此,对反应后飞灰的重金属渗滤毒性进行评价是非常必要的. 经水热反应后,飞灰中的重金属渗滤浓度如表 3 所示. 结果显示,MWIFA 重金属渗滤浓度均比 MSWIFA 高. 而不同的反应时间长度,结果也有所差别,反应时间为 10 h 时的渗滤浓度比 5 h 的低,这可能是由反应后飞灰表面形态差别及晶体老化时间所造成的. 如图 6、图 7 所示,MWIFA 经水热反应后,表面多孔且比表面积较大($33.21 \text{ m}^2/\text{g}$),而 MSWIFA 却呈现杆状且比表面积较小($26.35 \text{ m}^2/\text{g}$). 较大的比表面积会使飞灰与水的接触面积增大,解吸附反应更易发生. 延长反应时间也可以降低重金属的渗滤毒性,因为硅铝酸盐晶体形成后,老化期延长会使晶体表面重金属逐渐迁移至晶体内部,从另一方面降低与水的接触面积^[27]. 经反应后,飞灰中重金属含量升高,但是渗滤浓度并没有升高,反而明显降低. 原始 MWIFA 中 Zn、Cd 和原始 MSWIFA 中 Pb 经测试后发现渗滤浓度高于标准值,经反应后,这 3 种重金属渗滤浓度大为降低,远远低于标准值. 由此可以推断,水热反应后,重金属不是简单地富集于飞灰表面,而是以一种稳定的、难以离子交换、难以解吸附的形式存在,具体将在 2.5 节中作详细探讨.

2.4 废水中重金属的初始浓度对稳定化效果影响

采用 MWIFA 去除不同浓度因子废水中的重金属,考察重金属去除效率以及稳定化效果. 由图 8 所示,Mn、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 的去除率均随着废水初始

表 3 反应后重金属渗滤毒性测试/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Heavy metal leachabilities of fly ash after hydrothermal process/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
标准值	无	5 000	100 000	100 000	1 000	5 000
MWIFA 5 h	633.9	6.66	125.1	168.2	159	0.98
MWIFA 10 h	339.2	3.96	76.93	87.58	137.9	1.33
原始 MWIFA	17 300	1 650	2 560	189 000	1 970	1 560
MSWIFA 5 h	5.6	0.25	33.03	3.8	0.05	0.04
MSWIFA 10 h	3.1	0.47	29.47	1.88	0.09	0.15
原始 MSWIFA	17.2	8.32	235.2	668.3	2.81	7 200

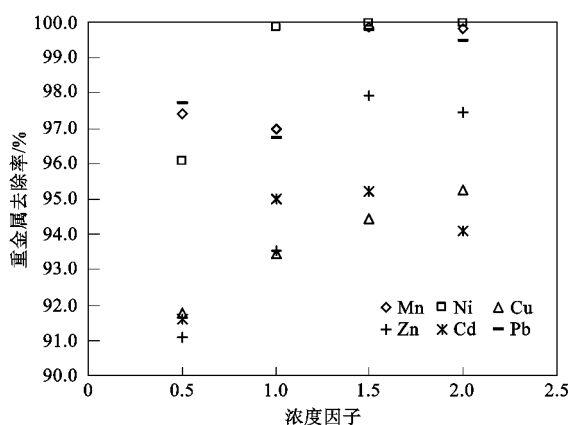


图8 不同重金属初始浓度对去除效率的影响

Fig.8 Effects of initial concentrations on removal of heavy metals by MWIFA from aqueous solution

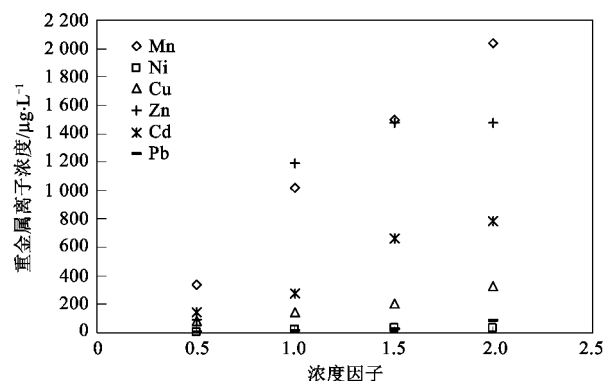


图9 不同重金属浓度对反应后 MWIFA 重金属渗滤浓度的影响

Fig.9 Effects of initial concentrations on leachability of treated MWIFA

浓度的升高而增加,在浓度因子为 1.5~2.0 时趋向于平稳.然而,由于飞灰本身硅铝元素含量较低,经水热反应生成有限的硅铝酸盐,重金属离子初始浓度的提高会导致稳定化效果的降低.如图 9 所示,随着重金属浓度的提高,重金属离子渗滤浓度也呈上升趋势,说明部分从废水中去除的重金属离子再次释放到渗滤液中,稳定化效果降低.另一方面,重金属浓度提高,导致沉淀作用增强,稳定化效果也会降低.

2.5 水热法对重金属稳定化贡献

为了进一步确定水热反应对重金属稳定化的贡献,在常温下进行了对比实验.实验条件与水热反应除温度外均相同.表 4 为常温与 275℃ 水热反应后,

重金属渗滤毒性对比结果.常温下,未发生水热反应,反应后飞灰的重金属渗漏浓度远高于水热反应后的浓度,其中常温下反应后 Zn 浓度比水热反应后高近千倍.由表 4 可以得出,常温下,碳酸钠的添加,虽然对重金属的稳定有一定作用,但效果不够明显.表 5 为常温与 275℃ 水热反应后,对重金属的去除效率.由表 5 可以看出常温与 275℃ 条件下,除 Zn 外,对废水重金属的去除效率相近.其中反应后废水中 Zn 浓度不但没有降低,反而因飞灰中 Zn 的浸出,浓度升高.虽然在添加碳酸钠的条件下,常温与发生水热反应,MSWIFA 对废水中重金属的去除效率相近,但是常温下,未发生水热反应的飞灰稳定化效果比水热反应后的飞灰稳定化效果相差较大.

表 4 重金属渗滤毒性对比测试/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Table 4 Comparative heavy metal leachabilities of fly ash/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
原始 MWIFA	17 300	1 650	2 560	189 000	1 970	1 560
常温反应	2 512	524.1	241.5	63 360	546	7.4
水热反应	339.2	3.96	76.93	87.58	137.9	1.33

表 5 废水重金属去除效率对比实验/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Table 5 Comparative removability of heavy metlas from wastewater/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
废水	50 000	25 000	50 000	25 000	25 000	50 000
常温反应	11 500	3 474	3 723	45 630	6 624	728.8
水热反应	3 445	1 063	1 891	3 257	2 599	1 347

3 水热法使用飞灰去除废水中重金属的机制分析

3.1 硅铝酸盐的形成

水热条件下合成硅铝酸盐可通过以下 2 种途

径:高 pH 值条件下 OH^- 参与反应;低 pH 值条件下 F^- 离子参与反应^[28].由于除尘装置前喷洒 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液或颗粒,飞灰常呈碱性,而水热反应前又添加了碱性化合物.因此,在水热反应过程中,反应体系始终保持强碱性.硅铝酸盐晶体的合成一般分为 3 个阶段:①初始阶段;②成核阶段;③结晶阶段^[29](图 10 所示).硅铝酸盐结晶是一个自催化过程,成核过程伴随着晶体的生长^[30,31].

垃圾焚烧飞灰中含有一定量的 Al、Si 元素,可作为合成过程中硅铝酸盐无机前驱物的 Al、Si 源.

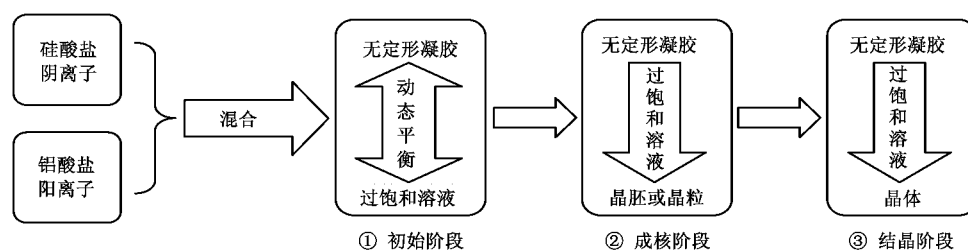
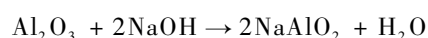
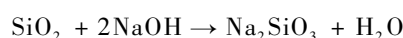


图 10 硅铝酸盐合成路径

Fig. 10 Synthesis path of aluminosilicates

在碱性水热条件下,含 Al 和 Si 元素的无机或有机组分加速溶解:



当硅酸钠和铝酸钠溶液充分混合后,反应体系形成两相:无定型硅铝酸盐胶体相和过饱和溶液相,并且处于动态相平衡状态.在离子强度的作用下,硅和铝排列在钠离子的周围.自此开始,直到晶核从溶液中形成,可以称之为老化或者成核时期.可以推测,晶核形成所需养分是由过饱和溶液和无定型胶体的溶解所共同提供.假定胶体溶解速率远远大于成核速率,无定型胶体和过饱和溶液之间始终就能够建立相平衡.

当晶核形成之后,溶液中成晶养分消耗速率等于结晶速率,同时,晶核形成过程终止.假定无定型胶体的溶解速率远远大于结晶速率,无定型胶体和过饱和溶液之间依旧能够保持相平衡.在这期间,胶体逐渐地被消耗,同时晶体大小和数量在逐渐增长,直至胶体被完全消耗完,晶体生长宣告终止.

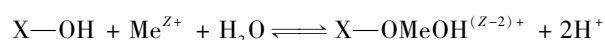
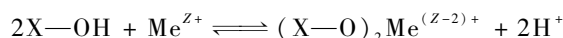
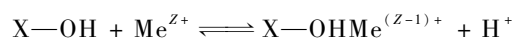
在老化期,晶核形成和迁移也非常重要.因此,传递区域传质过程为控制步骤,通过实验测量,结晶的活化能近似为 60 kJ/mol;在结晶阶段,溶液与晶体表面的传质过程为控制步骤,结晶表现活化能近似为 40 kJ/mol;也就是说,溶液中离子排序较胶体相中更为容易;虽然目前现有理论并不能完全阐明胶体相可以直接形成结晶,但是如果结论正确,结晶表现活化能将会比 40 kJ/mol 低得多^[29].

硅铝酸盐晶体合成的 3 个时期,均有重金属去除和稳定化作用.在初始阶段,具有大比表面积和活性吸附能力的硅铝酸盐无定型胶体形成,吸附大量重金属进入下一阶段;在成核阶段,重金属与硅铝酸盐无定型胶体一起形成了晶胚和晶核;在结晶阶段,吸附有大量重金属的硅铝酸盐无定型胶体不断地形成硅铝酸盐晶体,进一步稳定化.另外,在结晶后老化期,重金属在硅铝酸盐晶体中几何位置发生迁移,

进入晶体内部,与水的接触面积降低,可交换性降低,重金属实现稳定化^[27].

3.2 合成硅铝酸盐吸附重金属

硅铝酸盐能够选择性吸附如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子.上文已经提到,飞灰在水热过程可产生具有重金属吸附能力的硅铝酸盐吸附剂.吸附过程可由以下方程表示.



其中,X 为 Si、Al;Me 为 Zn、Ni、Mn 等^[24].在吸附过程中,重金属转移到更加稳定的物质或晶体上^[32,33].

3.3 溶液 pH 值的影响

水热条件下,重金属离子在溶液中的浓度受 pH 值影响显著.溶液的 pH 值对重金属的吸附有显著的影响,因为 pH 值决定吸附剂表面电荷,以及电离程度.当 $\text{pH} > 8$ 时,80% 的锌、铅、铬、铜可以通过沉淀从溶液中去^[23].然而,重金属简单地以沉淀物形式从液相转移到固相中并不具有重金属稳定化效果,重金属沉淀物在 pH 值低的酸性溶液中会重新溶解,重金属从沉淀物中浸出会造成二次重金属污染.事实上,经渗滤测定后,飞灰中 6 种重金属渗滤浓度均低于 1 mg/L,说明重金属离子不是简单地富集于飞灰表面,在水热过程中还会伴随着使沉淀-溶解不可逆的反应发生,例如硅铝酸盐胶体和晶体的物理包裹、化学吸附作用,重金属空间几何位置迁移.水热反应中高 pH 值主要有两方面重要作用:为硅铝酸盐无定型胶体形成提供 OH^- 和控制溶液中重金属浓度.

4 结论

(1) MWIFA 和 MSWIFA 在碱性水热反应中能够有效去除废水中重金属元素,并且 MSWIFA 去除效果略高于 MWIFA,延长反应时间与降低 C 含量能

够有效提高去除效率。

(2)碱性水热反应后,飞灰的重金属渗滤毒性较反应前大为降低,远远低于国家标准值,并且MSWIFA 重金属渗滤毒性低于 MWIFA。

(3)重金属稳定化机制主要是由于在硅铝酸盐晶体形成过程中对重金属的化学吸附,物理包裹作用,老化期重金属空间几何位置迁移,高 pH 值对稳定化起到一定辅助作用。

参考文献:

- [1] Park Y J, Heo J. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator[J]. J Hazard Mater, 2002, **91**(1-3): 83-93.
- [2] Esaki M, Kawakami I, Sumitomo M. Immobilization of fly ash with cement solidification and chemical treatment[A]. In: Japan Society of Waste Management Experts 6th Annual Conference [C]. Kyoto: JSWME, 1995. 432-434.
- [3] Romero M, Rawlings R D, Rincon J M. Development of a new glass-ceramic by means of controlled vitrification and crystallisation of inorganic wastes from urban incineration[J]. J Eur Ceram Soc, 1999, **19**: 2049-2058.
- [4] Gutman R. Recycling of municipal solid waste incinerator ash by thermal separation and vitrification [A]. In: '95 Conf on Recovery, Recycling and Reintegrating [C]. Switzerland: EMPA, 1995, 9-11.
- [5] Barbieri L, Karamanov A, Corradi A, *et al.* Structure, chemical durability and crystallization behavior of incinerator-based glassy systems[J]. J Non-Cryst Solids, 2008, **354**: 521-528.
- [6] Tayler H W. Cement Chemistry[M]. London: Academic Press, 1990. 386-387.
- [7] Zhang Y M, Sun W, Yan H D. Hydration of high-volume fly ash cement pastes[J]. Cem Concr Compos, 2000, **22**:445-452.
- [8] Zhang F S, Itoh H. Extraction of metals from municipal solid waste incinerator fly ash by hydrothermal process[J]. J Hazard Mater, 2006, **136**(3):663-670.
- [9] Kinoshita T, Yamaguchi K, Akita S, *et al.* Hydrometallurgical recovery of zinc from ashes of automobile tire wastes [J]. Chemosphere, 2005, **59**:1105-1111.
- [10] Hashimoto S, Watanabe K, Nose K, *et al.* Remediation of soil contaminated with dioxins by subcritical water extraction [J]. Chemosphere, 2004, **54**:89-96.
- [11] 金剑,李晓东,池涌,等.水热-碳酸钠法稳定化医疗废物焚烧炉飞灰中重金属的研究[J]. 环境科学,2010,**31**(4):1101-1107.
- [12] 胡雨燕,陈德珍.水热条件下磷酸盐稳定垃圾焚烧飞灰的研究[J]. 建筑材料学报,2008, **11**(1):121-126.
- [13] 胡雨燕,陈德珍,Christensen T H. 水热条件下绿矾稳定垃圾焚烧飞灰的研究[J]. 环境污染与防治,2006, **9**(8):4-8.
- [14] Bayuseno A P, Schmahl W W, Mülleijans T. Hydrothermal processing of MSWI Fly Ash-towards new stable minerals and fixation of heavy metals[J]. J Hazard Mater, 2009, **167**(1-3): 250-259.
- [15] Karidakis T, Agatzini-Leonardou S, Neou-Syngouna P. Removal of magnesium from nickel laterite leach liquors by chemical precipitation using calcium hydroxide and the potential use of the precipitate as a filler material[J]. Hydrometallurgy, 2005, **76**:105-114.
- [16] Keane M A. The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers[J]. Colloid Surface A, 1997, **138**: 11-20.
- [17] Buerge W D, Hari R, Xue H, *et al.* Adsorption of Cu, Cd, and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**:328-336.
- [18] Kalyani S, Rao P S, Krishnaiah A. Removal of nickel(II) from aqueous solutions using marine macroalgae as the sorbing biomass [J]. Chemosphere, 2004, **57**:1225-1229.
- [19] Bayat B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II) [J]. J Hazard Mater, 2002, **95**(3):251-273.
- [20] Bayat B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: II. The case of chromium(VI) and cadmium(II) [J]. J Hazard Mater, 2002, **95**(3):275-290.
- [21] Hequet V, Ricou P, Lecuyer I, *et al.* Removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} in aqueous solutions by sorption onto mixed fly ash [J]. Fuel, 2001, **80**:851-856.
- [22] 方明中,孙水裕,陈华林.飞灰吸附处理电镀废水中 Cu^{2+} 的研究[J]. 材料保护,2007, **40**(8):76-78.
- [23] Heechan C, Dalyoung O, Kwanho K. A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash [J]. J Hazard Mater,2005, **127**(1-3):187-195.
- [24] Barbora D, Lucie F, Grygar T, *et al.* Modified aluminosilicates as low-cost sorbents of As(III) from anoxic groundwater [J]. J Hazard Mater, 2009, **165**(1-3):134-140.
- [25] Wang S B, Soudi M, Li L, *et al.* Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater[J]. J Hazard Mater, 2006, **133**(1-3):243-251.
- [26] Hong J K, Jo H Y, Yun S T. Coal fly ash and synthetic coal fly ash aggregates as reactive media to remove zinc from aqueous solutions[J]. J Hazard Mater, 2009, **164**(1):235-246.
- [27] Martinez C E, McBride M B. Aging of coprecipitated Cu in alumina: Changes in structural location, chemical form, and solubility [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, **64**(10):1729-1736.
- [28] Luis A V, Paul S W, Ivor B, *et al.* The location and ordering of fluoride Ions in pure silica zeolites with framework types IFR and STF: implications for the mechanism of zeolite synthesis in fluoride media[J]. J Am Chem Soc, 2001, **123**:8797-8805.
- [29] Hsin C H, Ting Y L. Synthesis kinetics of zeolite A [J]. Ind Eng Chem Res, 1990, **29**(5):749-754.
- [30] Zhdanov S P, Flanigen E M, Sand L B. Some problems of zeolite crystallization[J]. Chemistry, 1971, **101**: 20-43.
- [31] Barrer R M. Hydrothermal Chemistry of Zeolite [M]. London: Academic Press, 1982.
- [32] Masih D, Izumi I, Aika K, *et al.* Optimization of an Iron intercalated montmorillonite preparation for the removal of arsenic at low concentrations[J]. Eng Life Sci, 2007, **7**(1):52-60.
- [33] Burleson D J, Penn R L. Two-step growth of goethite from ferrihydrite[J]. Langmuir, 2006, **22**:402-409.