

李潇鼎, 田书磊, 吴宗儒, 等. 焚烧飞灰水热合成托贝莫来石过程中重金属的固化特性 [J]. 环境工程技术学报, 2024, 14(1): 164-173.

LI X D, TIAN S L, WU Z R, et al. Characterization of heavy metals solidification during hydrothermal synthesis of tobermorite from incineration fly ash [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2024, 14(1): 164-173.

焚烧飞灰水热合成托贝莫来石过程中重金属的固化特性

李潇鼎^{1,2}, 田书磊², 吴宗儒², 吴骞², 王嵯², 周晓雅², 周秀艳^{3*}, 吴昊^{2*}

1. 东北大学资源与土木工程学院

2. 环境基准与风险评估国家重点实验室, 中国环境科学研究院

3. 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院

摘要 城市生活垃圾焚烧飞灰的环境安全利用处置已成为当前环境管理部门和行业部门亟待解决的问题。为降低焚烧飞灰中重金属对环境的潜在风险, 以水洗飞灰为原料水热合成托贝莫来石, 探讨 Ca 与 (Si+Al) 的摩尔比 [以 Ca/(Si+Al) 表示] 对水热产物的晶相组成、微观形貌和表面官能团的影响, 研究水热过程中重金属 (Hg、Ni、Pb、Zn 和 Cr) 的浸出浓度、浸出率、液相迁移率、形态分布和环境风险的变化。结果表明: Ca/(Si+Al) 对水热产物的类型具有重要影响, Ca/(Si+Al) 的增加有利于抑制沸石类结构的生成, 促进托贝莫来石的形成。随着托贝莫来石的形成, 水热产物中 5 种重金属的毒性浸出浓度和浸出率逐渐降低, 相较于水洗飞灰, 在最佳比例为 1.10 的条件下水热产物中重金属的浸出浓度分别下降 99.5%、99.0%、99.4%、88.9% 和 63.7%, 浸出率低至 0.25%、0.08%、0.01%、0.01% 和 2.73%, 同时重金属向液相的迁移率仅为 1.41%、4.28%、0.29%、0.05% 和 0%, 表明大部分重金属均稳定地存在于固相产物中, 而不是迁移至水热液中。这归因于托贝莫来石的形成增加了 5 种重金属残渣态的占比, 降低了重金属的迁移性。风险评价指数 (risk assessment code, RAC) 结果显示, 最佳比例条件下水热产物中 5 种重金属的 RAC 均低于 10%, 达到环境低风险水平。综上, 水热合成托贝莫来石是一种稳定焚烧飞灰中重金属很有前景的方法, 为富含重金属的危险废物的安全处置和回收利用提供了一种可行的替代方案。

关键词 垃圾焚烧飞灰; 托贝莫来石; 无害化; 水热处理; 浸出毒性

中图分类号: X705 文章编号: 1674-991X(2024)01-0164-10 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20230312

Characterization of heavy metals solidification during hydrothermal synthesis of tobermorite from incineration fly ash

LI Xiaoding^{1,2}, TIAN Shulei², WU Zongru², WU Qian², WANG Cuo²,
ZHOU Jieya², ZHOU Xiuyan^{3*}, WU Hao^{2*}

1. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University

2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences

3. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao

Abstract The environmentally safe utilization and disposal of municipal solid waste incineration fly ash is an urgent problem that needs to be addressed by environmental management and industry departments. To mitigate the potential risk of heavy metals in incineration fly ash to the environment, the effects of Ca/(Si+Al) (molar ratio) on the crystalline phase composition, microscopic morphology, and surface functional groups of hydrothermally synthesized tobermorite using washed fly ash were investigated. Additionally, the changes in leaching concentration, leaching rate, liquid-phase mobility, morphological distribution, and environmental risk of heavy metals (Hg, Ni, Pb, Zn, and Cr) during the hydrothermal process were examined. The results demonstrated that Ca/(Si+Al) had a significant impact on the type of hydrothermal products, higher Ca/(Si+Al) molar ratio was favorable for inhibiting the formation of zeolite-like structures and promoting the formation of tobermorite. As tobermorite formed, the toxic leaching concentrations and leaching rates of the five heavy metals in the hydrothermal products gradually

收稿日期: 2023-04-23

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1906902); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (2019YSKY-027)

作者简介: 李潇鼎 (1998—), 男, 硕士研究生, 主要从事危险废物无害化与资源化研究, 2659366488@qq.com

* 责任作者: 1. 周秀艳 (1969—), 女, 教授, 博士, 主要从事重金属废水处理矿物材料研究, 616931285@qq.com

2. 吴昊 (1981—), 男, 工程师, 主要从事危险废物污染控制技术和清洁生产研究, wuhao@craes.Org.cn

decreased. Compared to washed fly ash, the leaching concentrations of heavy metals in the hydrothermal products under the optimal ratio (1.1) condition decreased by 99.5%, 99.0%, 99.4%, 88.9%, and 63.7%, respectively, while the leaching rates reached as low as 0.25%, 0.08%, 0.01%, 0.01%, and 2.73%. Moreover, the migration of heavy metals to the liquid phase was limited to 1.41%, 4.28%, 0.29%, 0.05%, and 0%, indicating that most heavy metals were stably present in solid-phase products rather than migrating to the hydrothermal liquid. This was attributed to the formation of tobermorite, which increased the proportion of the five heavy metal residue states and decreased heavy metal mobility. The risk assessment code (RAC) results revealed that RAC of the five heavy metals in the hydrothermal products under the optimal ratio conditions was less than 10%, reaching an environmentally low-risk level. In summary, hydrothermal synthesis of tobermorite was a promising method for stabilizing heavy metals in incineration fly ash, providing a viable alternative for the safe disposal and recycling of hazardous wastes rich in heavy metals.

Key words waste incineration fly ash; tobermorite; harmless; hydrothermal treatment; leaching toxicity

随着经济的发展和城市化进程的加快,城市生活垃圾的数量大幅增加。2021 年我国城市生活垃圾清运量达到 2.35 亿 t,相较于 2011 年的 1.64 亿 t 增长约 43%^[1]。据估计,2030 年我国城市生活垃圾清运量将超过 3 亿 t^[2]。焚烧技术因具有减容减量、节省土地资源、消除大部分有机物和病原微生物以及回收热能等优点成为处理城市生活垃圾的首选方式^[3-4]。2021 年,我国城市生活垃圾焚烧处理量达 1.80 亿 t,约占无害化处理量的 72%^[1]。然而,随着垃圾清运量的逐年增加以及垃圾焚烧技术在国内的大力推广,产生了大量高氯、高重金属的城市生活垃圾焚烧飞灰(FA)^[5],严重威胁了生态环境和人体健康。因此,如何安全有效地处置 FA 已经成为当前亟须解决的环境问题。

目前,我国 FA 多采用进入生活垃圾填埋场进行处置,但随着北京、上海、广东、江苏、浙江等省(市)的生活垃圾填埋场已封场或即将封场,新建填埋场选址困难,新产生的 FA 面临着无处填埋的窘境^[6]。对此,诸多学者对 FA 的处理处置开展了研究,包括固化/稳定化(水泥固化^[7])、热处理(玻璃化^[8]、熔融^[9]和烧结^[10])和分离萃取(生物浸提^[11]、化学浸提^[12])等。水泥固化因其成本低廉、工业设备简单而被广泛应用,但重金属长期稳定性和水泥耐久性为主要问题^[13]。分离萃取技术通过有机溶剂、无机溶剂或生物浸提剂可以有效分离 FA 中的重金属和可溶性氯盐^[14],但大量化学试剂的消耗和产生的废液难处置的问题限制了其工业应用^[15]。传统的热处理方法对于 FA 中非挥发性重金属具有良好的固化效果,尤其是玻璃化^[16],但因其设备复杂和能耗高极大增加了处理成本^[17]。因此,找到一种集经济、节能和高效于一体的处置方法成为学者研究的重点。

近年来,水热技术因能耗低、设备简单、无害化

效果好等优点,引起了国内外学者的关注。水热条件下分子运动加快、离子积常数增加、化学反应速率显著提高,可将 FA 中的 Ca、Si 和 Al 等元素转化为更稳定的硅铝酸盐矿物(如沸石类、硅酸钙类和水滑石类),实现对 FA 中重金属的固化/稳定化,达到“解毒”的目的^[18]。Bayuseno 等^[19]采用碱法水热处理 FA,发现水热过程中可形成多种硅铝酸盐矿物,包括方沸石、羟基钙霞石和托贝莫来石[tobermorite, $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]等,使 Zn 和 Pb 的浸出毒性分别降低 93.2% 和 94.1%。阮熠^[20]将炉排炉 FA 与流化床 FA 协同水热处置,形成大量水钙铝榴石和托贝莫来石等硅铝酸盐矿物,重金属(Cd、Cr、Cu、Pb、Zn)浸出浓度显著降低,远低于填埋标准。

托贝莫来石是一类重要的硅酸钙矿物,对重金属的稳定具有重要作用^[18-19,21],同时其优良的离子交换性能可作为去除废水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 等重金属离子的有效吸附剂^[22],尤其是部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代的托贝莫来石。研究表明,Al 的掺入不仅可以加速托贝莫来石的形成,还会产生电荷不平衡,使其具有更加优异的离子交换性能^[23-24]。此外,托贝莫来石因其轻质、抗压强度高、导热系数低的特点也被广泛应用于隔热和耐火建筑材料^[25-26]。托贝莫来石的形成受多种因素的影响,包括 Ca 与 (Si+Al) 的摩尔比[以 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 表示]、时间、温度等。研究表明, $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 是影响合成的关键因素,其最佳范围为 0.6~1.2^[27]。然而,由于垃圾焚烧过程中会向洗涤器中注入大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以去除酸性气体^[28],因此 FA 中 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 较高,若要合成托贝莫来石需添加额外硅铝源来调节比例。此外,相关研究表明 FA 中大量的氯会阻碍托贝莫来石前驱体[C—(A)—S—H 凝胶]的形成^[29],进而影响托贝莫来石的结晶,因此合成前需将 FA 进行脱氯预处理。

目前关于 FA 合成托贝莫来石稳定重金属的研究仅限于产物的浸出毒性,对合成过程中重金属的液相迁移规律、分布形态和环境风险评估关注较少^[30-32]。因此本研究以经过水洗脱氯的 FA(WFA)为原料水热合成托贝莫来石,探究 Ca/(Si+Al) 对水热产物晶相组成、微观形貌和表面官能团的影响,同时分析水热过程中重金属在固相产物和水热液中的分布规律以及表征产物中重金属的浸出行为、形态演变和环境风险,以期为 FA 基托贝莫来石的后续应用提供试验与理论基础。

1 材料与方法

1.1 原料

WFA 样品取自北京市某水泥厂,该厂采用飞灰

水洗脱盐(FWD)技术对 FA 进行水洗预处理,工艺流程如图 1 所示。首先将 FA 以密闭方式送入飞灰料仓中,将计量好的 FA 与水混合制成浆料,经过三级逆流漂洗工艺后利用气流烘干机低温烘干形成 WFA。试验样品经混匀后放入烘箱,在 105 ℃ 条件下烘干 24 h。

WFA 的主要化学成分如表 1 所示。WFA 主要由 Ca(78.9%)、Si(2.80%)、Fe(2.40%)、S(4.19%)和 Al(1.29%)组成,Ca 主要来源于烟气脱酸过程中大量加入的石灰石等物质。WFA 中的 Ca/(Si+Al) 和 Al/(Si+Al) 约为 19.29 和 0.68,远超出合成托贝莫来石的比例范围^[21],因此需额外添加 Si 源和 Al 源调节比例。WFA 的微观形貌呈球形或椭圆形颗粒,颗粒之间紧密连接,孔隙率较低(图 2)。

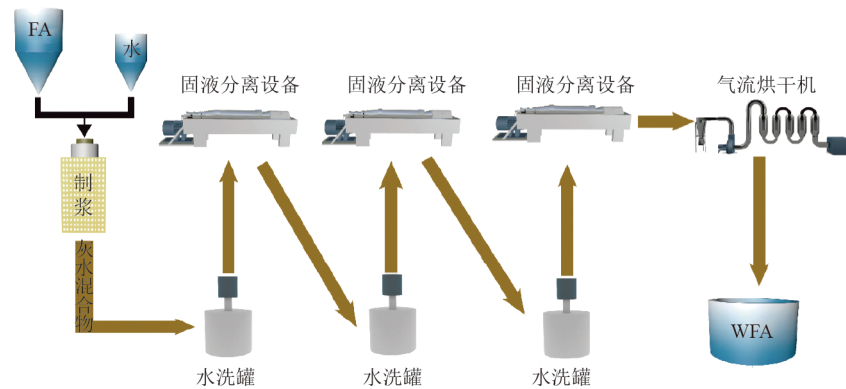


图 1 FWD 工艺流程示意

Fig.1 FWD process flow diagram

表 1 WFA 的化学组成

Table 1 Chemical composition of WFA

元素	占比/%	元素	占比/%
Ca	78.9	K	0.90
Si	2.80	Ti	1.35
Al	1.29	Fe	2.40
Cl	1.50	Zn	1.78
S	4.19	Na	0.59

1.2 水热合成试验

采用带有搅拌驱动器的 MC 500 型固定头多功能反应器进行水热试验,流程如图 3 所示。取 15 g WFA,加入 SiO₂ 和 Al₂O₃ 调节原料中 Al/(Si+Al) 为 0.15, Ca/(Si+Al) 依次为 0.60、0.83、1.10,调整比例后按照液固比为 10 mL:1 g 加入浓度为 2 mol/L 的 NaOH 溶液,将所得浆液在恒温磁力搅拌器中 50 ℃ 搅拌混合 5 h。将搅拌后的浆液放入带有聚四氟乙烯材质内衬的反应釜中,密封反应釜,将温度升至 200 ℃ 持续 8 h。反应结束后采用冷却水盘管将釜

体内温度降至室温,用布氏漏斗对浆体进行液固分离,水热产物用超纯水洗涤至中性后在 80 ℃ 下干燥 12 h。Ca/(Si+Al) 为 0.60、0.83、1.10 条件下的水热产物分别标记为 WHT-1、WHT-2 和 WHT-3。

1.3 重金属浸出毒性

WFA 及其水热产物的重金属毒性浸出试验参照 HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》进行,采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES, 5100 SVDV, Agilent, 美国)测定重金属浓度,浸出毒性标准参照 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》。

重金属浸出率的计算公式如下:

$$n = \frac{t}{H} \times 100\% \quad (1)$$

式中: n 为浸出率,%; t 为目标金属的浸出毒性, mg/kg; H 为目标金属在样品中的浓度, mg/kg。

水热过程中重金属向液相迁移率^[18]的计算公式如下:

$$w = \frac{C_i \times V}{W_i \times m \times 10^{-3}} \times 100\% \quad (2)$$

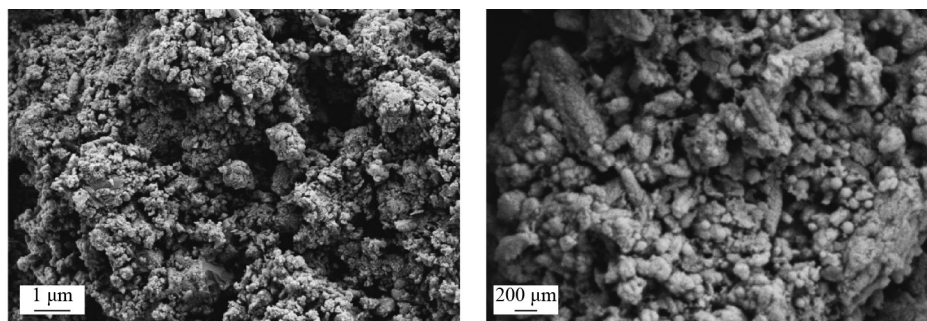


图 2 WFA 的微观形貌

Fig.2 Micromorphology of WFA

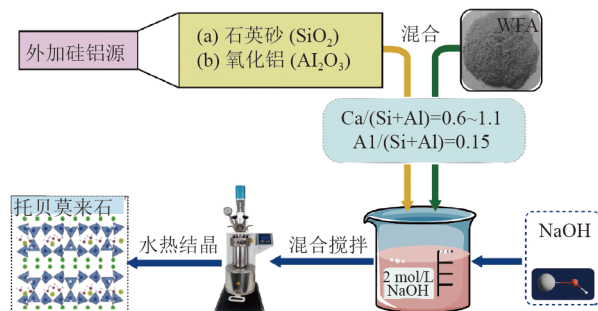


图 3 水热合成托贝莫来石的流程

Fig.3 Flow chart of hydrothermal synthesis of tobermorite

式中: w 为水热过程中重金属向液相中的迁移率, %; C_i 为水热液中重金属 i (Cr、Cd、Zn、Pb、Hg) 的浓度, mg/L; V 为对应水热液的体积, L; W_i 为 WFA 中重金属 i 的浓度, mg/kg; m 为 WFA 的质量, g。

1.4 重金属含量

WFA 及其水热产物中 Pb、Cr、Zn、Ni 浓度参照 HJ 766—2015《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》采用耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, HR-TCP-MS, Finigan-MAT, 德国)测定, WFA 及其水热产物中 Hg 浓度参照 GB/T 22105.1—2008《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第 1 部分: 土壤中总汞的测定》采用原子荧光光度计 (AFS-2202E, 北京海光) 测定。

1.5 重金属形态提取

采用改进 BCR (Community Bureau of Reference) 四步连续提取法^[33]对 WFA 和水热产物进行重金属化学形态分析, 提取液经 0.45 μm 滤膜过滤后采用 ICP-MS 测定提取液中的重金属浓度。

目标重金属的风险评价指数 (risk assessment code, RAC) 定义为弱酸可提取态所占比例^[34], 计算方法如下:

$$RAC = \frac{C_{F1}}{C_{F1} + C_{F2} + C_{F3} + C_{F4}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: C_{F1} 为弱酸可提取态浓度, mg/kg; C_{F2} 为可还原态浓度, mg/kg; C_{F3} 为可氧化态浓度, mg/kg; C_{F4} 为

残渣态浓度, mg/kg。

1.6 分析测试方法

采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, BRUKER OPTICS, 德国) 测定 WFA 和水热产物的晶相组成; 采用扫描电子显微镜-能谱仪 (SEM-EDS, ZWISSigma 300, 德国) 观察 WFA 和水热产物的微观形貌; 采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR-650, 天津港东科技) 分析测定 WFA 及其水热产物的表面官能团; 使用 ICP-OES 测定水热液中 Zn、Pb、Cr、Cd 的浓度; 采用原子荧光光度计测定水热液中 Hg 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 水热合成托贝莫来石

2.1.1 矿物相分析

WFA 和水热产物的 XRD 图谱如图 4 所示。WFA 的晶相组成主要包括石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、方解石 (CaCO_3)、石英 (SiO_2) 和硬石膏 (CaSO_4)。经水热处理后, 石膏、硬石膏和石英的特征峰消失, 所有产物在 2θ 为 7.76° 、 16.3° 、 28.9° 和 29.9° 处均发现托贝莫来石晶体峰位, 说明在碱性水热条件下石膏和石英发生溶解, 为后续硅铝酸盐矿物的形成提供 Ca 和 Si 元素。WHT-1 水热产物中发现大量方沸石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 和青金石 ($\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$) 与托贝莫来石共存。这可能是由于在低 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 时, 随着 SiO_2 和 Al_2O_3 的溶解, 溶液中较低的 Ca^{2+} 浓度更有利于形成硅铝酸盐凝胶, 进而结晶形成沸石类 (方沸石、青金石) 硅铝酸盐矿物; 随着反应的进行, 方沸石和青金石的形成消耗了溶液中大量 Si 和 Al, 此时体系中 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 得到提升, 更有利于富含 Ca 的 C—S—H 凝胶形成, 因此出现托贝莫来石特征峰^[20]。Ca/(Si+Al) 的增加更有利于形成 Ca 含量较高的水化硅 (铝) 酸钙 [C—(A)—S—H] 凝胶, 因此方沸石和青金石等矿物相消失, 托贝莫来石特征峰强度逐渐增强。结果表明, Ca/(Si+Al) 对产物类型有重要影响, 较高的 Ca/(Si+Al) 更有利于托贝莫来石的

形成。

2.1.2 微观形貌分析

水热产物的 SEM、EDS 分析结果见图 5、图 6。经水热处理后微观形貌发生较大改变, WHT-1 表面出现大量大小不一、不规则的片状晶体, 但大部分仍以聚集体的形态存在, 孔隙率较低。随着 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 的增加, WHT-2 表面片状物质的结晶更加明显, 同时聚集体逐渐解聚, 形成更多的片状结构。当 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 为 1.10 时, WHT-3 中出现大量板条状晶体, 彼此相互交错形成高孔隙率结构, 这是托贝莫来石的典型结构^[35-36], 这种结构可以大大增加其表面积, 更有利于重金属的吸附。同时, EDS 分析结果检测到水热产物由 Ca、Si、Al、C 和 O 等元素组成, WHT-1、WHT-2 和 WHT-3 水热产物中 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 分别为 0.36、0.48 和 0.87, 可见 WHT-3 更接近理想托贝莫来石晶体的

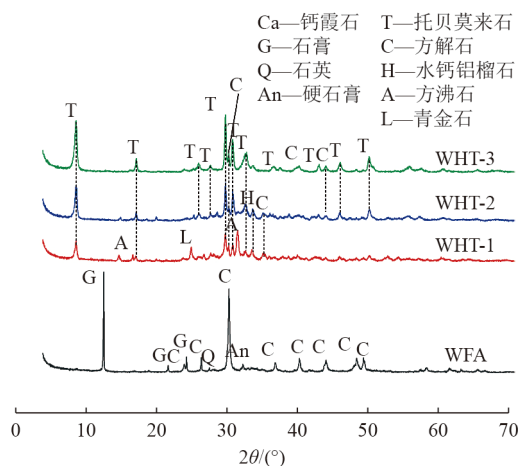


图 4 WFA 和水热产物的 XRD 分析

Fig.4 XRD analysis of WFA and hydrothermal products $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ (0.85), 进一步证明 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 的增加更有利于合成托贝莫来石晶体。

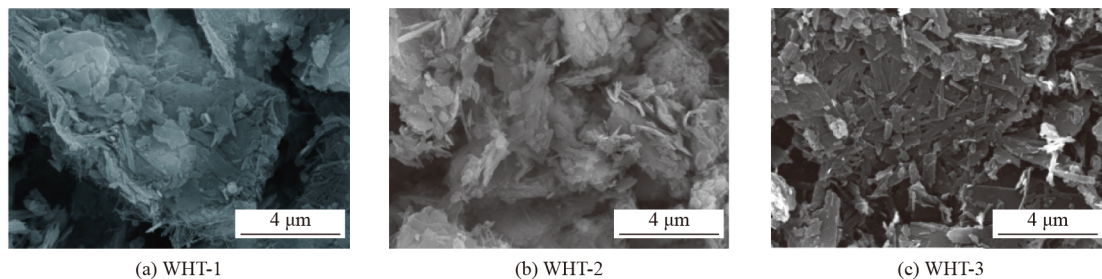


图 5 水热产物的 SEM 分析

Fig.5 SEM analysis of hydrothermal products

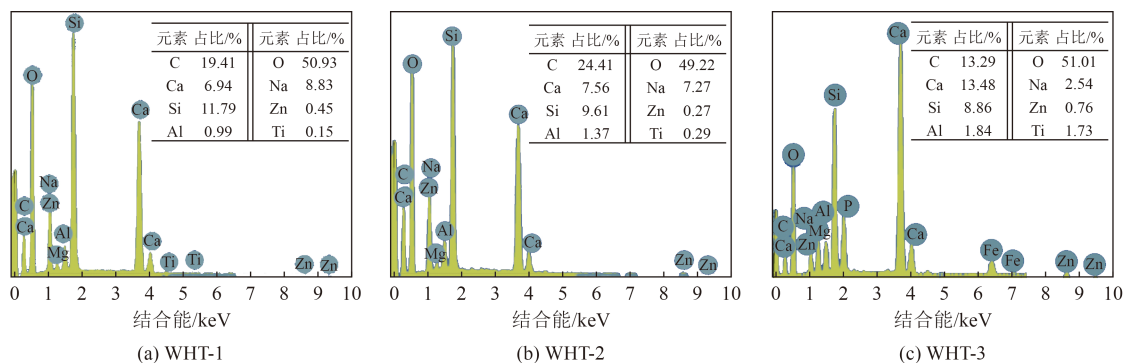


图 6 水热产物的 EDS 分析

Fig.6 EDS analysis of hydrothermal products

2.1.3 FTIR 分析

FTIR 已被用于描述原子堆积模式下晶体和非晶材料的复杂化学结构, WFA 和水热产物主要特征峰位置和强度如图 7 所示。WFA 中 3417 cm^{-1} 附近的宽吸收峰为 O—H 的伸缩振动^[37], 1425 和 873 cm^{-1} 附近的吸收峰归因于 CO_3^{2-} 的振动^[38], 713 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 Si—O(石英)的振动^[39], 以上结果表明 WFA 中存在 CaCO_3 和 SiO_2 。水热处理后, 水

热产物 WHT-1、WHT-2 和 WHT-3 在 451 和 664 cm^{-1} 附近均出现 1 个新的吸收峰, 这是由于 O—Si—O 的弯曲振动和 Si—O—Si 的伸缩振动^[37]引起的, 表明水热产物中硅酸盐结构的形成。WHT-1 样品在 1000 cm^{-1} 附近出现的吸收峰对应沸石中 TO_4 (T 为 Si 或 Al) 的不对称伸缩振动^[40], 表明 WHT-1 样品中存在沸石结构, 这与 XRD 分析相一致。 960 cm^{-1} 处的吸收峰归因于托贝莫来石 Q^2 位点 Si—O 的拉伸振动^[41],

随着 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 从 0.60 增至 1.10, 此处的吸收峰强度逐渐增强, 表明托贝莫来石的结晶度逐渐增加; 同时波数从 967 cm^{-1} 位移至 956 cm^{-1} 附近, 这归因于 Al 元素掺入托贝莫来石形成了 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 结构, 因此加剧了 $\text{Si}-\text{O}$ 的不对称伸缩振动^[42]。 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 的增加抑制了沸石类结构的形成, 减少了 Al 的消耗, 因此更有利于 Al 掺入托贝莫来石结构, 图 6 也证明了这一点。 WHT-3 水热产物在 $1\,176\text{ cm}^{-1}$ 附近出现 1 个新的吸收峰, 是由托贝莫来石 Q^3 位点的 $\text{Si}-\text{O}$ 拉伸振动引起的, 这是托贝莫来石的特征带^[43], 表明形成了聚合度更高的托贝莫来石结构。 这是由于 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 的增加更有利于形成富含钙的 $\text{C}-(\text{A})-\text{S}-\text{H}$ 凝胶, 此时凝胶中的硅氧四面体大多以短链或二聚体的形式存在, 更有利于重排形成托贝莫来石晶体^[44]。 此外, Al 元素的掺入也可以增加托贝莫来石的聚合度^[45]。 $1\,639\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是层间水分子的 $\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动产生的, $3\,475\text{ cm}^{-1}$ 附近的宽峰归因于 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动^[41]。 $1\,434\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应 CO_3^{2-} 的不对称拉伸振动^[44], 这归因于水热产物制备过程中的碳化^[46]。 以上结果表明, WHT-3 中形成的托贝莫来石具有更好的结晶度和聚合度, 可能更有利于稳定重金属。

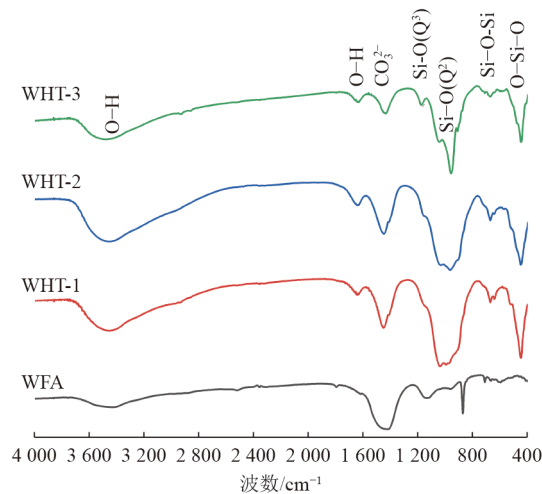


图 7 WFA 和水热产物的 FTIR 分析
Fig.7 FTIR analysis of WFA and hydrothermal products

2.2 重金属的稳定性

2.2.1 重金属的浸出浓度

WFA 和水热产物中存在大量重金属(表 2), 其浓度表现为 $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Hg}$ 。 WFA 中大量 Pb、Zn 的存在除了与垃圾本身相关以外, 还与 Pb 和 Zn 的存在形态相关, 在垃圾焚烧过程中 Pb、Zn 容易与 Cl 元素结合形成沸点较低的 ZnCl_2 和 PbCl_2 ^[47], 因此易挥发并最终吸附在飞灰表面。 然而重金属总

量不足以反映其稳定性, 因此采用硫酸硝酸法测定了 WFA 及其水热产物的浸出浓度(表 3)。 WFA 中 Hg 的浸出浓度为 0.210 mg/L , 为 GB 5085.3—2007 中规定限值的 2.1 倍, 因此 WFA 被归于危险固体废物。 经水热处理后, 产物中 Hg、Ni、Pb、Zn 和 Cr 的浸出浓度分别降低了 87.1%~99.5%、89.3%~99.0%、88.3%~99.4%、63.1%~88.9% 和 48.5%~63.7%, 远低于 GB 5085.3—2007 所规定的浓度限值。

表 2 WFA 和水热产物中的重金属浓度

Table 2 Heavy metal contents of WFA and hydrothermal products					mg/kg
样品	Hg	Ni	Pb	Zn	Cr
WFA	17.7	27.8	857.7	4 818.2	76.9
WHT-1	5.9	13.3	308.0	2 420.4	55.7
WHT-2	7.9	15.1	455.0	2 890.5	58.8
WHT-3	10.9	15.9	521.9	3 099.0	69.3

重金属浸出率是指重金属总量中可浸出部分的数量, 是揭示重金属可浸出比例的重要指标^[48], 可以更加直观地反映出水热前后固相产物中重金属浸出毒性的变化。 WFA 中 5 种重金属的浸出率分别为 11.86%、3.71%、0.38%、0.04% 和 7.09%(表 3)。 随着 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 的增加, 水热产物中 5 种重金属的浸出率呈下降趋势。 相较于 WFA, WHT-3 样品中 5 种重金属的浸出率分别降低了 97.89%、97.84%、97.37%、75.00% 和 61.49%, 表明重金属迁移性大大降低。 这可能是由于水热过程中的碱性条件促进了溶解的重金属与 OH^- 在液相中的沉淀^[18], 同时托贝莫来石的形成也对重金属的稳定有重要作用^[40]。 相较于 Hg、Ni、Pb 和 Zn, Cr 的浸出浓度和浸出率下降幅度较小, 这可能是由于托贝莫来石主要通过层间 Ca^{2+} 与重金属的离子交换作用将重金属吸附固定在晶格中^[12], 而飞灰中部分 Cr 以 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的形式存在, 由于价态效应, 托贝莫来石结构中的 Ca^{2+} 更容易与 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 等二价重金属交换^[49]。

2.2.2 重金属的液相迁移

在水热过程中, 较高的碱度会导致部分重金属转移至液相中。 尤其是当碱激发剂浓度超过 1 mol/L 时, Pb 和 Zn 的氧化物和氢氧化物会在强碱性条件下发生溶解, 形成 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 等配位阴离子, 具体反应过程如下^[50-51]:

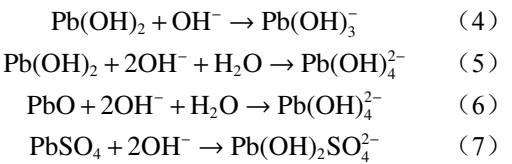
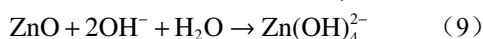
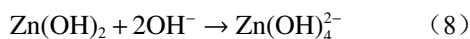


表 3 WFA 和水热产物中的重金属浸出浓度和浸出率

Table 3 Heavy metal leaching concentrations and leaching rates of WFA and hydrothermal products

样品	浸出浓度/(mg/L)					浸出率/%				
	Hg	Ni	Pb	Zn	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Cr
WFA	0.210	0.103	0.325	0.198	0.545	11.86	3.71	0.38	0.04	7.09
WHT-1	0.027	0.011	0.038	0.062	0.291	4.49	0.83	0.12	0.03	5.22
WHT-2	0.019	0.002	0.017	0.073	0.226	2.43	0.15	0.04	0.03	3.85
WHT-3	0.003	0.001	0.002	0.022	0.189	0.25	0.08	0.01	0.01	2.73
GB 5085.3—2007中浓度限值	0.10	5.00	5.00	100	15					



这些配合物会导致水热液中重金属浓度上升,通常合成的硅酸钙矿物对带负电荷的两性金属络合物吸附作用较弱。水热过程中重金属向液相的迁移率如图 8 所示。从图 8 可以看出, $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 较低时, WHT-1 中 Pb 的液相迁移率(18.96%)较高,这是因为水热液的碱度较高(pH 约为 13.7)。随着 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 的增加,重金属向液相中的迁移率逐渐降低,在 WHT-3 样品中 4 种重金属(Cr、Pb、Zn 和 Hg)的液相迁移率分别降至 1.41%、4.28%、0.29% 和 0.05%(由于 Ni 在水热液中的浓度低于检出限,故不做讨论),表明大部分重金属均稳定在水热产物之中,这可能与水热产物中托贝莫来石晶体逐渐增加有关^[52]。研究发现,托贝莫来石合成的各阶段具有稳定重金属的效果。在合成初期,托贝莫来石的前驱体 C—S—H 凝胶具有较大的比表面积和吸附能力^[53],可以吸附大量重金属。同时,重金属离子还可以与 Ca、Si 形成化合物,吸附沉淀在非晶态的 C—S—H 表面^[54]。在晶体成核生长的过程中,吸附在表面的重金属可以逐渐迁移至晶体内部,与层间的 Ca^{2+} 进行交换,从而进入晶格内部,实现重金属的固化^[50]。

2.2.3 重金属的形态分布

水热产物中重金属的生物有效性和流动性与重金属的形态分布息息相关^[55]。水热处理对 5 种重金属形态分布的影响如图 9 所示。重金属的流动性和生物有效性顺序依次为弱酸可提取态 (F1)>可还原态 (F2)>可氧化态 (F3)>残渣态 (F4)。由图 9 可见, WFA 中 Hg 含有大量 F1 形态,占比为 44.68%; Zn 主要以 F2 的形式存在(占比为 68%),具有较高的迁移性和生物有效性; Pb、Cr 和 Ni 主要以 F4 形态存在(占比分别为 62.1%、69.3% 和 56.9%),生物有效性和迁移性较低。经水热处理后,5 种重金属的 F1 形态和 F2 形态占比降低, F4 形态占比显著上升。尤其是 Zn 和 Hg, WHT-3 样品中 Zn 和 Hg 的

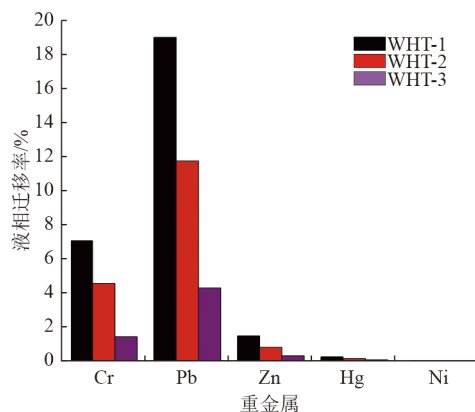


图 8 水热过程中重金属向液相的迁移率

Fig.8 Mobility of heavy metals to liquid phase during hydrothermal processes

F4 形态占比相较于 WFA 分别上升 72.3 和 44.3 个百分点。对于 Cr 而言,水热处理对其形态分布影响不大,随着 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 的增加, Cr 的 F1 形态占比仅降低 4.2 个百分点, F4 形态占比提升约 18 个百分点。表明托贝莫来石对 Cr 的固化效果有限,这也与水热产物中 Cr 的浸出率明显高于其他重金属的结果相一致。以上结果表明,托贝莫来石的形成可以将重金属转化为残渣态,大大降低重金属的迁移性与生物利用度。这归因于托贝莫来石形成过程中对重金属的物理/化学吸附^[52]、离子交换和物理包封^[29,49,56]作用,使重金属转化为不易浸出的组分,达到固化重金属的效果。

2.2.4 环境风险评估

RAC 也是评价水热处理前后 WFA 中重金属环境风险的重要指标,根据 RAC 可以将重金属环境风险分为 5 类:无风险水平 (<1%),低风险水平 (1%~10%),中等风险水平 (11%~30%),高风险水平 (31%~50%),极高风险水平 (>50%)。WFA 和水热产物的 RAC 评价结果显示(表 4), WFA 中只有 Zn 的 RAC 小于 1%,表明其无环境风险; Cr 和 Pb 的 RAC 分别为 6.52% 和 2.03%,具有低环境风险; Ni 的 RAC 为 13.56%,具有中等环境风险; Hg 的

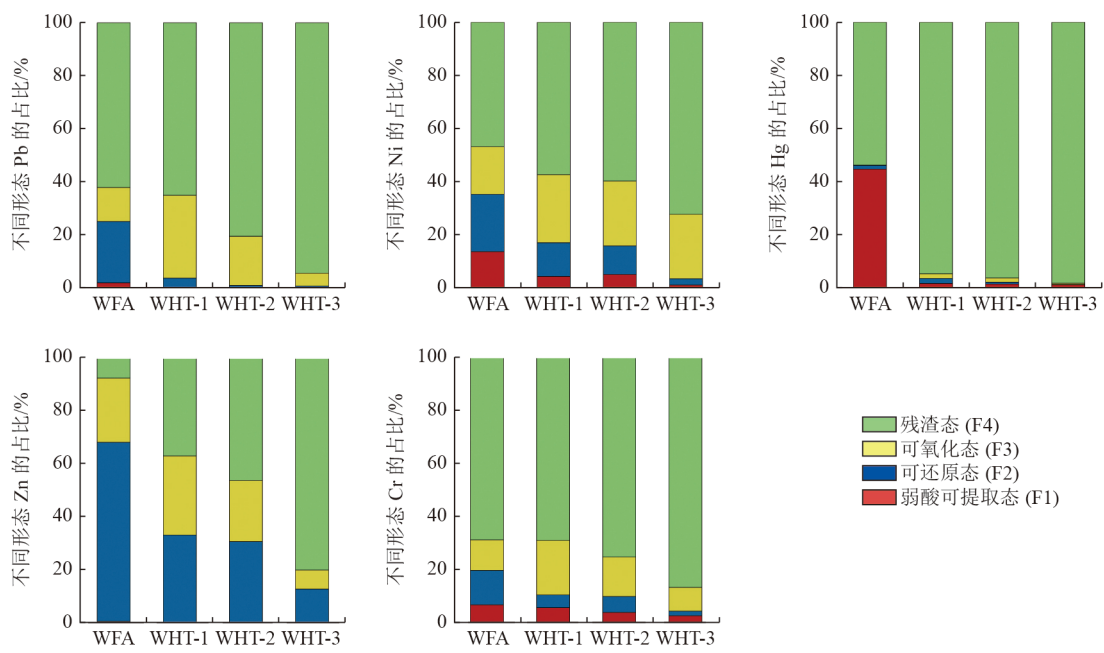


图 9 WFA 和水热产物的 BCR 形态分析

Fig.9 BCR morphological analysis of WFA and hydrothermal products

RAC 高达 44.68%，具有高环境风险。在水热过程中，随着 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 的增加，5 种重金属的 RAC 逐渐降低。WHT-3 样品中 Hg、Ni、Pb、Zn 和 Cr 的 RAC 分别降至 1.04%、0.95%、0.04%、0.04% 和 2.40%，其中 Hg 和 Cr 降至低风险水平，而 Ni、Zn 和 Pb 均达到无风险水平(<1%)。

表 4 WFA 和水热产物的 RAC 评价结果

Table 4 Results of RAC evaluation of WFA and hydrothermal products

样品	Hg	Ni	Zn	Pb	Cr
WFA	44.68	13.56	0.57	2.03	6.52
WHT-1	1.55	4.23	0.11	0.07	5.48
WHT-2	1.34	5.03	0.07	0.05	3.72
WHT-3	1.04	0.95	0.04	0.04	2.40

3 结论

(1) $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 对产物类型具有重要影响， $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 较低时，水热产物中出现大量方沸石和青金石等沸石类矿物相。随着 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 的逐渐升高，水热产物中托贝莫来石特征衍射峰和特征官能团吸收峰的强度逐渐增加，微观形貌也由紧密连接的球形或椭球形颗粒转变为典型的板条状结构。因此，较高的 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 更有利于托贝莫来石的合成。

(2) 水热过程中 WFA 中的大部分重金属均稳定在固相产物中，而不是迁移至液相中。水热处理显著降低了 WFA 中重金属的毒性浸出浓度和浸出率，

这归因于托贝莫来石的形成降低了弱酸可提取态重金属的占比，显著增加了残渣态重金属的占比。在 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 为 1.10 条件下水热产物中 5 种重金属的 RAC 均低于 10%，达到环境低风险水平。表明水热合成托贝莫来石对 FA 中重金属具有良好的稳定效果。

参考文献

[1] 国家统计局. 中国统计年鉴2022[M]. 北京: 中国统计出版社, 2022.

[2] LU J W, ZHANG S K, HAI J, et al. Status and perspectives of municipal solid waste incineration in China: a comparison with developed regions[J]. *Waste Management*, 2017, 69: 170-186.

[3] TIAN X, RAO F, LI C X, et al. Solidification of municipal solid waste incineration fly ash and immobilization of heavy metals using waste glass in alkaline activation system[J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131240.

[4] 吴昊, 刘宏博, 田书磊, 等. 城市生活垃圾焚烧飞灰利用处置现状及环境管理[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(5): 1034-1040.

WU H, LIU H B, TIAN S L, et al. Current situation for utilization and disposal and environmental management of fly ash from municipal solid waste incineration[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(5) : 1034-1040.

[5] 黄楠楠, 吴昊, 田书磊, 等. 膜浓缩液淋滤飞灰重金属迁移特性及化学形态变化特征[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(6): 1490-1498.

HUANG N N, WU H, TIAN S L, et al. Migration and morphological characteristics of heavy metals in fly ash from membrane concentrate leaching[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(6): 1490-1498.

- [6] 王庆旭, 李松, 吴昊, 等. 纳滤膜浓缩液淋滤焚烧飞灰过程中氯盐溶出及重金属的迁移特性[J]. 环境科学研究, 2022, 35(8): 1958-1965.
- WANG Q X, LI S, WU H, et al. Characteristics of chloride salt dissolution and heavy metal migration during leaching of municipal solid waste incineration fly ash with membrane concentrate[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, 35(8): 1958-1965.
- [7] WU K, SHI H S, de SCHUTTER G, et al. Preparation of alinite cement from municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34(3): 322-327.
- [8] FAN W D, LIU B, LUO X, et al. Production of glass-ceramics using municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Rare Metals*, 2019, 38(3): 245-251.
- [9] WONG G, GAN M, FAN X H, et al. Co-disposal of municipal solid waste incineration fly ash and bottom slag: a novel method of low temperature melting treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124438.
- [10] HAN S Y, SONG Y C, JU T Y, et al. Recycling municipal solid waste incineration fly ash in super-lightweight aggregates by sintering with clay and using SiC as bloating agent[J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135895.
- [11] ZHANG R C, WEI X F, HAO Q, et al. Bioleaching of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash: availability of recoverable sulfur prills and form transformation of heavy metals[J]. *Metals*, 2020, 10(6): 815.
- [12] WANG H, ZHU F F, LIU X Y, et al. A mini-review of heavy metal recycling technologies for municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Waste Management & Research: the Journal for a Sustainable Circular Economy*, 2021, 39(9): 1135-1148.
- [13] 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.
- [14] 刘项, 李传强, 许林季. 垃圾焚烧飞灰处理技术研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(9): 2501-2508.
- LIU X, LI C Q, XU L J. Research progress on treatment technology of MSWI fly ash[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(9): 2501-2508.
- [15] TANG H L, ERZAT A, LIU Y S. Recovery of soluble chloride salts from the wastewater generated during the washing process of municipal solid wastes incineration fly ash[J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(22): 2863-2869.
- [16] XUE Y, LIU X M. Detoxification, solidification and recycling of municipal solid waste incineration fly ash: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 130349.
- [17] SUN Y, ZHENG J C, ZOU L Q, et al. Reducing volatilization of heavy metals in phosphate-pretreated municipal solid waste incineration fly ash by forming pyromorphite-like minerals[J]. *Waste Management*, 2011, 31(2): 325-330.
- [18] ZHANG Z K, WANG Y L, ZHANG Y Q, et al. Stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash via hydrothermal treatment with coal fly ash[J]. *Waste Management*, 2022, 144: 285-293.
- [19] BAYUSENO A P, SCHMAHL W W, MÜLLEJANS T. Hydrothermal processing of MSWI fly ash-towards new stable minerals and fixation of heavy metals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 250-259.
- [20] 阮煜. 水热法协同处置不同炉型的垃圾焚烧炉飞灰及其机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [21] SHI D Z, HU C Y, ZHANG J L, et al. Silicon-aluminum additives assisted hydrothermal process for stabilization of heavy metals in fly ash from MSW incineration[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 165: 44-53.
- [22] COLEMAN N J, BRASSINGTON D S, RAZA A, et al. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste-derived 11 Å tobermorite[J]. *Waste Management*, 2006, 26(3): 260-267.
- [23] KOMARNENI S, ROY D M. New tobermorite cation exchangers[J]. *Journal of Materials Science*, 1985, 20(8): 2930-2936.
- [24] PARDAL X, POCHARD I, NONAT A. Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions[J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(8): 637-643.
- [25] LI M Q, CHEN Y F, XIA S Q, et al. Microstructure and processing of ultra-light calcium silicate insulation material[J]. *Journal Chinese Ceramic Society*, 2000, 28(5): 401-406.
- [26] DING J, TANG Z H, MA S H, et al. A novel process for synthesis of tobermorite fiber from high-alumina fly ash[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 65: 11-18.
- [27] KLIMESCH D S, RAY A, GUERBOIS J P. Differential scanning calorimetry evaluation of autoclaved cement based building materials made with construction and demolition waste[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 389(1/2): 195-198.
- [28] 郭梦茹, 张冰如, 席佳锐, 等. 垃圾分类前后焚烧飞灰的理化性质及重金属污染特性[J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(3): 843-850.
- GUO M R, ZHANG B R, XI J R, et al. Physicochemical properties and heavy metal pollution characteristics of incineration fly ash before and after refuse classification[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2022, 12(3): 843-850.
- [29] LIU X M, ZHAO X B, YIN H F, et al. Intermediate-calcium based cementitious materials prepared by MSWI fly ash and other solid wastes: hydration characteristics and heavy metals solidification behavior[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 349: 262-271.
- [30] YAO Z D, TAMURA C, MATSUDA M, et al. Resource recovery of waste incineration fly ash: synthesis of tobermorite as ion exchanger[J]. *Journal of Materials Research*, 1999, 14(11): 4437-4442.
- [31] SHI D Z, ZHANG C, ZHANG J L, et al. Seed-assisted hydrothermal treatment with composite silicon-aluminum additive for solidification of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(12): 4437-4442.

- 10661-10670.
- [32] GUO X L, SONG M. Micro-nanostructures of tobermorite hydrothermal-synthesized from fly ash and municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 191: 431-439.
- [33] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ 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.
- [34] ZHOU Y, NING X N, LIAO X K, et al. Characterization and environmental risk assessment of heavy metals found in fly ashes from waste filter bags obtained from a Chinese steel plant[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 95: 130-136.
- [35] MOSTAFA N Y, SHALTOUT A A, OMAR H, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1nm tobermorites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 467(1/2): 332-337.
- [36] QU X L, ZHAO Z G, ZHAO X G. Microstructure and characterization of aluminum-incorporated calcium silicate hydrates (C-S-H) under hydrothermal conditions[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(49): 28198-28208.
- [37] LECOMTE I, HENRIST C, LIÉGEOIS M, et al. (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(16): 3789-3797.
- [38] GARCÍA LODEIRO I, MACPHEE D E, PALOMO A, et al. Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis[J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(3): 147-153.
- [39] CRIADO M, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A. Alkali activation of fly ash: effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 106(1/2/3): 180-191.
- [40] YANG L Y, QIAN X M, YUAN P, et al. Green synthesis of zeolite 4A using fly ash fused with synergism of NaOH and Na_2CO_3 [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 212: 250-260.
- [41] YU P, KIRKPATRICK R J, POE B, et al. Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 82(3): 742-748.
- [42] LOTHENBACH B, JANSEN D, YAN Y, et al. Solubility and characterization of synthesized 11Å Al-tobermorite[J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 159: 106871.
- [43] MOSTAFA N Y, KISHAR E A, ABO-EL-ENEIN S A. FTIR study and cation exchange capacity of Fe^{3+} - and Mg^{2+} -substituted calcium silicate hydrates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 473(1/2): 538-542.
- [44] GRUTZECK M, BENESI A, FANNING B. Silicon-29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72(4): 665-668.
- [45] WANG Z H, MA S H, ZHENG S L, et al. Incorporation of Al and Na in hydrothermally synthesized tobermorite[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(2): 792-799.
- [46] WANG S P, PENG X Q, TANG L P, et al. Influence of inorganic admixtures on the 11Å-tobermorite formation prepared from steel slags: XRD and FTIR analysis[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 60: 42-47.
- [47] PAN Y, WU Z M, ZHOU J Z, et al. Chemical characteristics and risk assessment of typical municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 269-276.
- [48] HUANG H J, YUAN X Z, ZENG G M, et al. Quantitative evaluation of heavy metals' pollution hazards in liquefaction residues of sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(22): 10346-10351.
- [49] CAPRAI V, SCHOLLBACH K, BROUWERS H J H. Influence of hydrothermal treatment on the mechanical and environmental performances of mortars including MSWI bottom ash[J]. *Waste Management*, 2018, 78: 639-648.
- [50] 李建新. 垃圾焚烧过程重金属污染物迁移机理及稳定化处理技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [51] IZQUIERDO M, QUEROL X. Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: an overview[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94: 54-66.
- [52] JING Z Z, FAN X W, ZHOU L, et al. Hydrothermal solidification behavior of municipal solid waste incineration bottom ash without any additives[J]. *Waste Management*, 2013, 33(5): 1182-1189.
- [53] LI X Y, CHEN Q Y, ZHOU Y S, et al. Stabilization of heavy metals in MSWI fly ash using silica fume[J]. *Waste Management*, 2014, 34(12): 2494-2504.
- [54] HALIM C E, AMAL R, BEYDOUN D, et al. Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(7): 1093-1102.
- [55] LIU H L, LI L Q, YIN C Q, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Moshui Lake[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(4): 390-397.
- [56] 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. ⊗