

污泥焚烧灰渣中重金属的浸出毒性评价及其稳定化处理研究

朱蔼筠 魏平方*

长江大学 化学与环境工程学院 湖北 荆州 434023

摘要: 污泥焚烧灰渣中重金属浸出毒性是制约其资源化利用的关键障碍。本文以市政污泥焚烧底渣和飞灰为对象,采用 HJ/T 299—2007 和 HJ 557—2010 方法评价 Cu、Zn、Pb、Cr、Cd、Ni 的浸出特性,分析 pH、液固比和浸出时间对浸出的影响。结果表明,飞灰中 Pb 和 Cd 浸出浓度超过 GB 16889—2024 入场限值,底渣均低于限值。对比磷酸盐稳定化、水泥固化及复合稳定化三种方案,复合处理对 Pb 和 Cd 的稳定化率达 92.6% 和 89.3%,处理后浸出浓度满足填埋要求。XRD 和 SEM 分析表明,复合稳定化通过生成难溶沉淀物与水泥水化产物物理包裹实现双重稳定。本研究可为飞灰安全处置提供技术参考。

关键词: 污泥焚烧灰渣; 重金属; 浸出毒性; 稳定化处理; 磷酸盐稳定化; 水泥固化

引言: 污泥焚烧因减量化显著、可回收热能等优势,已成为我国大中型污水处理厂污泥处置的主流技术之一。然而,焚烧过程中重金属经高温富集于灰渣,尤其是飞灰中 Pb、Cd、Zn 等易挥发重金属含量较高,其浸出毒性对环境和健康构成威胁。若处置不当,重金属在雨水淋溶下可能释放进入土壤和地下水,造成二次污染。因此,灰渣中重金属的浸出特性评价与稳定化处理成为亟待解决的关键问题。现有研究多聚焦于单一稳定化方法,对复合稳定化协同机制关注不足。本文以市政污泥焚烧灰渣为对象,系统评价其浸出毒性,对比单一与复合稳定化处理的效果与机理,以期为灰渣安全处置提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用底渣和飞灰样品取自某市市政污泥焚烧厂,该厂采用流化床焚烧炉,焚烧温度 850~950℃,日处理脱水污泥(含水率约 80%)200 吨。底渣取自炉膛排渣口,飞灰取自布袋除尘器灰斗。样品采集后经 105℃烘干至恒重,研磨过 200 目筛(0.075mm),置于干燥器中保存备用。实验用磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、普通硅酸盐水泥(P·O 42.5 级)均为分析纯。实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

(1) 浸出毒性评价方法

采用两种浸出方法进行对比评价:①硫酸-硝酸法(HJ/T 299—2007):以 $\text{pH} = 3.20 \pm 0.05$ 的硫酸/硝酸混合液为浸提剂,液固比 10:1 (L/kg),于翻转振荡器上振荡

(30 ± 2) r/min,浸出 (18 ± 2) h;②水平振荡法(HJ 557—2010):以去离子水为浸提剂,液固比 10:1,水平振荡 (8 ± 2) h。浸出液经 0.45 μm 滤膜过滤后,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7800)测定 Cu、Zn、Pb、Cr、Cd、Ni 六种重金属浓度^[1]。

(2) 影响因素实验

分别考察浸出液 pH 值(2.0~10.0)、液固比(5:1~30:1)和浸出时间(4~72h)对飞灰中重金属浸出浓度的影响,确定关键影响因素及浸出规律。

(3) 稳定化处理方法

对浸出浓度超标的飞灰样品分别进行三种稳定化处理:①磷酸盐稳定化:按飞灰质量的 2%~8% 添加 NaH_2PO_4 ,加适量水混合均匀,养护 7d;②水泥固化:按飞灰质量的 10%~30% 添加水泥,水灰比 0.4,养护 28d;③磷酸盐-水泥复合稳定化:先按飞灰质量 5% 添加 NaH_2PO_4 进行预处理(养护 3d),再添加 20% 水泥进行固化(养护 28d)。处理后的样品按 HJ/T 299 方法进行浸出测试。

1.3 表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab)分析稳定化前后飞灰的物相组成,扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$,步长 0.02° 。采用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Sigma 300)观察样品的微观形貌,加速电压 15kV。

1.4 质量保证与控制

每批样品设置 3 个平行样,结果取平均值 $\pm$ 标准

偏差。标准曲线相关系数 $R^2 > 0.999$ ，加标回收率 85%~115%。空白样品的检测值均低于方法检出限。

2 结果与讨论

2.1 灰渣中重金属总量分析

底渣和飞灰中六种重金属的总量测定结果见表 1。飞灰中 Pb、Cd、Zn 的含量显著高于底渣，其中飞灰中

Pb 含量达 2860 mg/kg，约为底渣的 6.8 倍；Cd 含量为 48.6 mg/kg，约为底渣的 7.1 倍。这主要归因于 Pb、Cd 等易挥发性重金属在焚烧过程中随烟气挥发，在布袋除尘器低温区冷凝富集于飞灰颗粒表面^[2]。Cu、Cr、Ni 等难挥发重金属则更多保留在底渣中，飞灰与底渣的含量差异相对较小。Zn 在飞灰中也有明显富集，含量达 3120 mg/kg。

表 1 底渣与飞灰中重金属总量（mg/kg，干基）

重金属	底渣	飞灰
Cu	485±32	623±45
Zn	678±51	3120±268
Pb	418±36	2860±215
Cr	156±18	189±22
Cd	6.8±0.7	48.6±4.2
Ni	112±14	135±16

2.2 重金属浸出毒性评价

两种浸出方法下灰渣中重金属的浸出浓度见表 2。底渣在两种浸出方法下，六种重金属的浸出浓度均低于《生活垃圾填埋场污染控制标准》（GB 16889—2024）中危险废物进入生活垃圾填埋场的浸出浓度限值。飞灰的浸出毒性则不容乐观。HJ/T 299 方法下，飞灰中 Pb 的浸出浓度为 3.82 mg/L，Cd 为

0.68 mg/L，分别超过标准限值（Pb 0.25 mg/L，Cd 0.15 mg/L）的 15.3 倍和 4.5 倍。Cu、Zn、Cr、Ni 的浸出浓度均低于限值。水平振荡法（去离子水）下飞灰中 Pb 和 Cd 的浸出浓度显著低于酸性浸提条件，但仍存在超标风险^[3]。这表明飞灰中 Pb 和 Cd 在酸性降雨淋溶条件下具有较强的释放潜力，必须经过稳定化处理后方可进入填埋场或进行资源化利用。

表 2 灰渣中重金属浸出浓度（mg/L）与标准限值对比

重金属	底渣（HJ/T 299）	飞灰（HJ/T 299）	飞灰（HJ 557）	GB 16889 限值
Cu	0.08±0.01	0.45±0.06	0.12±0.02	40
Zn	0.32±0.04	2.86±0.32	0.78±0.09	100
Pb	0.03±0.01	3.82±0.41	0.52±0.07	0.25
Cr	0.02±0.01	0.08±0.02	0.02±0.01	4.5
Cd	0.01±0.01	0.68±0.08	0.13±0.02	0.15
Ni	0.04±0.01	0.15±0.03	0.06±0.01	0.7

2.3 浸出条件对飞灰中重金属浸出的影响

pH 值对 Pb 和 Cd 浸出影响显著。pH 2.0~10.0 范围内，浸出浓度呈先降后升的“V”型趋势：强酸性（pH < 4）时 H⁺ 竞争吸附破坏结合位点，浸出浓度高；pH 6~9 时最低；碱性（pH > 10）时因羟基络合作用有所回升。液固比从 5:1 增至 30:1 时，Pb 浸出浓度从 2.15 mg/L 升至 4.86 mg/L，Cd 从 0.38 mg/L 升至 0.82 mg/L，浓度梯度驱动是主因。浸出时间方面，前 24h 快速上升，之后趋于平缓，48h 达平衡，分为表面解吸控制的快速释放和颗粒内扩散控制的慢速释放两阶段。

2.4 不同稳定化处理效果比较

磷酸盐稳定化中，NaH₂PO₄ 添加量从 2% 增至 8% 时，Pb 浸出浓度从 3.82 mg/L 降至 0.42 mg/L，Cd 从 0.68 mg/L 降至 0.18 mg/L，添加量达 8% 方可满足填埋要求，机理为生成磷酸铅、磷酸镉等难溶沉淀。水泥固化中，添加量从 10% 增至 30%，Pb 降至 0.96 mg/L，Cd 降至 0.32 mg/L，仍高于限值，酸性条件下 C-S-H 凝胶易被侵蚀导致重金属重新释放。复合稳定化（5% 磷酸盐 + 20% 水泥）效果最优，Pb 降至 0.18 mg/L，Cd 降至 0.09 mg/L，稳定化率分别达 92.6% 和 89.3%，通过化学沉淀与物理包裹双重机制实现优于单一处理的效果。

表 3 不同稳定化处理后飞灰中 Pb 和 Cd 的浸出浓度 (mg/L)

处理方式	Pb 浸出浓度	Cd 浸出浓度	Pb 稳定化率	Cd 稳定化率
未处理	3.82	0.68	—	—
磷酸盐 (8%)	0.28	0.15	92.7%	77.9%
水泥 (30%)	0.96	0.32	74.9%	52.9%
复合 (5%+20%)	0.18	0.09	92.6%	89.3%

2.5 稳定化机理分析

XRD 分析表明，磷酸盐处理后飞灰出现 $Pb_3(PO_4)_2$ 和 $Cd_3(PO_4)_2$ 特征衍射峰，证实化学沉淀反应；水泥固化后出现 C-S-H 凝胶宽弥散峰，表明水化反应良好；复合处理样品同时具有两类物相特征，且磷酸盐沉淀衍射峰更尖锐，说明磷酸盐预处理可能通过提供异质成核位点促进后续水化。SEM 观察显示，未处理飞灰颗粒松散、孔隙发达；磷酸盐处理后颗粒表面出现晶体沉淀物；水泥固化后颗粒被水化产物包裹，结构趋密实但存在微裂纹；复合处理样品最为致密，C-S-H 凝胶与磷酸盐沉淀相互穿插，形成物理-化学双重屏障^[4]。

3 结论

(1) 污泥焚烧飞灰中 Pb、Cd、Zn 等易挥发重金属显著富集，Pb 和 Cd 在 HJ/T 299 浸出条件下的浸出浓度分别超标 15.3 倍和 4.5 倍，而底渣中重金属浸出浓度均低于填埋入场限值。飞灰的安全处置是污泥焚烧灰渣管理的关键问题。

(2) 飞灰中 Pb 和 Cd 的浸出浓度受 pH 值、液固比和浸出时间影响显著。强酸性条件、高液固比和长浸出时间均促进重金属释放，酸性降雨淋溶是灰渣处置面临的主要环境风险。

(3) 单一磷酸盐稳定化和水泥固化均能有效降低飞灰中 Pb 和 Cd 的浸出浓度，但单独使用难以兼顾化学固定与长期稳定性。磷酸盐-水泥复合稳定化 (5% NaH_2PO_4 + 20% 水泥) 可将 Pb 和 Cd 的浸出浓度分别降至 0.18 mg/L 和 0.09 mg/L，稳定化率达 92.6% 和 89.3%，效果优于单一处理。

(4) 复合稳定化的机制在于磷酸盐沉淀降低重金属

化学活性与水泥水化产物物理包裹的双重作用，两者协同构建了化学-物理双重屏障，显著提高了重金属的长期固定稳定性。该技术路线具有较好的工程应用前景^[5]。

结束语

本文通过浸出毒性评价明确了飞灰的危险废物属性，Pb 和 Cd 是主要风险元素。酸性环境、高液固比和长时间淋溶均会加剧重金属释放，灰渣处置须充分考虑环境暴露场景。磷酸盐-水泥复合方案较单一处理优势显著，其“化学沉淀+物理包裹”双重固封机制经 XRD 和 SEM 证实，有效解决了单一方法固定不彻底或耐久性不足的问题。本研究为飞灰稳定化预处理提供了技术参数和理论依据。建议后续开展长期动态淋溶和实际工程条件下环境行为研究，进一步验证该技术的长效安全性与经济适用性。

参考文献

[1] 刘志生, 陈学亮, 刘雅楠, 等. 污泥焚烧灰渣资源化利用的现状与趋势展望 [J]. 吉林师范大学学报 (自然科学版), 2026, 47(2): 103-108.

[2] 钱柯贞, 陈德珍, 段妮娜, 等. 城市污水污泥干化-焚烧系统热力分析 [J]. 热力发电, 2022, 51(5): 48-54.

[3] 朱玲霞, 蔡建军, 吴浩, 等. 熟石灰对城市生活垃圾焚烧飞灰中重金属固化的影响 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(6): 84-94.

[4] 何梓湘, 罗李亭, 李瑞涛. 城市生活垃圾焚烧飞灰—废玻璃粉—偏高岭土基聚合物砂浆性能研究 [J]. 重庆建筑, 2025, 24(2): 58-63.

[5] 杨凤玲, 李鹏飞, 叶泽甫, 等. 城市生活垃圾焚烧飞灰组成特性及重金属熔融固化处理技术研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 169-180.