

垃圾焚烧飞灰中重金属浸出的影响因素*

冯军会¹ 何晶晶^{1**} 曹群科¹ 章 骅¹ 张沛君²

(1 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海, 200092;

2 上海市浦东新区环境保护和市容卫生管理局市容卫生管理处, 上海, 200135)

摘 要 考察不同浸出条件对垃圾焚烧发电厂烟气净化系统飞灰中重金属浸出特性的影响。研究表明: 飞灰浸出时, 受飞灰自身性质的影响, 翻转式摇床混合和水平振荡摇床混合对飞灰中重金属浸出量的影响不明显; 混合 8h 可使浸出体系达到溶解平衡, 16h 静置过程对飞灰中重金属溶出的影响不明显; 增加浸取剂离子强度对飞灰来说并不会增加重金属元素的溶出; 加大液固比 (L/S) 对飞灰中 Pb, Ni 和 Cd 的浸出仅起稀释作用, 而 Cu, Zn, Cr 和 Hg 在 L/S < 10 时浸出液的浓度变化不大, L/S > 10 时被稀释; 在高 H⁺ 浓度时飞灰中重金属的浸出率大大增加, 浸取剂中 H⁺ 对各元素浸出的影响程度为 Pb ≈ Zn > Cu > Cd > Ni > Cr > As > Hg; 在中低 H⁺ 浓度时, 醋酸浸出液中重金属的浓度高于硝酸浸出液, 而在 > 0.2 mol · l⁻¹ 的酸浸取液中, 硝酸浸出液中重金属 (Hg 除外) 的浓度大于醋酸浸出液。

关键词 垃圾焚烧, 飞灰, 重金属, 浸出影响。

生活垃圾焚烧厂烟气净化系统飞灰 (APC residues, 以下简称飞灰) 属于危险废物, 在贮存、运输和处理过程中, 由于雨水、地表水、地下水或海水等液体的渗入, 都会使飞灰中的污染物 (特别是重金属) 随着液体的渗出发生迁移, 而对周围环境造成危害^[1]。

本文研究了混合方式、反应时间、离子强度、液固比、H⁺ 浓度、酸液种类对飞灰中重金属浸出的影响, 探讨飞灰中重金属的浸出机理, 为预测飞灰在贮存运输和处理处置过程中的浸出行为提供依据。

1 实验部分

实验样品取自上海某生活垃圾焚烧发电厂灰斗, 该厂采用炉排炉焚烧原生垃圾, 烟气净化工艺采用半干法 + 活性炭吸附 + 袋式除尘。

浸出实验以危险废物浸出毒性浸出方法标准——水平振荡法浸出程序 (GB5086. 1-1997)^[2] 为基准, 改变浸出实验参数 (表 1), 研究各因素变化对飞灰中重金属浸出特性的影响。

表 1 飞灰浸出实验参数

Table 1 Parameters of APC residues leaching test

影响因子	实验参数	参数变化
混合方式	L/S = 10, 浸取剂为蒸馏水, 混合 8h, 0.45 μm 滤膜抽滤	采用翻转式摇床或水平振荡摇床混合
反应时间	L/S = 10, 浸取剂为蒸馏水, 水平振荡 8h, 0.45 μm 滤膜抽滤	直接抽滤或静置 16h 后抽滤
离子强度	L/S = 10, 水平振荡 8h 后用 0.45 μm 滤膜抽滤	浸取剂分别为 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% NaCl 溶液
L/S	浸取剂为蒸馏水, 水平振荡 8h 后用 0.45 μm 滤膜抽滤	L/S 取 2, 5, 10, 20, 100, 1000
H ⁺ 浓度	L/S = 10, 水平振荡 8h 后用 0.45 μm 滤膜抽滤	浸取剂分别为 NaOH 溶液 (0.01 mol · l ⁻¹)、蒸馏水、HNO ₃ 溶液 (0.01 mol · l ⁻¹ —2.0 mol · l ⁻¹)
酸液种类	L/S = 10, 水平振荡 8h 后用 0.45 μm 滤膜抽滤	浸取剂: HNO ₃ 溶液 (0.02 mol · l ⁻¹ —2.0 mol · l ⁻¹), HAc 溶液 (0.02 mol · l ⁻¹ —2.0 mol · l ⁻¹)

2004 年 11 月 4 日收稿。

* 国家建设部 2003 年科学技术项目计划——科技攻关项目 (03-2-051) 和上海市科学技术委员会 2003 年度重点科技攻关课题 (032312043) 资助。 ** 通讯作者, solidwaste@mail.tongji.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 混合方式

选择美国毒性浸出程序 (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP^[3]) 所采用的翻转式摇床 ($30r \cdot \text{min}^{-1}$) 和我国危险废物浸出毒性浸出方法标准 (GB5086.1-1997) 的水平振荡摇床 ($110r \cdot \text{min}^{-1}$, 振幅 40cm) 进行浸出实验, 比较其混合效果 (图 1). 尽管翻转式摇床混合对飞灰中 Cr, Cu, Zn 和 Pb 的浸出量比水平振荡摇床混合浸出量略高, 但由于飞灰颗粒很小 ($<300\mu\text{m}$), 比表面积大, 其浸出过程所受传质阻力较小, 混合方式对飞灰中重金属的浸出量影响不明显.

2.2 反应时间

我国危险废物浸出毒性浸出方法标准 (GB5086.1-1997) 中规定, 经过 8h 水平振荡后的灰水混合物还须静置 16h 方可抽滤. 本实验中对比了经过 16h 静置和未经静置的飞灰中重金属的溶出量, 结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 静置前后飞灰浸出液浓度变化不大, 水平振荡 8h 已能够达到反应平衡, 静置过程对飞灰中重金属的溶出影响不明显.

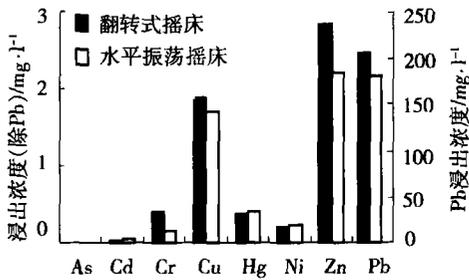


图 1 混合方式对浸出的影响

Fig. 1 Influence of rotary agitator on leaching

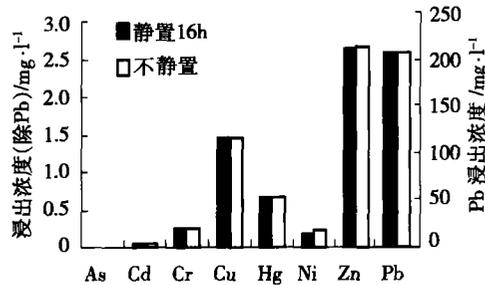


图 2 反应时间对浸出的影响

Fig. 2 Influence of retention time on leaching

2.3 离子强度

溶液中大量 NaCl 的存在会促进某些重金属 (如 Pb 和 Zn) 的浸出^[4, 5], 但本实验中, 向飞灰浸取剂中添加 NaCl, 重金属的浸出量没有增加 (图 3). 从飞灰的成分分析 (表 2), 推测其原因为飞灰本身已含有高浓度的盐分 ($>20\%$)^[6], 在高含盐量的飞灰浸出液中, 继续增加离子强度对重金属的浸出已无明显作用. 因此, 在高离子强度环境中 (如海水浸泡下), 飞灰中的重金属浸出并不会被促进.

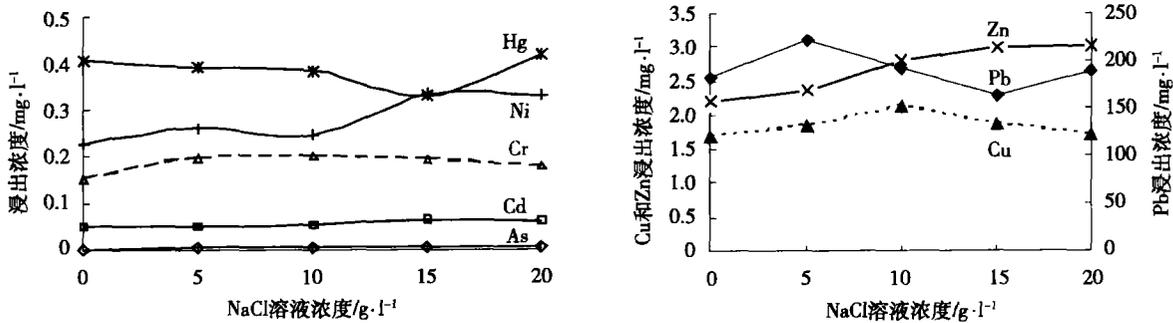


图 3 离子强度对浸出的影响

Fig. 3 Influence of ion intensity on leaching

2.4 液固比

当溶液中某种污染物溶出量恒定 (如全部溶解) 时, 液固比 (L/S) 的增加对其仅起稀释作用, 浓度与液固比成反比, 反映在图上即溶出量恒定曲线 (图 4); 而溶解度小的物质在各种液固比下平

衡浓度保持恒定, 与液固比无关. 飞灰中 Pb, Ni 和 Cd 的水溶部分, 在 $L/S = 2$ 时已几乎全部溶出, 其浸出浓度随液固比增大的变化趋势与溶出量恒定曲线重合, 加大 L/S 仅仅起稀释作用; Cu, Zn, Cr 和 Hg 的溶出在 $L/S < 10$ 时受溶解度影响, 浸出液浓度变化不大, $L/S > 10$ 时被稀释.

表 2 飞灰的主要元素 (>1%) 组成 (%)

Table 2 Major element (>1%) composition of APC residues

Ca	Cl ⁻ *	Na	K	Mg	Fe	S	C
13.4—36.8	8.4—11.0*	2.40—5.62	2.20—3.96	1.36—3.54	1.54—2.86	2.21—2.65	0.94—1.55

* 溶解性 Cl⁻, 采用 GB 7871-87 森林土壤性盐分析中的 AgNO₃ 滴定法测得.

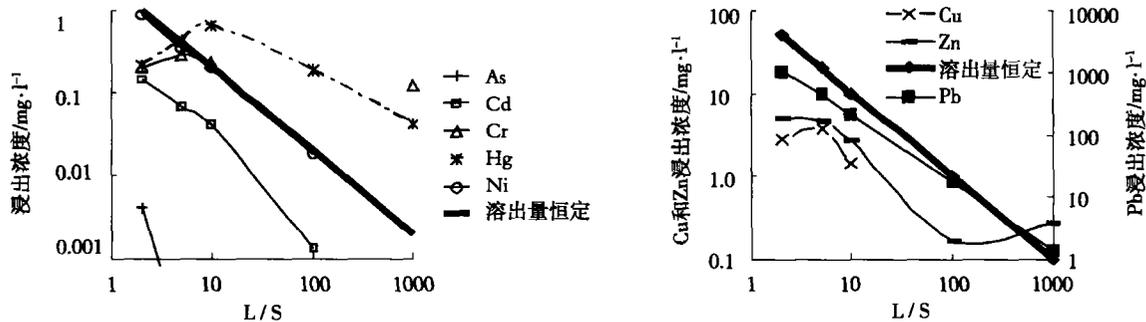


图 4 液固比对浸出的影响

Fig. 4 Influence of liquid to solid ratios on leaching

2.5 H⁺ 浓度

从飞灰中重金属的形态分布^[6]可知, 可溶性重金属 (尤其是 Cu, Pb 和 Zn) 主要以酸溶态为主, 因此, H⁺ 浓度直接影响飞灰中重金属的浸出浓度 (如图 5). 由于飞灰中含有 CaO 和 Ca(OH)₂ 等未反应试剂以及金属氧化物、氢氧化物等碱性物质^[7,8], 飞灰的 pH 缓冲能力较大, 当 H⁺ 浓度增至 0.6 mol · l⁻¹ 时, 飞灰浸出液仍呈碱性 (pH = 8.4), 几种重金属浸出浓度基本不变或略有增加. 由于 Pb 为两性金属, 当 pH 由 >12 降至 10.8 时, 浸出液中 Pb 浓度从接近 100 mol · l⁻¹ 降到 1.5 mol · l⁻¹, 直至 pH < 7 后 Pb 的浸出量才又明显上升. Zn 也有类似的性质, 而其余重金属只有在酸性条件下溶出量才会明显增加, H⁺ 浓度的影响程度分别为: Pb ≈ Zn > Cu > Cd > Ni > Cr > As > Hg.

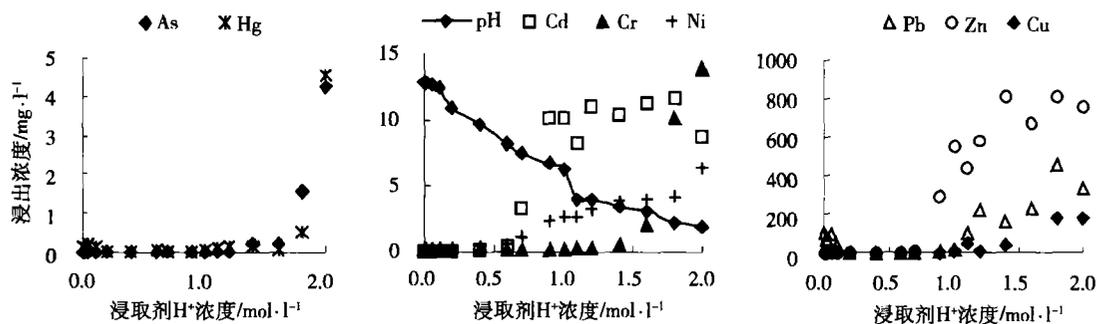


图 5 H⁺ 浓度对浸出的影响

Fig. 5 Influence of H⁺ ion concentration on leaching

2.6 浸取剂酸液种类

选取不同浓度的硝酸和醋酸 (填埋场中易腐垃圾水解酸化的主要产物) 对飞灰进行浸取, 结果如图 6 和图 7 所示. 由于飞灰具有较高的 pH 缓冲能力, 在酸浓度 < 0.10 mol · l⁻¹ 时, 飞灰浸出液的 pH 差别不大 (pH = 11.73—13.39, 图 6). 在中低浓度时 (对于 As 和 Cd 约为 0.02—0.10 mol · l⁻¹; 对于 Cr, Ni, Pb 和 Zn 约为 0.05—0.20 mol · l⁻¹; 对于 Cu 和 Hg 则分别为 0.02—0.20 mol · l⁻¹ 和

0.02—1.0 mol·L⁻¹), 因有机官能团的络合作用, 醋酸浸出液中的重金属浓度高于硝酸浸出液. 如果飞灰与原生垃圾混合填埋, 有机物降解过程中产生的有机酸 (一般情况下浓度低于 0.20 mol·L⁻¹) 将可能促进飞灰中重金属的溶出. 而在 >0.20 mol·L⁻¹ 的酸浸取液中, 同等浓度下, HNO₃ 使浸出体系的 pH 值降低趋势明显 (图 6), 从而使浸出液中 As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb 和 Zn 的浓度大于醋酸浸出液; 但随着酸液浓度的进一步上升 (>1.0 mol·L⁻¹), 浸出液中重金属的浓度趋于一致 (Hg 除外), 飞灰中可溶性重金属几乎全部溶出.

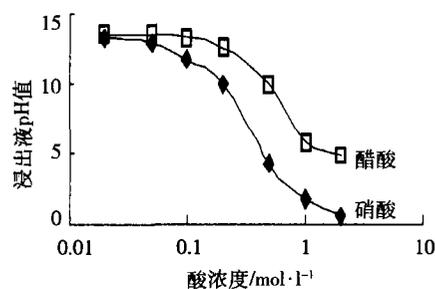


图 6 浸取剂酸液种类对 pH 影响

Fig. 6 Influence of acid type on pH value

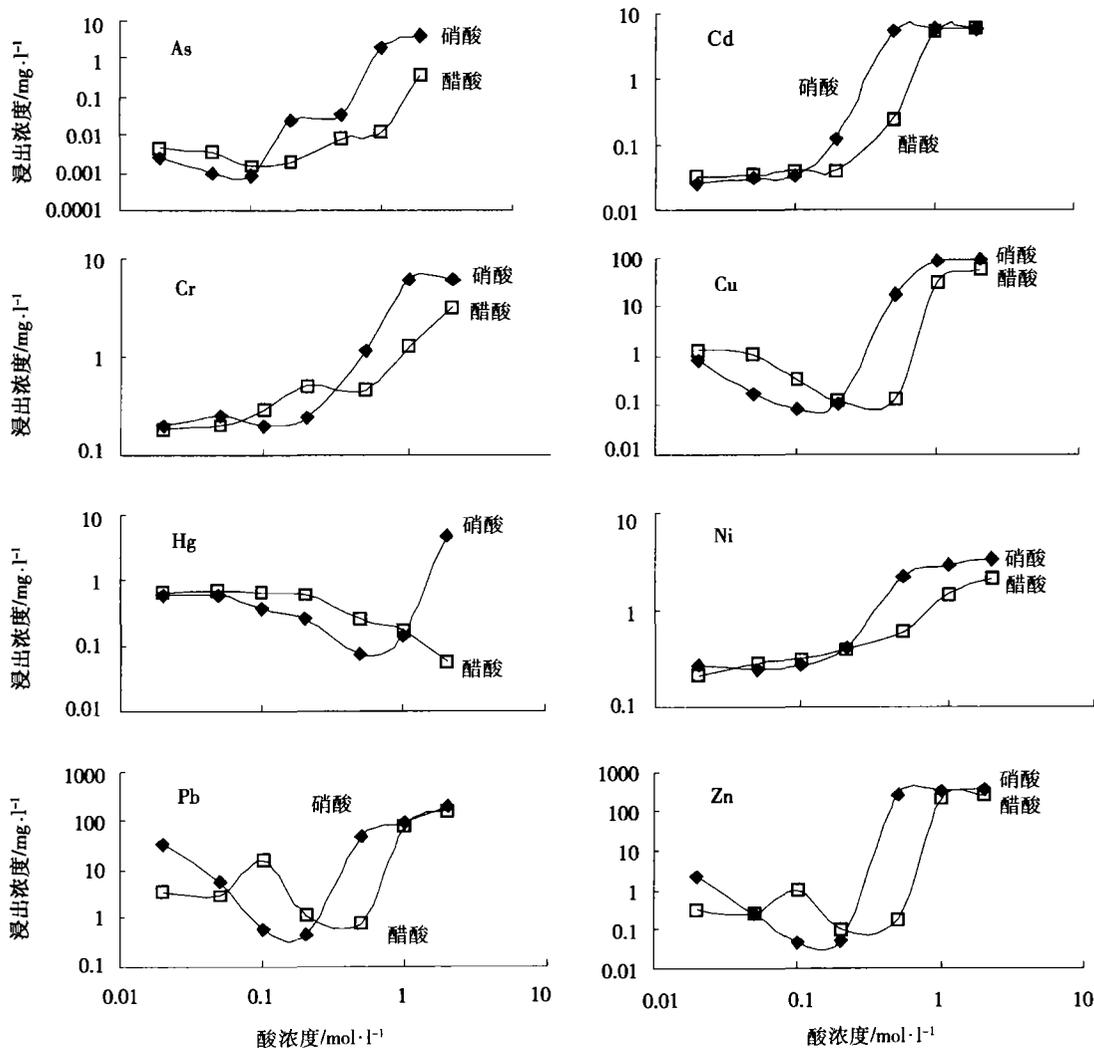


图 7 浸取剂酸液种类对浸出的影响

Fig. 7 Influence of acid type on leaching

3 结论

(1) 尽管翻转式摇床混合对飞灰中 Cr, Cu, Zn 和 Pb 的浸出量比水平振荡摇床混合的浸出量略高, 但受飞灰自身性质的影响, 混合方式对飞灰中重金属浸出量的影响不明显.

(2) 飞灰中重金属的溶出受反应时间的影响较小, 水平振荡 8h 已能够达到反应平衡, 危险废物浸出毒性浸出方法标准规定的 16h 静置过程对飞灰中重金属的溶出影响很小。

(3) 增加浸取剂的离子强度 (如海水浸泡) 对于飞灰中重金属的溶出没有明显促进作用。

(4) 飞灰中 Pb, Ni 和 Cd 的水溶部分, 在 L/S = 2 时已几乎全部溶出, 加大 L/S 仅仅起稀释作用; Cu, Zn, Cr 和 Hg 在 L/S < 10 时浸出液浓度变化不大, L/S > 10 时被稀释。

(5) 飞灰具有较高的 pH 缓冲能力。H⁺ 浓度对各元素浸出的影响程度分别为: Pb ≈ Zn > Cu > Cd > Ni > Cr > As > Hg。保持飞灰所处流体环境的 pH 值在中性或偏碱性有利于抑制重金属的迁移。

(6) 在中低酸浓度时, 醋酸浸出液中重金属的浓度高于硝酸浸出液。而在 > 0.20 mol · l⁻¹ 的酸浸取液中, 硝酸浸出液中 As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb 和 Zn 的浓度大于醋酸浸出液。

参 考 文 献

- [1] Ligia Tiruta-Barna, Apichat Imyim, Radu Barna, Long-Term Prediction of the Leaching Behavior of Pollutants from Solidified Wastes. *Advances in Environmental Research*, 2004, (8) : 697—711
- [2] GB5086.1-1997. 危险废物浸出毒性浸出方法标准——水平振荡法浸出程序
- [3] Kosson D S, Kosson T T, van der Sloot H A, Evaluation of Solidification/Stabilization Treatment Processes for Municipal Waste Combustion Residues (Project Summary) (EPA/600/SR-93/167). Washington D C: USEPA, 1993. 1—8
- [4] 赵天从, 重金属冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 1981. 109—111
- [5] Chandler A J, Eighmy T T, Hartlén J et al., Municipal Solid Waste Incinerator Residues. The Netherlands: Elsevier Science B V, 1997, 450—472
- [6] 何晶晶, 章骅, 王正达等, 生活垃圾焚烧飞灰的污染特性. 同济大学学报, 2003, 31 (8) : 972—976
- [7] 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. 环境科学学报, 2003, 23 (1) : 48—52
- [8] 何晶晶, 章骅, 曹群科等, 上海浦东垃圾焚烧发电厂飞灰性质研究. 环境化学, 2004, 23 (1) : 38—42

INFLUENCE FACTORS OF HEAVY METALS LEACHING FROM AIR POLLUTION CONTROL RESIDUES

FENG Jun-hui¹ HE Pin-jing¹ CAO Qun-ke¹ ZHANG Hua¹ ZHANG Pei-jun²

(1) State Key Laboratory of Pollution Control & Resources Reuse, Tongji University, Shanghai, 200092;

2 Environment Protection and City Sanitation Management Bureau of Shanghai Pudong New Area, Shanghai, 200135)

ABSTRACT

Study was carried out on the impact of extraction conditions on leaching characteristics of heavy metals in the air pollution control (APC) residues from municipal solid waste incinerator. It was concluded that rotary agitation and horizontal vibration obtained similar effect on heavy metals leaching due to the character of APC residues. 8 hours of shaking time was long enough for the leaching system to reach dynamic equilibrium, and the heavy metals contents showed little variation after the mixture was set down for 16 hours. Because of the high content of soluble salt in the APC residues, enhancing the ion intensity of the leachant did not promote heavy metals solubility. Leaching behavior of heavy metals varied with the liquid to solid (L/S) ratios. For Pb, Ni and Cd, their concentrations in the elute decreased with the L/S ratio due to dilution, so did Cu, Zn, Cr and Hg under high L/S ratio (> 10). While the L/S ratio was less than 10, the leaching concentration of Cu, Zn, Cr and Hg changed little. When H⁺ concentration increased, the leaching ratio of heavy metals increased obviously with the order of Pb ≈ Zn > Cu > Cd > Ni > Cr > As > Hg. The concentrations of heavy metals in organic acid leachates were higher than that in inorganic acid leachates when the acid concentration was low, while when the acid concentration was more than 0.2 mol · l⁻¹, the content of heavy metals (except Hg) in inorganic acid was higher than that in organic acid.

Keywords: solid waste incinerator, APC residues; heavy metals, leaching impact.