

熟石灰对城市生活垃圾焚烧飞灰中重金属固化的影响

朱玲霞¹, 蔡建军^{1,2,*}, 吴浩^{3,*}, 钟日钢^{3,4}, 陈思杨³, 刘红^{3,5}

(1. 桂林电子科技大学 建筑与交通工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南长沙 410083; 3. 深圳能源环保股份有限公司, 广东 深圳 518000; 4. 深圳能源集团股份有限公司置业分公司, 广东 深圳 518000; 5. 深圳能源集团股份有限公司, 广东 深圳 518000)

摘要: 城市生活垃圾焚烧(MSWI)飞灰中含多种潜在危害的重金属,其浸出问题限制了资源化利用,并带来了环境风险。为了研究在烟气净化过程中添加熟石灰对飞灰中重金属固化的影响,通过调整熟石灰用量和纯度,从微观形貌、矿物组成以及重金属形态分布等多个角度分析了重金属固化的机制。结果表明,在熟石灰添加量达到 8% 时,飞灰中大部分重金属的固化率达到了最佳水平。具体而言,Zn、Se 和 Cr(VI) 重金属物质固化率分别为 97.6%、82.9% 和 53.3%, Cu、Pb、Cd 和 Ni 这 4 种重金属的固化率均提高至 100%。然而,对于 Ba 和 As,添加熟石灰后,其浸出浓度有所增加,但仍未超过垃圾填埋场的浸出限值。与添加工业级熟石灰相比,添加分析纯级熟石灰后,重金属的浸出浓度较低。此外,实验结果显示,添加熟石灰后,飞灰的内部结构变得更加紧密,而其矿物组成变化不大。飞灰中重金属的形态分布从不稳定态向稳定态转化,这有利于重金属的固化,从而有效减少了重金属的浸出风险。

关键词: 城市生活垃圾; 焚烧飞灰; 重金属; 固化; 熟石灰

中图分类号: X701

文献标识码: A

Effect of Slaked Lime on Heavy Metal Stabilization in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash

ZHU Lingxia¹, CAI Jianjun^{1,2,*}, WU Hao^{3,*}, ZHONG Rigang^{3,4}, CHEN Siyang³, LIU Hong^{3,5}

(1. School of Architecture and Traffic, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China; 3. Shenzhen Energy Environment, Co., Ltd., Shenzhen 518000, China; 4. Real Estate Branch of Shenzhen Energy Group Co., Ltd., Shenzhen 518000, China; 5. Shenzhen Energy Co., Ltd., Shenzhen 518000, China)

Abstract: Fly ash from municipal solid waste incineration (MSWI) is a hazardous waste that contains various toxic heavy metals, posing significant environmental risks if not properly treated. The leaching of these heavy metals restricts the resource utilization of fly ash and also threatens the environment. This study investigates the influence of pre-addition of slaked lime during flue gas purification on the subsequent chelation and solidification treatment of MSWI fly ash. The research focuses on the impact of slaked lime dosage and purity on the stabilization efficiency of heavy metals in fly ash. Additionally, it elucidates the mechanism underlying heavy metal solidification by analyzing micro-structure, mineral composition, and the distribution of heavy metal morphology. The experimental results showed that the

收稿日期: 2024-12-10

修回日期: 2025-02-20

接受日期: 2025-02-24

DOI: 10.20078/j.eep.20250209

基金项目: 桂林市科技局资助项目(20210218-3); 国家自然科学基金资助项目(52266011); 中国博士后科学基金资助项目(2023M741516)

第一作者: 朱玲霞(2000—), 女, 广西南宁人, 硕士研究生, 主要研究方向为工业环境保障与能源高效利用。

E-mail: zhulingxia@mail.guet.edu.cn

通讯作者: 蔡建军(1989—), 男, 广西桂林人, 副教授, 主要研究方向为工业环境保障与能源高效利用。E-mail: caijianjun@guet.edu.cn

吴浩(1986—), 男, 江西新余人, 高级工程师, 主要研究方向为工业环境保障与能源高效利用。E-mail: wuhao@sec.com.cn

optimal solidification efficiency for most heavy metals was achieved when the slaked lime addition reached 8%. Specifically, the solidification efficiency of Zn, Se, and Cr(VI) reached 97.6%, 82.9%, and 53.3%, respectively. Moreover, the solidification efficiency of Cu, Pb, Cd and Ni reached 100%. The addition of slaked lime increased the leaching concentration of Ba and TAs, yet they still did not exceed the landfill detection limit. Notably, the use of high-purity slaked lime significantly reduced the leaching concentration of heavy metals, highlighting the crucial role of slaked lime purity in heavy metal stabilization. Micro-morphological analysis revealed that the addition of slaked lime compacted the internal structure of fly ash, promoting the solidification of heavy metals. Mineral composition analysis showed that the presence of alkaline substances enhanced heavy metal stabilization. Heavy metal morphology distribution analysis indicated that the distribution of heavy metals shifted to a more stable state, further indicating the benefits of slaked lime addition. This study emphasizes the importance of pre-addition of slaked lime during flue gas purification in influencing the subsequent chelation and solidification treatment of MSWI fly ash. The findings provide valuable insights into optimizing lime dosage to enhance heavy metal stabilization, contributing to more effective and sustainable waste management practices.

Keywords: Municipal solid waste; Incineration fly ash; Heavy metals; Solidification; Slaked lime

0 引言

随着世界人口的不断增长和城市化进程的加速,垃圾处理问题日益突显。目前,我国主要采用焚烧方式处理生活垃圾,据《中国统计年鉴》数据显示,2023年我国生活垃圾清运量达 2.55×10^8 t^[1],其中焚烧处理量占比82%,达到 2.10×10^8 t^[1]。传统的垃圾填埋方式存在土地占用大、环境污染以及资源浪费等问题^[2]。相比之下,焚烧处理方式占地面积适中,对周围环境影响较小,并可实现热能回收,具有无害化、资源化和减量化的特点^[3]。然而,焚烧处理过程中会产生大量飞灰,随着生活垃圾焚烧量的逐年增加,飞灰的产生量也相应增加。生活垃圾焚烧处理后,其中固体残渣占据30%~35%,飞灰占2%~5%,底灰占25%~30%^[4]。垃圾焚烧产生的飞灰中富集大量的重金属(Ba、Be、Cu、Zn、Pb、Ni、Cd和Cr等)被明确规定为危险废弃物,可能对环境 and 人体健康造成潜在危害^[5-6]。因此,如何实现焚烧飞灰的无害化处理成为当前的挑战。

目前,对于垃圾焚烧过程中产生的飞灰的处理方法已经有了广泛的研究,主要包括重金属回收技术、热处理和固化/稳定化等方法^[7-10]。其中,重金属回收技术是通过特定方法将重金属从飞灰中分离出来,从而降低重金属含量,并实现重金属回收的目的^[11]。热处理是将飞灰中重金属固定在致密的Si—O晶格中,这个方法可明显减少重金

属的浸出量^[12]。固化/稳定化是通过添加固化剂(如水泥等)和稳定剂,将重金属转化为稳定态,以减少其迁移和浸出^[13]。固化/稳定化因稳定化效果优异、简单易加工等优点,被认为是主流的处理方法^[14-15]。在固化/稳定化过程中,浸出液的pH是影响飞灰重金属浸出行为的重要因素,不同的pH环境下可导致飞灰重金属的浸出浓度产生差异^[16]。LEE等^[17]研究发现,大多数重金属的浓度随着pH的增加而降低。此外,由于烟气中含有大量酸性气体,需要通过喷入熟石灰进行去除。另外,众多实验研究表明,钙源的添加可以有效促进重金属的富集和固定^[18-19]。1999年,FANG等^[20]首次报道在添加熟石灰后,重金属的浸出含量显著减少。2004年,何晶晶等^[21]最先报道在烟气净化系统中添加熟石灰可以降低飞灰中的重金属含量。CHUAI等^[22]研究发现,在烟气净化过程中,使用过量氧化钙(CaO)可以有效抑制飞灰中As和Pb的浸出,这是因为在烟气净化过程中注入过量CaO会影响飞灰的pH,使其呈碱性,从而有效增强飞灰中重金属的稳定性,降低其浸出量。因此,在固化/稳定化过程中螯合剂的效果显著,但需要的用量较大,且成本较高^[23]。基于此,通过优化螯合固化前端的垃圾焚烧烟气净化工艺,并在后端补充使用螯合剂,可以实现前后端协同效应,进一步提升飞灰中重金属的稳定化效果。这种优化方法能够有效降低重金属的浸出浓度,从而显著提

升焚烧飞灰中重金属螯合稳定化效果,同时平衡经济成本。

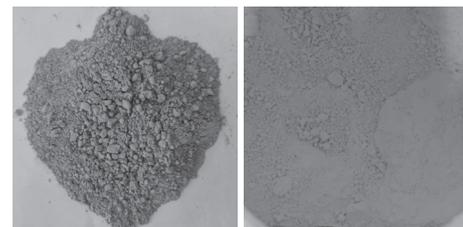
基于此,针对垃圾焚烧飞灰中重金属对环境安全的影响以及对飞灰无害化处理的迫切需求,本研究选取深圳市生活垃圾焚烧飞灰为研究对象,并采用熟石灰作为添加剂。研究探讨了不同熟石灰的用量和纯度对飞灰中重金属固化效果的影响,并通过扫描电镜(SEM)图谱和X射线衍射(XRD)图谱从微观形貌和矿物组成的角度上分析了重金属固化机理。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究所用的焚烧飞灰和飞灰螯合剂均取自深圳某垃圾焚烧厂,工业级熟石灰取自广西某垃圾焚烧厂,其主要化学成分为Ca(OH)₂(质量分数

>90.0%),分析纯级熟石灰(质量分数>95.0%)由Sigma官网购入。该飞灰样品呈灰色粉末状,含水量为2.0%。原始飞灰和工业级熟石灰的外观如图1所示,并且通过X射线荧光光谱仪(XRF,荷兰帕纳科,Zetium)测定样品的化学组成,焚烧飞灰和工业级熟石灰的主要化学成分见表1,收集的飞灰中含有40.265%的CaO。



(a) 原始飞灰 (b) 工业级熟石灰

图1 原始飞灰和工业级熟石灰的外观

Fig. 1 Appearance of fly ash and industrial slaked lime

表1 原始飞灰和工业级熟石灰的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of MSWI fly ash and industrial slaked lime

材料	含量(质量分数)/%								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cl	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	MnO
原始飞灰	40.265	2.392	0.662	27.229	0.625	8.072	1.801	7.183	0.025
工业级熟石灰	96.465	0.417	0.428	0.060	0.120	0.389	1.390	-	0.046

1.2 实验和分析方法

1.2.1 实验样品制备

按比例称取飞灰和不同投加量的熟石灰置于玻璃烧杯中,将螯合剂和去离子水混合均匀后的溶液倒入到烧杯中,将固液混合物搅拌均匀呈团状,置于铝盘中。自然养护一段时间后,于105℃烘干,用多功能粉碎机将烘干后的产物磨碎,过100目筛,即可获得稳定化后的飞灰产物。实验过程中,保持体系液固比为0.2,螯合剂添加比例为4%,熟石灰的添加比例依次为2%、4%、6%、8%、10%。具体飞灰固化稳定化实验方案见表2。

1.2.2 浸出毒性测试

依据《固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300—2007)对飞灰样品进行毒性浸出实验。按照方法要求,测定溶液pH>5.0,确定使用浸提剂#2。将待测样品与pH为2.64的醋酸缓冲溶液,以液固比(L/S)=20/1的比例混合,倒入浸取器中,连续翻转振荡18h。浸出液用0.65μm水性微孔滤膜过滤后,采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)检测重金属(Cu、Zn、Pb、Cd、Ni、Be、Ba、T-Cr)浓度,采用氢化物发生器-

原子荧光仪(HF-AFS)检测重金属(Hg、As、Se)浓度,采用紫外-可见光分光光度计(UV-Vis)检测重金属(Cr(VI))浓度。实验分析过程中低于分析方法检出限(实验报告显示为ND),按照检出限一半计算。飞灰重金属的固化率按式(1)计算。

$$a = \frac{i-j}{i} \times 100\% \quad (1)$$

式中: a——重金属固化率, %;

表2 飞灰固化稳定化实验方案

Table 2 MSWI fly ash solidification and stabilization experimental conditions

样品编号	焚烧飞灰/g	熟石灰/%	螯合剂/%	液固比/(mL·g ⁻¹)	熟石灰类型
A1		2			
A2		4			
A3	300	6	4	0.2	工业级熟石灰
A4		8			
A5		10			
B1		2			
B3	300	6	4	0.2	分析纯级熟石灰

i ——固化前重金属的浸出浓度, mg/L;

j ——固化后重金属的浸出浓度, mg/L。

1.2.3 微观表征

使用扫描电子显微镜(SEM, 赛默飞 Quattro S 型)对飞灰样品固化前后的微观形貌进行观测并分析,在测试前对样品表面镀金,然后将样品直接附着至导电胶进行测试。采用 X 射线衍射(XRD, 日本理学, Ultima IV 型)测定样品中的矿物成分,扫描角度为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速度为 $2(^{\circ})/\text{min}$ 。

1.2.4 pH 测试方法

根据《固体废物腐蚀性测定玻璃电极法》(GB/T 15555.12—1995),称取 10 g 飞灰样品放入 2 L 的带密封塞的高压聚乙烯瓶,加入 100 mL 的去离子水。然后固定在往复水平振荡器上,振荡频率调节为 (110 ± 10) 次/min,振幅为 40 mm,在室温下振荡 8 h,静置 16 h,通过过滤装置分离固液相,随后立即用 pH 计(雷磁, PHS-3C)测定滤液的 pH,重复测试 3 次取平均值,即待测样品的 pH。

2 结果与讨论

2.1 原始飞灰的基本性质

原始飞灰重金属浸出浓度分析结果见表 3。根据分析数据显示,原始飞灰中重金属的浸出浓度由高到低依次为 Zn、Cu、Cd、Ba、Pb、Ni、Cr(VI)、As、Se 和 Hg, Be 和 T-Cr 未检测到。未经处理的飞灰样品中, Pb 和 Cd 的浸出浓度分别为 0.770 mg/L 和 4.420 mg/L,其浸出浓度远超《生活垃圾填埋场污染控制标准要求》(GB 16889—2024)浸出限值,分别超标 2.08 倍和 28.47 倍。同时 Zn 和 Ni 2 种元素的浸出浓度分别为 101.000 mg/L 和 0.530 mg/L,其浸出浓度也超出浸出限值,超标倍数分别为 0.01 倍和 0.06 倍。虽然 Cu、Ba、Cr(VI)、As、Se 和 Hg 浸出浓度未超出限值,但环境污染的风险仍然存在,因此必须对飞灰进行固化稳定化处理。

表 3 原始飞灰中重金属浸出浓度和浸出限值

	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Be	Ba	T-Cr	Hg	As	Se	Cr(VI)
浸出限值	40.000	100.000	0.250	0.150	0.500	0.200	25.000	4.500	0.050	0.300	0.100	0.150
浸出浓度	5.030	101.000	0.770	4.420	0.530	ND	1.240	ND	0.007	0.030	0.018	0.105

使用 SEM 观察原始飞灰孔隙及表面微观结构并进行分析。图 2 为原始飞灰在不同放大倍率下的微观形貌图。原始飞灰的成分非常复杂,由图 2(a)和图 2(b)可看出,在放大 10 000 倍和 20 000 倍时,原始飞灰颗粒呈现松散状态,有许多球形颗粒和不规则的团聚体,并且存在明显的孔隙结构。这种孔隙结构容易导致重金属如 Pb、Hg 等挥发性物质在飞灰表面富集,因此这些重金属很容易浸出,从而对环境造成潜在的污染风险^[24]。在放大至 50 000 倍和 100 000 倍时(图 2(c)和图 2(d)),可观察到飞灰表面粗糙,表面附着了大量的结晶盐颗粒^[25]。

XRD 图谱如图 3 所示,原始飞灰的结晶组分主要为 NaCl、KCl、CaClOH、SiCl₄、CaSO₄ 和 SiO₂,与目前大部分飞灰主要成分分析结果一致。其中 NaCl 和 KCl 含量较高,这主要是因为生活垃圾成分中厨余垃圾和含氯塑料制品较多^[26]。同时还含有少量的 CaClOH、SiCl₄、CaSO₄ 和 SiO₂,其中 Ca 主要存在于 CaClOH 和 CaSO₄ 中,这些结果与

LIU 等^[27]的研究一致。此外,从表 1 中也可以看出, CaO 的含量高于 SiO₂ 和 Al₂O₃,这可能是在城市生活垃圾焚烧炉烟气净化系统中,熟石灰用于去除 SO₃ 和 HCl^[28]。在此过程中,熟石灰在烟气净化系统中可能与 HCl 和 SO₃ 发生反应,如式(2),

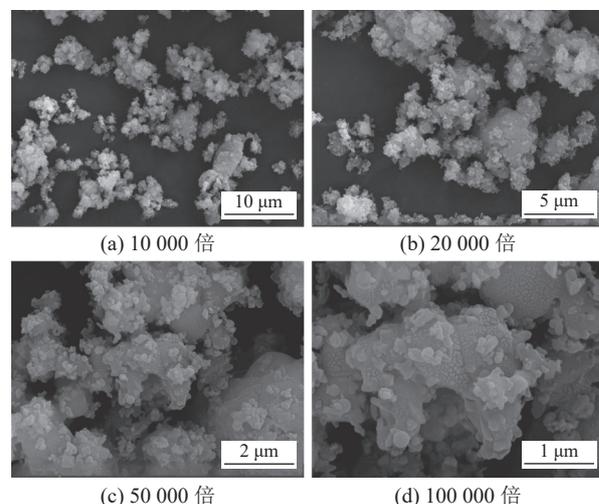


图 2 原始飞灰的 SEM 图谱

Fig. 2 SEM images of raw fly ash

CaClOH 由 CaO 和 HCl 反应生成的^[29]。由图 3 可看出,原始飞灰中未检测到重金属元素的结晶相,这可能是因为重金属主要以非晶态形式存在,其结晶性差,或者以复杂化合物的形式存在,而非单独的结晶相。另外,也有可能是由于原始飞灰中重金属的含量较低,导致无法检测到结晶相^[30]。

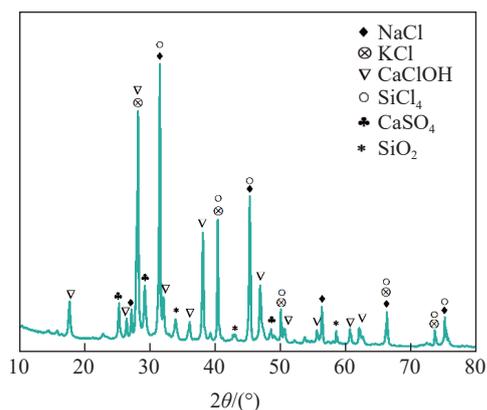


图 3 原始飞灰的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of raw fly ash

2.2 熟石灰添加量对浸出液 pH 的影响

由于飞灰来自除尘阶段,根据烟气净化工艺特征,在烟气捕集之前,需要对烟气进行脱硫脱酸处理,该过程主要使用熟石灰。由于熟石灰的加入可能会影响飞灰浸出液 pH,进而影响飞灰稳定化效果。因此,在实验室进行小试实验,通过向垃圾焚烧飞灰样品中加入不同比例的熟石灰,测定其浸出液 pH,探究熟石灰添加比例与飞灰浸出液 pH 之间的关系。

由表 4 可看出,添加熟石灰对醋酸浸提后的飞灰浸出液 pH 影响显著。当工业级熟石灰的添加量达到 8% 时,飞灰浸出液的 pH 可超过 7,这有利于飞灰重金属的固化。分析纯级熟石灰的添加

量达到 6% 时,飞灰浸出液的 pH 可达到 7 以上,这证明了熟石灰的添加比例和纯度对飞灰浸出液的 pH 有一定的影响。

表 4 熟石灰对飞灰浸出液 pH 的影响

Table 4 Effect of slaked lime on the pH of fly ash leachate

样品编号	浸出液 pH
A1	6.51
A2	6.83
A3	6.86
A4	7.61
A5	7.23
B1	6.95
B3	7.01

2.3 熟石灰添加量对飞灰重金属的影响

由表 5 可看出,添加熟石灰后,浸出液中仍未检测到 Be 和 T-Cr,这表明熟石灰的添加不会促进 Be 和 T-Cr 的浸出,其原因可能是 Be 和 T-Cr 在飞灰中的存在形态较为稳定,不易受到熟石灰所引起的环境变化影响。不同熟石灰的添加量对飞灰重金属的浸出浓度及其固化率如图 4 所示。由图 4(a)(c)(d)和(e)所示,通过添加熟石灰可以使 Cu、Pb、Cd 和 Ni 这 4 种重金属的固化率提高至 100%,从表 5 中可知,当熟石灰添加量为 2% 时,这 4 种重金属的浸出浓度均低于检出限,并且随着熟石灰添加量的增加,这些重金属的浸出浓度仍低于垃圾填埋场限值的水平。这是因为熟石灰中的 OH⁻与这些重金属离子(如 Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺)发生化学反应,生成了难溶的氢氧化物沉淀,如 Cu(OH)₂、Pb(OH)₂、Cd(OH)₂、Ni(OH)₂ 等,这些沉淀附着在飞灰颗粒表面或沉淀在体系中,使得重金属被固定,无法浸出,从而实现了固化率的显著提高和浸出浓度的大幅降低^[28]。

表 5 添加熟石灰后飞灰重金属的浸出浓度

Table 5 Leaching concentrations of heavy metals in fly ash after adding slaked lime

样品编号	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Be	Ba	T-Cr	Hg	As	Se	Cr(VI)
A1	ND	112.000	ND	ND	ND	ND	1.790	ND	0.046	0.021	0.010	0.064
A2	ND	56.800	ND	ND	ND	ND	1.510	ND	0.042	0.035	0.006	0.054
A3	ND	35.200	ND	ND	ND	ND	1.440	ND	0.044	0.035	0.005	0.053
A4	ND	2.170	ND	ND	ND	ND	1.300	ND	0.006	0.035	0.003	0.049
A5	ND	10.600	ND	ND	ND	ND	1.360	ND	0.086	0.037	0.005	0.056
B1	ND	64.600	ND	ND	ND	ND	1.630	ND	0.003	0.029	0.007	0.069
B3	ND	27.500	ND	ND	ND	ND	1.530	ND	0.002	0.040	0.007	0.053

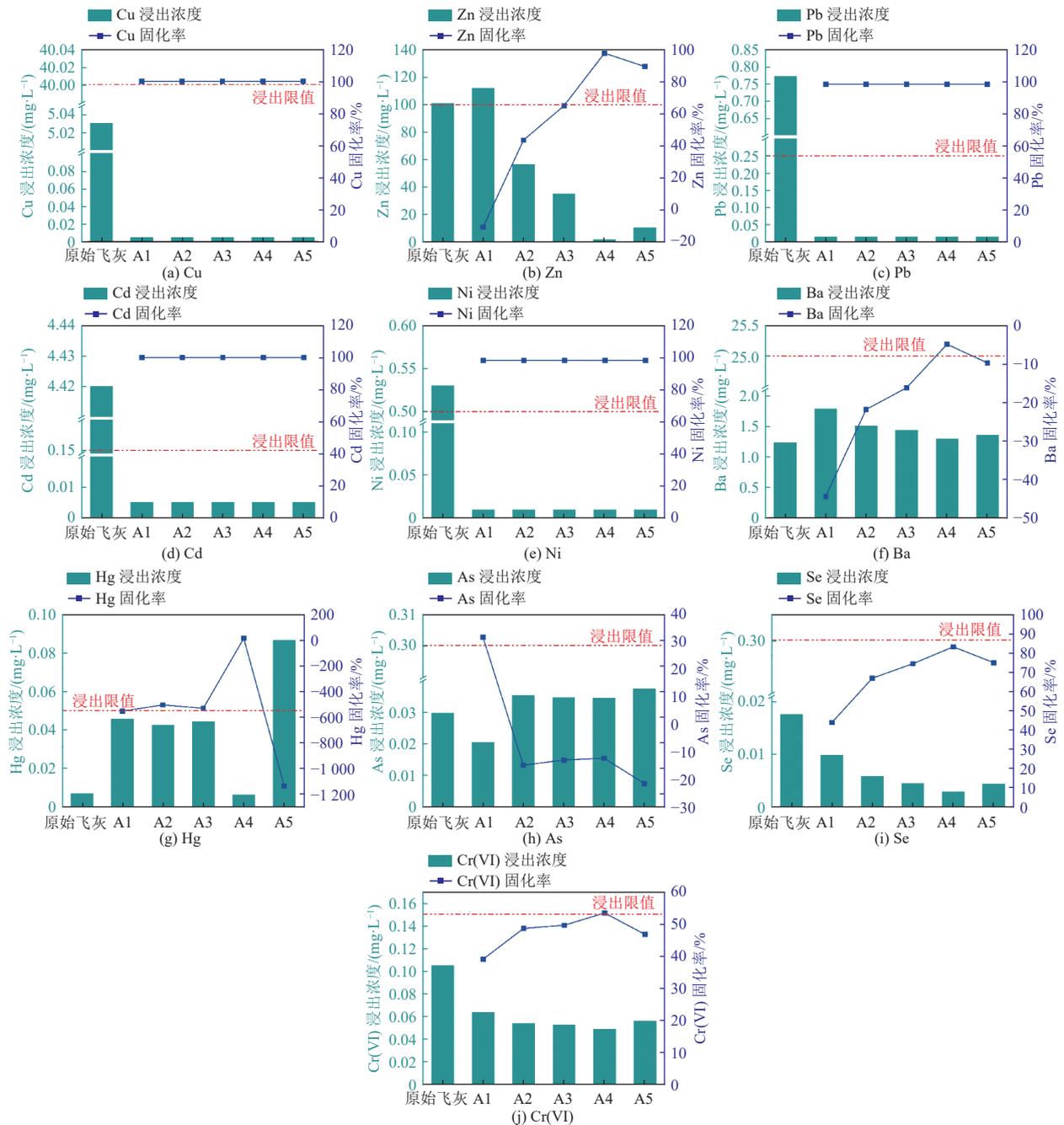


图 4 添加熟石灰后飞灰重金属的浸出浓度与相应的固化效率

Fig. 4 Leaching concentration of heavy metals in MSWI fly ash after adding slaked lime and corresponding solidification efficiency

由图 4(b)(f)(i)(j)可看出, 添加熟石灰后, 飞灰中 Zn、Ba、Se 和 Cr(VI) 等重金属的固化率呈现出明显的上升趋势, 其中在熟石灰添加量为 8% 时固化率达到峰值, 随后略有下降。在该添加量下, Zn、Ba、Se 和 Cr(VI) 的固化率分别为 97.6%、-4.8%、82.9% 和 53.3%。此时, Zn 的浸出浓度由 101.000 mg/L 降至 2.170 mg/L, Ba 的浸出浓度由 1.240 mg/L 上升至 1.300 mg/L, Se 的浸出

浓度由 0.018 mg/L 降低至 0.003 mg/L, Cr(VI) 的浸出浓度由 0.105 mg/L 降低至 0.049 mg/L。尽管熟石灰添加后, Ba 的浸出浓度有所增加, 但其浸出浓度始终未超过垃圾填埋场浸出限值。这可能是因为熟石灰的加入引起了飞灰浸出液 pH 的变化, 在高 pH 下形成不溶性氢氧化物^[31]。随着飞灰浸出液 pH 增大, 重金属的浸出浓度减少, 当飞灰浸出液 pH 减小时, 重金属的浸出浓度又开始上升。

在图4(g)中, Hg的固化率变化较为复杂。当熟石灰添加量为8%时, 其对固化率起到促进作用, 在其他添加量下, 则呈现出抑制作用。这可能是因为Hg在飞灰中以多种形态存在, 如 Hg^{2+} 、 Hg^0 等, 熟石灰的加入可能改变了飞灰的物理化学性质, 如孔隙结构、表面电荷等, 在不同熟石灰添加量下, 这些性质的变化对Hg不同形态的吸附、沉淀等作用产生了不同影响^[32]。当添加量为8%时, 可能形成了有利于Hg固化的环境, 例如形成了某种稳定的汞化合物沉淀或增强了对Hg的吸附能力。相比之下, 在其他添加量下, 这些条件未达到最佳, 导致固化率受到抑制。对于As, 随着熟石灰添加量的增加, 其固化率呈现下降的趋势。在熟石灰添加量为2%时, 固化率达到最大, 此时As的浸出浓度为0.021 mg/L。然而, 随着熟石灰用量的进一步增加, As的浸出浓度反而逐渐上升。这一现象与CHUAI等^[22]的研究结果存在差异, 表明在不同的实验条件下, 熟石灰对重金属As浸出的影响可能有所不同。这种差异可能源于固化过程中As的再迁移或激活机制。尽管如此, 所有经处理的样品中As的浸出浓度均低于

GB 16889—2024 生活垃圾填埋场污染控制标准规定的0.300 mg/L浸出限值, 这一结果充分验证了该固化处理在As稳定性方面的显著效果。

综上所述, 这些结果证实了熟石灰能够促进重金属的固化, 减少其在环境中的迁移与转化。这主要归因于熟石灰本身是一种碱性物质, 可以中和飞灰中的酸性物质, 使其更加稳定, 同时减少了含有重金属的飞灰颗粒的释放。此外, 熟石灰中的CaO also具有很强的反应性, 能够吸附飞灰中的重金属离子, 从而减少飞灰中重金属的释放。因此, 加入熟石灰后, 飞灰重金属的固化率显著提高, 这些结果表明熟石灰的加入对重金属浸出具有一定影响。

2.4 熟石灰纯度对飞灰重金属的影响

图5显示了熟石灰纯度与重金属浸出浓度和固化率的关系, 由于添加熟石灰后Cu、Pb、Cd、Ni、Be和T-Cr的浸出浓度均低于检测限, 因此选取了Zn、Ba、Hg、As、Se和Cr(VI)这6种重金属进行分析。由图5可看出, 与工业级熟石灰相比, 使用分析纯级熟石灰的大部分飞灰重金属的浸出浓度显著降低。

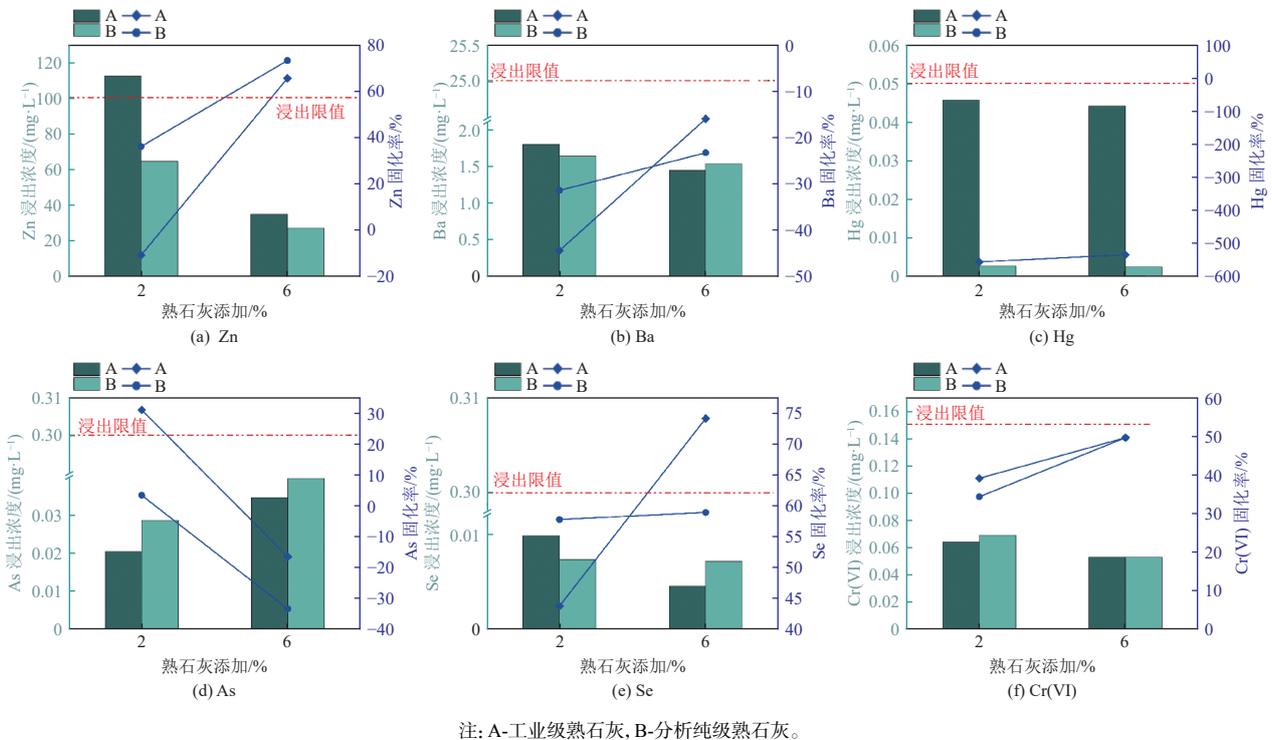


图5 熟石灰纯度对飞灰重金属的浸出浓度和相应固化效率的影响

Fig. 5 Effect of slaked lime purity on heavy metals in fly ash and corresponding stabilization efficiency

在图5(a)中, 可以观察到熟石灰添加量为2%时, 工业级熟石灰的添加会使Zn的浸出浓度

增加, 而分析纯级熟石灰的添加则会降低Zn的浸出浓度。然而, 随着熟石灰添加量增加到6%,

2种级别的熟石灰均能显著降低 Zn 的浸出浓度, 分别下降了 65.1% 和 72.8%。对于重金属 Ba(图 5(b)), 熟石灰的添加促进了 Ba 的浸出, 但随着熟石灰添加量的增加, Ba 的浸出浓度呈现下降趋势。

图 5(c)显示, 熟石灰的纯度对 Hg 的浸出浓度影响较大, 而添加量的影响相对较小。例如, 在添加 2% 的工业级熟石灰和分析纯级熟石灰时, Hg 的浸出浓度分别降低了 554.7% 和提高了 58.6%。对于 As(图 5(d)), 则表现出一个相反的趋势, 随着熟石灰添加量的增加, 重金属的浸出浓度增加, 但未超过垃圾填埋场浸出限值。

在 Se(图 5(e))的固化效果方面, 熟石灰添加量为 2% 时, 分析纯级熟石灰的固化效果优于工业级熟石灰, 但在添加量增加到 6% 时, 情况则相反。对于 Cr(VI)(图 5(f))来说, 熟石灰的纯度与添加量对其浸出浓度的影响不大。

综上所述, 表 5 和图 5 的结果表明, 熟石灰的纯度和添加量对不同重金属的浸出浓度有着复杂的影响, 这种影响因重金属种类和熟石灰级别的不同而有所差异, 但总体上分析纯级熟石灰的固化效果优于工业级熟石灰。

2.5 添加熟石灰后飞灰的理化性质

添加熟石灰后垃圾焚烧飞灰的 SEM 图谱如图 6 所示, 在放大倍率 10 000 倍和 20 000 倍时, 可以观察到飞灰样品的颗粒粒径变大, 出现了块状和球状物质, 同时飞灰颗粒间的空隙减小。当放大倍数为 50 000 倍和 100 000 倍时, 可看出

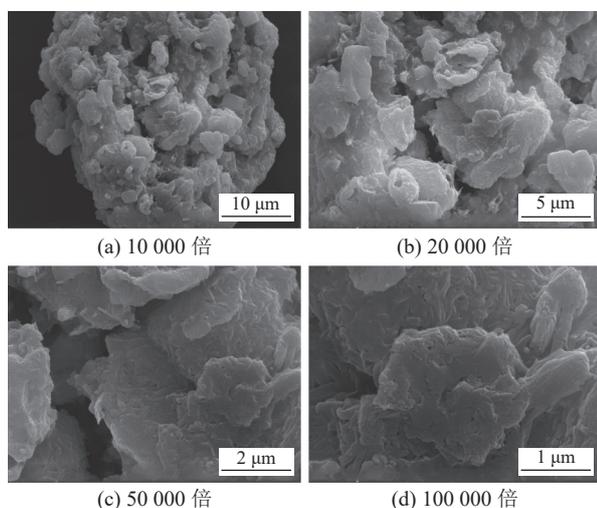


图 6 添加熟石灰后城市生活垃圾焚烧飞灰的 SEM 图谱
Fig. 6 SEM images of MSWI fly ash after adding slaked lime

飞灰样品呈现出更加紧密的结构, 无明显的晶体状颗粒, 表面结构更坚固, 并且呈现出明显的连接, 这可能是由于熟石灰与重金属发生反应后形成相互交联形成网状结构, 这种网状结构将重金属包裹在其中, 实现了重金属的固化^[33], 从而减少了飞灰中重金属的浸出。

从图 7 的 X 射线衍射分析结果可以看出, 添加熟石灰后, 飞灰样品的矿物组成没有发生显著变化, 但是 CaClOH 的峰值消失, 取而代之的是大量的 CaCO₃ 峰值。这主要是因为熟石灰与水反应生成 Ca(OH)₂, 而 Ca(OH)₂ 在空气中吸收 CO₂, 产生 CaCO₃。因此, 添加熟石灰后, 飞灰中的 CaClOH 因反应生成 CaCO₃ 而消失。从实验组 A4 的 XRD 图中可看出, CaCO₃ 峰值增加, 可推测此时飞灰中的碱性物质较多, 碱性条件有助于将重金属形成不溶于水的化合物, 同时这有利于促进飞灰中的重金属固化。同时, 也可看出在添加熟石灰后, 飞灰中 SiO₂ 的峰值增加, 这一变化可能促进了重金属的物理吸附与化学沉淀过程, 从而降低其浸出毒性, 并提高固化稳定性。

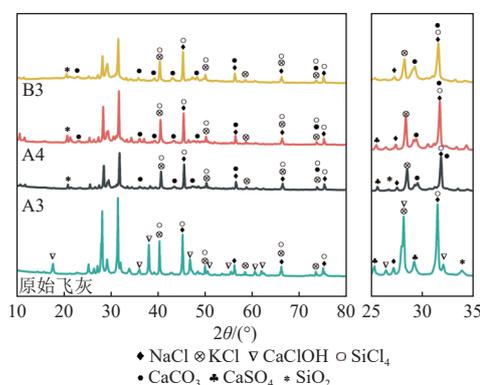


图 7 添加熟石灰后城市生活垃圾焚烧飞灰的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD pattern of MSWI fly ash after adding slaked lime

基于 BCR 形态顺序提取下的重金属形态可分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态。在弱酸条件下, 弱酸提取态和可还原态为不稳定态, 可氧化态和残渣态为稳定态。以 Ni、Cu、Zn、Cd、Ba、Pb、Hg 和 As 为例, 对比分析重金属在原始飞灰和最佳熟石灰添加比例下各形态变化, 结果如图 8 所示。

由图 8 可知, 原始飞灰中重金属 Ni 和 Cu 主要以弱酸提取态的形式存在, 分别占 62.77% 和 47.86%, 这导致 Ni 的浸出浓度较高, 远远超出其垃圾填埋限值。添加熟石灰后, 重金属 Ni 和

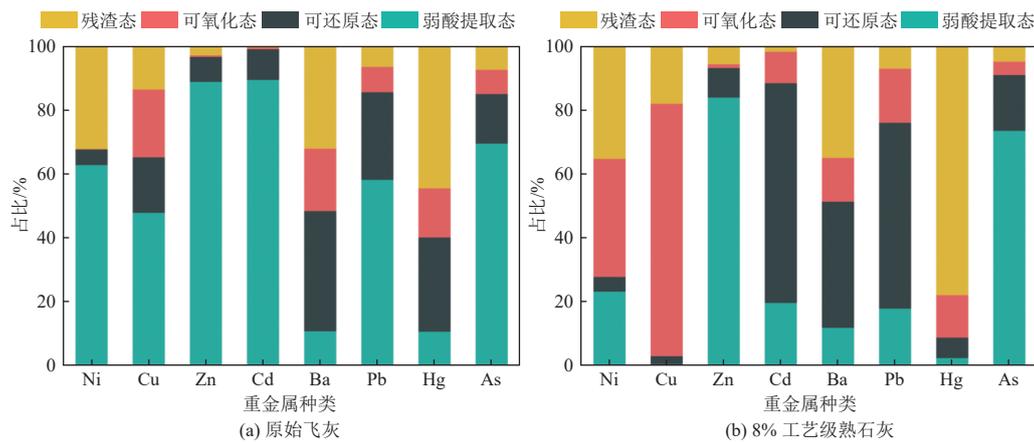


图 8 飞灰重金属形态分布

Fig. 8 Distribution of heavy metal in fly ash

Cu 弱酸提取态比例显著下降, 分别为 23.86% 和 0.68%, 同时残渣态和可氧化态的比例上升, 说明添加熟石灰后重金属从不稳定态向稳定态转化。对于重金属 Zn, 原始飞灰和添加熟石灰后的形态分布相似, 主要也是以弱酸提取态的形式存在, 但添加熟石灰后, 残渣态的比例略有上升, 这可能是由于熟石灰的碱性特性促进了 Zn 向更稳定的残留态转化。重金属 Cd 和 Pb 在原始飞灰中主要也以弱酸提取态的形式存在, 添加熟石灰后, 这部分转化为可还原态和残渣态。重金属 Ba 的形态分布在这 2 种情况下相似, 添加熟石灰后, 可氧化态的比例略有上升, 这表明熟石灰对 Ba 的固化作用可能不是通过改变其主要化学形态来实现的。

重金属 Hg 的形态分布如图 8 所示, 原始飞灰中主要以残渣态和可还原态的形式存在, 添加熟石灰后, 可还原态比例降低, 残渣态的比例增加, 这表明了添加熟石灰有助于将 Hg 转化为更稳定的残渣态, 有助于降低其浸出浓度。重金属 As 的形态分布主要为弱酸提取态, 添加熟石灰后, 其重金属形态分布变化不大, 残渣态和可氧化态比例略有下降, As 的浸出浓度略有增加, 说明添加熟石灰对 As 的固化效果较差, 但其浸出浓度还是远低于垃圾填埋场浸出限值。

BCR 形态提取结果表明, 加入熟石灰后 Ni、Cu、Zn、Cd、Ba、Pb、Hg 和 As 这几种重金属的稳定态比例普遍增加, 不稳定态比例普遍降低, 重金属的流动性减弱, 浸出风险降低。

3 结 论

本文通过实验探讨了不同熟石灰的添加量和纯度对飞灰中重金属固化效果的影响, 并通过

SEM 图谱和 XRD 图谱从微观形貌和矿物组成的角度上进行分析, 主要得到以下结论。

(1) 在熟石灰添加量达到 8% 时, 大部分重金属的固化效果最佳。具体而言, Zn、Se 和 Cr(VI) 等重金属物质固化率分别为 97.6%、82.9% 和 53.3%, Cu、Pb、Cd 和 Ni 这 4 种重金属的固化率提高至 100%, 对于 Ba 和 As 这 2 种重金属, 添加熟石灰后会增加其浸出浓度, 但其浸出浓度仍低于垃圾填埋场浸出限值。

(2) 与添加工业级熟石灰相比, 添加分析纯级熟石灰后, 飞灰中重金属的浸出浓度较低, 证明了熟石灰的纯度会对重金属的浸出浓度有一定的影响。

(3) 通过 SEM 和 XRD 分析结果显示, 添加熟石灰后, 飞灰内部结构更加紧密, 飞灰样品的矿物组成变化不大, 但出现更多的碱性物质, 这有利于重金属的固化。

(4) 从重金属形态分布来看, 添加熟石灰后, 重金属的形态分布从不稳定态转化为稳定态, 进一步证明了熟石灰的添加有利于重金属的固化。

参考文献 (References):

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2002(总第 21 期)[M]. 北京: 中国统计出版社, 2002.
 - [2] LI Ran, ZHANG Bingru, WANG Ying, et al. Leaching potential of stabilized fly ash from the incineration of municipal solid waste with a new polymer[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 232: 286-294.
 - [3] 谢长军, 侯永江, 马丽娟, 等. 垃圾焚烧飞灰无害化及资源化研究进展 [J]. *应用化工*, 2023, 52(6): 1896-1901.
- XIE Changjun, HOU Yongjiang, MA Lijuan, et al. Research progress on harmless and resource treatment of

- MSW fly ash[J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(6): 1896-1901.
- [4] TIAN Zhipeng, ZHANG Bingru, HE Chengjun, et al. The physiochemical properties and heavy metal pollution of fly ash from municipal solid waste incineration[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, 98: 333-341.
- [5] NGUYEN T H, PHAM Q V, NGUYEN T P M, et al. Distribution characteristics and ecological risks of heavy metals in bottom ash, fly ash, and particulate matter released from municipal solid waste incinerators in northern Vietnam[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2023, 45(5): 2579-2590.
- [6] WANG Ping, HU Yuanan, CHENG Hefa. Municipal solid waste (MSW) incineration fly ash as an important source of heavy metal pollution in China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252(Pt A): 461-475.
- [7] LIN Shunda, JIANG Xuguang, ZHAO Yimeng, et al. Disposal technology and new progress for dioxins and heavy metals in fly ash from municipal solid waste incineration: A critical review[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 311: 119878.
- [8] 刘锡军. 生活垃圾焚烧飞灰无害化处理及资源化利用研究[J]. *皮革制作与环保科技*, 2023, 4(1): 108-109+112.
LIU Xijun. Research on harmless treatment and resource utilization of fly ash from domestic waste incineration[J]. *Leather Manufacture and Environmental Technology*, 2023, 4(1): 108-109+112.
- [9] 张子龙. 生活垃圾焚烧飞灰无害化处理及资源化利用研究[J]. *广东化工*, 2022, 49(15): 143-144+163.
ZHANG Zilong. Study on innocent treatment and resource utilization of domestic solid waste incineration fly ash[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2022, 49(15): 143-144+163.
- [10] 王贵城, 邹金鑫, 龙来早, 等. 垃圾/危废焚烧飞灰中重金属无害化研究进展[J]. *河南化工*, 2023, 40(4): 14-17+21.
WANG Guicheng, ZOU Jinxin, LONG Laizao, et al. Research progress on harmless treatment of heavy metals in waste/hazardous waste incineration fly ash[J]. *Henan Chemical Industry*, 2023, 40(4): 14-17+21.
- [11] MA Wenchao, CHEN Dongmei, PAN Minhui, et al. Performance of chemical chelating agent stabilization and cement solidification on heavy metals in MSWI fly ash: A comparative study[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 247: 169-177.
- [12] MILAD A, ALI A S B, BABALGHAITH A M, et al. Utilisation of waste-based geopolymer in asphalt pavement modification and construction—A review[J]. *Sustainability*, 2021, 13(6): 3330.
- [13] 周海, 陈敏, 彭亚旗, 等. 垃圾焚烧飞灰特性及其重金属固化/稳定化研究进展[J]. *应用化工*, 2024, 53(6): 1398-1405.
- ZHOU Hai, CHEN Min, PENG Yaqi, et al. Research progress on the characteristics of waste incineration fly ash and its heavy metal solidification/stabilization[J]. *Applied Chemical Industry*, 2024, 53(6): 1398-1405.
- [14] 方文, 吴振宇, 肖翔, 等. 垃圾焚烧飞灰固化及重金属浸出特性研究[J]. *江汉大学学报(自然科学版)*, 2022, 50(3): 21-28.
FANG Wen, WU Zhenyu, XIAO Xiang, et al. Research on solidification and heavy metal leaching characteristics of waste incineration fly ash[J]. *Journal of Jiangnan University (Natural Science Edition)*, 2022, 50(3): 21-28.
- [15] 龙於洋, 濮锴, 沈东升, 等. 基于文献计量学的生活垃圾焚烧飞灰资源化利用研究现状及发展趋势分析[J]. *安全与环境学报*, 2023, 23(10): 3706-3712.
LONG Yuyang, PU Kai, SHEN Dongsheng, et al. Research status and development trend of municipal solid waste incineration fly ash resource utilization based on bibliometrics[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2023, 23(10): 3706-3712.
- [16] BERNASCONI D, CAVIGLIA C, DESTEFANIS E, et al. Influence of speciation distribution and particle size on heavy metal leaching from MSWI fly ash[J]. *Waste Management*, 2022, 138: 318-327.
- [17] LEE H, COULON F, WAGLAND S T. Influence of pH, depth and humic acid on metal and metalloids recovery from municipal solid waste landfills[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150332.
- [18] 田玉玲, 程阳, 韩融, 等. 氧化钙对污泥炭重金属稳定性及其吸附性能的影响[J]. *无机盐工业*, 2023, 55(6): 124-129.
TIAN Yuling, CHENG Yang, HAN Rong, et al. Effect of CaO on heavy metals stability and adsorption properties of sludge-derived biochar[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2023, 55(6): 124-129.
- [19] LONG Ling, ZHAO Yimeng, LYU Guojun, et al. Improving stabilization/solidification of MSWI fly ash with coal gangue based geopolymer *via* increasing active calcium content[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 854: 158594.
- [20] FANG M, WONG J W C. Effects of lime amendment on availability of heavy metals and maturation in sewage sludge composting[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 106(1): 83-89.
- [21] 何晶晶, 章骅, 曹群科, 等. 上海浦东垃圾焚烧发电厂飞灰性质研究[J]. *环境化学*, 2004, 23(1): 38-42.
HE Pinjing, ZHANG Hua, CAO Qunke, et al. Characterization of apc residues from Shanghai Pudong waste-to-energy facility[J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(1): 38-42.
- [22] CHUAI Xing, YANG Qinghua, ZHANG Tiantian, et al. Speciation and leaching characteristics of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Fuel*, 2022, 328: 125338.

- [23] 国洁, 冉祥明, 王欣, 等. 改性淀粉对垃圾焚烧飞灰中 Pb 和 Cd 稳定化研究 [J]. *安全与环境学报*, 2024, 24(5): 2006-2016.
GUO Jie, RAN Xiangming, WANG Xin, et al. Stabilization of Pb and Cd in fly ash from waste incineration by modified starch[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2024, 24(5): 2006-2016.
- [24] 田志鹏, 田海燕, 张冰如. 城市生活垃圾焚烧飞灰物化性质及重金属污染特性 [J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(9): 80-85.
TIAN Zhipeng, TIAN Haiyan, ZHANG Bingru. The physiochemical properties and heavy metal pollution of fly ash from municipal solid waste incineration[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2016, 38(9): 80-85.
- [25] YUAN Xueying, ZHAO Xinyue, CHEN Yingzhou, et al. Stabilization effect of chelating agents on heavy metals in two types of municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 180: 169-180.
- [26] 刘亮, 罗屹东, 卿梦霞, 等. 生活垃圾焚烧飞灰重金属固化特性 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2023, 54(10): 3852-3864.
LIU Liang, LUO Yidong, QING Mengxia, et al. Solidification characteristics of heavy metals in fly ash from domestic waste incineration[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2023, 54(10): 3852-3864.
- [27] LIU Jun, HU Lu, TANG Luping, et al. Utilisation of municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash with metakaolin for preparation of alkali-activated cementitious material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123451.
- [28] CHEN Jie, LI Minjie, MAO Tieying, et al. Effects of curing pathways and thermal-treatment temperatures on the solidification of heavy metal in fly ash by CaCO₃ oligomers polymerization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 362: 132526.
- [29] PARTANEN J, BACKMAN P, BACKMAN R, et al. Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part II: Importance of calcium hydroxychloride[J]. *Fuel*, 2005, 84(12-13): 1674-1684.
- [30] FAN Chengcheng, WANG Baomin, AI Hongmei, et al. A comparative study on solidification/stabilization characteristics of coal fly ash-based geopolymer and Portland cement on heavy metals in MSWI fly ash[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 319: 128790.
- [31] ZHAO Shujie, MUHAMMAD F, YU Lin, et al. Solidification/stabilization of municipal solid waste incineration fly ash using uncalcined coal gangue-based alkali-activated cementitious materials[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26(25): 25609-25620.
- [32] WANG Chaoqiang, LIU Ke, HUANG Deming, et al. Utilization of fly ash as building material admixture: Basic properties and heavy metal leaching[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, 17: e01422.
- [33] 郝玉, 徐宏勇, 柏舸, 等. 垃圾焚烧飞灰中 Cd、Pb、Zn 的螯合稳定与水泥固化处理 [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(8): 2357-2362.
HAO Yu, XU Hongyong, BAI Ge, et al. Stabilization/solidification of Cd, Pb and Zn in municipal solid waste incineration(MSWI) fly ash with chelating agent and cement[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(8): 2357-2362.