

沥青固化城市生活垃圾焚烧飞灰的实验研究

严建华, 马增益, 彭雯, 李晓东, 李建新, 岑可法 (能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 浙江大学热能工程研究所, 杭州 310027)

摘要:对利用沥青固化城市生活垃圾焚烧飞灰的处理效果进行了实验研究. 探讨了沥青与飞灰以不同比例混合对飞灰重金属 Pb, Cr, Cd, Ni, Cu, Zn 固化效果的影响. 并对沥青与飞灰的质量比 (m_{AS}/m_{FA} , 其中 AS 代表沥青, FA 代表飞灰) 为 0.2 时作了进一步的研究, 在此基础上加入不同比例的添加剂 S 和 NaOH. 结果表明, 在沥青与飞灰的混合物中再加适当比例的添加剂, 对飞灰的固化效果大大提高.

关键词: 沥青; S; NaOH; 飞灰重金属; 固化效果; 重金属硫化物

Experimental study on solidification of MSW incinerator fly ash by mixing with asphalt

YAN Jianhua, MA Zengyi, PENG Wen, LI Xiaodong, LI jianxin, CEN kefa (Clean Energy and Environment Engineering Key Laboratory of Ministry of Education, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Experiments have been performed to study the effects of treating MSW (municipal solid waste) incinerator fly ash by mixing with asphalt. The influence of m_{AS}/m_{FA} (mass-to-mass ratio, AS is asphalt, FA is fly ash) on the immobilization of heavy metals (Pb, Cr, Cd, Ni, Cu, Zn) in fly ash was investigated. It was further studied at fixed m_{AS}/m_{FA} (0.2) to investigate the effects of different proportions of additives (sulfur and sodium hydroxide) on metal immobilization in the mixture of asphalt and fly ash based on the typical proportion. Experimental results showed that the immobilization of metals in fly ash was improved greatly when the proper proportion of additives were applied to the mixture of asphalt and fly ash.

Keywords: asphalt; sulfur; sodium hydroxide; fly ash heavy metals; effect of immobilization; heavy metal sulfides

垃圾焚烧技术是固体废弃物处理技术中应用较早、技术比较成熟, 且符合垃圾处理“三化”原则的热化学处置技术之一^[1,2]. 但是焚烧法产生的飞灰可能含有各种较高浸出浓度的重金属元素, 例如 Pb, Cr, Cd 等, 属于要控制的重金属危险废物的范畴, 在对其进行最终处置前要经过无害化处理. 目前飞灰的无害化处理技术有熔融/玻璃固化、水泥固化、化学稳定法、酸或其它溶剂洗提法等. 熔融/玻璃固化是各种处理技术中较好的, 对残渣的减容率高, 而且有机毒物例如二噁英在玻璃化过程中能被销毁, 但处理设备复杂, 处理费用高. 水泥固化操作简单、价格合理, 是应用比较普遍的方法, 但水泥固化法处理后的飞灰的化学和物理稳定性较弱. 化学处理法也是较普遍的处理方法, 它操作简单, 但随着化学环境的改变, 例如 pH 值, 重金属可能从飞灰中浸出. 酸或其它溶剂洗提法可将危险元素从飞灰中移走, 不过可能会破坏残渣的固体结构, 使得更多的以前固化在结构中的重金属更容易释出了, 而且还要对废液进行后序处理, 增加处理费用^[3~5].

由于沥青具有良好的粘结性和化学稳定性, 本文对采用沥青固化城市生活垃圾焚烧飞灰

收稿日期: 2003-07-09; 修订日期: 2003-11-25

基金项目: 国家重点自然科学基金资助项目 (N59836210)

作者简介: 严建华 (1962—), 男, 教授 (博导), yanjh@cme.zju.edu.cn

这一较新的飞灰无害化处理技术进行了研究,并探讨了在此基础上加入添加剂的固化效果.

1 实验部分

1.1 焚烧飞灰样品分析

本实验飞灰取自浙江某垃圾焚烧电厂的布袋飞灰,该厂采用异重流化床垃圾焚烧锅炉,设计燃料为垃圾与煤混合燃烧.

飞灰样品的基本成分分析列于表 1.

表 1 焚烧飞灰的基本成分分析

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZnCl ₂	CuCl ₂	CuO	K ₂ S
32.79	10.97	29.38	4.63	10.88	3.55	1.33	2.21	4.26

1.2 实验方法

本实验所用沥青是重交道路沥青,首先将恒温加热套加热到 408 K,以防当温度高于 413 K 时沥青和 S 会生成 H₂S,然后加入沥青、飞灰、S 和 NaOH 粉末,充分搅拌混合 15 min 左右.

1.3 焚烧飞灰基本性能

本文采取的浸出方法 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.该方法所采用的浸取液能较好的模拟自然环境的实际情况.

表 2 焚烧飞灰的基本性能

重金属种类	Pb	Cr	Cd	Ni	Cu	Zn
飞灰重金属原始含量 ^a	493.7	311.1	11.4	78.4	588.2	2265.1
飞灰 TCLP 浸出实验重金属浸出量	4.3	23.3	5.2	5.5	47.4	548.9
沥青 TCLP 浸出实验重金属浸出量	0.6	nd	nd	nd	0.7	2.0

a. 采取 HNO₃-HF-HClO₄ 消解方法,称取 0.5 g 样品,消解完后定容到 50 mL 备测; nd: not detected; Cr, Cd, Ni 的检出限值分别为: 0.108, 0.056, 0.160 mg kg⁻¹

本实验飞灰的重金属原始含量、TCLP 浸出实验结果以及所用沥青的 TCLP 浸出实验结果示于表 2.

2 结果与讨论

2.1 不同沥青加入量对飞灰重金属固化效果的影响

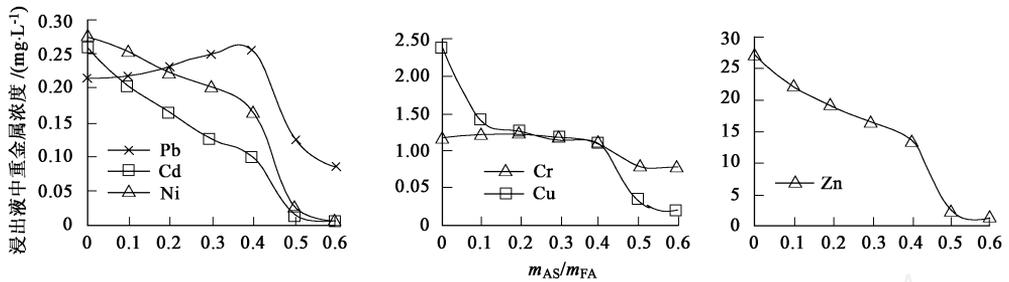
为研究不同沥青加入量对飞灰重金属固化效果的影响,本实验选取在 100g 飞灰中分别加入沥青 10, 20, 30, 40, 50, 60g 进行研究,其结果如图 1 所示.

由表 2 可见采取 TCLP 浸出方法,沥青的重金属 Pb, Cu, Zn 的浸出量远远低于飞灰的,重金属 Cr, Cd, Ni 甚至没有检出. 但由图 1 可见,随着 m_{AS}/m_{FA} 比例的增大,重金属 Cd, Ni, Cu, Zn 的浸出浓度越小,说明对飞灰重金属的固化效果越好. 而 Pb 和 Cr 则是先增加后减小,这可能是在加入沥青不多时,飞灰与沥青在加热混合过程中生成了 Pb 和 Cr 更易浸出的化合物,沥青又未将飞灰充分包容,因此 Pb 和 Cr 的浸出浓度反而增大. 而当沥青的加入量较大时,飞灰被完全包容在沥青中,减少了重金属的浸出浓度.

综合考虑 6 种重金属的固化效果、固化后容积的变化以及处理成本,本实验选取 $m_{AS}/m_{FA} = 0.2$ 作进一步研究,在此基础上通过加入添加剂 S 和 NaOH 来减少重金属的浸出量.

2.2 添加剂 S、NaOH 对飞灰重金属固化效果的影响

因为重金属的硫化物的溶解度一般比相应的氧化物、氢氧化物要小,所以通过在飞灰与

图 1 m_{AS}/m_{FA} 的不同比例对重金属固化的影响Fig. 1 The influence of m_{AS}/m_{FA} on the immobilization of heavy metals

沥青的混合物中添加某种硫化物使生成重金属硫化物, 则可减少重金属的浸出量^[6, 7].

本实验采用 S 和 NaOH 为添加剂, 有人做过研究, 发现只加 S 对重金属的固化效果不明显, 而同时加入 S 和 NaOH 则能大大减少重金属的浸出. 他们认为可能是因为若只加 S, 则重金属很难被硫化, 若再加入 NaOH, S 与 NaOH 先发生反应生成 Na_2S_2 和 Na_2SO_3 , 然后重金属与 Na_2S_2 发生硫化反应生成重金属硫化物, 从而使重金属被固化^[7].

减少 S 和 NaOH 的加入量, 对实际使用这个固化法很有用, 因为多余的添加, 尤其是 NaOH, 会导致资源浪费. 为了找出 S 和 NaOH 的适当添加比例, 本实验研究了在 100 g 飞灰和 20 g 沥青的混合物中加入 18 种不同质量比例的 S 和 NaOH 时飞灰重金属的浸出浓度. 浸出结果如表 3 所示, 其中 m_s 和 m_{NaOH} 分别表示 S 与 NaOH 的质量.

表 3 S 和 NaOH 的添加量对重金属固化的影响

Table 3 Effects of the additions of S and NaOH on the immobilization of heavy metals in fly ash

		浸出液中重金属的浓度/($mg L^{-1}$)																	
		m_{NaOH}/g																	
m_s/g	2.0						3.0						4.5						
	Pb	Cr	Cd	Ni	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	Ni	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	Ni	Cu	Zn	
1.5	0.31	0.51	0.12	0.22	0.90	16.34	0.25	0.48	0.11	0.20	0.96	13.71							
2.5							0.38	0.46	0.11	0.26	1.01	14.68	0.67	0.49	0.13	0.23	1.78	14.62	
3.5													0.64	0.55	0.12	0.21	1.54	15.01	
m_s/g	6.0						7.5						10.0						
	Pb	Cr	Cd	Ni	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	Ni	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	Ni	Cu	Zn	
3.5	0.50	0.51	0.07	0.19	1.07	12.95													
6.0							0.84	0.54	0.07	0.19	1.21	11.70	0.46	0.42	0.05	0.16	1.02	8.11	
8.0													0.35	0.54	0.04	0.16	1.05	6.98	
10.0													0.83	0.61	0.06	0.18	1.85	11.93	
m_s/g	8.0						12.0						12.5						
	Pb	Cr	Cd	Ni	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	Ni	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	Ni	Cu	Zn	
8.0	0.56	0.45	0.07	0.18	1.25	10.86	0.13	0.35	0.01	0.09	0.55	2.04							
10.0	0.38	0.41	0.04	0.16	0.83	8.20							0.97	0.53	0.06	0.16	1.98	10.07	
12.0							0.41	0.46	0.03	0.14	1.22	12.73							
m_s/g	15.0						18.0												
	Pb	Cr	Cd	Ni	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	Ni	Cu	Zn							
10.0	0.37	0.42	0.02	0.11	1.39	3.47													
12.0	0.23	0.38	0.02	0.10	0.89	3.77	0.04	0.30	0.002	0.02	0.24	0.28							

由表 3 可以看出, 并不是 S 和 NaOH 的添加量越多, 重金属就浸出越少, 而是要看它们的

配比是否适当. 通过比较这 18 个配比下 6 种重金属的浸出浓度, 发现在 $m_{AS}/m_{FA} = 0.2$ 的 120 g 混合物中加入 8 g S、12 g NaOH 或 12 g S、18 g NaOH 后的固化效果较好. 通过计算得出这两个比例下的 NaOH 与 S 的摩尔比都为 1.2, S 与沥青和飞灰混合物的质量比分别为 0.067 和 0.1.

在 $m_{AS}/m_{FA} = 0.2$, $m_S/m_{AS+FA} = 0.067$, $m_{NaOH}/m_S = 1.2$ 的混合比例下, Pb, Cr, Cd, Ni, Cu, Zn 的捕集效果都在 97% 以上, Pb 的浸出百分比 (Pb 的浸出量/原飞灰的 Pb 含量) 比未经固化的原飞灰的百分比减少了 0.35%, Cr 减少了 5.2%, Cd 减少了 44.4%, Ni 减少了 4.6%, Cu 减少了 6.2%, Zn 减少了 22.4%. 在 $m_{AS}/m_{FA} = 0.2$, $m_S/m_{AS+FA} = 0.1$, $m_{NaOH}/m_S = 1.2$ 的混合比例下, Pb, Cr, Cd, Ni, Cu, Zn 的捕集效果都在 98% 以上, Pb 的浸出百分比比未经固化的原飞灰的百分比减少了 0.73%, Cr 减少了 5.6%, Cd 减少了 45.7%, Ni 减少了 6.7%, Cu 减少了 7.2%, Zn 减少了 23.9%. 可以看出固化效果最好的重金属是 Cd 和 Zn, 其它重金属的固化效果不是很大, 固化后的重金属浸出浓度都远在国家危险废物鉴别标准之下.

3 结论

1) 用沥青固化飞灰时, 一般随着沥青加入量的增大, 重金属 Cd, Ni, Cu, Zn 的浸出量减小, 对飞灰的固化效果越好. 而 Pb 和 Cr 则是先增加后减小, 使得沥青固化飞灰处理方法在沥青加入量较少时有一定的局限性.

2) 添加剂 S 和 NaOH 的添加量并非越多越好, 而是要看它们的配比是否适当. 在一定的沥青与飞灰的混合比例下, 加入一定配比的 S 和 NaOH, 能使重金属的浸出更少. 这可能有两个原因, 一是因为沥青对飞灰的固化, 二是硫化物与重金属发生硫化反应生成难溶的重金属硫化物.

3) 本文研究了当 $m_{AS}/m_{FA} = 0.2$ 时, 不同比例的 S 和 NaOH 对飞灰重金属固化的影响. 发现在此基础上加入 6.7% 或 10% 的 S, 将 NaOH 与 S 以 1.2 的摩尔比加入混合物, 此时的固化效果较好.

参考文献:

- [1] 宋玉银. 城市固体废弃物的治理技术[J]. 环境科学技术, 1991, 4(2): 41—45
- [2] 蒋建国、王伟, 等. 重金属螯合剂处理焚烧飞灰的稳定化技术研究[J]. 环境科学, 1999, 20(3): 13—17
- [3] Kyung-Jin Hong, Shuzo Tokunaga, *et al.* Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ashes by chelating agents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, B75: 57—73
- [4] Young Jun Park, Jong Heo. Conversion to glass-ceramics from glasses made by MSW incinerator fly ash for recycling[J]. Ceramics International, 2002, 28: 689—694
- [5] Bipp H.P., Wunsch P., *et al.* Heavy metal leaching of fly ash from waste incineration with gluconic acid and molasses hydrolysate [J]. Chemosphere, 1998, 36(11): 2523—2533
- [6] 何凤娇. 无机化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 187
- [7] Kayo Sawada, Hitoki Matsuda, Makoto Mizutani, *et al.* Immobilization of lead compounds in fly ash by mixing with asphalt, sulfur and sodium hydroxide[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2001, 34(7): 878—883