

城市垃圾焚烧飞灰中 Pb、Cd、Zn 去除工艺研究

王申申, 蹇丽*, 高小健, 盛 妤, 杨啟秀 (海南医学院热带医学与检验医学院, 海南海口 571199)

摘要 [目的]研究 HCl 和 Na₂EDTA 对城市生活垃圾焚烧飞灰中 Pb、Cd 和 Zn 的浸洗效果及工艺。[方法]针对海口市生活垃圾焚烧飞灰,研究 HCl 和 Na₂EDTA 两种不同浸洗剂对飞灰中重金属的浸洗效果,并对浸洗前后飞灰中重金属形态的变化进行了分析。[结果]HCl 对 3 种重金属都有较好的浸洗效果,去除效果为 Cd > Zn > Pb。Na₂EDTA 对 Pb 和 Cd 的浸洗效果较好,对 Zn 的去除率远低于其他 2 种重金属。HCl 对飞灰浸洗的适宜条件:室温下浓度为 0.8 mol/L,液固比为 10,淋洗时间为 180 min。Na₂EDTA 对飞灰浸洗的适宜条件:室温下浓度为 0.05 mol/L,液固比为 15,淋洗时间为 360 min。浸洗后飞灰中 3 种重金属可交换态和碳酸盐结合态的比例减小,残渣态的比例显著增大,飞灰的稳定性增加。[结论]该研究可为飞灰的处理处置及资源化利用提供科学依据。

关键词 飞灰; 重金属; HCl; Na₂EDTA; 去除率

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517 - 6611(2015)30 - 195 - 04

Study on Removal Process of Pb, Cd and Zn in Municipal Solid Waste Incineration Flying Ash
WANG Shen-shen, JIAN Li*, GAO Xiao-jian et al (School of Tropical and Laboratory Medicine, Hainan Medical College, Haikou, Hainan 571199)

Abstract [Objective] The research aimed to study removal effects and processes of Pb, Cd and Zn in municipal solid waste incineration flying ash by using HCl and Na₂EDTA as the leaching agents. [Method] For Haikou solid waste incineration flying ash, leaching effects of heavy metals in flying ash by using HCl and Na₂EDTA as the leaching agents were studied. Form change of heavy metal in flying ash before and after leaching was analyzed. [Result] HCl had better leaching effects on the three kinds of heavy metals, and removing effect sequence was Cd > Zn > Pb. Leaching effects of Pb and Cd were better by Na₂EDTA, while Zn removal rate was far lower than the other two heavy metals. Suitable conditions of flying ash leaching by HCl were as below: 0.8 mol/L at room temperature, 10 of liquid/solid ratio and 180 min of leaching time. Suitable conditions of flying ash leaching by Na₂EDTA were as below: 0.05 mol/L at room temperature, 15 of liquid/solid ratio and 360 min of leaching time. After leaching, the proportions of exchangeable state and carbonate bound state for the three kinds of heavy metals reduced, while the proportion of residue state increased significantly, and stability of flying ash increased. [Conclusion] The research could provide scientific basis for processing and resource utilization of flying ash.

Key words Flying ash; Heavy metal; HCl; Na₂EDTA; Removal rate

垃圾焚烧飞灰由于富含重金属、可溶性盐类以及二噁英和呋喃等污染物,这些有害物质对生态环境和人类健康造成潜在威胁,而被列入危险废物名录^[1-2]。飞灰的产量约为垃圾焚烧总量的 3% ~ 5%,每年大量增长的焚烧飞灰已经成为城市危险废物管理面临的新难题。因此,通过预处理去除飞灰中有毒有害物质及重金属是飞灰处理及资源化应用的前提。

化学浸提法是利用化学药剂与飞灰反应将重金属浸出到溶液中,再经过电化学等方法回收重金属。重金属的浸出过程通常取决于浸出剂的种类、浸提时间、温度、pH 和液固比^[3-4]。常用的试剂包括水、无机酸、有机酸、碱类、络合剂,不同浸提剂对重金属去除的效果差异很大。无机酸和 EDTA 能够浸提多种金属,有机酸的效果劣于无机酸,络合剂对重金属的络合效果具有很强的离子选择性^[5]。目前,国外不少学者对飞灰重金属的化学浸提法进行了大量研究。郑丽婷等对飞灰酸洗工艺研究表明,Cu 和 Zn 洗脱率较单独水洗和单独酸洗大幅提高^[6]。Wang 等研究表明,随液固比增大,水洗飞灰中 Cd、Pb 的烧结稳定性越高^[7]。Zhang 等利用 4 种不同类别的酸及络合剂在水热条件下对飞灰中的金属进行了浸提研究,结果表明水热条件明显改善了重金属的活性,提

高溶解量^[8]。由于不同地区垃圾中所含的重金属形态分布及含量差异很大,学者们化学浸提的研究主要针对供试飞灰中浸出毒性较大的几种重金属。因此,研究对象及工艺存在差异。

该研究针对海口市生活垃圾焚烧飞灰,研究 HCl 和 Na₂EDTA 两种不同的浸洗剂对飞灰中重金属的浸洗效果,并对浸洗前后飞灰中重金属形态的变化进行了分析,探究不同工艺条件对飞灰中 Pb、Cd、Zn 的浸洗效果,为飞灰的处理处置及资源化利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集及预处理 样品来自于海口某生活垃圾焚烧厂,采用炉排炉垃圾焚烧技术和生产工艺。该厂生活垃圾焚烧运行条件如下:焚烧的炉膛温度为 850 ~ 1 000 ℃,烟气温度为 150 ℃,采用半干法脱酸 + 活性炭吸附 + 布袋除尘烟气净化工艺。

1.2 浸出试验设计

1.2.1 水洗试验。探究水洗时间对浸出效果的影响。取飞灰 10 g 置于烧杯中,预设液固比为 10,浸洗时间分别为 10、30、60、120、240 min 进行试验,得出最佳水浸时间。得出最优浸出时间后,设计液固比(*v:m*)为 2、5、10、15、20 进行浸洗试验,确定水洗最佳液固比。用水平振荡器震荡(230 次/min)后抽滤,滤液中的重金属离子用原子吸收光度计(AAS,日立 Z 2000)测定。滤渣置于坩埚中在烘箱中于 80 ℃下烘干,保存用于二次浸洗试验。

基金项目 国家大学生创新创业训练计划项目(201211810079);海南医学院创新性实验项目(HYCX201311)。

作者简介 王申申(1992 -),女,黑龙江佳木斯人,从事固体废物处理处置技术工作。* 通讯作者,讲师,硕士,从事固体废物处理处置技术研究。

收稿日期 2015-09-11

1.2.2 二次浸洗试验。

1.2.2.1 浸洗液浓度对飞灰中重金属浸出的影响。分别用 0.05、0.20、0.50、0.80、1.00 mol/L 的 HCl,0.01、0.02、0.05、0.10、0.20 mol/L 的 Na₂EDTA 进行浸洗试验。液固比预设为 10,浸洗时间设定为 3 h。25 ℃条件下,置于水平振荡器(230 次/min)振荡 3 h。用 0.45 μm 的微孔滤膜抽滤,滤液 4 ℃下保存。

1.2.2.2 液固比对飞灰中重金属浸出的影响。得出最优浸洗浓度后,分别设计液固比对重金属浸出效率的影响,浸洗时间预设为 3 h。HCl 组的液固比梯度设为:5、10、15、20、30。Na₂EDTA 组的液固比梯度设为:5、7、10、12、15。

1.2.2.3 浸洗时间对飞灰中重金属浸出的影响。根据最优液固比,探讨不同浸洗时间对重金属的浸出效率存在影响,HCl 组及 EDTA 组的浸洗时间梯度设为:60、180、360、540、720 min。

1.3 金属形态分析 采用 Tessier 等^[9]的连续提取方法对浸洗处理前后的飞灰进行金属形态分析,提取得到可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化物结合态(F3)、有机和硫化物结合态(F4)以及残渣态(F5)共 5 种形态重金属。提取液中重金属的含量用原子吸收光谱法(AAS,日立 Z 2000)测定。根据各化学形态含量之和与总量相比进行质量控制,要求回收率在 85%~115%之间。

2 结果与分析

2.1 水洗对飞灰重金属的去除效率 该试验前期研究表明^[10],原飞灰中重金属浸出测试表明浸出液中 Pb、Cd 和 Zn 的浸出值分别为 92.53、9.28、339.30 mg/L,均超过(GB 16889-2008)中的填埋限值(表 1)。因此,主要针对这 3 种重金属进行浸洗研究。由于飞灰呈碱性,且高浓度的 Na、K、Ca 盐具有很高的酸中和容量^[11],此外,大量 Cl 元素的存在会增加重金属溶出的风险^[12],因此先对飞灰进行水洗。

表 1 原飞灰重金属含量及浸出毒性 ^[10]			
重金属	含量	浸出值(醋酸缓冲	填埋场浸出液限值
	mg/kg	溶液法) // mg/L	mg/L
Pb	2 164.02	92.530 0	≤0.25
Cd	175.45	9.280 0	≤0.15
Zn	10 082.01	339.300 0	≤100.00
Cr	270.38	4.381 0	≤4.50
Cu	789.26	29.020 0	≤40.00
As	19.00	0.297 0	≤0.30
Hg	0.27	0.000 7	≤0.05

由图 1 可知,3 种重金属在水洗条件下浸出率都低于 10%。飞灰中重金属 Pb 和 Cd 的浸出率在 30 min 分别达到 6% 和 9% 左右,随着水洗时间增加,飞灰中重金属浸出率增长趋于平稳。飞灰中重金属 Zn 在水洗条件下浸出率都低于 1%,表明水洗对飞灰中重金属 Zn 影响不大。这可能与重金属的形态有关,Zn 的可交换态的比例远低于其他两种形态的重金属,而 Cd 的可交换态的比例较高^[10]。因此,3 种重金属浸出率存在差异。

从图 2 可知,Pb 的浸出率在液固比为 20 时最大,达

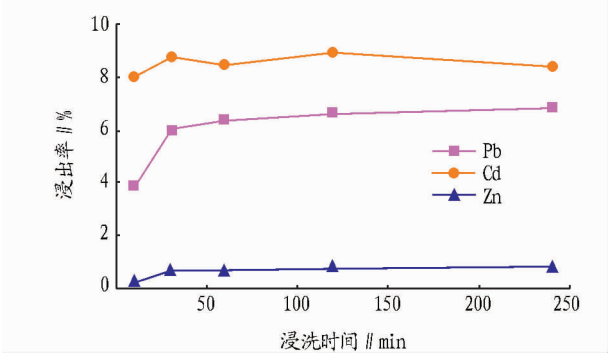


图 1 水洗时间对重金属浸出率影响

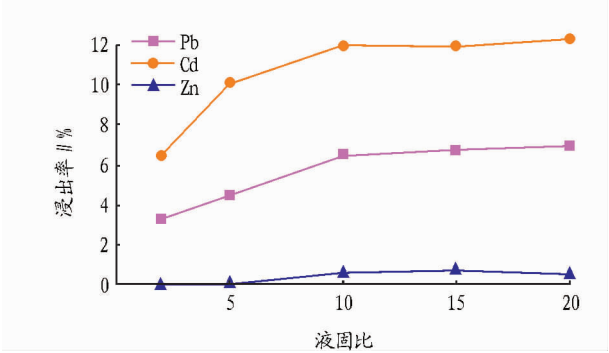


图 2 水洗液固比对重金属浸出率影响

7.01%。Cd 浸出率在液固比为 20 时达到最大值 12.02%。3 种金属的浸出率随液固比的增加而增大,当液固比达到 10 以上时,浸出率趋于平缓。Zn 在液固比变化条件下浸出率均低于 1%,表明液固比对 Zn 的影响不大。总体看,液固比对飞灰中 3 种重金属有一定影响。结合实际情况,最佳水洗时间 30 min,液固比为 10。

2.2 二次浸洗对水洗灰中重金属的去除效率

2.2.1 浸洗液浓度对浸洗效果的影响。从图 3a 可知,随着 HCl 浓度的增大,3 种重金属的浸出率在逐渐增大。当 HCl 浓度>0.8 mol/L 时,3 种重金属的浸出率的增长趋于平稳。因此,选择 0.8 mol/L 为最佳浸洗浓度。总体看,HCl 对 3 种重金属都有较好的浸出效果,浸出率为 Cd>Zn>Pb,对 Cd 的浸出率最高达 85%。

从图 3b 可知,随着 Na₂EDTA 浓度的增加,3 种重金属的浸出率逐渐增大。当 Na₂EDTA 浓度>0.05 mol/L 时,3 种重金属浸出率的增长趋于平缓。因此,选择 0.05 mol/L 为最佳浸洗浓度。总体看,Na₂EDTA 对 Pb 和 Cd 的浸出效果较好,Pb 的浸出率最大达 80.81%。而 Zn 的浸出率远低于其他 2 种重金属。Riyad 等^[13]及曾清如等^[14]也得出相似的结论。这是由于 Na₂EDTA 对重金属的络合效果具有很强的离子选择性,Na₂EDTA 会优先与 Zn 和 Pb 生成相应的螯合物^[13]。

2.2.2 液固比对飞灰中重金属浸洗效果的影响。从图 4a 可知,随着 HCl 和水洗灰的比例的增大,3 种重金属的浸出率逐渐增大。在液固比>15 时,3 种重金属的浸出率增长基本趋于平稳。因此,选择 15 为 HCl 浸洗最佳液固比。从图 4b 可知,随着 Na₂EDTA 和水洗灰比例的增大,3 种重金属的浸出率逐渐增加。当液固比>10 时,3 种重金属的浸出率趋

于稳定。因此,选择 10 为 Na₂EDTA 浸洗最佳液固比。

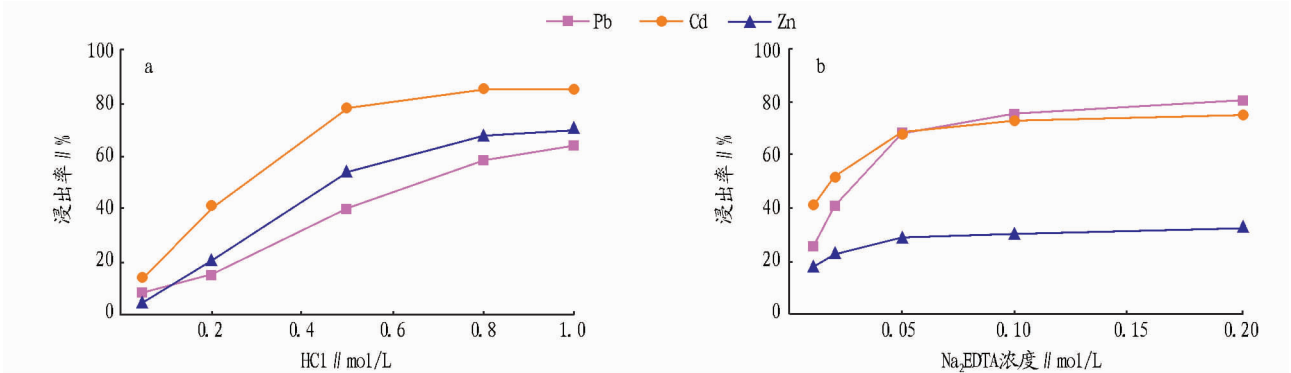
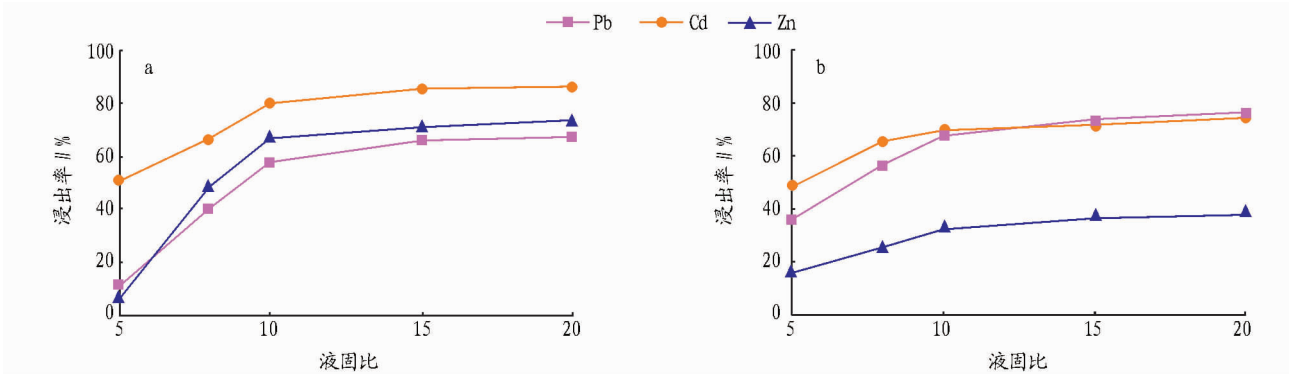


图 3 HCl (a)、Na₂EDTA (b) 浓度对重金属浸出效率的影响

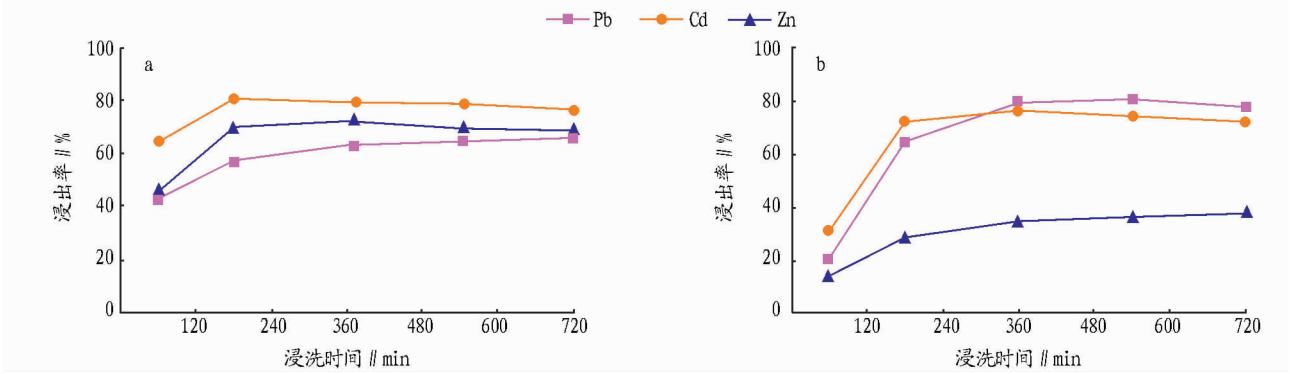


注:a. HCl/水洗灰;b. Na₂EDTA/水洗灰。

图 4 液固比对飞灰中重金属浸出率的影响

2.2.3 浸洗时间对飞灰中重金属浸洗效果的影响。从图 5a 可知,在 1~3 h 范围内,HCl 对 3 种重金属的浸出率随时间增幅较大。当浸洗时间 > 3 h 以上,3 种重金属的浸出率增幅不大。因此,选择 180 min 为 HCl 最佳浸洗时间。从图 5b

可知,Na₂EDTA 对 3 种重金属的浸出率随时间的增大而增加。当浸洗时间继续增大,Zn 的浸出率的增长趋于平稳,而 Pb 和 Cd 的浸出率略有降低,可能存在再吸附。因此,选择 360 min 为 Na₂EDTA 的最佳浸洗时间。



注:a. HCl;b. Na₂EDTA。

图 5 浸洗时间对重金属浸出率的影响

2.3 浸洗前后重金属的形态变化 采用传统的 Tessier 5 步连续提取法,提取得到可交换态 (F1)、碳酸盐结合态 (F2)、铁锰氧化物结合态 (F3)、有机和硫化物结合态 (F4) 以及残渣态 (F5) 共 5 种形态。总体看,HCl 浸洗后,Pb、Cd 和 Zn 的各化学形态含量均有一定程度减少(表 2)。而 Na₂EDTA 浸洗后的飞灰中 3 种重金属的有机结合态含量变化不大,甚至含量有小幅增加,占总量的比例比 HCl 浸洗后大,这可能

是由于 Na₂EDTA 与飞灰中重金属发生了螯合作用,生成了有机结合态重金属。

对比浸洗前后飞灰中重金属各化学形态的比例,浸洗后飞灰中可交换态和酸可提取态的含量及比例明显减少,残渣态的比例增大,尤其是碳酸盐结合态 Cd 由原飞灰中的 53.72% 降至 10.00% 左右。Huang 等提出,飞灰中重金属的交换态、碳酸盐结合态含量与飞灰浸出毒性具有密切的关

系^[15]。碳酸盐结合态包括了重金属的碳酸盐,还有一些氧化物和氢氧化物,在酸性条件下极易释放。说明飞灰浸洗后重金属稳定性增大,环境风险减小。

表 2 浸洗前后飞灰中重金属形态

元素	化学形态	原飞灰		HCl 浸洗后		Na ₂ EDTA 浸洗后	
		w//mg/kg	累积百分比//%	w//mg/kg	累积百分比//%	w//mg/kg	累积百分比//%
Pb	F1	50.568	2.69	9.89	1.15	6.26	1.42
	F2	273.400	14.55	53.93	6.29	22.09	5.00
	F3	144.500	7.69	64.15	7.48	43.03	9.74
	F4	25.550	1.36	11.82	1.38	28.38	6.42
	F5	1 385.400	73.71	717.42	82.53	342.13	77.42
Cd	F1	12.770	7.95	0.03	0.08	1.07	2.58
	F2	86.230	53.72	4.29	10.74	4.15	10.00
	F3	16.420	10.23	9.12	22.83	6.22	14.99
	F4	2.990	1.86	1.64	4.11	3.30	7.95
	F5	42.120	26.24	22.86	57.24	26.75	64.47
Zn	F1	5.480	0.05	1.04	0.03	3.82	0.06
	F2	1 319.960	11.36	357.59	11.15	343.55	5.02
	F3	2 005.990	17.27	354.73	11.06	755.40	11.04
	F4	973.300	8.38	142.18	4.43	958.25	14.00
	F5	7 310.590	62.94	2 350.54	73.31	4 782.37	69.88

注:原飞灰数据引自文献[10]。

3 结论

(1)该研究表明,HCl 对 3 种重金属都有较好的浸出效果,浸出率为 Cd > Zn > Pb。Na₂EDTA 对飞灰中重金属 Pd、Cd、Zn 有一定萃取能力,但是对 Pb、Cd 的萃取效果较其对 Zn 的要好。

(2)HCl 浸洗最佳工艺条件:25 ℃条件下,用 0.8 mol/L 的 HCl 在液固比为 15 条件下,振荡浸洗 3 h(230 次/min);Na₂EDTA 的最佳浸洗工艺条件:25 ℃条件下,用 0.05 mol/L 的 Na₂EDTA 在液固比为 10 条件下,振荡浸洗 6 h(230 次/min)。

(3)浸洗后飞灰中 3 种重金属可交换态和碳酸盐结合态的比例减小,残渣态的比例显著增大,飞灰的稳定性增加。

综上,从浸出效果及经济方面考虑,建议选择 HCl 作为浸洗剂。浸洗后,浸提液中含有高浓度的 Pb 及 Zn,若能通过一定工艺回收,还可产生一定的经济价值。

参考文献

[1] 张益,赵由才.生活垃圾焚烧技术[M].北京:化学工业出版社,2001:10-15.
[2] MANGIALARDI T. Sintering of MSW fly ash for reuse as a concrete aggregate[J]. Hazardous materials,2001,87(1/2/3):225-239.
[3] CHIMENOS J M,FERNANDEZ A I,CERVANTES A,et al. Optimizing the APC residue washing process to minimize the release of chloride and heavy metals[J]. Waste manage,2005,25(7):686-693.
[4] VAN DER BRUGGEN B,VOGELS G,VAN HERCK P,et al. Simulation of acid washing of municipal solid waste incineration fly ashes in order to re-

move heavy metals[J]. Hazardous materials,1998,57(1/2/3):127-144.
[5] KARIN K F,CHEISTIAN E,GUNNAR S,et al. Removal of hazarous metals from MSW fly ash - an evaluation of ash leaching methods[J]. Hazardous materials,2010,173(1/2/3):310-317.
[6] 郑丽婷,刘阳生. 水洗及酸洗过程对焚烧飞灰中 Cu、Zn 和 Pb 洗脱率影响的试验研究[J]. 北京大学学报(自然科学版),2008(3):128-136.
[7] WANG K,CHIANG K,LIN K,et al. Effects of a water-extraction process on heavy metal behavior in municipal solid waste incinerator fly ash[J]. Hydrometallurgy,2001,62(2):73-81.
[8] ZHANG F S,ITO H. Extraction of metals from municipal solid waste incinerator fly ash by hydrothermal process[J]. Hazardous materials,2006,136(3):663-670.
[9] TESSIER A,CAMPBELL P G C,BISSON M. Sequential chemical extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical chemistry,1979,51(7):844-850.
[10] 盛好,蹇丽,李慧君. 海口市生活垃圾焚烧飞灰特性与重金属形态分析研究[J]. 环境科学与管理,2014,12(4):95-98.
[11] HUANG K,KATSUTOSHI I,HIROYUKI H. Leaching behavior of heavy metals with hydrochloric acid from fly ash generated in municipal waste incineration plants[J]. Transactions of nonferrous metals society of China,2011,13(2):1422-1427.
[12] JUNG C H,MATSUTO T,TANAKA N,et al. Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW)in Japan[J]. Waste management,2004,24(4):381-391.
[13] RIYAD J A,EDWARD H S. Heavy metal contaminants removal by soil washing[J]. Hazardous materials,1999,70(1/2):71-86.
[14] 曾清如,廖柏寒,杨仁斌,等. EDTA 溶液萃取污染土壤中的重金属及其回收技术[J]. 中国环境科学,2003,23(6):597-601.
[15] HUANG S J,CHANG C Y,MUI D T,et al. Sequential extraction for evaluating the leaching behavior of selected elements in municipal solid waste incimeration fly ash[J]. Hazardous materials,2007,149(1):180-188.