



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202009066

中图分类号 X705

文献标识码 A

邓毅, 李淑媛, 王继钦, 等. 柠檬酸及柠檬酸铵电场强化水洗脱除垃圾焚烧飞灰中重金属[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1451-1457.

DENY Yi, LI Shuyuan, WANG Jiqin, et al. Heavy metals removal from municipal solid waste incineration fly ashes by electric field enhanced washing with citric acid/ammonium citrate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1451-1457.

柠檬酸及柠檬酸铵电场强化水洗脱除垃圾焚烧飞灰中重金属

邓毅^{1,2}, 李淑媛¹, 王继钦², 田洋², 易小霞², 王蓉^{2,3}, 杨飞华⁴, 王肇嘉⁴, 舒建成², 孙峙⁵, 陈梦君^{2,*}

1. 生态环境部固体废物与化学品管理技术中心, 北京 100000
2. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010
3. 西南科技大学国防科技学院, 绵阳 621010
4. 固废资源化利用与节能建材国家重点实验室, 北京 100041
5. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

第一作者: 邓毅(1987—), 男, 硕士研究生。研究方向: 固体废物环境管理及技术。E-mail: dengyi@meesc.cn

*通信作者: 陈梦君(1981—), 男, 博士, 教授。研究方向: 固体废物污染控制与循环利用。E-mail: kyling@swust.edu.cn

摘要 为进一步强化城市生活垃圾焚烧飞灰中重金属电场水洗脱除效果, 详细研究柠檬酸和柠檬酸铵强化水洗脱效果, 分析了初始 pH、辅助剂浓度和电流密度对飞灰中重金属去除率的影响, 探讨了处理后飞灰的浸出毒性。结果表明, 柠檬酸和柠檬酸铵辅助剂的电场强化水洗均能显著去除飞灰中重金属, 且去除率随着初始 pH 的减少、辅助剂浓度的增加和电流密度的增加而增大。在最佳条件下, 添加柠檬酸辅助剂, 飞灰中铅、镉和镍的去除率均高于 90%, 锌、铜和砷的去除率分别为 83.12%、72.68% 和 71.86%; 以柠檬酸铵为辅助剂时, 镉、铜、镍、锌、砷和铅的去除率分别为 91.51%、88.18%、86.43%、77.94%、69.57% 和 69.07%; 2 种辅助剂处理后的飞灰重金属浸出浓度符合国家标准。本研究结果可为飞灰中重金属电场水洗脱除强化提供参考。

关键词 城市生活垃圾; 焚烧飞灰; 重金属; 电场强化水洗

中国城镇化建设进程的加速导致城市生活垃圾产量迅猛增长。相关数据显示, 我国城市生活垃圾由 2013 年的 4×10^8 t 迅速增长到 2018 年的 4.7×10^8 t^[1], 预计城市生活垃圾年产量还将持续增长。焚烧具有预处理少、效率高、余热可循环利用的优点, 是我国处理与处置城市生活垃圾的主流方法^[2]。然而, 焚烧过程伴随着 3%~15% 的飞灰产生, 其中含有重金属、可溶性氯盐及持久性有机污染物等有害物质, 限制了飞灰的深度处理处置^[3-5]。

水泥窑炉协同处置或玻璃熔融处置是飞灰处置的主要方式, 因飞灰中含有可溶性氯盐和重金属等有害组分, 需要对其进行水洗去除的预处理。李小东等^[6]研究表明, 去离子水可以有效地洗

收稿日期: 2020-09-09; 录用日期: 2021-01-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974262); 固废资源化利用与节能建材国家重点实验室开放基金(SWR-2017-004)

脱垃圾焚烧飞灰中的氯,洗脱率高达93%。马保国等^[7]的研究表明,在避免金属元素损失的同时,可实现洗脱剂对飞灰中氯和硫的去除。此外,有研究发现,飞灰经水洗后,氯离子含量可下降至1%以下,同时实现飞灰中重金属的稳定化^[8]。然而,现有水洗技术对所有重金属脱除的普适性差,且使用药剂量大,经济成本高,易造成二次污染。电化学技术是利用各类污染物中金属电子的得失而使重金属去除的一种方法,其在土壤修复过程中重金属^[9-10]和有机物^[11-12]的去除有较好的效果。另外,大宗固体废物污染控制与循环利用领域也将电化学技术应用于重金属的去除,例如,锰渣、剩余污泥、转炉钒渣和铜尾矿渣^[13-16]等。在前期研究中发现,水洗过程中加入适宜辅助试剂能提高重金属的去除效率,如樊萌^[17]研究发现,以柠檬酸为辅助剂时,飞灰表面的重金属离子与溶液中的氢离子相互竞争改变了颗粒的电荷,从而促进了重金属的脱除。然而,很少有研究通过辅助剂结合电场的预处理方式去除飞灰中的重金属。

本研究以柠檬酸和柠檬酸铵作为辅助试剂,讨论其在不同初始pH、辅助剂浓度和电流强度下对飞灰重金属去除率的影响,对比分析两者电场强化水洗的优劣,讨论分析两个体系洗脱后飞灰重金属的浸出毒性,以期对城市生活垃圾焚烧飞灰的预处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

垃圾焚烧飞灰样品取自北京某垃圾焚烧发电厂,呈浅灰色,粒径小,质地均匀,主要物相为 CaSO_4 、 CaCO_3 等。化学成分分析结果表明, CaO 、 Cl 、 SiO_2 、 SO_3 、 Na_2O 和 K_2O 总共占飞灰总量的87.01%,分别为39.18%、18.38%、10.02%、8.97%、5.99%和4.47%。此飞灰中也含有Pb、Cu、Zn、Cd、Cr、Ni、As和Ba等重金属,Zn含量最高,达到 $3\ 610.76\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其次为Pb和Ba,含量分别为 $1\ 143.64$ 和 $1\ 047.00\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;Cu、Cd、Cr、Ni和As浓度分别为546.12、132.48、125.82、19.35和 $132.48\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.2 实验装置

电场强化装置实验如图1所示,主要由烧杯、石墨极板(阴、阳极)、磁力搅拌器(HJ-6A,常州荣华仪器制造有限公司)和直流电源(KRT-3005,深圳市金壤电子科技有限公司)4部分组成。

1.3 实验方法

首先称取一定质量的垃圾焚烧飞灰于反应装置中,按设定的固液比加入配制好的柠檬酸与柠檬酸铵溶液中。然后启动电场强化脱除反应装置,同时进行磁力搅拌。洗脱后,真空抽滤分离飞灰残渣和洗脱液。分离后的滤液在 $4\ ^\circ\text{C}$ 温度下保存,分离后固相组分在 $65\ ^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重。固相组分消解参考《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)^[18]。

初始pH影响实验在柠檬酸与柠檬酸铵浓度为 $0.3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,电流强度为 $35\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,初始pH为2、4、6、8、10的条件下进行。在辅助剂浓度影响实验中,选择初始pH为2,电流强度为 $35\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,辅助剂浓度为0.1、0.2、0.3、0.4、 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在电流强度影响实验中,选择初始pH为2,辅助剂浓度为 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,电流强度为0、15、25、35、 $45\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下进行。水洗时间均为4h。

参考《固体废物浸出毒性浸出方法—硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)^[19],分析最佳条件下柠檬酸

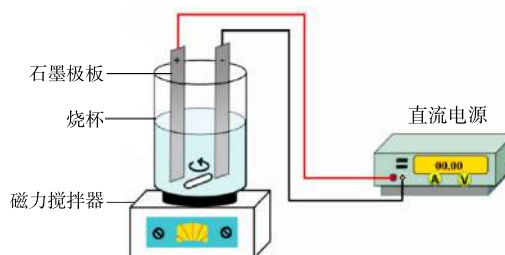


图1 电场强化脱除实验装置示意图

Fig. 1 Experimental apparatus of electric field enhanced washing system

和柠檬酸铵电场强化水洗飞灰的重金属浸出毒性。垃圾焚烧飞灰中重金属去除率计算方法如式(1)所示。

$$\eta = \frac{M_{\text{origin}}f_{\text{origin}} - M_{\text{residue}}f_{\text{residue}}}{M_{\text{origin}}f_{\text{origin}}} = 1 - \frac{M_{\text{residue}}f_{\text{residue}}}{M_{\text{origin}}f_{\text{origin}}} \quad (1)$$

式中： η 为重金属去除率； M_{origin} 为原样干基质量，kg； M_{residue} 为电场处理后干基质量，kg； f_{origin} 为原样重金属含量， $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ； f_{residue} 为电场处理后重金属含量， $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.4 分析方法

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP8300, 美国珀金埃尔默仪器有限公司)测定溶液中金属离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 对柠檬酸与柠檬酸铵辅助电场强化水洗去除飞灰中重金属的影响

图2为初始pH对飞灰中主要重金属去除效果的影响。酸性条件最利于飞灰中重金属的浸出，当pH为2时，6种金属的去除率均达到最大；且柠檬酸作辅助剂时，重金属的去除率总体高于以柠檬酸铵作辅助剂时的去除率。对于2种辅助剂，Pb和Cu的去除率首先随着pH的增加而降低，在pH为4~10的条件内，去除率变化不明显；在pH大于6的条件下，Zn、Ni及As的去除率(除Zn用柠檬酸处理)突然下降。利用柠檬酸作辅助剂，当pH从2增加到10，在以柠檬酸为辅助剂的体系中，Cd的去除率从90.29%减至77.67%；以柠檬酸铵作辅助剂的体系中，Cd去除率从83.15%下降到70.00%。酸性较强时，活泼金属离子容易被酸浸出进入溶液，浸出率较高；而当浸出体系为碱性时，易形成金属的氢氧化物沉淀物，去除率降低。

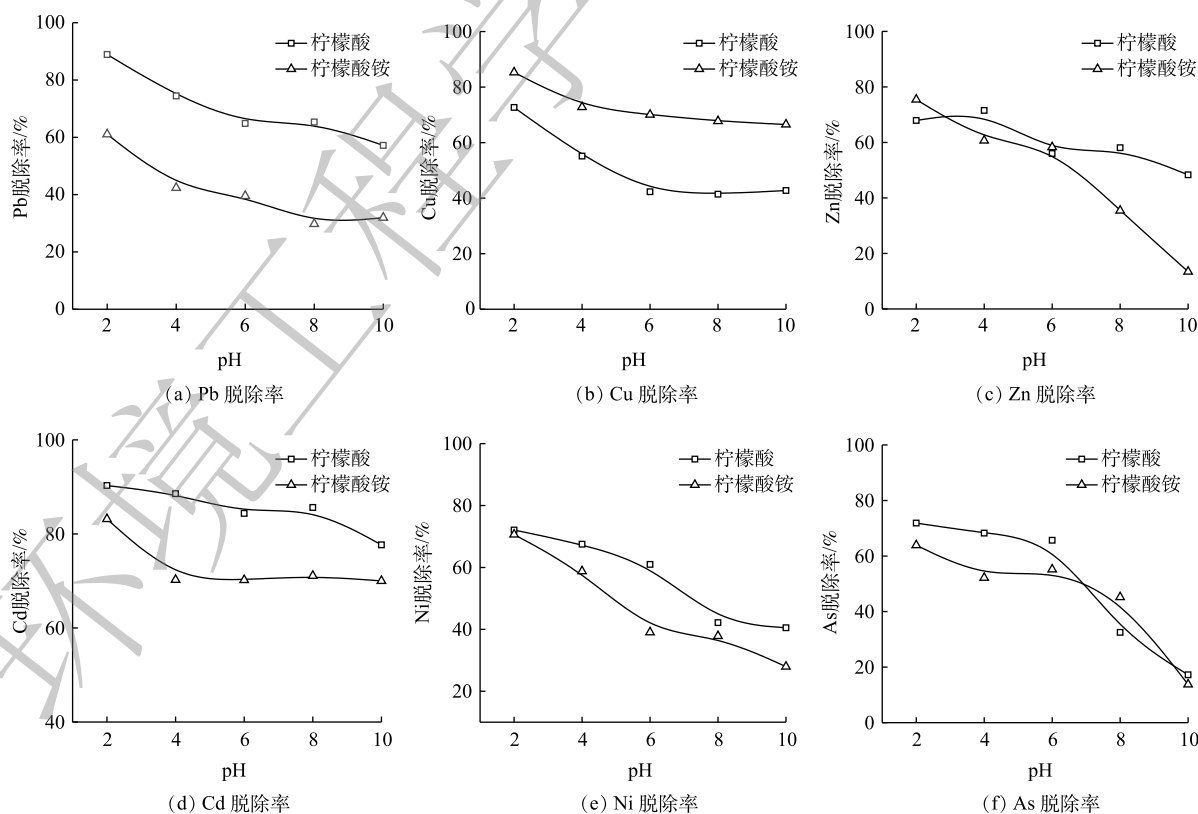


图2 pH对柠檬酸与柠檬酸铵辅助电场强化水洗去除飞灰中重金属的影响

Fig. 2 Effects of pH values on heavy metals removal from fly ashes by citric acid/ammonium citrate

2.2 柠檬酸与柠檬酸铵浓度对其辅助电场强化水洗去除飞灰中重金属的影响

图3为不同辅助剂浓度对飞灰中重金属去除率的影响。由图3所示,随着辅助剂浓度的增加,飞灰中重金属的去除率随之增加。2种辅助剂对Zn、Cd、Ni和As去除率的影响趋势类似,而辅助剂柠檬酸对Pb的强化去除效果总体上要优于柠檬酸铵,如柠檬酸浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的去除率为94.44%,大于相同浓度下的柠檬酸铵(62.37%)。对于金属Cu,柠檬酸铵浓度为 $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除率为89.48%,高于以柠檬酸为辅助剂时的最高去除率(72.68%)。这是因为,辅助剂使飞灰重金属的活性增强,从而提高了重金属的去除效率^[20]。

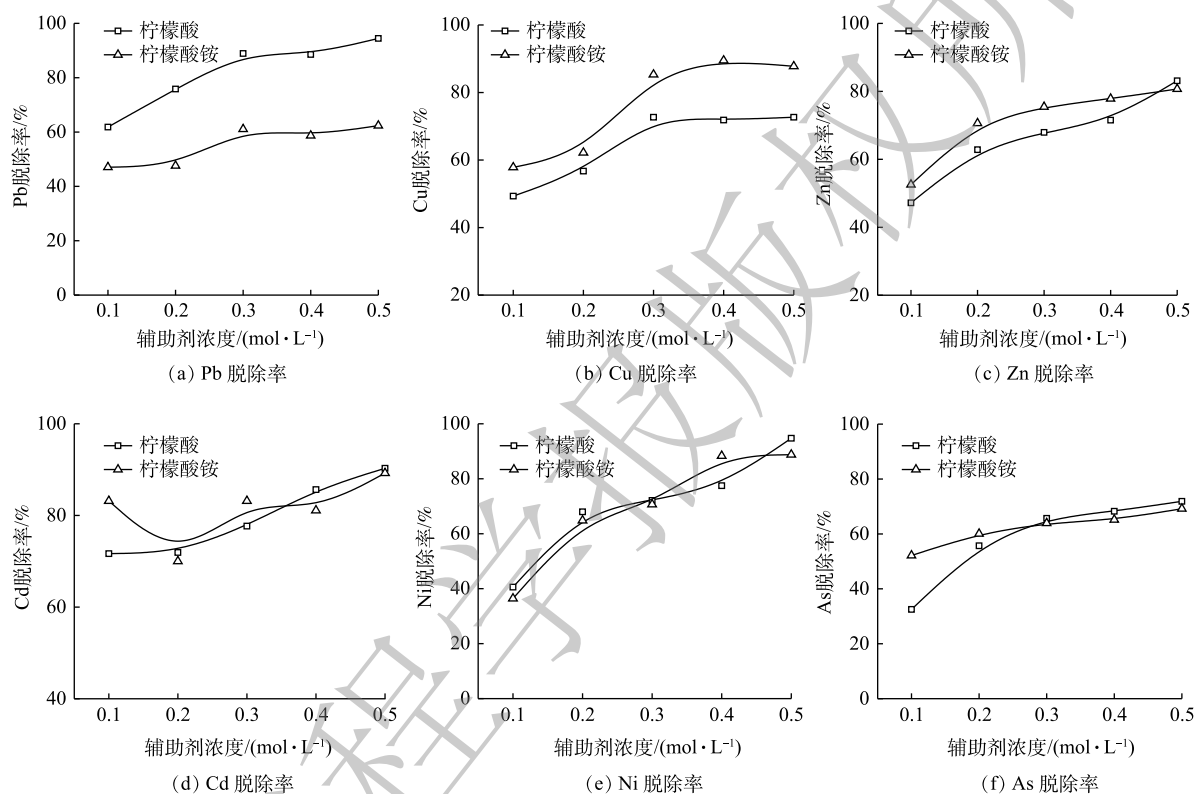


图3 柠檬酸与柠檬酸铵浓度对去除飞灰中重金属的影响

Fig. 3 Effects of citric acid and ammonium citrate concentration on heavy metals removal from fly ashes

2.3 电流强度对柠檬酸与柠檬酸铵辅助电场强化水洗去除飞灰中重金属的影响

电流强度对飞灰中重金属去除的影响如图4所示。由图4可见,金属的去除率总体上随着电流强度的增大而增加,且以柠檬酸为辅助剂的去除率总体高于以柠檬酸铵为辅助剂时的去除率。飞灰中Pb和Cu的去除率随着电流强度的增大显著增加;Zn和As增幅率低于Pb和Cu;Cd和Ni去除率处于较高水平且略有增加。例如,以柠檬酸和柠檬酸铵作辅助剂时,当电流密度从 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $45\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,铅的去除率分别从60.92%和45.58%增加到94.00%和69.07%;以柠檬酸为辅助剂时,当电流密度高于 $35\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,去除率的增加趋于平缓。电场的加入改变了飞灰的荷电特性,使飞灰表面电荷分布发生改变,强化了溶液中电子转移,飞灰中重金属转移到溶液中并转化为可溶态或离子态,从而提高了重金属去除率^[21]。

2.4 对比分析

在最佳预处理条件(pH固定为2,柠檬酸浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $35\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 或者柠檬酸铵浓度为 $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $45\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)下,不同辅助条件预处理对飞灰中重金属的去除率如图5所示。由图5可知,柠檬酸体系对Pb、Ni、Cd有较好的脱除能力,高于90%,分别为

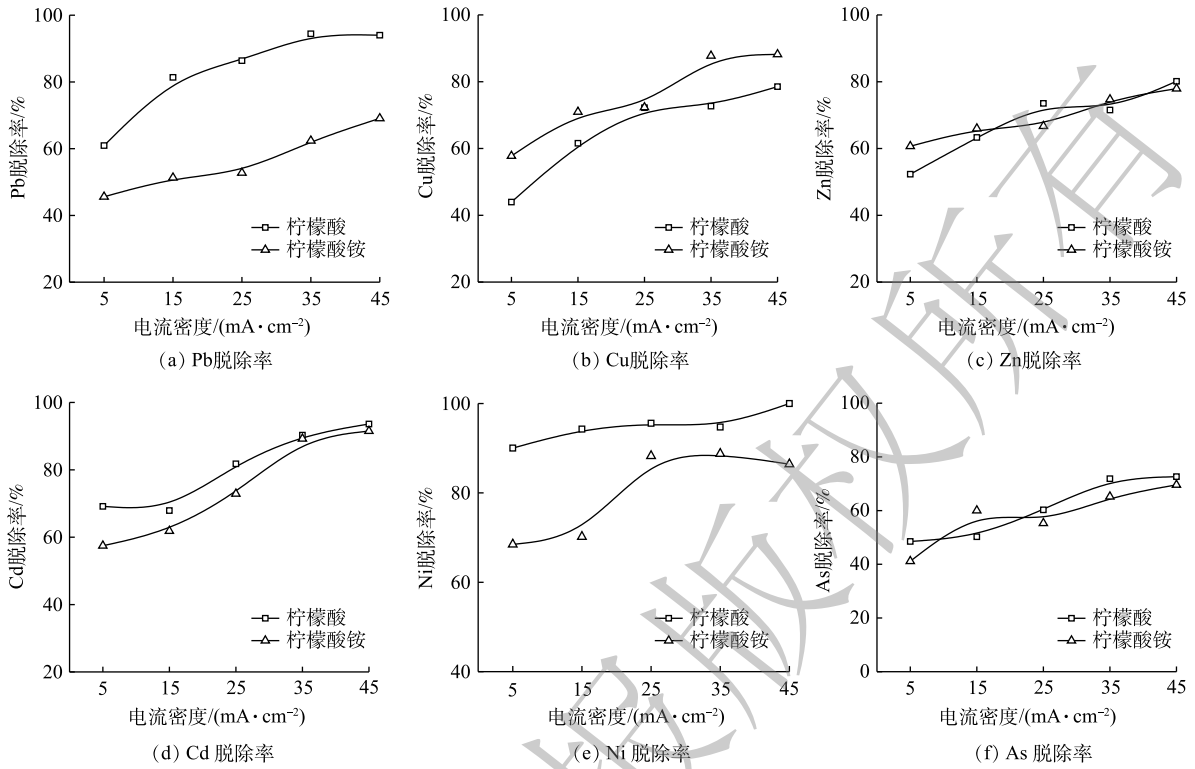


图 4 电流强度对柠檬酸与柠檬酸铵去除飞灰中重金属的影响

Fig. 4 Effects of current density on heavy metals removal from fly ashes by citric acid/ammonium citrate

94.44%、94.73% 和 90.29%；对 Zn、Cu 和 As 也有很好的去除效果，高于 70%，分别为 83.12%，72.68% 和 71.86%。柠檬酸铵体系对重金属的去除能力也较好，但总体上低于柠檬酸体系，基本都在 70% 以上。未添加辅助剂时，除 Pb 外，其他金属去除率普遍低于添加辅助剂的情况。两者均低于 EDTA 辅助的电场强化水洗^[22]，但明显优于仅使用 EDTA 水洗^[17]。

对预处理后的飞灰进行毒性浸出实验 (图 6)，结果表明，飞灰原样中 Pb 的浸出浓度超过《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)^[23] 中 5 mg·L⁻¹ 的阈值，柠檬酸和柠檬酸铵辅助电学强化水洗后的飞灰，Pb 的毒性浸出浓度从 12.82 mg·L⁻¹ 下降至 2.07 mg·L⁻¹ 及 1.94 mg·L⁻¹。飞灰中 Zn、Cu 和 Ba 毒性浸出浓度分别为 0.07、0.30 和 1.44 mg·L⁻¹，明显低于其标准阈值 (100 mg·L⁻¹)^[23]。

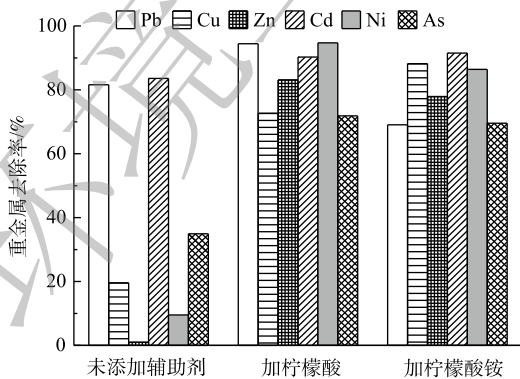


图 5 柠檬酸/柠檬酸铵水洗后飞灰中重金属去除率
Fig. 5 Removal rates of heavy metals in fly ashes by citric acid/ammonium citrate

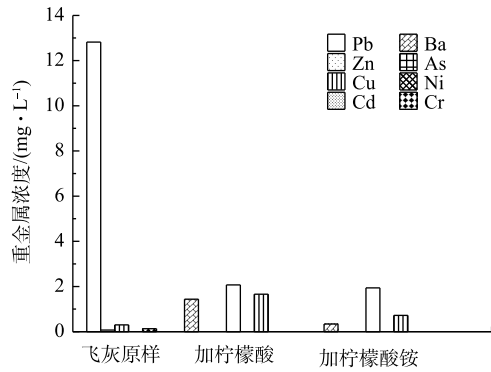


图 6 飞灰原样、柠檬酸/柠檬酸铵水洗后飞灰重金属毒性浸出
Fig. 6 Toxicity leaching results of fly ashes by citric acid/ammonium citrate

柠檬酸和柠檬酸铵辅助电化学强化水洗后的飞灰, Cu 的浸出浓度有所增加, 柠檬酸电化学强化水洗后为 $1.66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 柠檬酸铵电化学强化水洗后为 $0.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Ba 在柠檬酸和柠檬酸铵辅助电化学强化水洗后的浸出浓度分别为 $0.34 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和未检出, 而 Zn 在两个体系中均未检出。其他 4 种重金属, Cd、Cr、Ni 和 As, 经柠檬酸和柠檬酸体系处理后, 都未检测到其浸出。以上结果表明, 预处理后的飞灰中重金属风险很低。

3 结论

1) 柠檬酸和柠檬酸铵的加入, 提升了电场强化水洗时飞灰中重金属的去除效率, 其去除率随着初始 pH 的减少、辅助剂浓度的增加和电场密度的增加而增大。

2) 在最佳水洗条件下, 以柠檬酸作为辅助剂时, 飞灰中铅和镉和镍的去除率可达到 90% 以上, 铜、锌和砷的去除率可达到 70% 以上; 辅助剂为柠檬酸铵时, 镉的去除率高于 90%, 铜和镍的去除率高于 80%, 铅、锌和砷的去除均高于 60%。

3) 柠檬酸及柠檬酸铵电场强化水洗飞灰后, 飞灰中所含重金属毒性浸出浓度均低于国家标准。

参考文献

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 2018年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报[EB/OL]. [2020-09-28]. https://www.sohu.com/a/289701310_673516, 2018.
- [2] 中国环境保护产业协会城市生活垃圾处理专业委员会. 城市生活垃圾处理行业2017年发展综述[J]. 中国环保产业, 2018, 42(4): 9-15.
- [3] 吕晓蕾, 韦琳, 刘阳生, 等. 不同氯化物作用下垃圾焚烧飞灰中重金属挥发特性研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2012, 48(1): 133-138.
- [4] 武博然, 王冬扬, 柴晓利. 生活垃圾焚烧飞灰生物脱氯机制研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(8): 2470-2476.
- [5] QIAO X C, POON C S, CHEESEMAN C R. Investigation into the stabilization/solidification performance of Portland cement through cement clinker phases[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139(2): 238-243.
- [6] 李小东, 刘阳生. 飞灰水洗脱氯及其烧结稳定化的试验研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2007, 43(6): 752-758.
- [7] 马保国, 苏华伟, 李相国, 等. 城市垃圾焚烧飞灰预处理技术研究[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(4): 22-26.
- [8] 仇博, 杨晓燕, 孙福成, 等. 水洗磷酸盐预处理后飞灰中重金属的热稳定性[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(2): 181-185.
- [9] ALCANTARA M T, GOMEZ J, PAZOS M, et al. Electrokinetic remediation of lead and phenanthrene polluted soils[J]. *Geoderma*, 2012, 173-174: 128-133.
- [10] SHU J C, LIU R L, LIU Z H, et al. Electrokinetic remediation of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic manganese residue[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(20): 16004-16013.
- [11] LUO Q S, WANG H, ZHANG X H, et al. In situ bioelectrokinetic remediation of phenol-contaminated soil by use of an electrode matrix and a rotational operation mode[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(3): 415-422.
- [12] LIN W-J, GUO C L, ZHANG H, et al. Electrokinetic-enhanced remediation of phenanthrene-contaminated soil combined with *Sphingomonas* sp[J]. *GY2B and Biosurfactant*, 2016, 178(7): 1325-1338.
- [13] LI X, LI H, YANG G. Electric fields within clay materials: How to affect the adsorption of metal ions[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 501: 54-59.
- [14] ROJO A, HANSEN H K, MONÁRDEZ O, et al. Electrical behavior of copper mine tailings during EKR with modified electric fields[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, 98(3): 304-309.
- [15] TIAN Y, SHU J C, CHEN M J, et al. Manganese and ammonia nitrogen recovery from electrolytic manganese residue by electric field enhanced leaching[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 236: 117708.

- [16] LIU Z H, NUERAIHEMAITI A, CHEN M L, et al. Hydrometallurgical leaching process intensified by an electric field for converter vanadium slag[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 155: 56-60.
- [17] 樊萌. 城市生活垃圾焚烧飞灰中重金属(Cd/Pb/Zn)增强电动去除实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2013.
- [18] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范: HJ/T 166-2004[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [19] 国家环境保护总局. 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法: HJ/T 299-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [20] FERREIRA C, JENSEN P, OTTOSEN L, et al. Removal of selected heavy metals from MSW fly ash by the electro-dialytic process[J]. *Engineering Geology*, 2005, 77(3): 339-347.
- [21] SHU J C, LIU R L, LIU Z H, et al. Enhanced extraction of manganese from electrolytic manganese residue by electrochemical[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 780(16): 32-37.
- [22] TIAN Y, WANG R, LUO Z G, et al. Heavy metals removing from municipal solid waste incineration fly ashes by electric field-enhanced washing[J]. *Materials*, 2020, 13(3): 793.
- [23] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别: GB 5085.3-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

(责任编辑: 金曙光)

Heavy metals removal from municipal solid waste incineration fly ashes by electric field enhanced washing with citric acid/ammonium citrate

DENY Yi^{1,2}, LI Shuyuan¹, WANG Jiqin², TIAN Yang², YI Xiaoxia², WANG Rong^{2,3}, YANG Feihua⁴, WANG Zhaojia⁴, SHU Jiancheng², SUN Zhi⁵, CHEN Mengjun^{2,*}

1. Solid Waste and Chemical Management Technology Center of the Ministry of Ecological Environment, Beijing 100000, China

2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

3. School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

4. State Key Laboratory of Solid Waste Reuse for Building Materials, Beijing 100041, China

5. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding author, E-mail: kyling@swust.edu.cn

Abstract Citric acid and ammonium citrate were applied to further enhance the removal of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ashes by electric washing. The effects of initial pH, auxiliary agent concentration and current density on the removal rate of heavy metals from fly ash were studied, and the leaching risk of treated fly ash was discussed. These results indicate that both citric acid and ammonium citrate aided electric enhanced washing could significantly remove heavy metals from fly ashes, and the removal rate increases with the decrease of initial pH and the increase of auxiliary agent concentration and current density. At optimum conditions, with the addition of citric acid auxiliary agent, the removal rates of Pb, Cd and Ni in the fly ash are all higher than 90%, while the removal rates of Zn, Cu and As are 83.12%, 72.68% and 71.86% respectively. When ammonium citrate is used as an auxiliary agent, the removal rates of Cd, Cu, Ni, Zn, As and Pb removal rates are 91.51%, 88.18%, 86.43%, 77.94%, 69.57% and 69.07%, respectively. The fly ash treated with the two auxiliary agents has no leaching toxicity since their leaching concentrations either could not be detected or at an extremely lower level. The results provide references for electric field washing removal and enhancement of heavy metals in fly ash.

Keywords municipal solid waste; incineration fly ashes; heavy metals; electric field enhanced washing