

针铁矿对垃圾焚烧飞灰中重金属离子的 固化作用及机理分析*

刘文莉^{1,2}, 孙伟^{1,*}, 熊辉², 韩海生¹, 刘力奇², 甄胜利², 贺真², 常晓然²

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 北京高能时代环境技术股份有限公司, 北京 100095)

摘 要:垃圾焚烧飞灰是一种危险固体废弃物, 必须经过固化稳定化, 满足《生活垃圾填埋场污染控制标准》后方能填埋。针铁矿是一种表面带有丰富羟基功能基的固体表面活性剂, 利用其表面羟基对金属离子的络合作用能够对垃圾焚烧飞灰进行固化。本论文探讨了工艺参数对针铁矿固化飞灰毒性浸出效果的影响; 又利用酸碱滴定表征了针铁矿表面羟基化特性; 用格氏图处理酸碱滴定数据, 计算出针铁矿表面羟基活性位点密度。结果表明: 在针铁矿添加量为 15%、液固比为 0.4、固化时间为 3 d 的条件下, 固化后的飞灰能够满足生活垃圾填埋场进场要求; 金属离子能够进入针铁矿表面 stern 层被紧密吸附, 碱性条件下则更加有利于离子在针铁矿双电层的扩散层中吸附。

关键词:垃圾焚烧飞灰; 重金属离子吸附; 针铁矿表面活性; 浸出毒性; 固化

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2018)06-0087-07

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.06.018

The Curing Effect of Goethite on Heavy Metal Ions in Fly Ash from Waste Incineration and Mechanism Analysis

LIU Wenli^{1,2}, SUN Wei^{1,*}, XIONG Hui², HAN Haisheng¹, LIU Liqi², ZHEN Shengli², HE Zhen², CHANG Xiaoran²

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Beijing GeoEnviron Engineering & Technology, Inc, Beijing 100095, China)

Abstract: Fly ash from municipal solid waste incineration is a kind of hazardous solid waste. It must be cured and stabilized to meet the "Standard for Pollution Control of Domestic Waste Landfills" before it can be landfilled. Goethite is a kind of solid surfactant with abundant hydroxyl functional groups on its surface, which can be used to solidify waste incineration fly ash by complexing metal ions with hydroxyl groups on its surface. In this paper, the influence of technological parameters on toxic leaching effect of goethite cured fly ash was discussed, and the hydroxylation characteristics of goethite surface were characterized by acid-base titration, and the density of hydroxyl active sites on goethite surface was calculated by processing acid-base titration data with Gran diagram. The results show that under the conditions of 15% goethite, 0.4 liquid-solid ratio and 3 days solidification time, the cured fly ash can meet the entry requirements of domestic refuse landfill; metal ions can enter stern layer on goethite surface and be adsorbed tightly, while alkaline conditions are more conducive ion to adsorb on diffusion layer on goethite double layer.

Key words: waste incineration fly ash; heavy metal ion adsorption; surface activity of goethite; leaching toxicity; curing

* 收稿日期: 2018-10-08

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51634009)

作者简介: 刘文莉, 女, 博士后, 主要从事固体废物处置与资源化研究。

通讯作者: 孙伟, 教授, E-mail: sunmenghu@126.com。

前言

焚烧处理因减容效果良好、消毒彻底、有利于实现城市垃圾资源化,而成为全世界垃圾处理的最主要模式。我国的城市垃圾焚烧处理率也在逐年升高,预计到 2020 年,我国垃圾焚烧处理率将达到 50%。但生活垃圾焚烧后会产生大量的固体残渣,主要包括底灰和飞灰。飞灰是指在烟气净化系统和热回收系统中收集得到的残留物,占焚烧灰渣总量的 10% ~ 20% 左右。通过焚烧,生活垃圾中 33% 的 Pb、92% 的 Cd 以及 45% 的 Sb 都迁移到了飞灰之中,因此垃圾焚烧飞灰中富集了大量的重金属。

垃圾焚烧飞灰若不经妥善处置,而直接填埋、堆存,会浸入土壤和水体,造成重金属污染,重金属在环境中不能降解,只能迁移,无法通过土壤和水体的自身净化作用消除。我国将固体废物焚烧飞灰列入《国家危险废物名录》(编号 HW18),要求必须预处理后才能进入危险废物填埋场,不得进行简易处置及排放。根据 2008 年制定的 GB 16889—2008《生活垃圾填埋场污染控制标准》,生活垃圾焚烧飞灰经处理后,按照 HJ/T 300—2007 制备的浸出液中危害成分质量浓度低于规定的限值,可以进入生活垃圾填埋场处置。

鉴于此,飞灰的固化稳定化技术成为国内外机构广泛研究的课题。目前,常用的固化方法有水泥固化法、熔融固化法和药剂固化法等。药剂固化法是利用化学药剂通过化学反应使有毒有害物质转变为低溶解性、低迁移性及低毒性物质的过程。药剂固化法流程如图 1 所示。

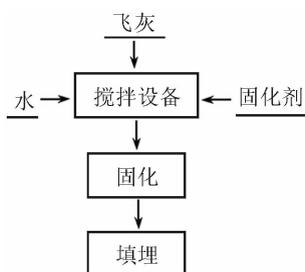


图 1 药剂固化法流程

Fig.1 The flow chart of the medicament curing

稳定化学药剂主要有无机药剂和有机药剂两大类。无机药剂常用的有 Na_2S 和石灰;有机药剂常用的有 EDTA 及其钠盐、多胺类和聚乙烯亚胺类、二硫代氨基甲酸盐及其衍生物,主要通过和重金属发生

螫合作用,对其进行固化。试验证明重金属螫合剂对飞灰的处理效果明显优于无机药剂,且投加量少,实现了飞灰稳定处理且不增容或少增容的目的,但价格昂贵,药剂成本过高。开发一种低成本的螫合类固化剂,一直是研究的热点。

在水处理、土壤修复和有色矿冶领域内,具有高活性表面的矿物作为常用的固体螫合剂或者吸附剂被广泛研究。谢亚巍研究了铁氧化物对土壤中砷的吸附作用,王慧研究了铁氧化物及其胡敏酸复合体对磷酸盐的吸附研究,结果都表明铁氧化对于有机离子具有特殊的吸附作用。针铁矿是一种在自然界中广泛存在的铁氧化物,自然界中含量仅次于赤铁矿,褐铁矿的主要成分就是针铁矿,是一种容易获取的铁氧化物原料。本研究创新性的将针铁矿作为重金属固化剂处理垃圾焚烧飞灰,研究了在不同工艺条件下纯针铁矿(实验室制备)对垃圾飞灰的固化效果。进一步为揭示针铁矿对重金属离子的吸附机理,测定了纯针铁矿表面对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 离子的吸附量,并采用酸碱滴定法和格氏图法对针铁矿表面活性位点(活性羟基位)进行了计算。

1 试验

1.1 仪器和设备

真空干燥箱(101A-3B 上海实验设备厂);复合电极(E-201-C 上海精密仪器厂);精密 pH 计(PHS-3C 上海精密仪器厂);酸碱滴定仪(SI Analytics 北京先驱公司);电感耦合等离子体原子发射光谱仪(JY-2000 JY 公司);原子吸收分光光度计(WFX-130B Beifen-Ruili 分析仪器公司);全自动比表面和孔径分布分析仪(Autosorb-1 Quantachrome);X 射线衍射仪(Shimadzu D/MAX-rA Shimadzu);扫描电镜(FlexSEM 1000 日立);翻转式振荡器(FZ-12 Union instruments);纯水机(Millipore S. A 67120 型)。

1.2 材料与试剂

1.2.1 试剂

冰醋酸 (CH_3COOH)、硝酸 (HNO_3)、盐酸 (HCl)、氢氧化钾 (KOH)、氢氧化钠 (NaOH)、碳酸钠 (NaCO_3)、硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)、邻苯二甲酸氢钾 ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$)、四氯化碳 (CCl_4)、无水乙酸铜 ($\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$)、吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)、硫酸铜 (CuSO_4)、硫

酸铅(PbSO_4)均为分析纯。

试验过程中用水均为纯水机制得的纯净水。

1.2.2 试样制备

试验所用垃圾焚烧飞灰样品采自某生活垃圾焚烧发电厂。该厂使用半干法脱硫、尾部活性炭喷射及布袋除尘器净化烟气。垃圾焚烧飞灰放置于真空干燥箱中,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下烘干 24 h,过 100 目(0.15 mm)筛后取筛下物料待用。

为方便机理研究,本次试验使用针铁矿为实验室合成(自然界中针铁矿主要以褐铁矿形式存在)。具体操作步骤为:将 2.47 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 5 L 的去离子水中,再将 2.5 mol/L NaOH 以 10 mL/min 的速度加入直至溶液 pH 值达到 12 并用磁力搅拌器搅拌;将悬浊液在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下保持 72 h。将反应器从水浴中取出,离心分离,清洗至电导小于 $20\text{ }\mu\text{s/cm}$ 于 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 低温下烘干。

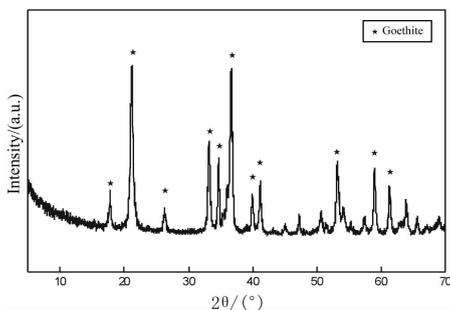


图2 针铁矿的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of goethite

合成的针铁矿老化 3 d 后,对其进行 XRD 分析。老化的目的是使矿物结晶度更好,晶体结构更稳定。合成针铁矿衍射图谱中针铁矿的特征峰明显,衍射峰强度较高,与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 图谱基本一致。针铁矿的扫描电子显微镜(SEM)分析的图像如图 3 所示,由图可知针铁矿沉淀物的晶体形状和粒度合成的针铁矿具有良好的结晶度和纯度。

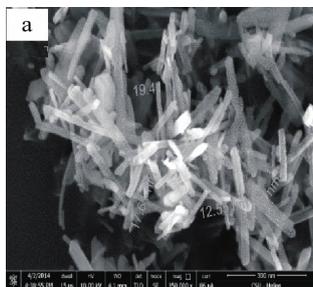


图3 针铁矿的 SEM 形貌
Fig. 3 SEM images of goethite

1.2.3 比表面积(SSA)测定

采用 N_2 吸附法测定矿物的比表面积,试验时每次称取样品 0.1 g ,放入专用玻璃测试管中。工作条件为:样品质量 $100\sim 500\text{ mg}$,脱气时间 $3\sim 6\text{ h}$,预处理温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,载气 $\text{H}_2 (>99.99\%)$, $\text{N}_2/\text{H}_2 = 1:4$ 。针铁矿比表面积测定为 $13.57\text{ m}^2/\text{g}$ 。

1.3 浸出毒性试验

按照《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。吸取 17.25 mL 冰醋酸至 1 L 容量瓶,用水稀释至刻线,摇匀,作为浸提剂待用。称取 100 g 样品,置于 2 L 提取瓶中,根据样品的含水率,按液固比为 $20:1(\text{L/kg})$ 计算所需浸提剂的体积,加入浸提剂,盖紧瓶盖后固定在翻转式振荡器上,调节转速为 $(30\pm 2)\text{ r/min}$,于 $(23\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡 $(18\pm 2)\text{ h}$ 。在压力过滤器上装上 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 的玻纤滤膜,用稀硝酸清洗滤膜和过滤装置,打开空压机并进行过滤,所得滤液即为浸出液。

1.4 离子吸附量测定及计算方法

采用原子吸收法测定溶液中离子的浓度。用含 $0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0\text{ mg/L}$ 的 CuSO_4 和 PbSO_4 空白溶液,通过测定吸光度绘制铜吸附标准曲线和铅吸附标准曲线。取矿样 2 g 若干份,分别置于 40 mL 烧杯中,加入 30 mL 去离子水,再用 HNO_3 或 KOH 调整成 pH 值不同的悬浊液,静置陈化 24 h,用移液枪移入浓度为 $2 \times 10^{-3}\text{ g/L}$ 的 $\text{PbSO}_4/\text{CuSO}_4$ 溶液 1 mL ,将去离子水加入烧杯,加至 40 mL ,再次静置 24 h,使之充分反应平衡。用移液管吸取 20 mL 悬浊液离心分离,吸取 10 mL 上清液置于比色管中,测定剩余溶液的 pH 值。向比色管中添加 0.5 mL 浓度为 3 mol/L 的 HNO_3 ,使之酸化,再测定溶液中离子质量分数。

两种离子在矿物表面的吸附量按照下式计算:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_{\text{aq}})V}{m} \quad (1)$$

其中, Γ 为离子的吸附量($\mu\text{g/g}$), C_0, C_{aq} 分别为矿物悬浊液的初始浓度和上清液浓度, V 为初始溶液体积, m 为每次称取的矿样质量。

1.5 针铁矿表面活性位点密度的计算

酸碱滴定法和格氏图处理法能够表征矿物表面羟基性质,并计算表面羟基活性位点密度,具体方法如下。

表1 原子吸收分光光度计仪器工作条件

Table 1 Working conditions of atomic absorption spectrophotometer instrument

Element	Wavelength/nm	Passband width/nm	Lamp current/mA	Flame type
铜	324.7	0.4	8	空气-乙炔,氧化性蓝色火焰
铅	283.3	0.4	6	空气-乙炔,氧化性蓝色火焰

1.5.1 酸碱滴定法

配制得到浓度为0.1 mol/L的邻苯二甲酸氧钾溶液,作为基准溶液。配制标准KOH溶液和标准HNO₃溶液贮存待用。取浓度为0.01 mol/L的KNO₃溶液50 mL,加入0.25 g矿样,配制成矿物固体浓度为5 g/L的悬浊液,用上述标定好的硝酸溶液对悬浊液进行酸式滴定,采用STAT模式,滴定至pH=3即停止,静置平衡2 h;在使用上述配置的KOH溶液对悬浊液进行碱式滴定,采用MET模式,滴定至pH=11即停止。滴定过程全程向悬浊液中通入N₂。再取浓度分别为0.05、0.1 mol/L的KNO₃溶液50 mL,在不同离子强度下重复上述滴定过程。再做三组离子强度分别为0.01、0.05、0.1 mol/L的空白滴定试验。

1.5.2 Gran图处理法

对矿物滴定后的数据进行数据处理,根据格氏函数,绘制格氏图,在格氏图的酸性和碱性两侧,分别对线性回归部分做切线,切线与X轴的交点则为V_{e1}、V_{e2},即为滴定等当点时加入的酸和碱的体积。根据以下方程计算矿物表面的羟基位即表现位点密度:

$$H_s = [(V_{e2\text{样品}} - V_{e1\text{样品}})C_b - (V_{e2\text{空白}} - V_{e1\text{空白}})C_b] / V_0 \quad (2)$$

再根据测得的矿物比表面积,就可以计算得到矿物的表面位密度:

$$D_s = (H_s N_A) S C_s 10^{18} \quad (3)$$

N_A为Avogadro constant, S为矿物的比表面积, C_s为悬浊液浓度。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对飞灰毒性浸出的影响

2.1.1 针铁矿配入量对飞灰毒性浸出影响

将100 g的垃圾飞灰放入反应釜中,分别取0、5、10、15、20、25 g针铁矿与40 mL纯净水混合后倒入反应釜,设置反应温度20℃,搅拌速度100 r/min,反应15 min后取出,倒入模具中,在自然条件下固化3 d后脱模破碎,于40℃下烘干后待检。毒

性浸出后测定浸出液中Cu²⁺、Pb²⁺浓度,浸出结果如图4。结果显示,两种离子的浸出浓度均随针铁矿添加量的增加而降低,铜离子浸出浓度下降更快,在针铁矿用量为15 g后达到反应平衡,且最终Cu²⁺浓度小于Pb²⁺浓度。

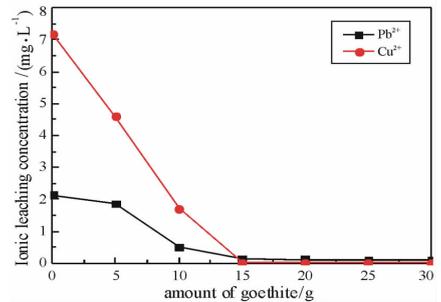


图4 针铁矿配入量与飞灰毒性浸出浓度关系
Fig. 4 The leaching of heavy metals in fly ash under different amount of Goethite

2.1.2 液固比对飞灰毒性浸出的影响

将针铁矿配入量定为15 g,分别在初始液固比(L/kg)为0.2、0.4、0.6、0.8、1的条件下处理垃圾焚烧飞灰,设置反应温度20℃,搅拌速度100 r/min,反应15 min后取出,倒入模具中,在自然条件下固化3 d后脱模破碎,于40℃下烘干后待检。毒性浸出后测定浸出液中Cu²⁺、Pb²⁺浓度,浸出结果如图5。结果显示,两种离子的浸出浓度随液固比的增加先是迅速降低,在液固比达到0.4时浸出浓度达到最小值,以后又缓慢升高,液固比0.4为最佳参数。

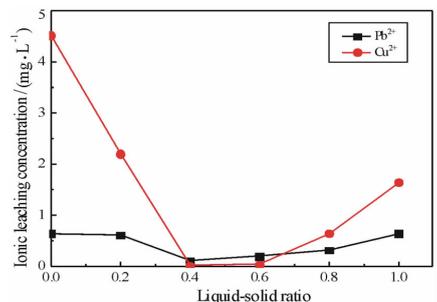


图5 液固比与飞灰毒性浸出浓度关系
Fig. 5 The leaching of heavy metals in fly ash under different liquid - solid ratio

2.1.3 固化时间对飞灰毒性浸出的影响

将针铁矿配入量定为 15 g, 初始液固比 0.4, 反应温度 20 °C, 搅拌速度 100 r/min, 飞灰反应 15 min 后取出, 倒入模具中, 在自然条件下分别固化 1、3、5、7 d 后脱模破碎, 于 40 °C 下烘干以便后续检测。毒性浸出后测定浸出液中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 浓度, 浸出结果如图 6。结果显示, 两种离子的浸出浓度随固化时间延长而降低, 在 3 d 后对于反应基本达到平衡。

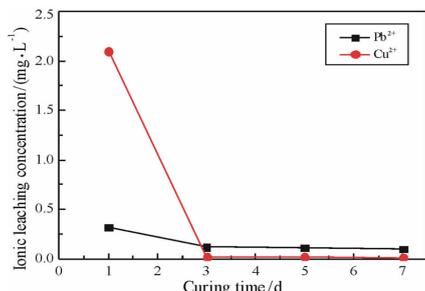


图 6 固化时间与飞灰毒性浸出浓度关系

Fig. 6 The leaching of heavy metals in fly ash under different curing time

2.1.4 最佳工艺参数下飞灰毒性浸出结果

在针铁矿配入量为 15 g、液固比为 0.4、固化时间为 3 d 条件下, 飞灰浸出毒性浸出结果见表 2。可以看出, 飞灰经过针铁矿固化后, 各重金属元素的浸出量显著减少, 均能满足生活垃圾填埋场进场要求。

表 2 飞灰固化物二噁英及重金属浸出毒性测试结果

Table 2 The leaching toxicity test results of dioxin and heavy mental in cured fly ash

项目	单位	飞灰原样	固化后飞灰样品	生活垃圾填埋场限值	检出限
含水率	%	25	15	30	-
二噁英	μg/kg	3.15	2.31	3	-
汞(Hg)	mg/L	0.001 1	0.000 1	0.05	0.000 05
铜(Cu)	mg/L	7.19	0.02	40	0.008
锌(Zn)	mg/L	31.43	0.003	100	0.002
铅(Pb)	mg/L	2.13	0.12	0.25	0.01
镉(Cd)	mg/L	0.98	0.02	0.15	0.001
铍(Be)	mg/L	ND	ND	0.02	0.000 4
钡(Ba)	mg/L	ND	ND	25	0.000 4
镍(Ni)	mg/L	0.05	0.01	0.5	0.004
砷(As)	mg/L	0.007	0.001	0.3	0.007
总铬(Cr)	mg/L	0.57	0.05	4.5	0.01
六价铬(Cr ⁶⁺)	mg/L	0.021	0.003	1.5	0.004
硒(Se)	mg/L	ND	ND	0.1	0.004

注:ND 为未检出。

2.2 金属离子在针铁矿表面的吸附行为

根据固化后飞灰毒性浸出试验结果可知, 针铁矿能够对垃圾焚烧飞灰中重金属离子起到显著的固化作用。为了进一步研究针铁矿的表面活性及其对重金属离子的吸附机理, 测定了在不同 pH 条件下, 针铁矿表面对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附行为。由图 7 可知, 当 $\text{pH} > 3$ 后, 铜离子和铅离子在针铁矿表面的吸附量显著增加。 $\text{pH} = 10.1$ 时, Cu^{2+} 吸附量达到峰值, 在 $\text{pH} = 10$ 左右, Pb^{2+} 的吸附量达到峰值。 Cu^{2+} 在针铁矿表面的吸附量大于 Pb^{2+} 在针铁矿表面的吸附量。 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在针铁矿表面能够被吸附, 且碱性环境更利于两种离子的吸附。

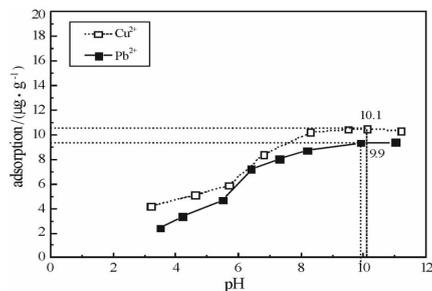


图 7 针铁矿表面铜离子、铅离子吸附量随 pH 变化的关系

Fig. 7 Adsorption amount of Cu^{2+} and Pb^{2+} on goethite under different pH

2.3 针铁矿的酸碱滴定行为及其表面性质

针铁矿能够对重金属离子发生吸附作用, 是由于针铁矿表面具有多种活性羟基结构, 这些羟基能够与重金属离子发生螯合作用。为进一步表征针铁矿的表面羟基化程度, 对针铁矿样品进行酸碱滴定, 滴定结果如图 8 所示。

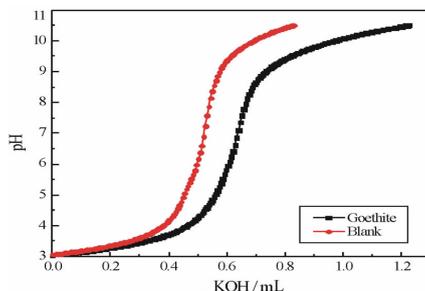


图 8 针铁矿表面酸碱滴定曲线

Fig. 8 Acid - base titration curve of goethite surface

由图 8 可知, 与空白曲线相比, 针铁矿表面具有较大缓冲性, 当 pH 由 4 变化到 9 时, 消耗了一定量的 KOH, 而空白滴定在这段 pH 区间变化非常快, 因为空白溶液没有缓冲能力, 针铁矿对于酸和碱具有

一定的缓冲能力。这表明矿物表面可以释放或者吸附羟基或氢离子。

对针铁矿的酸碱滴定结果用格氏图法处理,能够计算出针铁矿表面羟基的浓度,格氏图如图 9 所示。

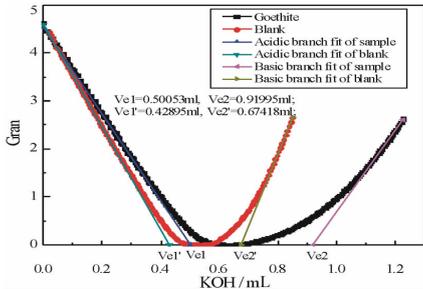


图 9 针铁矿的酸碱滴定格氏图

Fig. 9 Gran diagram of goethite acid - base titration

针铁矿表面羟基位浓度的计算方法如下:

针铁矿悬浮液: $V_{e1'} = 0.50053 \text{ mL}$, $V_{e2'} = 0.91995 \text{ mL}$;

空白体系: $V_{e1''} = 0.42895 \text{ mL}$, $V_{e2''} = 0.67418 \text{ mL}$ 。

计算表面羟基浓度:

$$H_s = [(V_{e2' \text{样品}} - V_{e1' \text{样品}}) C_b - (V_{e2' \text{空白}} - V_{e1' \text{空白}}) C_b] / V_0$$

$$= [(0.91995 - 0.50053) (0.67418 - 0.42895)] / 0.05 / 50$$

$$= 1.7419 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$= 3.4838 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$$

利用测得的针铁矿比表面积数据,计算出针铁矿表面羟基位的密度,即单位面积的羟基位浓度,由此表征针铁矿表面的羟基活性。

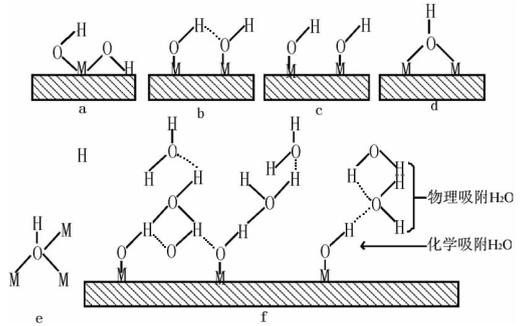
表面羟基位密度 $D_s (\text{site} \cdot \text{nm}^{-2})$:

$$D_s = 9.107 \text{ site/nm}^2$$

2.4 针铁矿表面吸附重金属离子的机理分析

针铁矿表面具有丰富的表面功能基,这些表面基团与金属离子能够发生螯合反应,而将金属离子牢牢吸附在其表面。矿物表面酸碱性质,是表征矿物表面羟基化过程的参数,不同矿物表面的酸碱基团类型是不同的,针铁矿表面的活性功能基都是羟基型功能基,有如下几种类型:单位羟基(SOH)、孛位羟基(S_2OH)、三位羟基(S_3OH);矿物表面还有裸露的金属位点,称为 Lewis 位,该金属位点与一个 H_2O 分子发生配位时,提供质子,表现出 Bronsted 酸

性,见图 10。



a - 孛位羟基; b - 氢键结合的邻位羟基; c - 孤立的羟基; d - 双配位羟基; e - 三配位羟基; f - 表面羟基和物理吸附水分子之间理想反应

图 10 氧化物表面不同类型的表面羟基

Fig. 10 Different types of surface hydroxyl groups on oxide surfaces

在 Bronsted - Lowry 理论中,能够提供质子 (H^+) 的一方即表现出 Bronsted 酸性;而在 Lewis 理论中,一方表现出能够接受一电子,即是 Lewis 酸性。而在某些由于发生离子取代而带恒电荷的矿物表面,在水中通常会吸附 H_3O^+ 离子,该表面位在反应中通常就具有提供质子的能力,因而被称为 Bronsted 酸位。这些表面位点会吸附金属离子,这是矿物表面与金属离子发生吸附的原因。根据双电层理论, Pb^{2+} 在矿物表面双电层中的吸附形态如图 11 所示, Pb^{2+} 在 stern 层为深层吸附,该吸附反应不受 pH 值的影响,而在扩散层内吸附的铅离子则受 pH 值的影响。

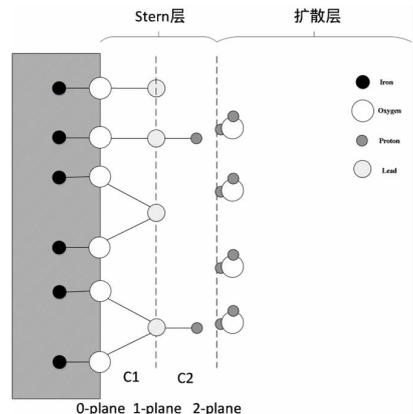


图 11 Pb^{2+} 在矿物表面双电层中的吸附形态

Fig. 11 Adsorption morphology of Pb^{2+} in the electric double layer on mineral surface

3 结论

针铁矿对垃圾焚烧飞灰中的重金属有稳定作用,且稳定化后飞灰的各项浸出毒性指标均低于 GB

16889—2008 标准第 6.3 款中所规定的限值,完全符合卫生垃圾场的填埋进场条件。

针铁矿对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附能力随着 pH 值的升高而变强;针铁矿表面的羟基是其吸附和固化金属离子的原因;利用酸碱滴定法和格氏图处理方法,能够计算出针铁矿表面活性位点密度,针铁矿表面活性位点密度为 $9.107 \text{ site}/\text{nm}^2$ 。

参考文献:

[1] 田书磊. 垃圾焚烧飞灰重金属热分离工艺及挥发特性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.

[2] 熊祖鸿,范根育,鲁敏,等. 垃圾焚烧飞灰处置技术研究进展[J]. 化工进展,2013,32(7):1678-1684.

[3] 罗忠涛,肖宇领,杨久俊. 等. 垃圾焚烧飞灰有毒重金属固化稳定技术研究综述[J]. 环境污染与防治,2012,34(8):58-62.

[4] 郭晓璐,施惠生. MSWIFA 制阿利尼特水泥基材料的耐久性[J]. 材料科学与工程学报,2013,31(4):479-483.

[5] 彭雯. 城市生活垃圾焚烧飞灰中重金属浸出的特性及沥青固化飞灰的实验研究[D]. 杭州:浙江大学,2004.

[6] 周建国,张曙光,李萍,等. 城市生活垃圾焚烧飞灰中重金属的固化/稳定化处理[J]. 天津城建大学学报,2015,21(2):109-113.

[7] 倪文,张玉燕,丁嫚. 垃圾焚烧飞灰的资源化处置前景[J]. 环境污染与防治,2008,30(4):1-5.

[8] 邹庐泉,吴长淋,张晓星,等. 满足《生活垃圾填埋污染控制标准》的生活垃圾焚烧飞灰重金属药剂稳定化研究[J]. 环境污染与防治,2011,33(3):61-64.

[9] 张玲. 不同条件下焚烧飞灰浸出特性的试验研究[D]. 北京:北京化工大学,2008.

[10] 袁玲,施惠生,岳鹏. 垃圾焚烧飞灰胶凝活性初探[J]. 同济大学学报(自然科学版),2003,31(12):1444-1448.

[11] 李润东,聂永丰,王雷,等. 成分对垃圾飞灰熔融过程重金属迁移的影响[J]. 清华大学学报:自然科学版,2004,44(9):1180-1183.

[12] 谢亚巍. 铁氧化物及其腐殖酸复合物对砷的吸持特性研究[D]. 重庆:西南大学,2012.

[13] 王慧. 铁氧化物及其胡敏酸复合体对磷酸盐的吸附研究[D]. 武汉:中国农业大学,2015.

[14] Kalmykova Y, Knutsson J, Strmvall A M, et al. Blast-furnace sludge as sorbent material for multi-metal contaminated water[J]. Alliance for global sustainability book series, 2009, 17:307-317.

[15] Tsutsumi T, Nishimoto S, Kameshima Y, et al. Hydrothermal preparation of tobermorite from blast furnace slag for Cs^+ and Sr^{2+} sorption[J]. Journal of hazardous materials, 2014, 266(2):174-181.

[16] Wang F, Zhang F, Chen Y, et al. A comparative study on the heavy metal solidification/stabilization performance of four chemical solidifying agents in municipal solid waste incineration fly ash[J]. Journal of hazardous materials, 2015, 300:451-458.

[17] Shi D Z, Zhang C, Zhang J, et al. Seed-assisted hydrothermal treatment with composite silicon-aluminum additive for solidification of heavy metals in MSW incineration fly ash[J]. Energy & fuels, 2016,30:10.

[18] Haha M, Lothenbach B, Saout G L, et al. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - part II: effect of Al_2O_3 [J]. Cement & concrete research, 2012, 42(1):74-83.

[19] Das B, Prakash S, Reddy P S R, et al. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries[J]. Resources conservation & recycling, 2007, 50(1):40-57.

[20] Kovtun M, Kearsley E P, Shekhovtsova J. Chemical acceleration of a neutral granulated blast-furnace slag activated by sodium carbonate [J]. Cement & concrete research, 2015, 72:1-9.

[21] Tian S L, Wang Q, Wang Q H, et al. Curing characteristics of heavy metals in melting process of fly ash from municipal solid waste incineration[J]. Journal of Harbin institute of technology, 2008, 40(10):1576-1580.

引用格式:刘文莉,孙伟,熊辉,等. 针铁矿对垃圾焚烧飞灰中重金属离子的固化作用及机理分析[J]. 矿产保护与利用,2018(6):87-93.

LIU Wenli, SUN Wei, XIONG Hui, et al. The curing effect of goethite on heavy metal ions in fly ash from waste incineration and mechanism analysis[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2018(6):87-93.