



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202302029 中图分类号 X705 文献标识码 A

刘嘉豪, 马红钦, 谷星朋. 酸洗-电沉积联用技术回收垃圾焚烧飞灰中的重金属[J]. 环境工程学报, 2023, 17(5): 1580-1588. [LIU Jiahao, MA Hongqin, GU Xingpeng. Recovery of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash by the combined acid washing and electrodeposition technology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(5): 1580-1588.]

酸洗-电沉积联用技术回收垃圾焚烧飞灰中的重金属

刘嘉豪¹, 马红钦^{1,2,✉}, 谷星朋¹

1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天津化工过程安全与装备技术重点实验室, 天津 300072

摘要 垃圾焚烧飞灰中的重金属浸出能力强、毒性大, 属于危险废物, 若处置不当将会对环境造成严重污染。采用酸洗-电沉积联用技术, 考察硝酸浓度、液固比和酸洗时间对重金属去除率的影响, 研究电沉积电压和时间对酸洗废液中重金属回收率的影响, 同时评估处理后飞灰的浸出毒性。结果表明, 在浓度为 2 mol·L⁻¹、液固比为 25 的硝酸中浸渍洗涤 60 min 条件下, 酸洗能成功去除飞灰中 95.26% 的 Zn、83.06% 的 Pb、72.62% 的 Cu 和 97.85% 的 Cd; 在电压为 14 V, 电沉积 4 h 的条件下可回收酸洗废液中 95.80% 的 Zn、99.04% 的 Pb、79.95% 的 Cu 和 90.37% 的 Cd。对 Zn、Pb、Cu、Cd 的连续提取和浸出毒性测试表明, 处理后飞灰易浸出组分占比降低, 残余态物质占比提高, 重金属浸出质量浓度符合《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008) 要求, 可直接进行填埋或作为非危废固体进行资源化利用。本研究结果可为飞灰中重金属脱除和回收利用提供参考。

关键词 垃圾焚烧飞灰; 酸洗; 电沉积; 危险废物; 重金属

随着全球经济的快速发展, 城市固体废物的排放也带来了越来越大的环境压力。据统计, 我国 2020 年城市固体废物排放量为 2.35×10^8 t^[1]。焚烧是全球应用最广泛的固废处理方法之一, 通过焚烧不仅能大幅降低固废的体积和质量^[2], 而且焚烧所产生的热能还可用于发电, 其在中国城市生活垃圾处理中的占比已从 2004 年的 5.55% 急剧上升至 2020 年的 62.13%。尽管焚烧在垃圾处理方面表现良好, 但其会产生次级废物——垃圾焚烧飞灰。飞灰的成分复杂, 且在不同时间、地点所产生的飞灰的成分差距较大^[3], 主要包括重金属盐、硫化物、硝酸盐、活性炭和二恶英^[4]等。此外, 在焚烧过程中通常需要添加熟石灰来吸附焚烧过程中的酸性气体和痕量有机物, 这使飞灰具有较高的碱度^[5]。飞灰中含有剧毒的二恶英和易浸出的重金属, 因此为危险废物^[6], 必须加以谨慎处置。2021 年 12 月 10 日, 生态环境部等多部门联合印发了《“十四五”时期“无废城市”建设工作方案》^[7], 提出要强化固体废物综合利用水平和无害化处置能力, 推进“无废城市”建设。研究飞灰的无害化处理和资源化利用变得尤为重要。

目前, 飞灰的处理工艺和方法主要包括固化稳定化^[8]、热处理^[9]和分离浸出^[10]。洗涤是飞灰处理常用的预处理方法, 水洗可去除飞灰中高浓度的可溶性盐。HU 等^[11]的研究表明, 在液固比为 2.5~3 时, 用清水洗涤几乎能去除飞灰中所有的可溶性盐类, 但水洗后重金属的浸出率有所升高;

收稿日期: 2023-02-06; 录用日期: 2023-04-21

第一作者: 刘嘉豪 (1997—), 男, 硕士研究生, liujiahao6172@163.com; ✉通信作者: 马红钦 (1966—), 男, 博士, 副教授, hqma@tju.edu.cn

YANG 等^[12]在液固比为 10 时用去离子水洗涤, 使飞灰中氯化物的比例由 16.6% 降为 1.2%。LI 等^[13]的研究发现, 洗涤能使飞灰的孔径和比表面积增大, 并提高其吸附能力。水洗后, 超过 90% 的 Pb 和 Zn 依然留存在水洗灰中, 且赋存形态基本不变^[14]。酸洗可溶解飞灰中的氢氧化物和碳酸化合物, 从而破坏飞灰的固体结构^[15]。ZHAO 等^[16]通过硝酸酸洗能去除飞灰中 87.97% 的 Cd; 林涛等^[17]采用盐酸能洗出飞灰中 95% 以上的 Zn、Pb、Cd 和 81.38% 的 Cu; HUANG 等^[18]采用水洗和酸洗联用技术, 能去除飞灰中 86% 的 Pb、98% 的 Zn、96% 的 Cd 和 62% 的 Cu; 孙福成等^[19]将飞灰与酸性废水联合处理, 使飞灰中 Pb 和 Cd 的浸出浓度降低了 90% 以上。这些研究结果表明, 酸洗能使飞灰中的大部分可溶性盐和重金属从固相转移至液相, 便于后续的回收处理。

采用电沉积技术处理含重金属的洗涤废液, 是通过废液中金属离子的电迁移, 使其在阴极发生电化学还原反应而析出金属的过程, 具有回收处理成本低、二次污染小的特点。彭腾等^[20]采用柠檬酸浸出-电沉积联用技术处理废锂电池, 使废电池中 94.84% 的钴得以回收; 李子良等^[21]应用电沉积技术处理酸性含汞废液, 其中 98% 的汞能得到回收。陈熙等^[22]认为, 在电沉积过程中, 阳极的氧化反应会产生氧气, 溶液中氧气浓度的升高会腐蚀阴极表面沉积的重金属单质, 造成重金属单质的返溶现象, 从而影响重金属的处理效率。近年来, 电沉积技术越来越多地被用于催化剂制备和高浓度金属废水处理, 但涉及用于飞灰中重金属回收利用的研究却很少。

本研究采用酸洗-电沉积联用技术, 用以去除并回收飞灰中的 Zn、Pb、Cu 和 Cd 4 种重金属。以硝酸作为酸洗试剂, 确定合适的洗涤工艺, 并分析飞灰酸洗前后的微观形貌、晶相、重金属存在形态等的变化。通过电沉积技术以回收酸洗废液中的 Zn、Pb、Cu 和 Cd, 进而评估酸洗-电沉积技术应用于飞灰中重金属回收的可行性, 以期为飞灰无害化处理和资源回收提供参考。

1 材料与方法

垃圾焚烧飞灰样品由位于中国天津的一家垃圾焚烧厂提供。飞灰通过 200 目网筛筛分, 经过烘箱 105 °C 烘干, 使用前保持在 60 °C。所有试剂均为分析纯。

用扫描电子显微镜 (SEM, S-4800, 株式会社日立制作所) 表征飞灰样品的表面形貌, 通过 X 射线衍射仪 (XRD, D8-FOCUS, 德国布鲁克 AXS 有限公司) 测量飞灰样品的晶相, 并采用专业软件 (MDI Jade 6.5) 对衍射花样进行分析。飞灰中重金属离子在酸洗前后的存在形态采用 BCR (European Community Bureau of Reference) 顺序提取程序^[23]进行分析。通过 X 射线荧光光谱仪 (XRF, S4 Pioneer, 日本株式会社理学公司) 测定飞灰样品的元素组成, 通过电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES, Thermo iCAP 7400, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司) 测定样品中 Zn、Pb、Cu 和 Cd 元素的质量浓度。采用王水消解法处理并测定飞灰中主要重金属的质量分数, 采用醋酸缓冲溶液法 (HJ/T 300-2007)^[24]评估飞灰的浸出毒性。

1.1 飞灰酸洗浸出实验

称取 5.0 g 干燥飞灰放入 100 mL 杯中, 按设定的液固比和浓度加入配置好的硝酸溶液, 酸洗过程中持续搅拌。待洗涤终止后, 采用孔径为 0.45 μm 的滤膜进行过滤, 收集澄清滤液备用。采用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES, Thermo iCAP 7400, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司) 测定浸出液中 Zn、Pb、Cu 和 Cd 元素的质量浓度, 以重金属的浸出去除率 (浸出液中重金属的总质量与原始飞灰试样中重金属的总质量的比值) 表示酸洗浸出效果。探究硝酸浓度、液固比、洗涤时间对酸洗浸出效果的影响, 实验条件的设计如下。

1) 浓度影响的实验条件为: 在液固比为 10 和洗涤时间为 60 min 时, 取硝酸浓度为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mol·L⁻¹。

2) 液固比影响的实验条件为: 在硝酸浓度为 2 mol·L⁻¹ 和洗涤时间为 60 min 时, 取液固比为

5、10、15、20、25、30。

3) 在洗涤时间影响的实验中, 选择硝酸浓度为 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和液固比为 10, 考察洗涤时间为 5、30、60、120、240、360、480 min 时的洗涤效果。

1.2 电沉积实验

电沉积装置结构示意图如图 1 所示, 在中间固定阴离子交换膜 (G1204, 天津市兰力科化学电子高技术有限公司) 和阳离子交换膜 (G0014, 天津市兰力科化学电子高技术有限公司) 将电解槽分为阴极室、中间室和阳极室。采用由阴、阳离子交换膜分隔的三室电解槽结构, 其目的是为了阻隔废水中的阴离子通过离子迁移转移到阳极, 从而防止飞灰中含有大量氯盐在洗涤进入溶液后, 电解时在阳极发生副反应产生氯气而污染环境; 同时也能防止阳极区生成的 O_2 迁移至阴极区而腐蚀阴极表面的金属沉积物。在电沉积处理含重金属的废水时, 将酸洗滤液置入阴极室, 中间室加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 阳极室加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液。在电沉积期间持续搅拌以保持传质。氧化铈板用作阳极, 直径为 6 mm 的铜棒用作阴极。直流电源通电电解, 所控制的电解参数主要包括电压和电解时间等。

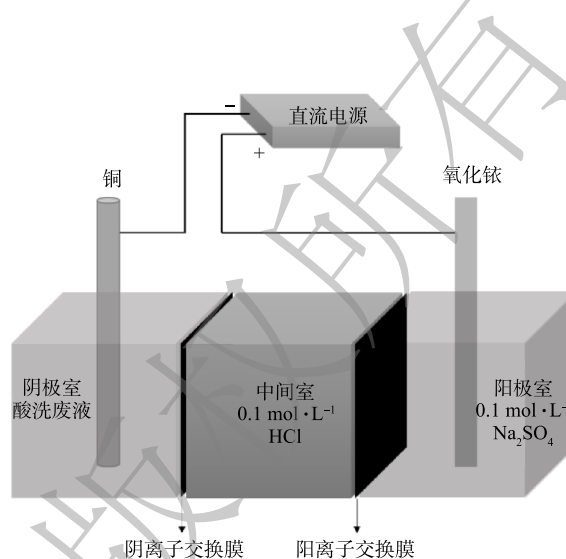


图 1 电沉积装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the electrodeposition setup

2 结果与讨论

2.1 垃圾焚烧飞灰的表征结果

表 1 所示是飞灰元素组成的分析结果。可以看出, 飞灰的主要元素组成是 Ca、Cl、S、K、Si、Na 和 Fe 等。飞灰中的 Ca 成分主要源自为吸附焚烧烟气中的酸性气体和痕量有机物而注入的过量石灰。同时, 塑料制品、厨余垃圾和其他含氯组分在焚烧过程中存在挥发-冷凝富集现象, 因此飞灰中含有较多的可溶性氯盐^[25]。表 2 为飞灰中重金属的全量消解测试结果, 结合表 1 数据可以看出, 飞灰中 Zn、Pb 和 Cu 的质量分数较高, 且毒性较高的 Cd 也高于检出限。对飞灰中的重金属进行浸出实验的结果显示, 浸出液中 Zn、Pb、Cu 和 Cd 的质量浓度分别达到 9.971 、 1.030 、 0.620 和 $0.340 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中 Pb 和 Cd 明显超过《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008)^[26] 规定的限值 0.25 和 $0.15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明该飞灰具有较强的重金属浸出毒性。因此, 本研究主要关注 Zn、Pb、Cu 和 Cd 4 种重金属的浸出情况。

表 1 垃圾焚烧飞灰的 XRF 分析结果

Table 1 XRF analysis results of the MSWI fly ash

% (质量分数)

Ca	Cl	S	K	Si	Na	Fe	Mg	Zn	Al	Pb	Ti
36.23	15.82	8.77	4.21	2.21	1.17	1.1	0.762	0.44	0.41	0.21	0.21
P	Cr	Br	Cu	Ba	Mn	Sb	Sr	Sn	Rb	Cd	Ni
0.18	0.08	0.61	0.059	0.058	0.041	0.037	0.032	0.029	0.011	0.007	0.004

采用 XRD 技术对飞灰的矿物学成分进行分析, 其结果如图 2(a) 所示。可以看出, 飞灰具有 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相, 这使得飞灰具有极强的酸缓冲能力。然而, 飞灰中非晶态物质占比约为

50%~55%^[27], 高占比的无定形物质增强了XRD衍射花样的噪声背景, 掩盖了一些晶体衍射的特征峰。因此, 通过XRD测定结果很难分析和识别飞灰中重金属的具体矿物相种类。飞灰的SEM结果如图2(b)所示。从中可看出, 无定形颗粒松散地排列, 颗粒大小不一, 呈近似球状, 表面疏松多孔, 这将大大增加飞灰的比表面积, 从而使飞灰中的可溶性盐和重金属具有易浸出的特性。

表2 飞灰中重金属质量分数
Table 2 Mass fraction of heavy metals in MSWI fly ash $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Zn	Pb	Cu	Cd
2872	1166	588	107

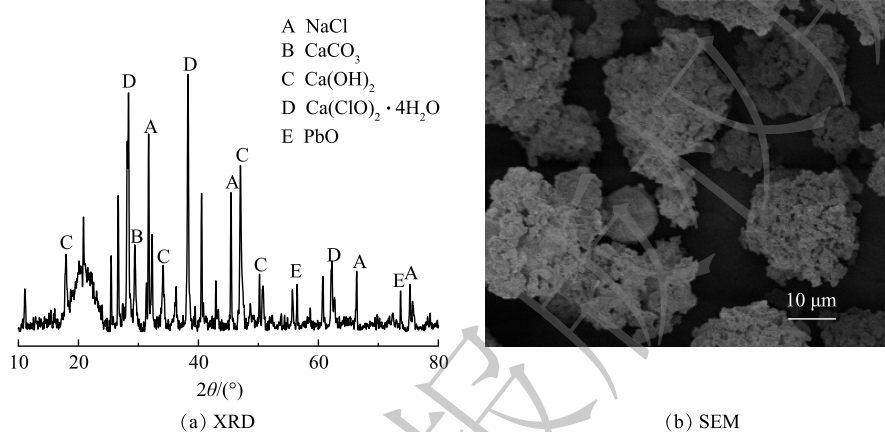


图2 MSWI飞灰的XRD结果和SEM结果

Fig. 2 XRD patterns and SEM images of the MSWI fly ash

2.2 酸洗浸出实验结果

在飞灰的洗涤预处理中, 常用的无机酸包括HCl、HNO₃和H₂SO₄等。由于飞灰酸洗产生的Pb²⁺和大量Ca²⁺能与SO₄²⁻反应生成难溶物而覆盖飞灰颗粒表面, 阻碍洗涤反应的进一步进行。因此, H₂SO₄作为浸出试剂是不适宜的。HCl和HNO₃均具有较高的酸洗去除飞灰中重金属的能力, 特别是高浓度的HCl, Cl⁻可与金属离子形成配合物, 如[PbCl₄]²⁻等, 这有利于重金属浸出率的提高。但配合物通常带有较多的负电荷, 在阴极表面所受到的电场排斥力较大。同时, 相较于简单金属离子, 配合物因具有较低的能态而更加稳定, 放电时需要克服更高的活化能垒, 使电沉积所需的电压升高, 最终导致金属电沉积回收成本提高。因此, 选用盐酸作为浸出剂对浸出废液的电沉积处理不利。而高浓度的HNO₃具有一定的氧化性, 可以洗出飞灰中较难溶的重金属。因此, 选择硝酸作为浸出剂进行研究。

图3所示是不同酸洗条件对重金属洗涤去除率影响的测定结果。从图3(a)硝酸浓度的影响中可以看出, 当用0.5 mol·L⁻¹的HNO₃浸渍洗涤时, 飞灰中各重金属的浸出去除率均较低, 仅为1%左右, 这是因为此时所用HNO₃的浓度较低。在洗涤的初期, 其中的H⁺均已被飞灰中高质量分数的CaCO₃、Ca(OH)₂等所消耗, 飞灰颗粒的结构未被破坏, 包裹在颗粒内部的金属离子外迁浸出困难, 最终导致浸出去除率较低。这一结果也说明, 飞灰具有较强的酸缓冲能力, 想消耗较少酸从飞灰中彻底洗出重金属几乎是不可能的。在硝酸浓度为1.0 mol·L⁻¹时, 各重金属的去除率均得到显著提高, 其中Cd的去除率已达80%以上。此时飞灰颗粒的表层结构已遭到酸的溶解破坏, 这对颗粒内部金属离子的外迁浸出是有利的。随着硝酸浓度的进一步提高, 重金属的去除率也在不断提高, 在硝酸浓度提高至2.0 mol·L⁻¹后, 重金属去除率的增速已明显变缓, 再提高硝酸的浓度对飞灰中重金属的溶出已意义不大。考虑到飞灰处理的效果和硝酸的消耗量, 选择浓度为2.0 mol·L⁻¹的硝酸作为酸洗剂较为合适。

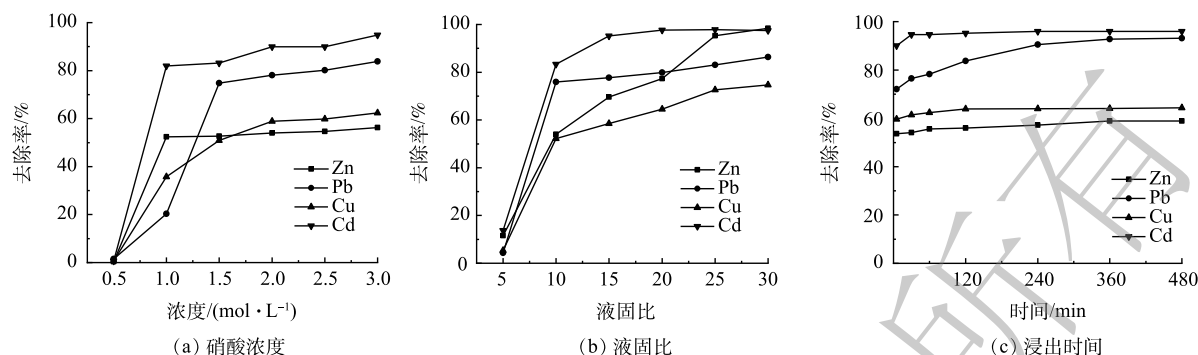


图3 不同酸洗条件对飞灰中 Zn、Pb、Cu 和 Cd 去除率的影响

Fig. 3 Effects of the different acid washing conditions on removal rates of Zn, Pb, Cu and Cd from fly ash

液固比是影响酸洗效果的另一重要因素。如图 3(b) 所示, 当液固比在 5~30 范围内, 随着液固比的增加, 重金属的去除率起初急剧增加, 然后缓慢增加并最终趋于平稳。当液固比超过 10 之后, 液固比的增加对 Zn 浸出的影响最为明显, 对 Cu 浸出的影响次之, 而对 Pb 和 Cd 浸出的影响较小, 说明 Zn 和 Cu 的浸出主要受酸溶解过程控制。在液固比为 30 处, Zn、Pb、Cu 和 Cd 的去除率分别达到 98.44%、86.35%、74.66% 和 97.46%。综合考虑重金属的浸出效果和硝酸的消耗量, 液固比为 25 应是较为合适的洗涤浸出条件。

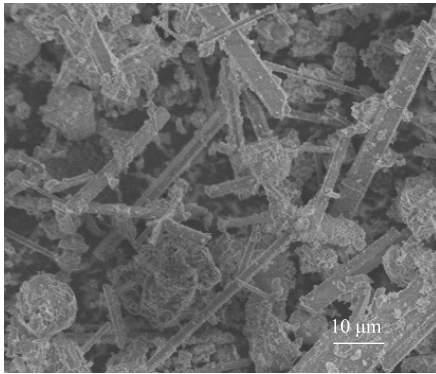
洗涤时间对重金属浸出去除率的影响如图 3(c) 所示, 在洗涤时间达到 60 min 时, Zn、Cu 和 Cd 的去除率已基本稳定, 即其溶解基本达到平衡, 而此时 Pb 的浸出去除率仍在显著地增加, 其达到稳定的浸出时间大致在 360 min 之后。根据 JIAO 等^[28] 的浸出试验结果, Cu 和 Zn 的沉淀-吸附平衡与飞灰中含钙化合物显著相关, 在强酸性条件下碳酸钙等的溶解将导致 Cu 和 Zn 的快速浸出。同时, CAVIGLIA 等^[29] 的浸出动力学研究表明, Pb 的扩散过程非常缓慢, 这可能是 Pb 浸出达到平衡需要更长时间的原因。

在硝酸浓度为 2 mol·L⁻¹、液固比为 25 和洗涤时间为 60 min 条件下, 酸洗能去除飞灰中 95.26% 的 Zn、83.06% 的 Pb、72.62% 的 Cu 和 97.85% 的 Cd。延长洗涤时间至 360 min, 可将 Pb 的去除率提升至 85% 以上。林涛等^[17] 采用盐酸洗涤飞灰, 使 Pb 生成了配合物 [PbCl₄]²⁻, 这虽能进一步提高 Pb 的去除率, 但由于 [PbCl₄]²⁻ 带有负电荷且比简单金属离子更加稳定, 在后续浸出废液的电沉积处理时, 将极大地增加 Pb 在阴极表面上析出回收的难度。因此, 采用硝酸洗涤更为合适。

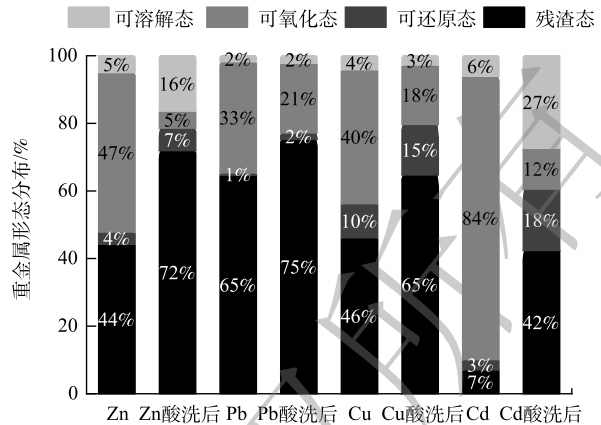
2.3 飞灰酸洗前后特性的对比

酸洗后飞灰的微观形貌如图 4(a) 所示, 对比图 2(b) 酸洗前飞灰的微观形貌可以看出, 酸洗后飞灰中疏松多孔的非晶态物质大部分得到溶解, 粒径显著缩小, 使棒状或条状晶体颗粒充分暴露出来。这进一步表明飞灰的成分较为复杂, 酸洗能将包裹飞灰颗粒的 CaCO₃ 和 Ca(OH)₂ 外壳去除, 同时也能去除飞灰中大量的水溶性离子 (如 Cl⁻、Na⁺ 等), 将飞灰中的金属组分释放出来, 从而显著降低洗后飞灰的浸出毒性, 为垃圾焚烧飞灰的资源化利用提供了可能。

BCR 顺序提取将飞灰中重金属组分按其浸出的难易程度分为可溶解态>可氧化态>可还原态>残渣态, 其中可溶解态和可还原态是对环境危害最大的形态, 残渣态是最稳定的形态, 也是最不易被释放出来的形态。从图 4(b) 所示的飞灰酸洗前后 BCR 形态分布图中可以看出, 在酸洗前飞灰中可溶解态占比较低, 这也进一步说明了飞灰具有极强的酸缓冲能力, 仅靠水和弱酸很难分离飞灰中的重金属。可氧化态占了较大的比重, Zn、Pb 和 Cu 的可氧化态占比分别为 47%、33% 和 40%, 而 Cd 则达到了 84%。这说明未处理的飞灰极易浸出, 对环境危害极大。而在酸洗处理之后, 这一比重显著下降, 残渣态成分明显提高, Zn、Pb、Cu 和 Cd 的残渣态成分分别占到总量的



(a) 酸洗后飞灰的SEM结果



(b) 酸洗前后飞灰BCR形态分布

图 4 酸洗后飞灰的 SEM 结果和酸洗前后飞灰的 BCR 形态分布

Fig. 4 SEM image of fly ash after acid washing and BCR morphology distribution of fly ash before and after acid washing

72%、75%、65% 和 42%。这说明酸洗对飞灰有很强的净化效果，使得易浸出组分大幅降低，残渣态组分占比升高。易浸出组分被分离去除或转化为更加稳定的形态，使酸洗后的飞灰更具稳定性，浸出能力降低，对环境的危害减小。

酸洗前后飞灰的浸出毒性测试结果如表 3 所示。可以看出，酸洗前飞灰浸出液中 Pb 和 Cd 的质量浓度均显著高于《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008)^[26] 规定的浸出液质量浓度限值，而酸洗后飞灰中各重金属浸出质量浓度大幅降低，均低于限值。酸洗后的飞灰可直接进入生活垃圾填埋场进行填埋处理，也可作为非危废固体进行资源化开发利用。

表 3 酸洗前后飞灰浸出液的重金属质量浓度

Table 3 Mass concentrations of heavy metal in fly ash leaching solution before and after acid washing

重金属	酸洗前	酸洗后	质量浓度限值
Zn	9.971	0.0546	100
Pb	1.030	0.0952	0.25
Cu	0.620	0.0393	40
Cd	0.340	0.00006	0.15

注：质量浓度限值是指《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008)^[26] 许可的按《固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲液法》(HJ/T 300-2007)^[24] 制备浸出液所能达到的最高质量浓度。

2.4 飞灰酸洗废液的电沉积

为评估电沉积技术用于回收酸洗废液中重金属的可行性，将飞灰酸洗废液用于电沉积处理，所用酸洗废液的 Zn、Pb、Cu 和 Cd 质量浓度分别为 95.08、50.79、13.23 和 5.61 mg·L⁻¹。图 5(a) 是在电沉积时间为 4 h 时电压对金属回收率影响的测定结果。可以看出，各重金属离子的回收率与电压呈正相关，电压越高，回收率也越高。由于飞灰的组成较为复杂，其酸洗废液也具有较复杂的组成，酸洗废液中往往含有影响重金属回收率的杂质离子，如溶液中 Cl⁻ 浓度过高会使氧化还原电位升高，并抑制 Zn 的析出^[30]，这将导致在低电压时 Zn 的回收率极低，如在电压为 6 V 时仅能回收 27.89%。在酸洗废液中含有大量的 H⁺，并且 H⁺ 的析出能力较强，其会与重金属离子在阴极竞争电子而不利于金属的析出，这也会降低重金属的回收率。随着电沉积反应的进行，酸洗废液中金属离子的质量浓度不断降低，致使析出电位不断提高，当施加电压不足以继续析出金属时，反应达到平衡，只有进一步提高电压，电沉积反应才能继续进行。在电压为 8 V 时，Pb 的回收率可高达 96.15%，而后基本保持平稳。Zn 在电压为 6~12 V 区间内回收率迅速升高，从 27.89% 提高至 90.68%，这表明电压提高后，在较强电场作用下金属离子的电迁移速率加快，克服了 Cl⁻ 对 Zn 析出的抑制作用。在电压为 14 V 时，Zn、Pb、Cu 和 Cd 的回收率分别达到了 95.80%、99.04%、79.95% 和 90.37%，处理后废液中 Zn、Pb、Cu 和 Cd 的残余质量浓度分别为 3.99、0.49、2.65 和

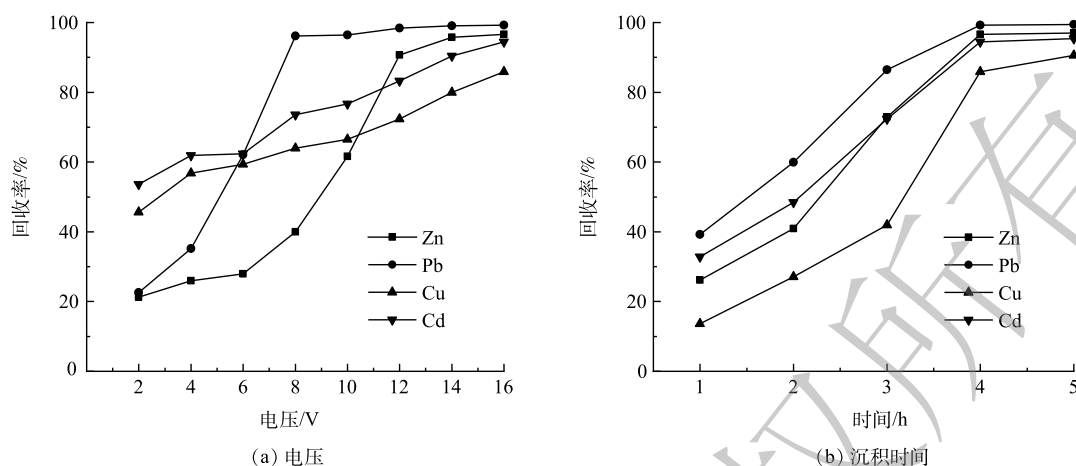


图5 不同电沉积条件对Zn、Pb、Cu和Cd回收率的影响

Fig. 5 Effects of different electrodeposition conditions on the recovery rates of Zn, Pb, Cu and Cd

$0.54 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 仍不能满足排放要求, 若继续提高电压进行更长时间的电沉积将导致处理费用急剧增加, 可行的方案是将处理后的废液用于酸洗剂的配制, 进入下一批次的飞灰洗涤而得到循环利用。

在电压为 16 V 时, 电沉积时间对重金属离子回收率的影响如图 5(b) 所示。可以看出, 重金属离子回收率均随沉积时间的延长而升高, 在电沉积时间为 4 h 时基本到达稳定, 表明析出反应已基本达到平衡。电沉积反应刚开始时, 废液中重金属离子质量浓度较高, 电极表面的活性位点也较多, 这有利于金属离子电沉积的进行。但实际情况中回收率均不高, 一方面原因是沉积反应时间较短, 另一方面可能是因为酸洗废液中含有大量的 H^+ 。 H^+ 扩散传质速率较快, 还原电位较低, 析氢副反应与重金属离子的析出反应存在竞争, 导致重金属离子还原析出缓慢。随着时间的延长, 由于 H_2 的析出而使溶液中 H^+ 浓度逐渐降低, 析氢副反应减少, 重金属离子的沉积反应速率得到提高, 这与在 $2\sim 4 \text{ h}$ 时间范围内重金属离子回收率的增加随时间的延长而大致是加快的结果是一致的。

3 结论

1) 硝酸洗涤能有效去除飞灰中的重金属, 其去除率随硝酸浓度、液固比、洗涤时间的增加而提高。在硝酸浓度为 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液固比为 25 和浸出洗涤时间为 60 min 时, 酸洗能去除飞灰中 95.26% 的 Zn、83.06% 的 Pb、72.62% 的 Cu 和 97.85% 的 Cd。

2) 酸洗使飞灰中的重金属浸出毒性降低 1~2 个数量级, 使其满足《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008) 要求, 可以直接进入生活垃圾填埋场进行填埋, 也可作为非危废固体进一步资源化开发利用, 这对“无废城市”的建设和循环经济都具有重要意义。

3) 采用三室电解槽体系, 在电压为 14 V 时, 电沉积 4 h 可回收酸洗废液中 95.80% 的 Zn、99.04% 的 Pb、79.95% 的 Cu 和 90.37% 的 Cd。处理后的废液仍含有一定质量浓度的重金属, 其可用于酸洗剂的配制而得到循环利用。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 2020中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2020.
- [2] LI G L, WU Q R, WANG S X, et al. The influence of flue gas components and activated carbon injection on mercury capture of municipal solid waste incineration in China[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 561-569.
- [3] 蒋旭光, 段茵, 吕国钧, 等. 垃圾焚烧飞灰中重金属固化稳定机理及系统评价方法的研究进展[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(1): 10-19.
- [4] BAI R B, SUTANTO M. The practice and challenges of solid waste management in Singapore[J]. *Waste Management*, 2002, 22: 557-567.

- [5] SHI H S, KAN L L, Characteristics of municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash-cement matrices and effect of mineral admixtures on composite system[J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(6): 2160-2166.
- [6] LUO H W, HE D Q, ZHU W P, et al. Humic acid-induced formation of tobermorite upon hydrothermal treatment with municipal solid waste incineration bottom ash and its application for efficient removal of Cu(II) ions[J]. *Waste Management*, 2019, 84: 83-90.
- [7] 生态环境部办公厅. 《“十四五”时期“无废城市”建设工作方案》[EB/OL][2021-12-15]. <https://www.mee.gov.cn/xxgk/2018/xxgk/xxgk03/202112/W020211215761126730366.pdf>
- [8] ZOU D A, CHI Y, FU C, et al. Co-destruction of organic pollutants in municipal solid waste leachate and dioxins in fly ash under supercritical water using H₂O₂ as oxidant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 248-249: 177-184.
- [9] QUINA M J, BONTEMPI E, BOGUSH A, et al. Technologies for the management of MSW incineration ashes from gas cleaning: new perspectives on recovery of secondary raw materials and circular economy[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 635: 526-542.
- [10] LINDBERG D, MOLIN C, HUPA M. Thermal treatment of solid residues from WtE units: a review[J]. *Waste Management*, 2015, 37: 82-94.
- [11] HU Y Y, ZHANG P F, CHEN D Z, et al. Hydrothermal treatment of municipal solid waste incineration fly ash for dioxin decomposition[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 207-208: 79-85.
- [12] YANG Z Z, JI R, LIU L L, et al. Recycling of municipal solid waste incineration by-product for cement composites preparation[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 162: 794-801.
- [13] LI M, Chen J, Lin X, et al. Study on three-stage counter-current water washing desalination characteristics and mechanism of high chlorine waste incineration fly ash[J]. *Processes*, 2022, 10: 2540.
- [14] 董光辉, 左武, 赵润博, 等. 水泥窑协同处置生活垃圾焚烧飞灰过程中Pb和Zn的迁移转化特性[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(1): 250-258.
- [15] HU Y Y, ZHANG P F, LI J P, et al. Stabilization and separation of heavy metals in incineration fly ash during the hydrothermal treatment process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 149-157.
- [16] ZHAO X, WANG L A, WANG L, et al. Distribution of remaining Cd in MSWI fly ash washed with nitric acid[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2017, 19: 1415-1422.
- [17] 林涛, 谢巧玲, 陈福明, 等. 基于重金属提取的垃圾焚烧飞灰无害化处理[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(9): 2642-2649.
- [18] HUANG K, INOUE K, HARADA H, et al. Leaching behavior of heavy metals with hydrochloric acid from fly ash generated in municipal waste incineration plants[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21: 1422-1427.
- [19] 孙福成, 丁慧敏, 柯伟, 等. 城市生活垃圾焚烧飞灰与矿山废水共处置技术研究与工程应用[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(4): 2151-2156.
- [20] 彭腾, 冉雪玲, 杨宁, 等. 采用柠檬酸浸出—电沉积法回收锂电池中的钴[J]. *湿法冶金*, 2021, 40(3): 196-201.
- [21] 李子良, 徐志峰, 张溪, 等. 酸性含汞溶液中电沉积回收汞的研究[J]. *工程科学学报*, 2020, 42(8): 999-1006.
- [22] 陈熙, 徐新阳, 赵冰, 等. 喷射床电沉积法处理铜镍混合废水[J]. *化工学报*, 2015, 66(12): 5060-5066.
- [23] RAURET G, LOPEZ S J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 57-61.
- [24] 环境保护部. 固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法: HJ/T 300-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [25] 韩大健, 王文祥, 孙水裕, 等. 城市生活垃圾焚烧飞灰中钾盐浸出研究[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(6): 2223-2231.
- [26] 环境保护部. 生活垃圾填埋场污染控制标准: GB16889-2008[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [27] TIAN Y X, THEMELIS N. J, BOURTSALAS A. C. T, et al. Systematic study of the formation and chemical/mineral composition of waste-to-energy (WTE) fly ash[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 293: 126849.
- [28] JIAO F, ZHANG L, DONG Z, et al. Study on the species of heavy metals in MSW incineration fly ash and their leaching behavior[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 152: 108-115.
- [29] CAVIGLIA C, DESTEFANIS E, PASTERO L, et al. MSWI fly ash multiple washing: Kinetics of dissolution in water, as function of time, temperature and dilution[J]. *Minerals*, 2022, 12: 742.
- [30] 朱军, 高首坤, 赵奇, 等. F⁻和Cl⁻浓度对电沉积锌电化学过程的影响[J]. *材料保护*, 2018, 51(1): 28-30,110.

(责任编辑: 金曙光)

Recovery of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash by the combined acid washing and electrodeposition technology

LIU Jiahao¹, MA Hongqin^{1,2,*}, GU Xingpeng¹

1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Chemical Process Safety and Equipment Technology, Tianjin 300072, China

*Corresponding author, E-mail: hqma@tju.edu.cn

Abstract The municipal solid waste incineration fly ash is classified as hazardous waste and will cause serious pollution to the environment if disposed improperly, owing to its strong leaching ability and high toxicity of heavy metals. Herein, the combined acid washing and electrodeposition technology was used to study the effects of the nitric acid concentration, liquid-solid mass ratio, acid washing time on the removal rate of heavy metals, and the effects of electrodeposition voltage and time on the recovery rate of the heavy metals from the acid washing waste solution, as well as to evaluate the leaching toxicity of the treated fly ash. The results showed that 95.26% of Zn, 83.06% of Pb, 72.62% of Cu and 97.85% of Cd were successfully removed from fly ash after immersing and washing for 60 min in nitric acid with concentration of $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and liquid-to-solid ratio of 25. Meanwhile, 95.80% of Zn, 99.04% of Pb, 79.95% of Cu and 90.37% of Cd in the acid washing waste solution were recovered at a voltage of 14 V and 4 h of electrodeposition. The continuous extraction and leaching toxicity tests of Zn, Pb, Cu and Cd demonstrated that the content of easily leachable components of the washed fly ash decreased, the proportion of residual state materials increased, and the leaching mass concentration of heavy metals met the requirements of "Pollution Control Standards for Domestic Waste Landfills" (GB 16889-2008), as thus, the acid washed fly ash can be directly landfilled or used as a non-hazardous waste solid for resource utilization. This study can provide a reference for the removal and recovery of heavy metals from fly ash.

Keywords municipal solid waste incineration fly ash; acid washing; electrodeposition; hazardous waste; heavy metals