

# 垃圾焚烧飞灰中重金属的分布与性质

万晓, 王伟, 叶敏, 高兴保, 杨金美, 蓝煜昕

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 以华东某城市为案例, 研究我国城市生活垃圾焚烧飞灰中重金属污染物的分布和性质。结果表明, 重金属污染物主要集中在小粒径飞灰中。连续提取实验表明 Cd、Pb、Mg、Cu 等重金属在环境中具有较强的迁移性, Ag 和 Sn 相对比较稳定。重金属元素的溶出与酸度密切相关, 与环境关系较大的 Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 等元素在酸性条件下表现出最强的溶出能力, 但 Cr 和 As 则倾向于在碱性条件下溶出。

关键词: 重金属; 飞灰; 垃圾焚烧; 形态分析; 分布特征

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0172-04

## Distribution and Characters of Heavy Metals from Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash

WAN Xiao, WANG Wei, Ye Tur-min, GAO Xing-bao, YANG Jin-mei, LAN Yu-xin

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The distribution and characters of heavy metals from municipal solid waste incinerator fly ash was studied in East China. The result indicate that heavy metals in fly ash were mainly distributed in fine particles. The heavy metals including Cd, Pb, Mg, and Cu could migrate easily from fly ash while Ag and Sn would be more stable. The metal mobility changed with the pH level. For environmentally important metals such as Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn, the increase in mobility due to the decrease in pH was more pronounced and significant than for other elements, while Cr and As with the opposite condition.

**Key words:** heavy metal; fly ash; municipal solid waste incineration; speciation analyzed; distribution characters

城市生活垃圾是一种成分复杂的混合废物, 其中含有数量可观的重金属。采用焚烧法处理城市生活垃圾时, 大量重金属因为高温而挥发进入烟气, 并最终富集于飞灰中<sup>[1]</sup>。近年来, 随着垃圾焚烧处理在我国大中型城市的全面采用, 垃圾焚烧可能造成的包括重金属在内的二次污染问题正日渐成为学术界和公众关注的热点问题<sup>[2, 3]</sup>。研究重金属在飞灰中的存在方式及其理化性质, 对于选取合理的稳定化处理工艺具有重要意义。而目前国内在该领域内的研究较少, 因此, 本文对国内某焚烧炉的垃圾焚烧飞灰进行了较全面的理化性质研究, 初步探讨了影响飞灰中重金属在填埋过程中迁移性质的因素。

### 1 材料与方法

#### 1.1 样品采集

样品于 2003 年 3 月采自华东某生活垃圾焚烧厂。该厂拥有设计规模 350 t/d 的炉排炉 3 台, 处理量 1 000 t/d。采用半干法尾气净化工艺, 布袋除尘。在焚烧炉正常工况稳定运行时, 分别采集了飞灰、烟道灰和底灰样品。

#### 1.2 飞灰、烟道灰和底灰的成分分析

样品在 105 °C 烘干 1 h 后, 用 XRF-1700 型 X 射

线荧光光谱仪(XRF, X-ray fluorescence)测定主要成分。

采用改进的 ASTM D 6357-00a 方法<sup>[4]</sup>消解样品。采用 PE Elan 6000 型等离子体质谱仪(ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrograph)测定 Ag、As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mg、Mn、Ni、Pb、Sn、Zn 等元素的含量。

#### 1.3 重金属在不同粒径飞灰中的含量

采用 Retch control-g-200 型自动筛分机, 将飞灰筛分为 7 级: < 20 μm, 20 ~ 38 μm, 38 ~ 50 μm, 50 ~ 125 μm, 125 ~ 250 μm, 250 ~ 500 μm, > 500 μm。各粒径级飞灰分别采用改进的 ASTM D 6357-00a 方法消解, 并用 ICP-MS 测定重金属元素的含量。

#### 1.4 飞灰中重金属元素的化学相态

采用 Tan 改进的 Tessier 方法<sup>[5]</sup>对飞灰中的重金属进行连续提取。称取 5g(干基)飞灰, 按表 1 列出的条件提取, 提取液采用 ICP-MS 分析重金属元

收稿日期: 2004-06-02; 修订日期: 2004-10-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20277024); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002 AA644010); 清华大学基础研究基金资助项目(JC2002009); 清华大学实验室开放基金资助。

作者简介: 万晓(1979~), 男, 陕西人, 博士研究生, 主要从事危险废物污染控制原理和技术研究。

表 1 连续提取条件

Table 1 Experiment conditions for sequentially extraction procedure

化学相态	提取条件
交换态	100 mL 醋酸钠(1 mol/L, pH=8.2) 溶液, 室温下振荡 1 h.
碳酸盐结合态	100 mL 醋酸钠(1 mol/L, 用醋酸调 pH=5.0) 溶液, 室温下振荡 1 h.
Fe-Mn 氧化物结合态	100 mL 盐酸羟胺-醋酸溶液(盐酸羟胺浓度 0.04 mol/L, 醋酸浓度 25%), 搅拌加热至 96 °C ± 3 °C, 保持 5 h;
有机结合态	15 mL 0.02 mol/L 硝酸溶液, 25 mL 30% 双氧水(用 HNO <sub>3</sub> 调 pH=2), 搅拌加热至 85 °C ± 2 °C, 保持 2 h; 再加入 15 mL 30% 双氧水(用 HNO <sub>3</sub> 调 pH=2), 搅拌加热至 85 °C ± 2 °C, 保持 3 h; 冷却, 加入 25 mL 醋酸铵-硝酸溶液(醋酸铵浓度 3.2 mol/L, 硝酸浓度 20%), 用去离子水稀释至 100 mL, 持续搅拌 30 min;
残渣态	改进的 ASTM D 6357-00a 方法消解

素的浓度.

### 1.5 重金属在不同酸度下的溶出

为了模拟重金属在不同酸度条件下的溶出情况, 在 ZDJ-4A 型自动滴定仪上进行酸度滴定. 用 1 mol/L HNO<sub>3</sub> 将初始液固比(L/S) 为 40 的飞灰分别滴定至 pH 8.3 和 pH 4.5, 持续滴入硝酸保持 pH 值 12h, 同时用去离子水做空白试验(稳定 pH 为 12.5). 上清液用 0.45 μm 滤膜过滤, 并用 ICP-MS 测定其中的元素含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 飞灰、烟道灰和底灰的成分

表 2 所示的 XRF 结果表明, 构成飞灰、烟道灰和底灰的主要成分均为 Si、Ca、Al 等元素. 但由于挥发性的不同, 重金属元素在飞灰、烟道灰和底灰中的含量分布差异较大. 如图 1 所示, Cd、Pb、Sn 等金属由于挥发性较强, 在飞灰中含量相对较高; 多数重金属元素在飞灰中的比例达到 50% 左右. 因而, 飞灰应作为重金属污染控制的重点.

表 2 飞灰、烟道灰和底灰中主要元素含量

Table 2 Contents of major elements in fly ash, flue ash and bottom ash

成分	质量分数/%		
	飞灰	烟道灰	底灰
SiO <sub>2</sub>	25.11	27.21	44.38
CaO	23.62	20.07	16.81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.52	9.41	10.12
K <sub>2</sub> O	5.99	4.85	2.75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.27	5.12	6.35
Na <sub>2</sub> O	2.29	3.92	1.94
SO <sub>3</sub>	14.60	19.09	1.90
Cl	7.09	1.29	0.38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.64	2.39	2.68

表 3 比较了飞灰和文献报道的其他环境样品中重金属的含量. 从表 3 可以看出, 各种元素的含量均远高于我国典型土壤的背景值, 亦高于粉煤灰中

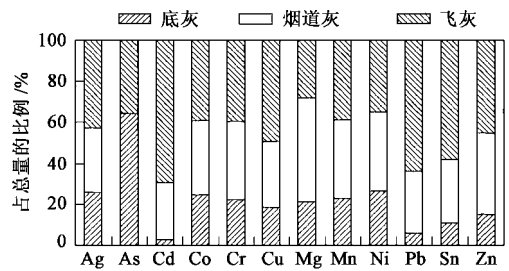


图 1 飞灰、烟道灰和底灰中重金属元素的分布

Fig. 1 Distribution of heavy metals in fly ash, flue residue and bottom ash

重金属的含量. 与日本的垃圾焚烧飞灰相比, 重金属元素含量基本相当, 个别元素甚至更高. 其中, 高含量的 Zn 和 Mn 可能主要来自于锌锰碱性电池, Pb 可能主要来自于废塑料. 因实验方法所限, 重金属汞未检出.

表 3 飞灰与其他环境样品中重金属的含量比较 / mg · kg<sup>-1</sup>Table 3 Contents of heavy metals in fly ash and other environmental samples / mg · kg<sup>-1</sup>

元素	飞灰	北京郊区土壤背景值	粉煤灰 <sup>[6]</sup>	日本某焚烧炉飞灰 <sup>[7]</sup>
Ag	11.75			
As	82.43	8.7		62
Cd	72.02	0.15	0.24	290
Co	36.94		16.30	
Cr	318.43	59.2	65.53	360
Cu	976.74	27.2	47.45	1300
Hg	n.d.	0.081		1.6
Mn	2034.66		167.0	930
Ni	185.67			100
Pb	4769.96	18.78	34.14	6500
Sn	5879.51			
Zn	6089.93	58.9	54.92	18000

### 2.2 重金属在不同粒径飞灰中的含量

如图 2 所示, 飞灰粒径近似成正态分布, 中位径约 33 μm. 飞灰中重金属按粒径的分布情况如图 3

所示,重金属元素普遍表现出向小粒径富集的倾向,

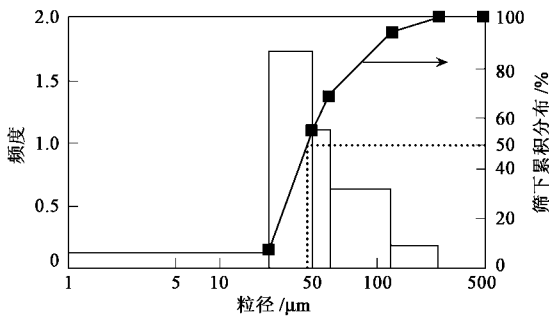


图2 飞灰的粒径分布

Fig.2 Particle size frequency histogram and cumulative ogive of fly ash

这与国外的研究结果吻合较好<sup>[7]</sup>.

### 2.3 飞灰中重金属元素的化学相态

用连续提取法研究飞灰中重金属元素的化学相态,图4是连续提取的结果.通常,水溶及可交换态和碳酸盐结合态的重金属在环境中较容易溶出,图4所示各种重金属相态的比例显示,Cd、Pb、Mg、Cu等重金属上述2种相态的比例很高.这表明它们在环境中的稳定性很差,容易溶出.其中,由于Pb的总量很高,潜在的溶出量也最高.另外,Cr、Co、Mn、As、Ni和Zn等也较易溶出,其中Zn的潜在溶出量较高.Ag和Sn主要以残渣态形式存在,不易在环境中迁移.

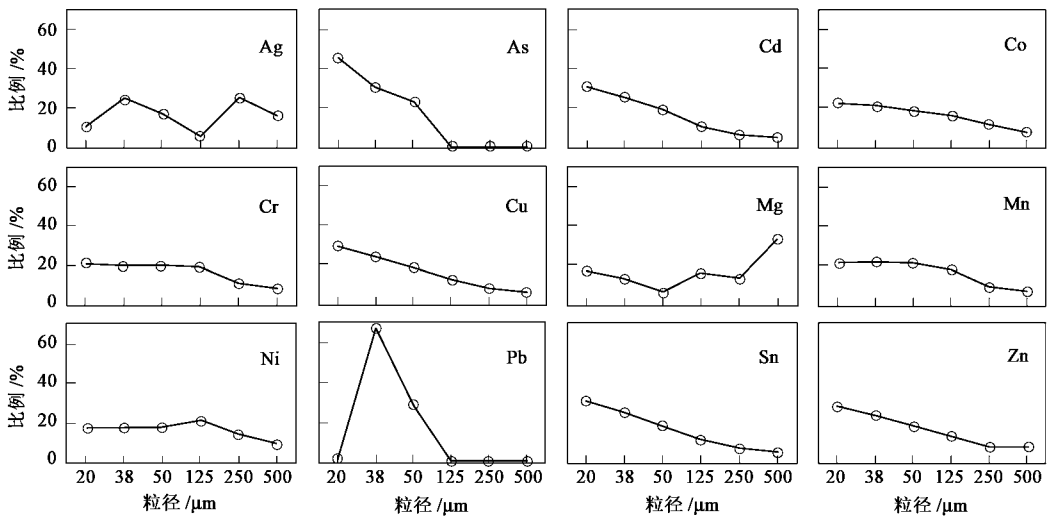


图3 重金属在不同粒径垃圾焚烧飞灰中的分布

Fig.3 Distribution of heavy metals by particle size in fly ash

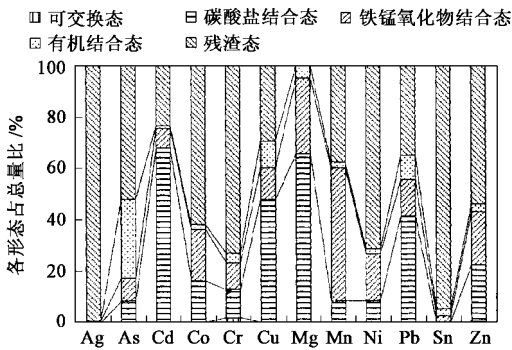


图4 垃圾焚烧飞灰中重金属的化学相态

Fig.4 Metal speciations of MSWI fly ash

### 2.4 不同酸度下飞灰中重金属的溶出能力

不同酸度下重金属的溶出实验结果如图5所示.实验结果在一定程度上与连续提取的结果相吻

合.水溶及可交换态和碳酸盐结合态比例较高的Cd、Pb、Mg、Cu元素,在酸性条件下溶出量亦较高.Cd最多溶出约82%,Pb最多溶出约30%,Mg最多溶出约85%,Cu最多溶出约20%.主要以残渣态存在的Ag和Sn溶出很少.

重金属的溶出能力随着pH值的变化而变化.pH 8.3时,多数金属溶出能力较差,而倾向于在碱性条件溶出的Cr和As此时表现出较强的溶出能力,分别有5.45%和12.59%溶出到浸出液中.Sn无论在酸性还是碱性条件下活动性都比较差.其他元素在酸性条件下表现出最强的溶出能力,尤其是与环境关系大的重金属元素Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb和Zn等,这可以从图6所示的主成分分析中清楚地看到.Mg的溶出能力显著地依赖于酸度,随着pH的降低,溶出能力逐渐增强.

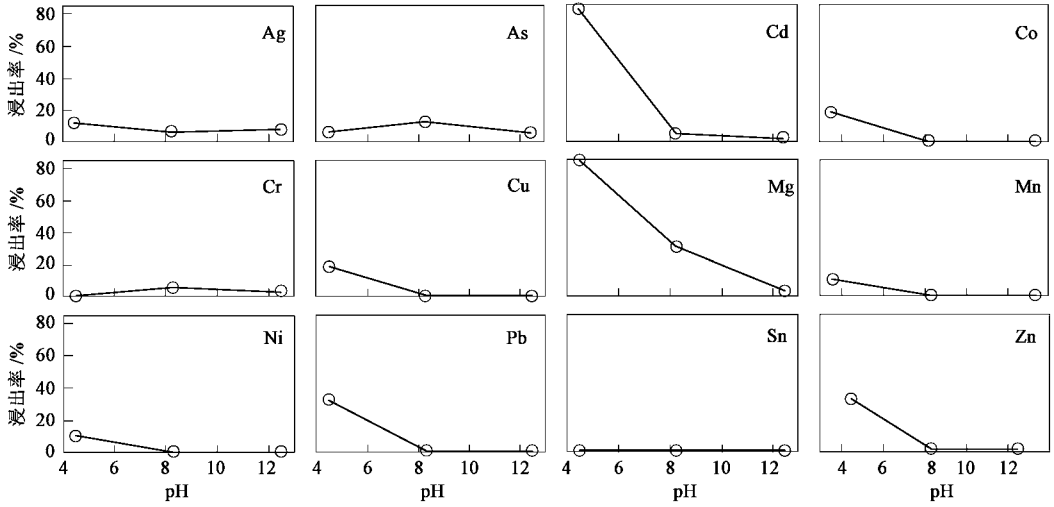


图 5 不同酸性环境中重金属的溶出能力

Fig. 5 Leachability of elements in fly ash as a function of pH

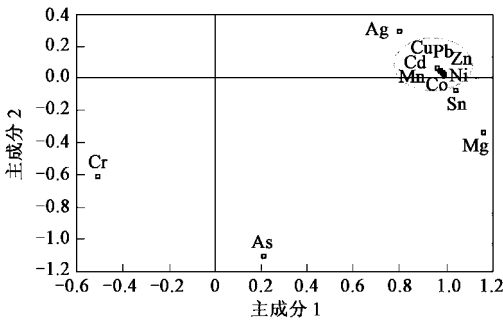


图 6 不同酸性环境中重金属溶出能力的主成分分析

Fig. 6 Principal component analysis using data of the leachability of heavy metals in fly ash in variable pH

### 3 小结

(1) 垃圾焚烧飞灰中含有数量可观的重金属元素,其含量远高于我国典型土壤的背景值,亦高于粉煤灰中重金属的含量,且表现出向小粒径富集的倾向。

(2) 连续提取实验表明,Cd、Pb、Mg、Cu等元素主要以水溶及可交换态和碳酸盐结合态存在,在环境中容易溶出。不同酸度条件下重金属的溶出实验证明了这一点。

(3) 重金属元素的溶出能力与 pH 值密切相关,与环境关系较大的 Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 等元素在酸性条件下表现出最强的溶出能力。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 王伟,万晓. 垃圾焚烧飞灰中重金属的存在方式及形成机理 [ J ]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(S1) : 7 ~ 9 .
- [ 2 ] 章骅,何品晶. 城市生活垃圾焚烧灰渣及其性质分析 [ J ]. 上海环境科学, 2002, 21(6) : 356 ~ 360 .
- [ 3 ] 张若冰,池涌,路胜勇,等. 垃圾焚烧过程中重金属分布特性的研究 [ J ]. 工程热物理学报, 2004, 24(1) : 149 ~ 152 .
- [ 4 ] ASTM D 6357-00a, Standard Test Methods for Determination of Trace Elements in Coal, Coke, and Combustion Residues from Coal Utilization Processes by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry [ S ].
- [ 5 ] Tan L C, Chao V, Tay J H. The Influence of pH on Mobility of Heavy Metals From Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash [ J ]. Environmental Monitoring and Assessment, 1997, 44 : 275 ~ 284 .
- [ 6 ] 白英彬. ICP-AES 法测定煤飞灰中的主要与微量元素 [ J ]. 太原理工大学学报, 1999, 30(5) : 511 ~ 516 .
- [ 7 ] Takaoka M, Tanigaki N, Takeda N, et al. Characterization of Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash by Particle Size [ J ]. Environmental & Sanitary Engineering Research, 2001, 15(1) : 30 ~ 42 .