

垃圾焚烧发电厂飞灰浸出毒性的研究

张 乔¹, 夏凤毅², 田一光³, 郭武学¹

(1. 分析测试中心; 2. 生命与环境科学学院; 3. 化学与材料工程学院, 温州大学, 浙江温州 325035)

摘 要: 探讨了液固比、初始 pH 值及浸出时间对飞灰中重金属 Pb、Cr、Cd、Ni、Cu、Mn、Hg、As 的浸出影响。结果表明: 各重金属的浸出量都随着液固比增加而增加, 其中 Ni、Cu、Mn、Cd 的浸出量在液固比大于 25 后变化较平缓, As 在液固比大于 60 后浸出量有所降低; 重金属在浸取液的 pH < 1.95 时的浸出浓度远远大于其在浸取液的 pH > 6.13 时的浸出浓度; 随着浸出时间的增加, Hg 的浸出浓度先下降后上升, Cr 的是先上升, 30h 后变化不大; Cd、Cu、Pb、Ni、Mn 浸出时间在 2h-6h 后浸出浓度迅速减小, As 则快速增加, 而后都变化不大; 在液固比、初始 pH 值及浸出时间三个影响因素中, pH 值对重金属的浸出影响较大, 重金属在酸性环境下较易浸出, 但 Pb 在碱性情况下也易于浸出。

关键词: 飞灰; 重金属; 浸出浓度; 液固比; pH 值; 浸出时间

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-0375(2007)04-0014-07

城市生活垃圾焚烧化处理可以破坏有机毒性物质, 降低垃圾体积, 减少垃圾重量, 回收能源^[1,2], 但垃圾焚烧后产生的炉渣和飞灰里也会富集如 Hg、Cd、Pb、As 等有毒害性质的重金属^[3], 如果处理不当, 在酸雨等自然环境因素的作用下, 重金属将逐渐渗滤出来, 重新进入环境, 污染地下水源。因此, 必须对垃圾焚烧飞灰进行无害化处理, 减少垃圾焚烧带来的二次污染。

陆胜勇等人对垃圾流化床焚烧飞灰中重金属的渗滤特性进行了研究, 揭示了初始浸取液 pH 值和飞灰的组成是影响飞灰中重金属渗滤特性的影响因素^[4]。李晓东等人研究了城市生活垃圾炉排焚烧炉飞灰中 6 种重金属 Pb、Zn、Ni、Cd、Cr、Cu 在不同 pH 值和不同液固比 (L/S) 下的渗滤特性, 指出飞灰中重金属易在酸性条件下渗滤^[5]。严建华等人对流化床焚烧炉混烧垃圾和煤的布袋飞灰进行了重金属的浸出特性实验, 探讨了液固比、初始 pH 值及浸出时间对飞灰中重金属 Pb、Zn、Ni、Cd、Cr、Cu 的浸出影响和变化规律^[6]。本文对以城市生活垃圾为主, 采用原状生活垃圾与已预热空气混合焚烧方式, HMW 二段往复式炉排, 半干式中和反应塔, 复膜布袋过滤器烟气处理系统焚烧垃圾的温州临江垃圾焚烧发电厂产生飞灰的重金属浸出特性进行了研究, 通过研究不同的液固比、初始 pH 值及浸出时间对飞灰中重金属 Hg、As、Pb、Cr、Cd、Ni、Cu、Mn 的浸出影响及其变化规律, 得出本地特点飞灰的重金属渗滤特性, 为下一步如何对其进行无害化处理和综合利用提供相关依据^[7,8]。

收稿日期: 2006-12-17

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2003AA644030), 浙江省分析测试基金项目(04065)

作者简介: 张乔(1957-), 女, 吉林长春人, 研究员, 研究方向: 无机金属和非金属材料组成分析, 固体废物处理等

1 实验部分

1.1 实验设备

3080E₃型 X 射线荧光光谱仪; PE4300DV 型电感耦合等离子体光谱仪; WHG-102A2 型氢化物发生器加 Z-5000 型原子吸收分光光度计 (测 As 和 Hg); ZHWY-2112 双层全温度恒温摇瓶机; PB-20 数显 pH 计; Z-5000 原子吸收分光光度计; WHG-102A2 型氢化物发生器。

1.2 飞灰样品分析

本文实验的飞灰样品取自温州临江垃圾焚烧厂, 该厂采用原状生活垃圾与已预热空气混合焚烧方式, 实验所用垃圾焚烧飞灰从布袋除尘器后收集。

飞灰的主要化学成分用四硼酸锂熔融玻璃片法制样, 使用 X 射线荧光光谱法测定; 飞灰重金属含量采用 HNO₃-HF-HClO₄ 方法消解, 用火焰原子吸收分光光度计来测定; 飞灰中 As 和 Hg 测定用 HNO₃-H₂O₂-HCl 消解试样, 用原子吸收-氢化物发生器法测定。

1.3 飞灰样品浸出实验方法

采取的浸出方法 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) 是由美国 EPA 在原有的危险废物提取程度 (EP) 基础上改进提出的, 是一种确定废物浸出毒性的标准方法^[9]。本实验中采用的 TCLP 实验步骤: 将飞灰样品碾磨至颗粒尺寸 < 1mm, 在 TCLP 浸取条件下浸取, 中速定量滤纸过滤, 收集全部滤出液, 即为浸出液, 摇匀后供原子吸收分析测试用。

1.4 浸取液和浸取条件的选择

本实验采取的浸取液由冰醋酸 (CH₃COOH) 配成, pH 值为 2.88 ± 0.05。浸取方法所采取的液固比 L/S 为 25 比 1 (mL/g), 振荡器的转速为 (110 ± 2) r/min, 振荡时间为 18h ± 2h。

以上述实验参数为基准, 变换某个参数, 进行 TCLP 浸取实验后, 测各组浸出液的 pH 值, 用原子吸收火焰光度法和原子吸收-氢化物发生器法测定浸出液的 Pb、Cr、Cd、Ni、Cu、Mn、Hg、As 等重金属的浸出浓度, 以研究该参数对飞灰重金属的浸出影响。

2 结果与讨论

2.1 飞灰样品分析结果

飞灰的主要化学成分及重金属含量见表 1 和表 2。从中看出飞灰中的重金属以 Pb 含量最高。

表 1 实验所用垃圾焚烧飞灰主要化学成分

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
28.35	11.69	4.24	2.76	20.21	1.70	3.99	1.45	1.16

表 2 实验所用垃圾焚烧飞灰中的重金属含量

Mn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	As	Hg
754	4030	130.8	127	1660	457	23.00	7.90

2.2 液固比对 TCLP 后浸出液 pH 值、重金属浸出的影响

为研究液固比 L/S 对飞灰重金属浸出的影响, 实验选取液固比 (mL/g): 5、10、15、20、

25、30、40、60、80 进行研究, 其它的实验条件如上所述. 其结果见图 1 和图 2.

2.2.1 液固比对 TCLP 后浸出液 pH 值的影响

由图 1 可见, 随着液固比的增加, 浸取后的浸出液 pH 值依次减小. 液固比小于 25 时, pH 值缓慢下降, 当液固比大于 25 时, pH 值变化趋势增大, 当液固比大于 40 时, pH 值基本不变.

2.2.2 液固比对 TCLP 后浸出液重金属浸出的影响

为研究不同的液固比下等量的飞灰所浸出的重金属的变化趋势, 将重金属浸出浓度 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 换算成单位浸出总量 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 即指 1g 飞灰所浸出的重金属量. 结果如图 2 所示.

由图 2 看出, 八种重金属的浸出量都随着液固比的增加而增加, 其中 Cr、Pb、Hg、As 在液固比大于 25 时开始呈强上升趋势, 而 Ni、Cd、Mn 在液固比小于 25 时, 增加迅速, 在液固比大于 25 后, 曲线变化较平缓, 重金属浸出量逐渐稳定. As 在液固比大于 60 时, 浸出量反而有所降低, 说明 As 在此时浸出量几乎已达最大值, 液固比再增大只能起稀释作用.

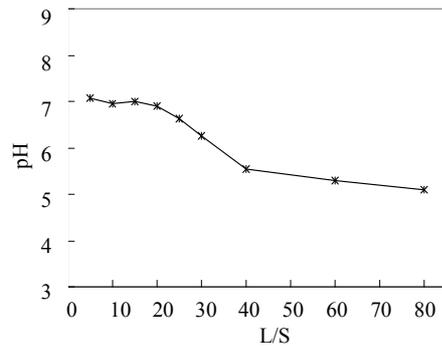


图 1 液固比对 TCLP 后 pH 的影响
Fig. 1 Effect of L/S ratio on pH value

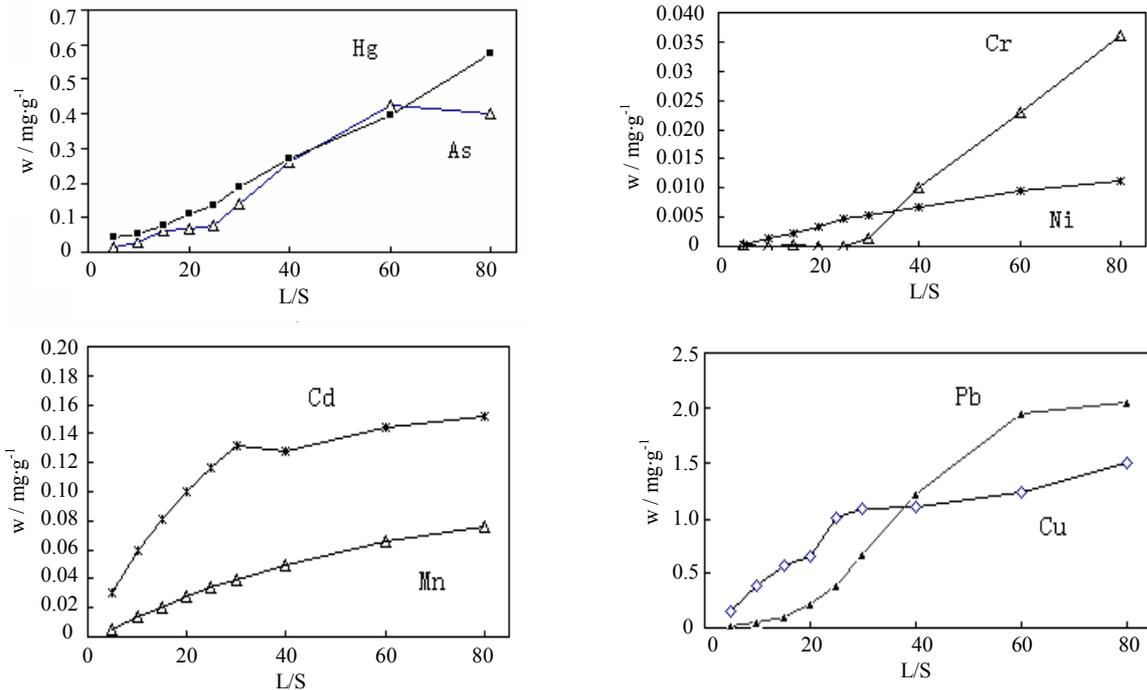


图 2 液固比对重金属浸出的影响

Fig. 2 Effect of L/S ratio on heavy metals leaching for fly ash

2.3 浸取液 pH 值对 TCLP 后浸出液 pH 值、重金属浸出的影响

为了研究浸取液 pH 值对 TCLP 后浸出液 pH 值和重金属浸出的影响, 实验选取以冰醋酸 (CH_3COOH) 和氢氧化钠 (NaOH) 溶液配制成 pH 值为 1.03、1.95、2.97、3.95、4.89、6.13、6.98、7.96、10.06、11.95、13.78 的浸取液, 对飞灰进行浸取实验, 其结果见图 3 和图 4.

2.3.1 浸取液 pH 值对 TCLP 后浸出液 pH 值的影响

由图 3 可见, 浸取液 pH < 7.03 时, 浸出液与浸取液 pH 值基本相等; 浸取液 pH 值为 7.03-10.02 时, 浸出液的 pH 值出现了一个平台, 保持在 8.3 ± 0.3 之间, 其后又与浸取液的 pH 值相差不大. 这可能与飞灰的缓冲能力有关. 有关研究指出, Al 和 Ca 化合物的溶解是飞灰具有缓冲能力的主要因素, 故其在浸取液为中性、弱酸和碱性的情况下表现出一定的缓冲能力, 因此浸出液 pH 值变化很小. 由于浸出液 pH 值主要受飞灰溶出的碱性和两性物质影响, 所以浸取液在 pH 值大或小, 酸性强或很弱时, 飞灰的中和能力就会失效.

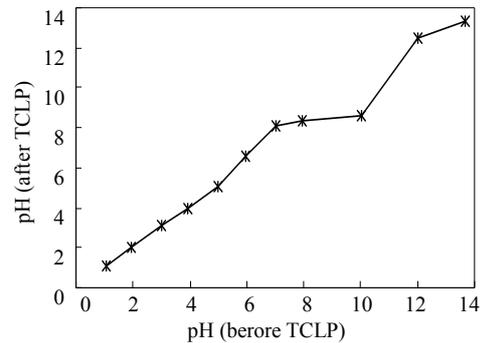


图 3 飞灰浸出前后 pH 变化

Fig. 3 pH value changes before and after TCLP for fly ash

2.3.2 浸取液 pH 值对 TCLP 后浸出液重金属浸出的影响

由图 4 分析得出, 在 pH 值为 6.13 之前, 各金属元素的浸出浓度都大于 pH 值 6.13 之后的浸出浓度, 表明飞灰中的重金属较容易在酸性环境下浸出. Mn、Ni、Hg、As、Cr、Cd 的浸出浓度曲线形状基本相似, 都是随着浸取液的 pH 值增大浸出浓度逐步降低, 在 pH 3.02-3.94 处浸出浓度有一个回升, 到 pH > 5.00 后一路降低; Pb 和 Cu 的浸出浓度曲线形状很相似, 在 pH 值大于 1.96 后浸出浓度明显增加, 在 pH 值 2.97-6.13 之间变化不大, 只是都在 pH 3.95 处有一个下降, 在 pH ≥ 6.13 后浸出浓度随 pH 值的增大而减小, 在 pH ≥ 11.95 后 Pb 的浸出浓度随着 pH 值的增大而增加很多. Mn、Ni、Cu、Pb、Cr、Pb、As、Hg 各金属元素随着浸取液的 pH 增加浸出浓度趋势都在减小, 这表明飞灰中的重金属容易在酸性环境下浸出, 这与前人的实验基本是类似的^[4-6]. Pb 在 pH > 12 后出现反弹, 浓度增加, 说明 Pb 在碱性情况下也易于浸出.

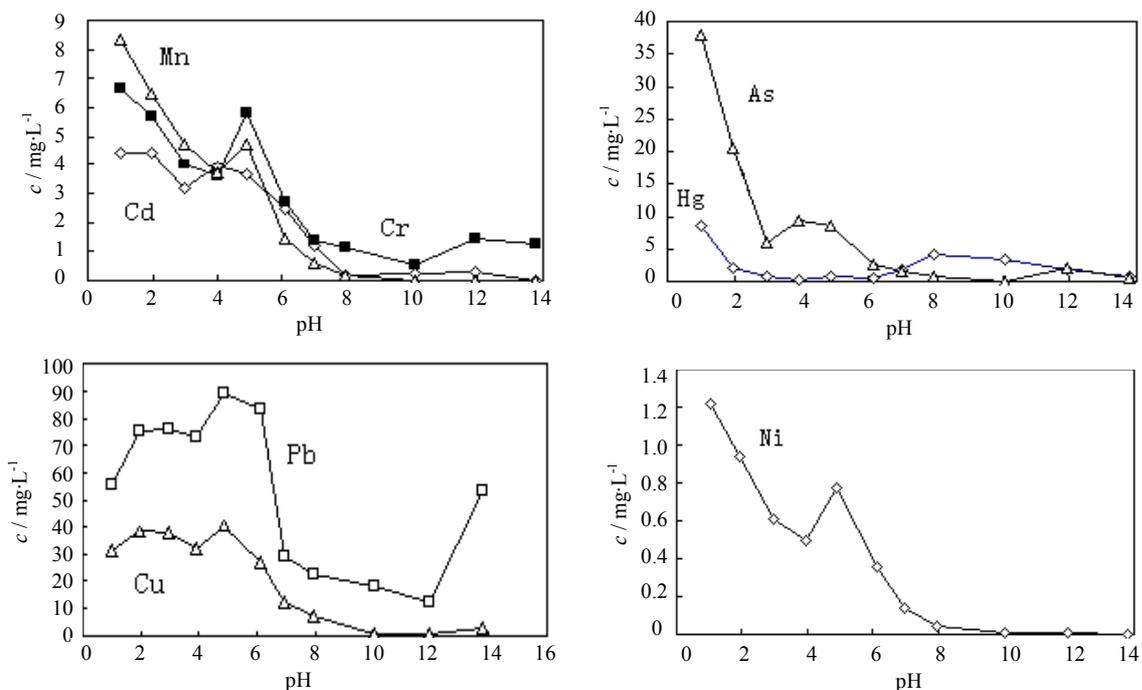


图 4 初始 pH 值对重金属浸出的影响

Fig. 4 Effect of pH values on heavy metals leaching for fly ash

从表3中可以看出,Pb、Cd的浸出浓度不同程度地超出我国危险废物鉴别标准的允许浓度^[10],其中Pb的浸出浓度在任意条件下都远远超过我国危险废物鉴别标准的允许浓度,而Cd在碱性条件下的浸出浓度减弱至低于国家标准值,Cu和Cr在碱性条件下的浸出浓度比在酸性条件下要小很多,而Ni、As、Hg在任意pH值浸取条件下的浸出浓度都低于我国危险废物鉴别标准^[8]的允许浓度(我国危险废物鉴别标准中无Mn的数据).这些数据说明,飞灰的毒性在酸性条件下比碱性条件下要大很多.

2.4 浸出时间对 TCLP 后浸出液 pH 值、重金属浸出的影响

为研究浸出时间对 TCLP 后浸出液 pH 值和重金属浸出的影响,实验选取振荡时间为 2h、4h、6h、18h、24h、30h、42h、48h、54h、66h、72h 的实验条件对其进行研究,其它实验条件与前相同.结果见图5和图6.

2.4.1 浸出时间对 TCLP 后浸出液 pH 值的影响

由图5可见,在其他浸出条件相同的情况下,浸取不同时间后的浸出液的pH值仅在最初的2h-4h有较大变化,其余浸出液的pH值相差不大,但还是随着浸出时间的增加呈少量上升的趋势,这可能与飞灰中溶出的碱性物质随着浸出时间的增加而少量增加有关.

2.4.2 浸出时间对重金属浸出的影响

由图6所示,Hg随着浸出时间的增加,浸出浓度下降,在浸出时间为42h后开始呈上升趋势;Cr的浸出浓度随着浸出时间的增加呈上升趋势,30h达到最大,而后浸出时间增加对浸出浓度的影响不大;Cd、Cu、Pb、Ni、Mn在浸出时间2h-6h时浸出浓度迅速减小,在6h后时间增加浸出浓度基本保持不变,而As则相反,在浸出时间2h-6h时浸出浓度迅速增加,在6h后时间增加浸出浓度变化平缓,只是在30h-48h之间有波动.

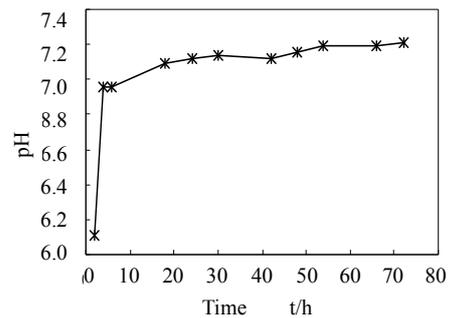


图5 浸出时间对 TCLP 后 pH 值的影响

Fig. 5 Effect of extraction time on pH value for fly ash

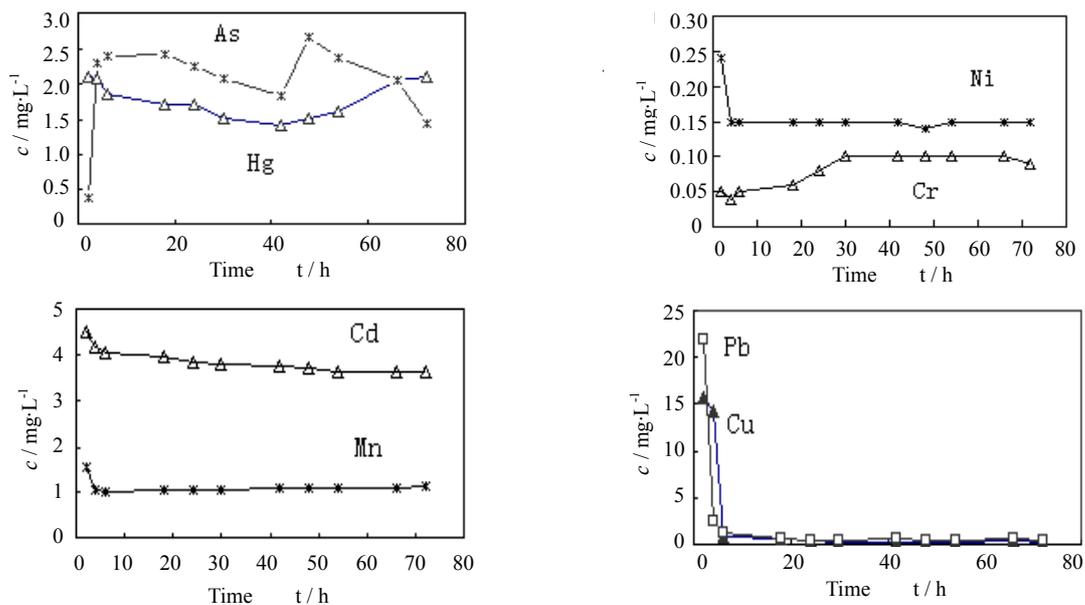


图6 浸出时间对重金属的影响

Fig. 6 Effects of extraction time on heavy metals leaching for fly ash

表3 不同 pH 值浸取液重金属的浸出浓度与危险废物鉴别标准^[10]允许浓度的比较

Table 3 Comparison of heavy metal leaching test result of MSWI fly ash and leaching toxicity discriminate standard of solid waste

元素名称	c/ppm	pH										
		1.03	1.95	2.97	3.95	4.89	6.13	6.98	7.96	10.06	11.95	13.78
Cd	实测	4.44	4.45	3.21	3.95	3.65	2.48	1.23	0.19	0.28	0.25	0.02
	国标	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Cr	实测	6.68	5.68	4.00	3.58	5.85	2.73	1.38	1.15	0.55	1.73	4.27
	国标	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Cu	实测	30.85	38.44	37.61	32.02	40.22	36.67	27.63	7.36	0.12	0.01	3.06
	国标	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Pb	实测	55.92	75.48	75.81	73.02	89.49	83.61	28.66	22.81	18.38	12.03	53.37
	国标	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ni	实测	1.22	0.94	0.61	0.50	0.77	0.36	0.14	0.04	0.01	0.01	0.01
	国标	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
As	实测 ×10 ³	38.01	20.56	6.05	9.25	8.68	2.53	1.47	0.70	0.01	2.05	0.45
	国标	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Hg	实测 ×10 ³	8.45	2.12	0.85	0.37	0.66	0.42	1.91	4.2	3.29	1.75	0.85
	国标	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

3 结 论

(1) 飞灰中 Cd 的浸出浓度在酸性条件下不同程度地超过我国危险废物鉴别标准的允许浓度, 而 Pb 的浸出浓度在任意 pH 条件下都超标, Cd、Pb 在酸性条件下的浸出浓度都远大于中性和碱性条件, 其它重金属在浸取液的 $\text{pH} \leq 4.89$ 时的浸出浓度远远大于 $\text{pH} \geq 4.89$ 时的浸出浓度, 说明碱性条件下飞灰的毒性比酸性条件下要小。

(2) 重金属的浸出量都随液固比的增加而增加, Cr、Pb、Hg、As 在液固比大于 25 时开始呈强上升趋势, Ni、Cd、Mn 在液固比大于 25 后曲线变化较平缓, As 在液固比大于 60 时, 浸出量反而有所降低, 说明 As 在此时浸出量几乎已达最大值, 液固比再增大只能起稀释作用。

(3) 增加浸出时间, Hg 的浸出浓度是先下降后上升, 说明 Hg 会随着浸出时间增加而增加浸出量; Cr 的浸出浓度则随着浸出时间的增加先上升, 30h 达到最大后增加浸出时间对浸出浓度的影响不大; Cd、Cu、Pb、Ni、Mn 在浸出时间 2h-6h 时浸出浓度迅速减小, 此后时间增加浸出浓度基本保持不变; As 则相反, 在浸出时间 2h-6h 时浸出浓度迅速增加, 在 6h 后时间增加浸出浓度只是在 30h-48h 之间有波动, 总体维持变化不大趋势。

(4) 在液固比、初始 pH 值及浸出时间这三个影响因素中, pH 值对重金属的浸出影响较大, 重金属在酸性环境下浸出浓度远远大于碱性情况下的较易浸出, 但 Pb 在 $\text{pH} > 12$ 时渗滤的浓度有增加, 可能是 Pb 在碱性情况下会与 OH^- 生成络合物而易于浸出有关。

参考文献

- [1] GB 18485-2001. 生活垃圾焚烧污染控制标准[S].
- [2] 聂永丰, 刘富强, 王进军. 我国城市垃圾焚烧技术发展方向探讨[J]. 环境科学研究, 2000, 13(3): 20-30.
- [3] 聂永丰. 化学三废处理工程技术手册-固体废物卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 1-10.
- [4] 陆胜勇, 池涌, 严建华, 等. 初始 pH 值、液固比对某焚烧炉灰重金属渗滤的影响[J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 50-54.
- [5] 李晓东, 池涌, 严建华, 等. 城市生活垃圾炉排焚烧炉飞灰渗滤特性的试验研究[J]. 热力发电, 2004, (2): 66-72.
- [6] 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.
- [7] Chimenos J M, Fernandez A I, Nadal R, et al. Short-term natural weathering of MSWI bottom ash [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 79(3): 287-299.
- [8] Chimenos J M, Segarra M, Fernández M A, et al. Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator [J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 64(3): 211-222.
- [9] EPA Method 1311. Experiment Rule for Toxicity Characteristic Leaching Procedure [S].
- [10] GB 5085.3-1996, 危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别[S].

Research on Lixivious Toxicity of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration to Energy Plant

ZHANG Qiao¹, XIA Fengyi², TIAN Yiguang³, GUO Wuxue¹

(1. Analysis and Testing Center; 2. School of Environment and anima Science; 3. School of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou, China 325035)

Abstract: This paper describes TCLP experiment has been performed to study the relationships between liquid-to-solid ratio(L/S), initial pH value, extraction time and leaching characteristics of heavy metals (Hg, As, Pb, Cr, Cd, Ni, Cu, Mn) in fly ash from municipal solid waste incinerator. The results suggest that the leaching weight of heavy metals increases with the rise of L/S, in which the leaching weight of Ni, Cu, Mn, Cd changes slightly when L/S exceeds 25, leaching weight of As changes hollow when L/S exceeds 60; The leaching concentration of heavy metals at initial $\text{pH} \leq 1.95$ is larger greatly than that at initial $\text{pH} \geq 6.13$; With the increase of extraction time, the leaching concentration of Hg reduces first, and then increases, the leaching concentration of Cd, Cu, Pb, Ni, Mn is decreases or As is increases in then 2h-6h; Among the three factors which are L/S, initial pH and extraction time, the effect of initial pH on heavy metals leaching is the largest. Heavy metals leaching from fly ash is more easily in acidic liquor than in basic liquor, the leaching concentration of lead is increased at $\text{pH} \geq 12$ being likely built in complex of Pb^{2+} and OH^- ions.

Key words: Fly ash; Heavy metals; Leaching concentration; Liquid-to-solid ratio (L/S); Initial pH; Extraction time

(编辑: 王一芳)