

煤炭固废

# 粉煤灰中汞的水浸脱除研究

任坤<sup>1,4</sup>, 金生祥<sup>2</sup>, 张奇<sup>2</sup>, 王六虎<sup>3</sup>, 王晓辉<sup>4</sup>, 张劲松<sup>3</sup>, 马淑花<sup>4</sup>

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083;
2. 北京京能电力股份有限公司,北京 100025;
3. 内蒙古岱海发电有限责任公司,内蒙古 乌兰察布 012000;
4. 中国科学院过程工程研究所 湿法冶金清洁生产国家工程试验室,北京 100190

中图分类号:X752 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2020)03-0085-05  
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.03.014

**摘要** 粉煤灰中存在重金属汞,在环境中具有迁移的可能性,限制了粉煤灰在生态修复领域的利用。基于汞的赋存状态及其特性,提出了粉煤灰水浸脱汞新思路,采用单因素试验对脱汞新工艺进行了工艺条件的优化,并提出了原位合成水合氧化铝吸附剂的方法对脱汞废液进行净化。结果表明,在优化条件下,即温度为75℃、脱汞时间为2h、液固比为5时,粉煤灰中汞的脱除率可达80%以上,汞含量可降至约0.1 μg/g,远低于土壤环境质量标准(GB 15618—2018)中土壤污染风险筛选值,大幅降低了粉煤灰生态利用的环境风险。原位合成的吸附剂对脱汞废液中汞的脱除率达到85%左右,净化液中汞的浓度降至2.267 μg/L,低于企业水污染物排放标准限值。

**关键词** 粉煤灰;水浸;脱汞;吸附

## 引言

我国燃煤电厂每年排放约6亿t粉煤灰,但综合利用率仅在70%左右<sup>[1]</sup>,总体利用率不高,环境压力巨大。目前,我国粉煤灰消纳的最主要途径为建筑行业<sup>[2]</sup>,据中国电力企业联合会统计,用于建筑材料的粉煤灰占其综合利用总量的82.8%,用于建筑工程的粉煤灰占其综合利用总量的9.3%,其他利用途径占比不足10%。但在我国内蒙、宁夏、新疆、山西等地,受限于当地经济发展水平、产量过于集中等因素,建筑行业难以消纳大量的粉煤灰,使得粉煤灰的产生量和消耗量矛盾在这些地区极为突出,造成粉煤灰的大量堆存,亟需开发粉煤灰大宗消纳新途径。由于粉煤灰主要成分为氧化铝和二氧化硅,和普通土壤极为相似,近年来粉煤灰就地消纳用于生态修复即土壤化逐渐成为粉煤灰消纳的新途径<sup>[3]</sup>。粉煤灰中SiO<sub>2</sub>的含量较高,可作为原料用来制备中微量元素肥及复合肥<sup>[4-5]</sup>,提高作物产量及品质。此外,粉煤灰孔隙发达,施入土壤后,能够改善土壤的结构,增加土壤的孔隙度,降低土壤的容重,缩小土壤的膨胀率,有助于提高地温、保湿

保墒、协调水、气、肥和热,从而为作物生长创造良好土壤环境<sup>[6]</sup>。但是,粉煤灰中普遍含有重金属元素,如Hg、As、Pb等,这些重金属具有难以降解及容易迁移等特点<sup>[7-10]</sup>,如直接施入土壤,可能对周边环境、作物生长及人类健康造成影响。因此,高效脱除粉煤灰中的重金属是实现粉煤灰土壤化利用亟需解决的关键问题之一。

汞是煤中最易挥发的重金属元素,具有毒性、积累性和空中滞留性等特点。关于粉煤灰中汞的脱除,国内外研究报道较少,高正阳等<sup>[11]</sup>对粉煤灰进行热处理,当热处理温度达到500℃以上时,可实现汞与粉煤灰的分离,但该方法能耗及成本较高,尾气收集处理难度大。本研究团队前期开展了粉煤灰中汞的赋存规律研究<sup>[12]</sup>,发现汞的赋存形式主要为HgCl<sub>2</sub>、HgSO<sub>4</sub>和HgS,总占比超过90%。研究同时发现,粉煤灰中汞主要存在于粉煤灰颗粒表面。这些研究结果为粉煤灰中汞的脱除奠定了基础。

基于上述粉煤灰中汞的赋存特性,本文拟采用液相浸出法脱除粉煤灰中的汞。由于粉煤灰中的汞含量很低且大部分以水溶态或微溶态形式存在,因此拟采

收稿日期:2020-05-09

基金项目:内蒙古科技重大专项项目(粉煤灰基土壤调理剂制备及应用示范);中国工程院咨询研究项目(2019NXZD4);企业资助项目(DDHT20-035);国家自然科学基金面上项目(51774263)

作者简介:任坤(1996-),女,山东德州人,硕士研究生,主要从事固体废弃物综合利用研究,E-mail:1903502618@qq.com。

通信作者:王晓辉(1980-),男,河北保定人,博士,副研究员,主要从事粉煤灰等大宗工业固废资源化及高值化利用研究,E-mail:wangxh@ipe.ac.cn。

用清水为浸出剂对粉煤灰中的汞进行充分洗脱,采用单因素试验考察各因素对粉煤灰汞脱除效果的影响规律。对于脱汞后得到的含汞废液提出了原位生成吸附剂的方法进行净化。粉煤灰清水浸出脱汞工艺的条件相对温和,能耗低,含汞废水处理相对容易,因此有望为粉煤灰中汞的低成本脱除开辟一条新的路径。

## 1 试验原料与试验方法

### 1.1 材料与试剂

本试验所用粉煤灰为内蒙古某电厂煤粉炉产生的粉煤灰,其化学成分、物相组成见文献<sup>[12]</sup>,粉煤灰中汞含量为 $0.5171 \mu\text{g/g}$ ,根据国家土壤环境质量标准(GB 15618—2018),粉煤灰中的汞含量超过了农用地土壤污染风险筛选值。

为消除干扰,试验中所采用的清水为去离子水。去离子水由 Millipore 中国有限公司生产的 Milli-Q 型纯水仪制备。

### 1.2 试验设备与分析仪器

试验设备:HZ-9212SB 型回转水浴恒温振荡器(华利达试验设备有限公司),Mettler AE 163 型分析天平(北京化学仪器厂),DHG-9140A 型电热鼓风干燥箱(天林恒泰科技有限公司),SHZ-D(III)抽滤机(上海力辰仪器有限公司)。

分析仪器:利用 MDS-6G 型微波消解仪(上海新仪公司)按照微波消解仪程序消解固相样品,利用 iCAP-Qc 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国 Thermo Scientific 公司)测定处理后粉煤灰中重金属元素汞的含量。

### 1.3 重金属汞测试方法

微波消解仪消解固相样品方法为:称取固相样品 $0.2 \text{ g}$ (精确到 $0.0001 \text{ g}$ )放入 $100 \text{ mL}$ 聚四氟乙烯消解罐中,加入 $6 \text{ mL HNO}_3$ , $2 \text{ mL HCl}$ 和 $2 \text{ mL HF}$ 后按微波消解程序溶解。微波消解仪消解程序如表 1 所示。消解完全后的样品转移至 $100 \text{ mL}$ 容量瓶定容,用 ICP-MS 测试其中重金属元素汞的含量,每个样品进行三组平行试验,取平均值作为最终结果。

表 1 粉煤灰样品微波消解条件

Table 1 Conditions of fly ash microwave digestion

Serial number	Power/W	Temperature/°C	Heating time/min	Hold time/min
1	700	150	10	5
2	700	180	5	5
3	700	210	5	20

### 1.4 试验方法

水浸脱汞单因素试验:采用单因素试验考察粉煤

灰中汞的清水浸出脱除规律,确定最佳脱除条件。试验流程如下:首先准确称取粉煤灰 $50 \text{ g}$ 放入烧杯中,按照设定液固质量比加入去离子水与粉煤灰进行混合;将烧杯放入恒温水浴磁力搅拌器中加热至设定温度,搅拌浸出特定时间后,过滤分离,渣相烘干后测定其中汞的含量。

浸出液净化试验:水浸脱汞试验得到的浸出液中含有汞,需进行净化处理。首先用量筒量取该含汞浸出液 $200 \text{ mL}$ 倒入烧杯中,并向该浸出液中加入铝酸钠(AR) $2 \text{ g}$ 。将该烧杯置入恒温水浴磁力搅拌器中搅拌,并将水浴温度设为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,随后向浸出液中通入 $\text{CO}_2$ 气体,气体流速为 $0.1 \text{ m}^3/\text{h}$ 。随着 $\text{CO}_2$ 气体的通入,pH 逐渐降低,将 pH 控制在 $9 \sim 10$ 范围内,即可原位生成水合氧化铝并吸附汞。吸附完成后,将水合氧化铝过滤,滤液采用 ICP-MS 测定其中汞含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水浸脱汞单因素试验

#### 2.1.1 水浸时间对脱汞效果的影响

为了考察水浸时间对脱汞效果的影响,在水浸温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,液固质量比为 2 的条件下,分别浸出 $1$ 、 $1.5$ 、 $2$ 、 $2.5$ 、 $3 \text{ h}$ ,浸出完成后过滤分离,按照前述方法对所得样品进行处理分析后,得到水浸时间对汞脱除效果的影响规律,如图 1 所示。

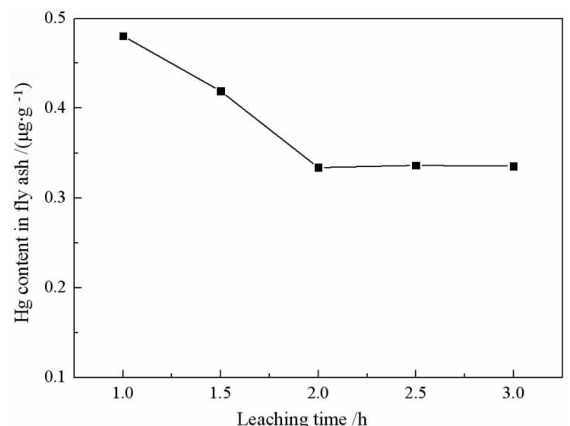


图 1 粉煤灰中汞含量随水浸时间的变化规律

Fig. 1 Changes of mercury content in fly ash with water leaching time

从图 1 可以看出,随着水浸时间的增加,粉煤灰中汞含量逐渐降低,汞的脱除率逐渐升高,特别是当水浸时间由 $1 \text{ h}$ 增加到 $2 \text{ h}$ 时,粉煤灰中汞含量由 $0.4804 \mu\text{g/g}$ 显著下降到 $0.3338 \mu\text{g/g}$ ,脱除率达到 $35.45\%$ ,之后随着水浸时间的增长,粉煤灰中汞含量基本不变。因此,选定 $2 \text{ h}$ 为优化的水浸时间。

### 2.1.2 水浸温度对脱汞效果的影响

为了考察水浸温度对粉煤灰脱汞效果的影响,在液固质量比为2、水浸时间为2 h的条件下,分别将水浸温度设定为25、50、75、95 °C进行水浸脱汞试验,浸出完成后过滤分离,按照前述方法对所得样品进行处理分析后,得到水浸温度对汞脱除效果的影响规律,如图2所示。

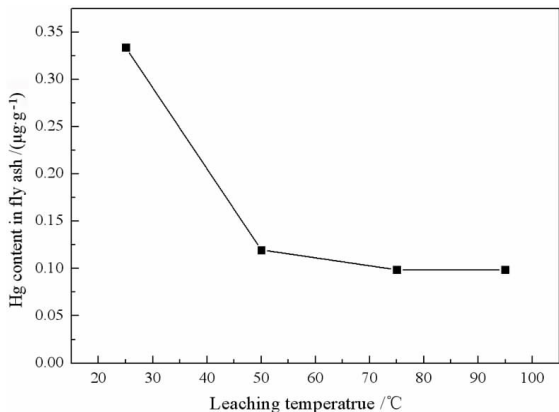


图2 粉煤灰中汞含量随水浸温度变化规律

**Fig. 2** Changes of mercury content in fly ash with water leaching temperature

从图2可以看出,随着水浸温度的升高,粉煤灰中的汞含量逐渐降低,汞的脱除率逐渐升高,特别是当水浸温度由25 °C升高到75 °C时,粉煤灰中汞含量由0.3338 µg/g显著下降到0.0987 µg/g,脱除率达到80.91%,之后随着温度升高,粉煤灰中汞含量变化不大,汞脱除率基本保持不变。因此,选择75 °C为优化的水浸温度。

### 2.1.3 液固质量比对脱汞效果的影响

为了考察液固质量比对脱汞效果的影响,在水浸温度为25 °C、水浸时间为2h的条件下,分别按照液

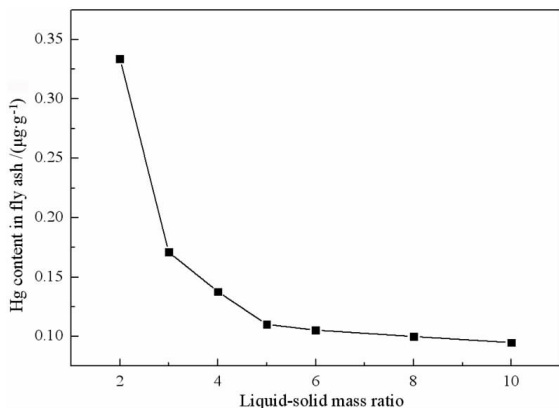


图3 粉煤灰中汞含量随液固比变化规律

**Fig. 3** Changes of mercury content in fly ash with liquid - solid ratio

固比2、3、4、5、6、8、10进行水浸脱汞试验,经分析后获得不同液固比条件下的汞脱除规律,如图3所示。

从图3可以看出,随着液固比的升高,粉煤灰中汞含量逐渐降低,汞的脱除率逐渐升高,特别是当液固比由2升高到5时,粉煤灰中汞含量由0.3338 µg/g显著下降到0.1102 µg/g,脱除率达到78.69%,之后随着液固比升高,粉煤灰中汞含量略有下降,汞脱除率略有升高。液固比越大,产生的含汞废水的量就越大,其中的汞浓度越低,净化处理难度也越大,因此不宜选择过高的液固比。综合考虑,选择液固比为5为优化条件。

综上所述,选定优化条件为:水浸时间2 h,水浸温度75 °C,液固质量比5,在此条件下进行水浸脱汞验证试验,结果表明,脱汞后粉煤灰中汞脱除率可达到83.87%,汞含量可降至0.0834 µg/g,远低于国家土壤环境质量标准(GB 15618—2018)中要求的农用地土壤污染风险筛选值,完全消除了汞对粉煤灰土壤化利用可能存在的环境风险。

## 2.2 浸出液净化试验

由上述试验结果可知,在优化条件下,粉煤灰经水浸脱汞后80%以上的汞进入到水浸液中,实现了粉煤灰中汞的高效脱除。但同时,产生了脱汞废液,其中汞含量为15.798 µg/L,超出了企业水污染物排放标准限值(5 µg/L),需进行净化处理。但这种脱汞废液汞含量低、脱除难度较大。根据前期文献调研结果,化学沉淀法及电化学法主要应用于重金属离子浓度较高的情况下,而吸附法具有可处理范围广、可处理较低浓度重金属废水的特点,是废水脱汞的有效方法之一。结合水浸脱汞废液自身特点,本研究拟采用吸附法脱除废液中的汞。

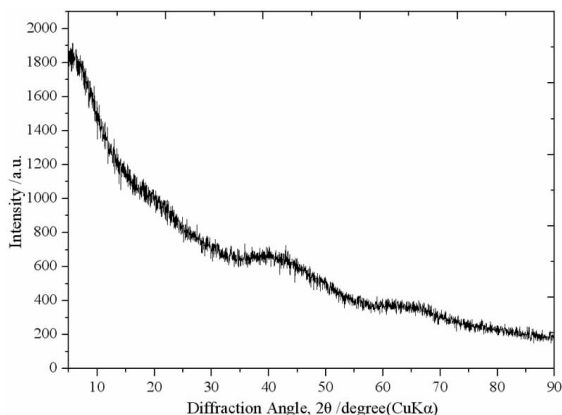


图4 原位合成的水合氧化铝X射线衍射分析谱

**Fig. 4** X - ray diffraction analysis spectrum of the in - situ synthesized hydrated alumina

水浸脱汞废液呈碱性,pH值>13,且其中含有少量铝酸盐。由于铝化合物(水合氧化铝胶体、拟薄水铝石等)常被用作吸附剂,因此,本研究拟采用向废液中

补加少量铝酸钠,并通入二氧化碳,通过铝酸盐碳化反应原位合成水合氧化铝吸附剂的方法来脱除废液中的汞,试验方法如1.4所示。

图4为采用上述方法原位合成的水合氧化铝的XRD图谱。由图4可知,原位合成的水合氧化铝为无定形态,这种无定形态的水合氧化铝具有比表面积高、孔容大等特点,在一定条件下老化还可转化为拟薄水铝石<sup>[13-15]</sup>。

对水浸脱汞过程产生的脱汞废液采用上述原位合成水合氧化铝的方法进行净化,净化前后废液中的汞的含量及脱除率结果如表2所示。

表2 净化前后废液中汞的含量及脱除率

Table 2 The content and removal rate of Hg in the original and purified wastewater

Item	Mercury removal	Purified	Purification
	waste liquid/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	liquid/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	rate /%
Hg	15.798	2.267	85.65

由表2可知,脱汞废液中汞的含量为15.798  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,而经过净化处理后,汞含量降至2.267  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,低于企业水污染物排放标准限值。废液中汞的净化率达到85.65%,废液经净化后可返回水浸脱汞工序循环利用。上述探索试验结果初步证明,采用向脱汞废液中添加铝酸钠并通入二氧化碳碳化的方法原位合成吸附剂脱除重金属汞的方法具有可行性。

### 3 结论

(1)针对粉煤灰中重金属汞的潜在环境风险问题,提出了粉煤灰水浸脱汞新思路,通过单因素试验查明各因素对粉煤灰水浸脱汞效果的影响规律,确定水浸脱汞优化条件:水浸温度75  $^{\circ}\text{C}$ ,水浸时间2 h,液固质量比5,此时粉煤灰中汞的脱除率为83.87%,粉煤灰中汞含量降至0.1  $\mu\text{g}/\text{g}$ 左右,远低于国家土壤环境质量标准(GB 15618—2018)中要求的农用地土壤污染风险筛选值。

(2)采用原位合成水合氧化铝的方法净化脱汞废

液,净化液中汞的含量由15.798  $\mu\text{g}/\text{L}$ 降至2.267  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,净化率达到85.65%,达到工业废水排放标准,也可作为循环水返回水浸脱汞工序使用。

(3)粉煤灰水浸脱汞工艺可为实现粉煤灰的生态化利用提供技术支撑。

### 参考文献:

- [1] 潘荔. 第二届(2019)中国煤电固废生态治理与循环经济发展大会论文集[C]. 淮南:中国循环经济协会粉煤灰专业委员会,2019.
- [2] 毕进红,刘明华. 粉煤灰资源综合利用[M]. 北京:化学工业出版社,2017:38-139.
- [3] 王亚玲,王志鹏,李述贤,等. 改性钢渣和粉煤灰对汞污染土壤稳定化修复影响[C]//2018中国环境科学学会科学技术年会论文集(第三卷). 合肥:中国环境科学学会,2018.
- [4] 刘振学,周建芬. 粉煤灰-硅肥料栽种花生研究报告[J]. 粉煤灰综合利用,2005(2):12-13.
- [5] 武艳菊,刘振学. 减轻环境压力利用粉煤灰生产肥料[J]. 磷肥与复肥,2005(2):58-59.
- [6] 关红飞,张雷,张瑞庆. 粉煤灰在土壤改良和土地整治中的作用[J]. 农业工程,2017,7(5):86-89.
- [7] 王晓钰. 土壤环境重金属污染风险的综合评价模型[J]. 环境工程,2013,31(2):115-118.
- [8] Zhao S L, Duan Y F, Lu J C, et al. Chemical speciation and leaching characteristics of hazardous trace elements in coal and fly ash from coal-fired power plants[J]. Fuel, 2018, 232: 463-469.
- [9] Li W H, Ma Z Y, Huang Q X, et al. Distribution and leaching characteristics of heavy metals in a hazardous waste incinerator[J]. Fuel, 2018, 233: 427-441.
- [10] Liu F L, Ma S H, Ren K, et al. Mineralogical phase separation and leaching characteristics of typical toxic elements in Chinese lignite fly ash[J]. Science of the Total Environment, 2020, [http://doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135095](http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135095).
- [11] 高正阳,吕少昆,陈高涛,等. ESP对燃煤电站锅炉颗粒汞形态及热稳定性的影响[J]. 华北电力大学学报(自然科学版),2015,42(1):63-68.
- [12] 任坤,马淑花,刘福立,等. 褐煤粉煤灰中汞的赋存状态[J]. 过程工程学报,2020,20(4):418-423.
- [13] 贾宇龙. 铝溶胶的制备及结构性能[D]. 武汉:武汉理工大学,2012.
- [14] 李晓云,于海斌,孙彦民,等. 活性氧化铝再水合制备拟薄水铝石的形态研究[J]. 电子显微学报,2011,30(6):517-520.
- [15] 顾景景,安莹,姚杰,等. 氢氧化铝吸附除磷性能及影响因素[J]. 净水技术,2019,38(12):93-98.

# Study on the Removal of Mercury from Fly Ash by Water Leaching

Ren Kun<sup>1,4</sup>, JIN Shengxiang<sup>2</sup>, ZHANG Qi<sup>2</sup>, WANG Liuhu<sup>3</sup>, WANG Xiaohui<sup>4</sup>, ZHANG Jinsong<sup>3</sup>, MA Shuhua<sup>4</sup>

1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Beijing Jingneng Power Co., Ltd., Beijing 100025, China;

3. Inner Mongolia Daihai Electric Power Generation Co., Ltd., Ulanchar 012000, Inner Mongolia, China;

4. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract:** There is mercury in fly ash. The mercury in fly ash is easy to migrate in the environment, which limits the use of fly ash in the field of ecological restoration. Based on the occurrence states and characteristics of mercury, a new idea of removing mercury from fly ash by water leaching was proposed. Single factor experiments were used to optimize the process conditions of this new mercury removal process. And the method of in-situ synthesis of hydrated alumina adsorbent was proposed to purify the waste liquid of mercury removal. The results showed that under optimized process conditions, i. e. the temperature was 75 °C, the mercury removal time was 2 h and the liquid-solids ratio was 5, the mercury removal rate can reach above 80% and the mercury content in fly ash can be reduced to about 0.1 μg/g. It was far below the risk screening value of soil pollution in GB 15618—2018, which greatly reduced the environmental risk of fly ash ecological utilization. The removal rate of mercury in waste liquid by the in-situ synthesized adsorbent reached about 85%. After purification, the concentration of mercury in the solution was reduced to 2.267 μg/L, which was lower than the limit value of enterprise water pollutant discharge standard.

**Key words:** fly ash; water leaching; mercury removal; adsorption

引用格式:任坤,金生祥,王六虎,王晓辉,张劲松,何川,马淑花.粉煤灰中汞的水浸脱除研究[J].矿产保护与利用,2020,40(3):85-89.

Ren K, Jin SX, Wang LH, Wang XH, Zhang JS, He C and Ma SH. Study on the removal of mercury from fly ash by water leaching [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(3): 85-89.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)

## 未来十五年重要生态系统保护和修复重大工程规划公布

6月11日,《全国重要生态系统保护和修复重大工程总体规划(2021—2035年)》(以下简称《规划》)对外公布。这是党的十九大以来,国家层面推出的首个生态保护与修复领域综合性规划。

《规划》将重大工程重点布局为青藏高原生态屏障区、黄河重点生态区、长江重点生态区、东北森林带、北方防沙带、南方丘陵山地带、海岸带等“三区四带”;将工程建设的着力点集中到构筑和优化国家生态安全屏障体系上,部署了9项重大工程47项重点任务,基本涵盖了全国25个重点生态功能区,以及京津冀、黄河下游、贺兰山、河西走廊、洞庭湖、鄱阳湖及海岸带等重点治理区域。

“生态文明建设仍处在关键期、攻坚期和窗口期,生态保护修复任务十分艰巨。”国家发改委农经司司长吴晓表示,《规划》明确的主要思路和重点任务是有地区,尤其是重点工程区加快推进生态保护和修复工作的基础性任务,其实施成效是衡量当地党委、政府落实新发展理念的重要标志,也为有关地区加快转变发展方式提供了重要指导。

以全面提升国家生态安全屏障质量、促进生态系统良性循环和永续利用为总体目标,以统筹山水林田湖草一体化保护和修复为主线,《规划》明确了到2035年全国生态保护和修复工作的总体要求和主要目标。

根据《规划》,将全国重要生态系统保护和修复重大工程作为各级财政的重点支持领域,切实加大资金投入力度。同时鼓励各地统筹多层次、多领域资金,集中开展重大工程建设,形成资金投入合力,提高财政资源配置效率和使用效益。

“在政府投入的同时,一定要通过释放政策红利,为社会资本、社会力量投入生态保护增加动力、激发活力、挖掘潜力,逐步打通绿水青山转为金山银山的通道。”周远波介绍,按照谁修复谁受益的原则,通过赋予一定期限的自然资源资产使用权这种产权安排,制定激励政策,鼓励社会投资主体从事生态保护修复。例如《规划》提出,允许在符合土地管理法律法规和国土空间规划、依法办理建设用地审批手续、坚持节约集约用地的前提下,利用1%~3%的治理面积从事相关产业开发。

(来源:人民日报 作者:陆娅楠)