



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114433609 A

(43) 申请公布日 2022.05.06

(21) 申请号 202210136555.3

(22) 申请日 2022.02.15

(71) 申请人 南京市生态环境保护科学研究院  
地址 210013 江苏省南京市鼓楼区虎踞路  
175号2号楼

(72) 发明人 俞学如 陈森 王婷婷

(74) 专利代理机构 南京乐羽知行专利代理事务  
所(普通合伙) 32326  
专利代理师 缪友建

(51) Int. Cl.

B09B 3/70 (2022.01)

B09B 101/30 (2022.01)

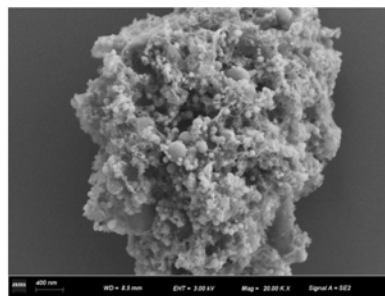
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法

(57) 摘要

本发明公开一种利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法,包括以下步骤:样品处理,将飞灰用水洗脱氯后经过24 h烘干;将处理后的飞灰投入至反应釜中,按液固比4-6:1 mL/g加入纯水,调节pH至7-8.5;对反应釜进行升温,控制反应釜反应温度280-300℃,反应时间60-120 min;反应完成后,对釜内固液样品进行分别消解处理,存入离心管中冷藏待测;用电感耦合等离子体质谱仪检测试样的重金属含量。通过对处理工艺的改进和优化,促使飞灰中重金属的不稳定形态向较为稳定的残渣态转变;并且能改变飞灰表面结构,使其表面的孔洞增大,雪硅钙石等晶体更加聚集,从而使重金属更易固定于飞灰晶体中不易浸出。



1. 利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法,其特征包括以下步骤:

(1) 样品处理,将飞灰用水洗脱氯后经过24 h烘干;

(2) 将处理后的飞灰投入至反应釜中,按液固比4-6:1 mL/g加入纯水,调节pH至7-8.5;

(3) 对反应釜进行升温,控制反应釜反应温度280-300℃,设定初始纯氧分压为1 MPa,反应时间60-120 min;

(4) 反应完成后,对釜内固液样品进行分别消解处理,存入离心管中冷藏待测;

(5) 用电感耦合等离子体质谱仪检测试样的重金属含量。

2. 根据权利要求1所述的利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法,其特征在于:所述水洗脱氯采用液固比为4:1的纯水进行三级水洗,冲洗时间为20 min,水洗时搅拌采用匀速对飞灰样本搅拌,搅拌速率为750 rpm。

3. 根据权利要求1所述的利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法,其特征在于:所述反应釜为带有机搅拌器的高温高压反应釜,加料总体积不超过反应釜容积的2/3,加热最高温度为320℃,反应釜压力表显示量程为0~25MPa。

4. 根据权利要求1所述的利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法,其特征在于所述固液样品消解处理包括:

水样消解:每个取10 mL的浸出液于100 mL的比色管中,分别加入2 mL的浓硝酸,于140℃的温度下加热并蒸发至2 mL左右,再定容到100 mL,最后稀释10倍装于15 mL的离心管中冷藏待测;

固体消解:称取0.1 g的试验样品于坩埚中,加4 mL的HF、2 mL的HNO<sub>3</sub>和0.5 mL的HClO<sub>4</sub>于坩埚中,在180℃下加热至近干,并重复3次;之后再加2 mL的HNO<sub>3</sub>,于140℃下加热至近干;最后移至25 mL的比色管中定容至25 mL后再稀释1000倍装于15 mL的离心管中冷藏待测。

5. 根据权利要求1所述的利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法,其特征在于:样品在反应釜中设定的工况:加热温度为300℃、反应时间为120 min、釜内水样pH为8.5。

## 利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种垃圾焚烧飞灰重金属处理方法,具体说是一种利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法,属于环境保护技术领域。

### 背景技术

[0002] 目前我国生活垃圾焚烧飞灰处置方法主要有水泥窑协同处置、高温等离子熔融技术和化学药剂稳定。前者会产生水洗废水,且存在挥发性重金属稳定效果差,稳定时间有限制的缺点;高温等离子熔融技术能耗大,代价昂贵,处理量小;而化学药剂不能同时稳定飞灰中多种重金属;所以处理效果明显,对飞灰的适应性又强,能够同时稳定多种重金属,而且处理前后体积变化不大的水热法技术便受到了广泛关注。水热法稳定飞灰中的重金属,是通过在水热环境中将重金属固定在一个稳定的固体中,即运用飞灰中的硅铝钙等元素,使它们在碱性条件下,在水热过程中生成结构非常稳定的沸石类、硅酸钙类和水滑石类等硅铝酸盐矿物,从而使飞灰中的重金属稳定于其中不易浸出。

[0003] 目前垃圾焚烧飞灰的水热处理方法主要有三种,分别是传统水热法、添加剂辅助水热法和微波水热法。国外Bayuseno等发现水热法下,飞灰在NaOH浓度为0.5 mol/L且180℃反应48 h时,飞灰中的铝形成了大量的含铝雪硅钙石和加藤石。此外Miyake等同样研究发现在水热条件下向城市垃圾焚烧飞灰添加NaOH溶液,成功合成了沸石A( $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ )与沸石P( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ),还有其他新的晶体相,比如雪硅钙石和方钠石。国内马晓军和金剑等研究也发现了水热法能使飞灰中的重金属浸出毒性大大减少。王磊尝试在水热法中添加硅铝盐,发现能够对重金属的稳定起到强化的效果。谢金龙等进一步运用水热法,发现其中添加碳酰肼试剂能同时实现降解飞灰中的二噁英和减轻重金属毒性的目的。此外,蒋旭光等进一步发现微波技术能加快水热法合成沸石物质来稳定焚烧飞灰中重金属的反应过程。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是,克服现有技术的缺点,提供一种利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法,通过对处理工艺的改进和优化,促使飞灰中重金属的不稳定形态向较为稳定的残渣态转变;并且能改变飞灰表面结构,使其表面的孔洞增大,雪硅钙石等晶体更加聚集,从而使重金属更易地固定于飞灰晶体中不易浸出。

[0005] 为了解决以上技术问题,本发明提供一种利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法,包括以下步骤:

- (1) 样品处理,将飞灰用水洗脱氯后经过24 h烘干;
- (2) 将处理后的飞灰投入至反应釜中,按液固比4-6:1 mL/g加入纯水,调节pH至7-8.5;
- (3) 对反应釜进行升温,控制反应釜反应温度280-300℃,设定初始纯氧分压为1 MPa,反应时间60-120 min;

(4) 反应完成后,对釜内固液样品进行分别消解处理,存入离心管中冷藏待测;

(5) 用电感耦合等离子体质谱仪检测试样的重金属含量。

[0006] 本发明进一步限定的技术方案是:前述的利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法,所述水洗脱氯采用液固比为4:1的纯水进行三级水洗,冲洗时间为20 min,水洗时搅拌采用匀速对飞灰样本搅拌,搅拌速率为750 rpm。

[0007] 前述的利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法,所述反应釜为带有机械搅拌器的高温高压反应釜,加料总体积不超过反应釜容积的2/3,加热最高温度为320℃,反应釜压力表显示量程为0~25MPa。

[0008] 前述的利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法,所述固液样品消解处理包括:

水样消解:每个取10 mL的浸出液于100 mL的比色管中,分别加入2 mL的浓硝酸,于140℃的温度下加热并蒸发至2 mL左右,再定容到100 mL,最后稀释10倍装于15 mL的离心管中冷藏待测;

固体消解:称取0.1 g的试验样品于坩埚中,加4 mL的HF、2 mL的HNO<sub>3</sub>和0.5 mL的HClO<sub>4</sub>于坩埚中,在180℃下加热至近干,并重复3次;之后再加2 mL的HNO<sub>3</sub>,于140℃下加热至近干;最后移至25 mL的比色管中定容至25 mL后再稀释1000倍装于15 mL的离心管中冷藏待测。

[0009] 进一步的,前述的利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法,样品在反应釜中设定的工况:加热温度为300℃、反应时间为120 min、釜内水样pH为8.5。

[0010] 本发明的有益效果是:本发明发现温度是水热氧化稳定飞灰重金属的关键因子,一定范围内温度越高重金属稳定效果越好。最优综合参数下即温度为300℃、时间为120 min、pH为8.5、不添加催化剂时水热氧化时飞灰中所有重金属浸出毒性都符合《污水综合排放标准》(GB 8978)中的要求,其中Pb、Ni和Cu的稳定效果高达98.9%、90.3%和87.7%。水热氧化的反应时间、pH对稳定飞灰重金属的影响不稳定;添加Ce-Mn催化剂对稳定飞灰重金属作用不明显,过量反而会抑制重金属的稳定。

[0011] 水热氧化能促使飞灰中重金属的不稳定形态如酸可溶态向较为稳定的残渣态转变;并且能改变飞灰表面结构,使其表面的孔洞增大,雪硅钙石等晶体更加聚集,从而使重金属更易地固定于飞灰晶体中不易浸出;如稳定效果较好地Pb、Cu和Zn,它们残渣态的比例有了显著提升,分别上升了171.43%、18.18%和120.59%,Ni更是由0上升到26%。

## 附图说明

[0012] 图1为本实施例温度对飞灰重金属稳定的影响对比图。

[0013] 图2为本实施例时间对飞灰重金属稳定的影响。

[0014] 图3为本实施例pH对飞灰重金属稳定的影响。

[0015] 图4为本实施例水热法处理前飞灰电镜图。

[0016] 图5为本实施例水热法处理后飞灰电镜图。

## 具体实施方式

[0017] 本实施例提供一种利用水热氧化法处理生活垃圾焚烧飞灰重金属的方法,包括

以下步骤:

- (1) 样品处理,将飞灰用水洗脱氯后经过24 h烘干;
- (2) 将处理后的飞灰投入至反应釜中,按液固比4:1 mL/g加入纯水,调节pH至8.5;
- (3) 对反应釜进行升温,控制反应釜反应温度300℃,设定初始纯氧分压为1 MPa,反应时间120 min;
- (4) 反应完成后,对釜内固液样品进行分别消解处理,存入离心管中冷藏待测;
- (5) 用电感耦合等离子体质谱仪检测试样的重金属含量。

[0018] 本实施例的样品某生活垃圾焚烧厂炉排炉焚烧炉,重金属元素含量见下表:

元素	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	As	Mn
mg/kg	6623.87	1450.84	355.62	93.58	763.98	42.24	60.83	278.78

因飞灰中含有大量的氯盐,所以选用水洗脱氯后经过24 h烘干的飞灰作为研究样品。水洗条件:液固比为4:1、时间为20 min、水洗液使用纯水、搅拌速度为中速,进行三级水洗。反应釜分为控制器及反应釜主体两部分,反应釜主体又分为反应系统、加热系统、进气及排气系统。反应釜容量为500 mL,为带有机械搅拌器的高温高压反应釜,加料总体积不超过反应釜容积的2/3,加热最高温度为320℃,压力表显示量程为0~25MPa。

[0019] 水样消解:每个取10 mL的浸出液于100 mL的比色管中,分别加入2 mL的浓硝酸(GR),于140℃的温度下加热并蒸发至2 mL左右,再定容到100 mL,最后稀释10倍装于15 mL的离心管中冷藏待测。

[0020] 固体消解:称取0.1 g的试验样品于坩埚中,加4 mL的HF(GR)、2 mL的HNO<sub>3</sub>和0.5 mL的HClO<sub>4</sub>于坩埚中,在180℃下加热至近干,重复3次,之后再加2 mL的HNO<sub>3</sub>,于140℃下加热至近干。最后移至25 mL的比色管中定容至25 mL后再稀释1000倍装于15 mL的离心管中冷藏待测。

[0021] 最后用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)检测重金属含量,经检测,结果如下:

重金属(mg/L)	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	As
飞灰	0.148	0.176	0.004	0.335	2.322	2.000	ND	ND
GB 8978	2.0	1.0	0.1	1.5	0.5	1.0	2.0	0.5

水热氧化温度对飞灰重金属稳定的影响

如图1所示,列出了不同温度处理后飞灰残渣中重金属的浸出变化。飞灰在经过水热氧化后其浸出液中的Cu、Ni、Pb重金属的浓度元素浓度均有不同程度地减少。从240℃~300℃中,随着温度的提高,水热氧化稳定的效果越来越明显;尤其当温度升高到300℃时,Cu、Ni、Pb三种重金属的浸出量皆低于0.25 mg/L,并且所有检测的重金属浸出浓度都低于国家浓度限值。由此可见增加反应温度有利于原料中硅铝酸盐矿物的形成,提高产物的结晶度,从而有效地将飞灰中的重金属包裹于其中,大大减少了浸出风险。

[0022] 水热氧化时间对飞灰重金属稳定的影响

水热氧化时间的不同,飞灰浸出液中各重金属浓度如图2所示。随着水热反应时间由60 min上升到90 min,Cu、Ni和Zn的稳定效果呈现渐好的趋势。但随着时间的延长,Cu、Ni、Pb这三类重金属的浸出浓度发生了反弹,产生了明显上升的趋势,Cu由0.22 mg/L上升到了1.47 mg/L,Ni由0.35 mg/L上升到了1.05 mg/L,Pb由0.15 mg/L上升到了1.52 mg/L,

皆超过了污水排放标准限值。水热氧化时间过长可能导致因水热处理形成的部分硅酸盐矿物质再次分解,从而导致各重金属浸出液浓度出现反弹。Caprai等的研究中,就出现因水热处理时间延长到8 h,导致了钙矾石和单硫酸酯的分解,污染物浸出浓度增加的现象。

#### [0023] 水热氧化pH对飞灰重金属稳定的影响

反应pH为7、12以及原始pH(8.5)时,水热氧化稳定飞灰中的重金属效果如图3。当水热氧化pH为7时,稳定效果最为明显,所有浸出液中重金属元素的浓度都低于国家限值。其中Cu、Ni的稳定率达到75%以上,而Pb的稳定率更是高达99%。随着pH的升高,当达到8.5的时候,大部分重金属浸出浓度反而出现大幅上升。当pH达到12时,Pb的浸出量大幅增加,增大到了3.11 mg/L,可见pH过高可能导致无法形成足量的硅铝酸盐矿物,并且有些重金属还会形成络合物溶解于水热液中,如Pb、Zn等就能形成 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 等络合物再次溶于水中使重金属浸出浓度再次升高。其他重金属的浸出浓度在pH达到12时虽有下降但仍高于pH为7时。

[0024] 水热法是通过物理/化学吸附、离子交换和物理封装等形式将重金属固定在硅铝酸盐矿物的结构中,从而使飞灰中的重金属稳定于其中不易浸出。图4和图5分别列出了水洗后飞灰、240℃水热法处理后飞灰在20000倍SEM电镜下的形貌变化。水洗后飞灰表面附着大量小球,并且空隙众多,整体呈蜂窝状。说明飞灰水洗后脱除了大量的无机盐,飞灰的表面结构被分散,比表面积增大;经过240℃的水热处理后,飞灰表面发生聚合,形状由蜂窝球状变为花瓣状,表面的孔洞增大,雪硅钙石等晶体更加聚集。其夹层中存在着游离的 $\text{Ca}^{2+}$ 和水分子,在高温条件下,随着水分子的进出,外界的重金属离子,如Zn、Pb、Cd、Cr等能够进入雪硅钙石晶格内部,将 $\text{Ca}^{2+}$ 置换出来,从而完成对重金属的包裹。

[0025] 除上述实施例外,本发明还可以有其他实施方式。凡采用等同替换或等效变换形成的技术方案,均落在本发明要求的保护范围。

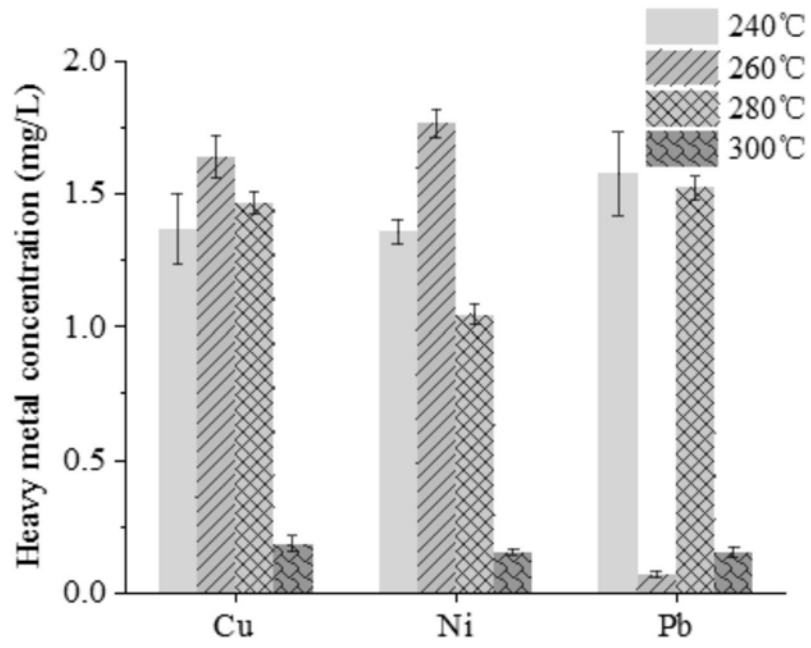


图1

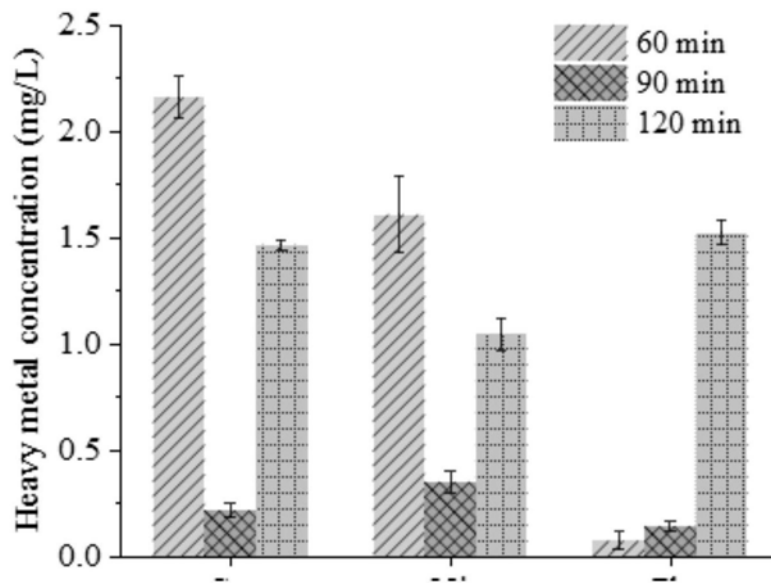


图2

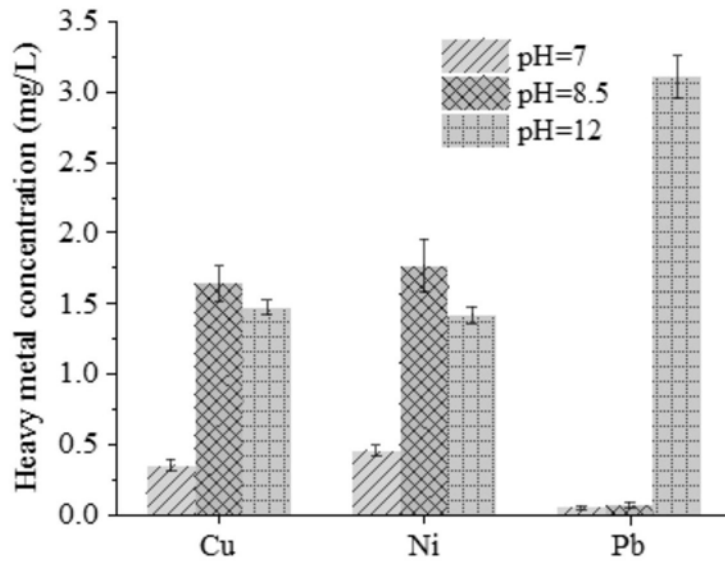


图3

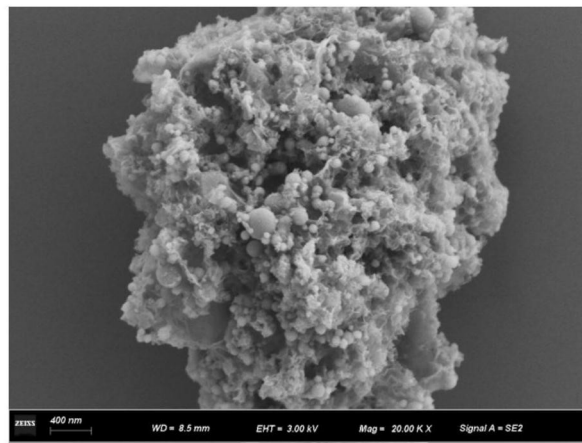


图4

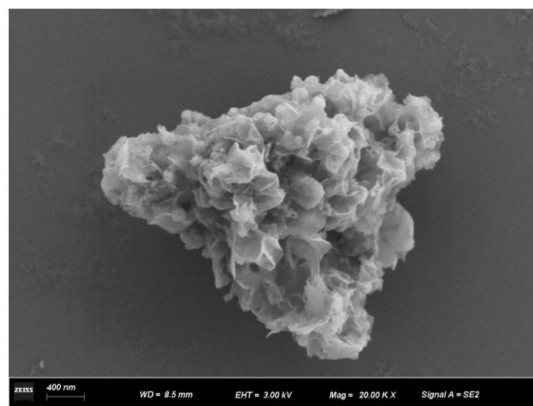


图5