

试验研究

# 矿山酸性废水与垃圾焚烧飞灰耦合稳定化处理技术研究

孙福成<sup>1</sup>, 张睿<sup>2</sup>, 张佳萍<sup>1</sup>, 任旭峰<sup>1</sup>, 张玉环<sup>4</sup>

(1.浙江省环境保护科学设计研究院, 浙江, 杭州, 310007; 2.浙江省环境监测中心, 浙江, 杭州, 310012; 4.新疆阿克苏(南疆)危险废物管理中心, 新疆, 阿克苏, 843000)

**摘要:**利用垃圾焚烧飞灰和矿山酸性废水的酸碱性进行耦合共处理。通过多段法调节酸碱性使重金属沉淀分离, 矿山酸性废水中重金属 Cu、Pb、Zn、Cd、Mn、As 的处理效果较好, 去除率均达到 70% 以上; 垃圾焚烧飞灰通过磷酸盐+水泥固化/稳定化后, 《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007) 要求, 可资源化利用或安全填埋。

**关键词:**矿山酸性废水、垃圾焚烧飞灰、重金属、稳定化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2016)01-0037-03

## STUDY ON THE CO-STABILIZATION OF ACID MINE WASTEWATER AND WASTE INCINERATION FLY ASH

SUN Fu-cheng<sup>1</sup>, ZHANG Rui<sup>2</sup>, ZHANG Jia-ping<sup>1</sup>, REN Xu-feng<sup>1</sup>, ZHANG Yu-huan<sup>4</sup>

(1.Environment science research & design institute of Zhejiang Province, Hangzhou, Zhejiang, 310007; 2.Environmental Monitoring Center of Zhejiang province, Hangzhou, Zhejiang, 310012; 4.Xinjiang, Akesu (Southern) hazardous waste management center, Akesu, Xinjiang, 843000)

**Abstract:** The pH is used in the co-disposal of SWI fly ash and Mine acidic waste water. The multistage reaction can make the heavy metal precipitating. The heavy metal removal rate of the treated mine acidic waste water, like Cu、Pb、Zn、Cd、Mn、As, can reach 70% above. The SWI fly ash S/S treated with phosphate-cement, satisfied with "Identification standards for hazardous wastes-identification for extraction toxicity" (GB5085.3-2007), can be reused or secure landfill.

**Key words:** Mine acidic waste water, SWI fly ash, Heavy metal, Stabilization

随着城市化进程的加快, 生活垃圾的产生量以每年 8%~10% 的增长率迅速递增。焚烧能减少垃圾 90% 的体积, 但焚烧产生的垃圾焚烧飞灰呈弱碱性 (pH ≈ 11), 含有大量重金属和有机污染物, 是国家标准 (GB18485-2001) 规定的危险废物。目前, 固化处理后进入危险废物填埋场是飞灰处置的主要出路, 但填埋场容量与飞灰快速增长

之间的矛盾日益凸显。

我国煤矿、硫铁矿分布较广, 开采过程以及废弃后, 由矿坑及废矿石受氧化和雨水冲刷作用形成矿山酸性废水水量较大, pH 值较低 (pH ≈ 3)、含高浓度的硫酸盐和可溶性的重金属离子。

矿山酸性废水一般是采用石灰中和沉淀法进行处理, 本文是利用垃圾焚烧飞灰与石灰成分的相似性和弱碱性, 对矿山酸性废水进行中和预处理。通过 pH 调节, 以及深度处理, 实现对酸性废水和飞灰无害化处理。

收稿日期: 2015-08-10

第一作者简介: 孙福成, 1981 年 11 月生, 男, 硕士研究生, 工程师, 从事危险废物稳定化资源化处置技术研究。

## 1 材料及方法

### 1.1 实验仪器与药品

岛津 AA-6300C 原子吸收分光光度计 (日本岛津公司), AR2140 型分析天平 (上海力衡仪器仪表有限公司), WX-8000 密闭微波反应系统 (上海屹尧仪器科技发展有限公司), TCLP 毒性浸出设备 (上海影诺仪器有限公司), 101-1A 型电热恒温干燥箱 (金坛市华龙实验仪器厂), Dura 综合型超纯水系统 (上海捷辰仪器公司)。

实验药品: 磷酸二氢钠 (优级纯)、高氯酸钾 (分析纯)、硝酸 ( $\rho=1.4 \text{ g/mL}$ , 优级纯)、盐酸 ( $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ , 分析纯)、硫酸 ( $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ , 分析纯)、氢氟酸 ( $\rho=1.15 \text{ g/mL}$ , 分析纯)、氢氧化钠 (分析纯)、硅酸盐水泥; 实验用水为去离子水。

### 1.2 实验材料

矿山酸性废水取自浙江省某矿山硫铁矿酸性废水, 其水质情况如表 1 所示。

由表 1 可知, 浙江省某矿山酸性废水污染物

表 1 浙江省某矿山酸性废水污染物指标

| 指标              | 浓度 (mg/L) | 排放标准 (mg/L) |
|-----------------|-----------|-------------|
| Cu              | 2.86      | 0.5         |
| Pb              | 0.823     | 1.0         |
| Zn              | 61.4      | 2.0         |
| Cd              | 0.335     | 0.1         |
| Mn              | 42.5      | 2.0         |
| Fe              | 304.7     | /           |
| Ag              | <0.005    | 0.5         |
| As              | 0.76      | 0.5         |
| CN <sup>-</sup> | <0.002    | 0.5         |
| pH              | 2.33      | 6-9         |

指标中 Cu、Zn、Cd、Mn 四种重金属超标, pH 值为 2.33。

垃圾焚烧飞灰取自杭州市某垃圾焚烧厂, 于 105 °C 烘干, 其基本成分如表 2 所示。垃圾焚烧飞灰中重金属浓度较高, 其中毒性浸出超标的污染物指标为 Pb、Zn、Cd。

飞灰原样中的重金属 TCLP 浸出浓度见表 3:

从表 3 可以看出, 飞灰中存在大量的可溶性重金属, 按照《危险废物鉴别标准》, Pb 和 Cd 浸出浓度分别达到 15.45 mg/L 和 2.31 mg/L。飞灰中易溶出的重金属严重威胁环境以及人类健康, 在处置或资源化之前必须进行适当稳定化处理。

### 1.3 实验方法

取 1L 矿山酸性废水, 一边搅拌一边加入垃圾

表 2 飞灰的基本成分 (%)

| 成分                             | 比例    | 成分                             | 比例     |
|--------------------------------|-------|--------------------------------|--------|
| CaO                            | 23.84 | BaO                            | 0.19   |
| SiO <sub>2</sub>               | 19.8  | MnO                            | 0.122  |
| SO <sub>3</sub>                | 13.71 | CuO                            | 0.106  |
| Cl                             | 11.89 | Br                             | 0.067  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.95  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.045  |
| Na <sub>2</sub> O              | 5.78  | SrO                            | 0.0487 |
| K <sub>2</sub> O               | 4.67  | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.029  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.14  | ZrO <sub>2</sub>               | 0.0189 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 2.71  | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.016  |
| MgO                            | 2.57  | Rb <sub>2</sub> O              | 0.016  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.861 | NiO                            | 0.014  |
| ZnO                            | 0.542 | CdO                            | 0.010  |
| F                              | 0.44  | Rh                             | 0.0059 |
| SnO <sub>2</sub>               | 0.364 | CoO                            | 0.0053 |
| PbO                            | 0.332 | MoO                            | 0.0053 |

焚烧飞灰, 调节 pH 先至 4, 静置沉淀分离后, 再加入垃圾焚烧飞灰调节 pH 至 7 左右, 静置沉淀分离; 再调节 pH 至 11, 沉淀、静置、分离; 废水调节至中性, 污泥按比例加入磷酸盐+硅酸盐水泥混合静置。

表 3 飞灰原样的 TCLP 数据

| 重金属 | 浸出浓度 (mg/L) | 标准限值 (mg/L) |
|-----|-------------|-------------|
| Cu  | 14.72       | 100         |
| Pb  | 15.45       | 5           |
| Zn  | 63.23       | 100         |
| Cd  | 2.31        | 1           |
| Cr  | 0.25        | 15          |

## 2 结果与讨论

### 2.1 废水 pH 与中和沉淀剂添加量之间的关系

如图 1 所示, 矿山酸性废水初始 pH 为 2.33, 通过加入垃圾焚烧飞灰, pH 不断上升, 在 pH 为 3-4 附近上升缓慢, 直到飞灰投加量大于 15 g 以上, pH 继续升高, 投加量达到 24 g 时 pH 为 10.4, 之后逐步趋于平稳, 最终 pH 约为 11。其中, pH 在 3-4 附近并未随着飞灰投加量的增加而线性增加, 是因为废水中 Fe<sup>3+</sup> 被沉淀为 Fe(OH)<sub>3</sub> 时, 大量消耗 OH<sup>-</sup>, 从而在一定范围内, 保持废水中的 pH 值无较大变化。

### 2.2 矿山酸性废水中重金属浓度变化

浙江省某矿山酸性废水经垃圾焚烧飞灰耦合处理后, 通过加酸调节 pH 至中性, 对其重金属浓

度进行测定。其中,Cu、Pb、Zn、Cd、Mn、Fe、As浓度均有一定幅度的下降,去除率分别为74.5%、72.1%、93.7%、76.1%、79.3%、59.8%、100%。重金属Zn和Mn浓度虽降低幅度较大,但仍未达到排放标准。

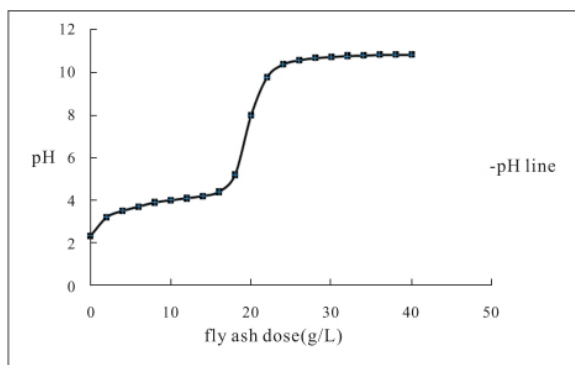


图1 飞灰加入量与废水pH值变化图

### 2.3 垃圾焚烧飞灰中重金属浸出浓度变化

垃圾焚烧飞灰经酸性废水耦合处理,以及磷

酸盐+水泥混合固化后,重金属浸出浓度均有不同程度的降低,其中,Cu和Cr的稳定化处理效果一般,浸出浓度分别降低了20.1%和28%,Pb、Zn和Cd分别降低了92.1%、73.4%和95.2%。

### 3 结论

利用矿山酸性废水和垃圾焚烧飞灰的酸性,对两种危险废物进行无害化处理,加入磷酸盐实现重金属的稳定化,耦合处理后的飞灰采用水泥固化。

经过耦合处理的矿山酸性废水中的重金属具有较高的去除效率,多数重金属可降低70%以上;重金属Zn和Mn浓度虽降低幅度较大,但仍未达到排放标准,是因为废水中原有的两种重金属浓度较大,需要通过深度处理进行去除,达标后排放。

垃圾焚烧飞灰经过处理后,重金属稳定性均

表4 处理后的矿山酸性废水污染物指标(mg/L)

|     | Cu   | Pb    | Zn   | Cd    | Mn   | Fe    | Ag  | As   | CN <sup>-</sup> | pH   |
|-----|------|-------|------|-------|------|-------|-----|------|-----------------|------|
| 处理前 | 2.86 | 0.823 | 49.4 | 0.335 | 42.5 | 122.6 | /   | 0.76 | /               | 2.33 |
| 处理后 | 0.73 | 0.23  | 3.86 | 0.08  | 8.8  | 304.7 | /   | /    | /               | 8.53 |
| 标准  | 0.5  | 1.0   | 2.0  | 0.1   | 2.0  | /     | 0.5 | 0.5  | 0.5             | 6-9  |

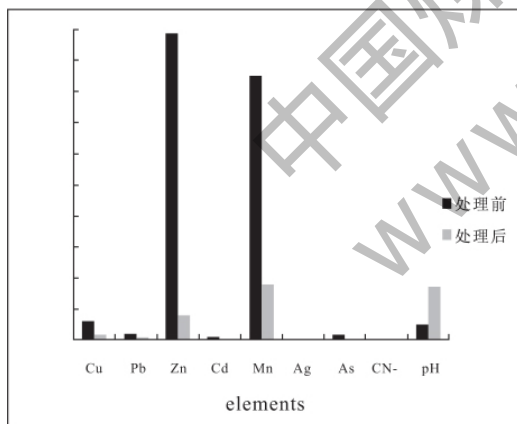


表5 飞灰处理前后的TCLP数据

| 重金属 | 前浸出浓度(mg/L) | 后浸出浓度(mg/L) |
|-----|-------------|-------------|
| Cu  | 14.72       | 11.63       |
| Pb  | 15.45       | 1.22        |
| Zn  | 63.23       | 16.84       |
| Cd  | 2.31        | 0.11        |
| Cr  | 0.25        | 0.18        |

有不同程度的提高,浸出浓度均满足《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)要求,可资源化利用或安全填埋。

### 参考文献

- [1] Francesca Pagnanelli, Marta Luigi, Sara Mainelli, et al. Use of natural materials for the inhibition of iron oxidizing bacteria involved in the generation of acid mine drainage [J]. Hydrometallurgy, 2007 (87): 27-35.
- [2] Ayse Mahiroglu, Esra Tarlan-Yel, Mehmet Faik Sevimli. Treat-

ment of combined acid mine drainage (AMD)-Flotation circuit effluents from copper mine via Fenton's process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009(166): 782-787.

[3]何孝磊,程一松,何丽. HDS工艺处理某矿山酸性废水试验研究[J].金属矿山, 2010(1): 147-150.

[4]Santos S, Maehado R, Joana N, et al. treatment of acid mining waters [J]. Mineral eng, 2004(17): 225-232.

[5]Hasselriis F, Licatab A. Analysis of heavy metal emission data from municipal waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 47(7): 77-102.

[6]罗凯,张建国. 矿山酸性废水治理现状研究[J].资源环境与工程, 2005(1): 45-49.

[7]周源,梁华银. 分步沉淀浮选分离法处理矿山酸性废水试验研究[J].南方冶金学院学报, 2004, 25(1): 67-69.

[8]雷兆武,刘荣. 矿山含铜酸性废水处理研究[J].矿业安全与环保, 2005, 32(6): 31-33.