

以城市生活垃圾焚烧飞灰水洗液制备半水硫酸钙晶须

李慧颖^{1,2}, 江思敏^{1,2}, 方红生³, 王文祥^{1,2}, 彭霖虹⁴, 陈露¹, 王晓阳⁵

- (1. 广东环境保护工程职业学院 环境工程学院, 广东 佛山 528216;
2. 佛山市危险废物安全处置与综合利用工程技术研究中心, 广东 佛山 528216;
3. 广东智环创新环境科技有限公司, 广东 广州 510031;
4. 重庆亿森动力环境科技有限公司, 重庆 401121;
5. 季华实验室 材料分析测试中心, 广东 佛山 528200)

[摘要] 我国焚烧飞灰年产生量已超过 1×10^7 t, 飞灰资源在利用之前需进行水洗预处理, 所产生的飞灰水洗液主要含金属成分为 NaCl、KCl、CaCl₂ 及其他重金属。本文将半水硫酸钙晶须的制备和飞灰水洗液的处理工艺相结合, 采用飞灰水洗液为原料, 先通过除杂解毒去除重金属, 然后添加硫酸钠及晶型助长剂十六烷基三甲基溴化铵, 利用改进常压法制备半水硫酸钙晶须。试验考察了材料配比、沸腾时间、静置时间对半水硫酸钙晶须产品的影响, 结果表明, 在 $n(\text{钙离子}):n(\text{硫酸根离子})=1:5$ 、沸腾时间 1 h、静置保持 1.5 h 的条件下, Ca²⁺ 回收率可达到 95.16%, 所制备的半水硫酸钙晶须形貌均匀, 长度为 30~100 μm, 直径为 2~7 μm, 长径比可达 40, 晶须密度大, 能够满足硫酸钙晶须标准 (DB43/T 1155—2016) 中半水硫酸钙晶须的成分要求。本工艺生产成本低廉, 环境友好, 易于工业化生产, 为飞灰水洗液的处理及资源化利用提供了一种新的解决路径。

[关键词] 生活垃圾焚烧飞灰; 飞灰水洗液; 重金属去除; 半水硫酸钙晶须; 水洗除杂; 资源利用; 废液处理

[中图分类号] TF827^{+.1}; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)04-0104-08
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.04.014

2020 年我国焚烧飞灰年产生量达到 1×10^7 t^[1], 城市生活垃圾焚烧飞灰的无害化处理方式主要有水泥固化、熔融固化、药剂稳定化以及资源化利用等^[2]。利用飞灰生产水泥已成为垃圾焚烧飞灰资源化利用的重要方式, 但大量氯盐的存在会加重设备腐蚀及影响水泥产品的质量^[3-4], 故在对垃圾焚烧飞灰进行资源化利用前, 须对飞灰进行水洗预处

理, 水洗后会产生大量飞灰水洗液, 主要成分为 NaCl、KCl、CaCl₂ 及其他重金属, 如果处置不善会对地下水、生态环境造成二次污染, 因此水洗技术的推广需要以水洗液被妥善处置为前提^[5]。

目前, 针对飞灰水洗液中重金属去除的方法主要以 CO₂ 酸化、碳酸盐及硫化物沉淀、有机物沉淀等为主^[6-8]。飞灰水洗液中无机盐处理方式主要是蒸发^[9]或直接排放, 直接排放需要用大量水去稀释, 浪费水资源。王旭等^[10]通过沉淀+膜分离两级处理工艺后, 飞灰水洗液中 Cl⁻ 的去除率高达 96.74%, 但处理成本高。韩大健等^[11]将飞灰水洗液真空旋蒸结晶, 洗涤后得到较为纯净的 KCl, 但未进一步研究分离后母液的后续处理。飞灰水洗液进行除杂解毒后, 是高质量的制盐原料, 可以通过进一步的处理, 回收氯化钙制备钙盐衍生产品, 对实现飞灰水洗液的资源化利用具有重大的意义。硫酸钙晶须是众多无机晶须中的一种, 由于其具有耐高温、高强度、耐损耗等优良的性能, 是一种有广阔市场前景

[收稿日期] 2022-12-30 [修订日期] 2023-02-11

[录用日期] 2023-02-15 [出版日期] 2023-08-28

[第一作者] 李慧颖 (1984—), 女, 山东聊城人, 硕士, 副教授, 研究方向为固废资源安全处置与综合利用。

[基金项目] 2020 年广东高校省级重点平台及科研项目 (2020KTSCX268); 2021 年广东高校省级重点平台及科研项目—青年创新人才项目 (2021KQNCX187); 2022 年度普通高校重点科研平台和项目 (2022CJPT010); 广东大学生科技创新培育专项资金“攀登计划”自然科学学术论文类项目 (pdjh2023l0920)。

[引用格式] 李慧颖, 江思敏, 方红生, 等. 以城市生活垃圾焚烧飞灰水洗液制备半水硫酸钙晶须[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(4): 104-111.

的新型材料。

本文将半水硫酸钙晶须的制备和飞灰水洗液的处理结合起来,采用飞灰水洗液为原料,通过除杂解毒去除重金属元素后,利用改进常压法制备半水硫酸钙晶须。

1 试验部分

1.1 试验方案设计

选用改进常压法,加入合适的晶型助长剂,以飞灰水洗液为原料,通过试验,探究 $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 浓度、反应时间、静置时间、钙离子与硫酸根离子的浓度比对制备半水硫酸钙晶须的影响,以确定最佳试验条件。采用扫描电镜、热重分析、X 射线衍射等方法对产品进行表征分析。

1.2 原料、药品与设备

试验所用的城市生活垃圾焚烧飞灰样品取自广州某垃圾焚烧厂,该厂采用机械式炉排焚烧炉对垃圾进行焚烧处理,烟尘净化系统为半干式中和塔和布袋除尘器串联的方式。在焚烧炉正常工况稳定运行时,采集 1 d 内从布袋除尘器落下的飞灰作为试验灰样,飞灰经 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 24 h 后置于密封袋中备用。

试验中用到的 FeCl_3 、 HCl 、 Na_2SO_4 等试剂均为分析纯;晶型助长剂十六烷基三甲基溴化铵、絮凝剂(PAM)均为外购。

试验设备包括电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、NETZSCH STA449F3A-0493-M 热差扫描量热仪、VEGA3 TESCAN 型扫描电镜、UltimaIV 型 X-射线衍射仪。

1.3 试验方法

1.3.1 飞灰水洗液的净化与处理

取垃圾焚烧飞灰,经三级逆流水洗得到飞灰水洗液,向飞灰水洗液中加入氯化铁,调节 pH 值至 7~8,再经搅拌、絮凝沉淀、过滤,即可得到除杂去毒

的飞灰水洗液。

1.3.2 半水硫酸钙晶须的制备

取除杂去毒的飞灰水洗液,调节 pH 值至 6~7,稀释溶液至钙离子浓度为 $7\sim 7.5\text{ g/L}$,投放晶型助长剂,搅拌均匀后放入反应罐中进行反应。控制反应时间、反应温度、物料浓度、晶型助长剂浓度和反应搅拌速率。反应完成后,趁热进行真空抽滤,滤渣采用热饱和硫酸钙溶液洗 3 次,滤液与洗涤液混合收集量取体积后取样送检,滤渣称湿重后置于烘箱中 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 12 h,得到产品半水硫酸钙晶须。

1.3.3 分析方法

飞灰水洗液原液和飞灰水洗处理滤液用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定,热重分析采用 NETZSCH STA449F3A-0493-M 热差扫描量热仪,电子显微分析的检测采用 VEGA3 TESCAN 型扫描电镜。

2 试验结果与分析

依据预试验结果,以垃圾焚烧飞灰为原料,加入氯化铁进行飞灰水洗液除杂,以十六烷基三甲基溴化铵为晶型助长剂,以水洗效果和硫酸钙晶须的尺寸、形貌、长径比等为考察指标,分别考察 $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 浓度、反应时间、静置时间、钙离子与硫酸根离子的浓度比等条件对制备硫酸钙晶须的影响,以确定适宜的工艺条件。

2.1 飞灰水洗液全分析

飞灰水洗液为淡黄色透明液体,成分分析结果见表 1。根据分析结果,需要先加入氯化铁对飞灰水洗液进行净化处理来降低原料色度和重金属。

2.2 飞灰水洗液净化除杂

2.2.1 $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 浓度对 Ca^{2+} 含量变化分析

向飞灰水洗液中加入不同浓度的 FeCl_3 和 HCl 溶液,考察溶液体系中不同的 FeCl_3 和 HCl 浓度对飞灰水洗液中 Ca^{2+} 损失率的影响,结果见表 2。

表 1 飞灰水洗液成分分析

Table 1 Composition analysis of fly ash washing solution

成分	K/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ca/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Pb/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Zn/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	As/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
含量	13.08	11.07	24.87	125.95	1.46	1.08

由表 2 数据可以看出,加入试验设计浓度的 FeCl_3 和 HCl 溶液,水洗原液中的 Ca^{2+} 去除率均在

95% 以上,可以认为 $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 浓度对飞灰水洗液中 Ca^{2+} 的损失影响不大,损失率均较低,不影响后

表2 飞灰水洗原液与飞灰水洗除杂液中
Ca²⁺含量变化分析表

Table 2 Analysis on the change of Ca²⁺ content
in fly ash water washing stock solution and fly
ash water washing impurity removal solution

试验编号	水洗原液/ (g·L ⁻¹)	除杂液/ (g·L ⁻¹)	Ca ²⁺ 损失 率/%	FeCl ₃ -HCl 溶液 浓度*/(mol·L ⁻¹)
试验 1 [#]	24.87	23.64	4.95	1.2-1.0
试验 2 [#]	24.87	23.54	5.35	1.0-1.0
试验 3 [#]	24.87	22.94	7.77	1.0-2.0
试验 4 [#]	24.87	22.80	8.21	1.0-3.0
试验 5 [#]	24.87	22.87	8.05	1.0-4.0

注：* 指标的 2 个数据分别表示溶液体系中 FeCl₃ 和 HCl 浓度。

续硫酸钙晶须的生成。

2.2.2 FeCl₃-HCl 浓度对净化除杂的影响

向飞灰水洗液中加入图 1 设计浓度的 FeCl₃ 和 HCl,考察溶液体系中不同的 FeCl₃-HCl 浓度对飞灰水洗液净化除杂的影响,结果见图 1。图 1 中横坐标中的 2 个数值分别表示溶液体系中 FeCl₃ 浓度和 HCl 浓度。

图 1 显示,不同 FeCl₃-HCl 浓度对飞灰水洗液中的 Pb、Zn 的去除率较高,还可去除一部分 As;而 FeCl₃-HCl 浓度对水洗原液中的 Ca²⁺ 损失率影响不大,综合考虑,选择溶液体系 1 mol/L FeCl₃-1 mol/L HCl 浓度值对水洗液净化除杂效果较合适。

2.3 半水硫酸钙晶须的制备

2.3.1 沸腾反应时间对半水硫酸钙晶须形貌的影响

取适量净化除杂后的水洗原液,加入 Na₂SO₄,使溶液中 n(钙离子):n(硫酸根离子)=1:5,然后加入晶型助长剂 1.25 g,边搅拌(转速 100 r/min)边以油浴锅加热至 103 ℃使溶液沸腾,沸腾反应完成

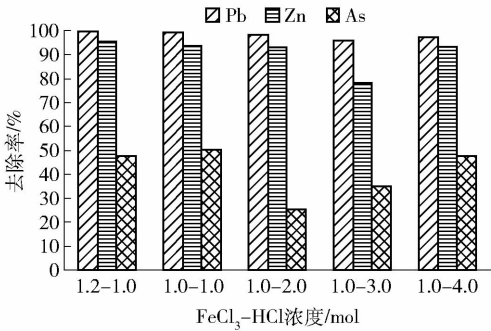


图 1 不同 FeCl₃-HCl 浓度对重金属去除率的影响

Fig.1 Removal rate of heavy metals with different FeCl₃-HCl concentrations

后,继续静置加热保温 2 h,考察沸腾反应时间对硫酸钙晶须形貌的影响,结果如图 2 所示。

选取沸腾反应时间为 1 h、1.5 h 和 2 h 时,取样做电镜扫描。图 2(a)中硫酸钙大多完全结晶成型,并且没有黏连现象,断面六边形符合硫酸钙晶须形态;图 2(b)中硫酸钙晶须直径小,并且有破碎及断裂现象,原因是随着沸腾时间增加,已经结晶生成的晶须发生断裂所致;图 2(c)中出现很多细小晶须,断裂破碎现象严重,原因为沸腾时间太长,导致已经结晶生成的晶须发生断裂。综合分析,选择沸腾反应时间为 1 h 较合适。

2.3.2 静置时间对半水硫酸钙晶须形貌的影响

取适量净化除杂后的水洗原液,加入 Na₂SO₄,使溶液中 n(钙离子):n(硫酸根离子)=1:5,然后加入晶型助长剂 1.25 g,边搅拌(转速 100 rpm)边以油浴锅加热至 103 ℃使得溶液沸腾,沸腾反应 1 h;继续静置加热保温,考察静置反应时间对硫酸钙晶须形貌的影响,结果见图 3。

由图 3 可以看出,图(a)中硫酸钙晶须已基本

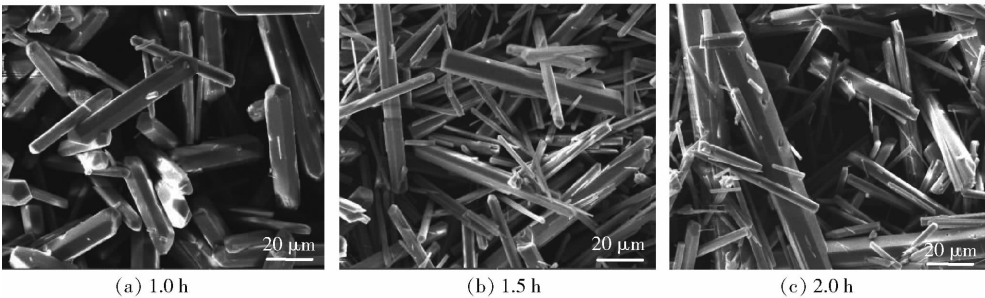


图 2 沸腾反应时间对半水硫酸钙晶须形貌的影响

Fig.2 Effect of boiling reaction time on morphology of calcium sulfate hemihydrate whiskers

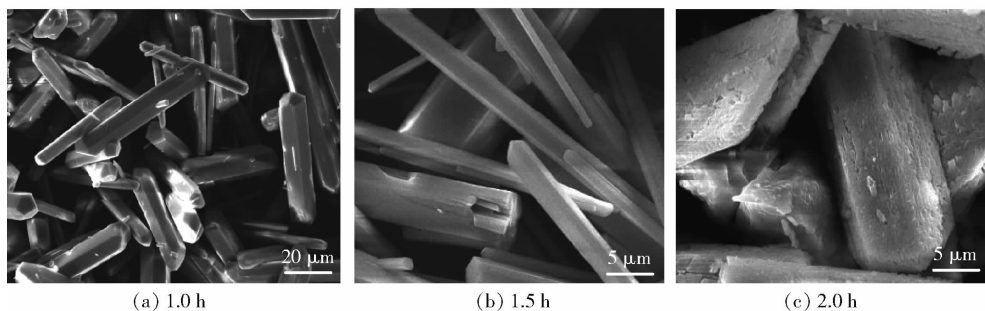


图 3 静置时间对半水硫酸钙晶须形貌的影响

Fig. 3 Effect of settling time on morphology of calcium sulfate hemihydrate whiskers

成形,但长径比较小;图(b)中硫酸钙结晶已经大多数完全成型,且分散性较好;图(c)中硫酸钙结晶已经完全成形,但是因静置时间太长,大量晶须黏连在一起成块状,有断裂现象,分散性差。综合考虑,静置时间选取 1.5 h 比较合适。

2.3.3 $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{SO}_4^{2-})$ 比对半水硫酸钙晶须长径比的影响

加入适量的硫酸根离子有助于促使钙离子反应完全,但是如果加入过量则会由于浓度过高进而影响晶须的结晶。

取适量净化除杂后的水洗原液,加入试验设计的不同量 Na_2SO_4 ,再加入晶型助长剂 1.25 g,边搅

拌(转速 100 r/min)边以油浴锅加热至 103 °C 使溶液沸腾,沸腾反应 1 h,继续静置加热保温 1.5 h,考察溶液中钙离子和硫酸根离子物质的量的比对硫酸钙晶须形貌的影响,结果如图 4 所示。

图 4(a)中结晶过程出现了结块、团聚现象,晶体相互黏连、外貌不一,而且长度粗细不均一;图(b)中硫酸钙晶须比较规整,且硫酸钙晶须应有的六棱柱状外貌比较明显,但是长径比较小;图(c)中硫酸钙晶须分散性较好,长径比较大。综合分析,选取钙离子和硫酸根离子物质的量的比为 1:5 较为合适。

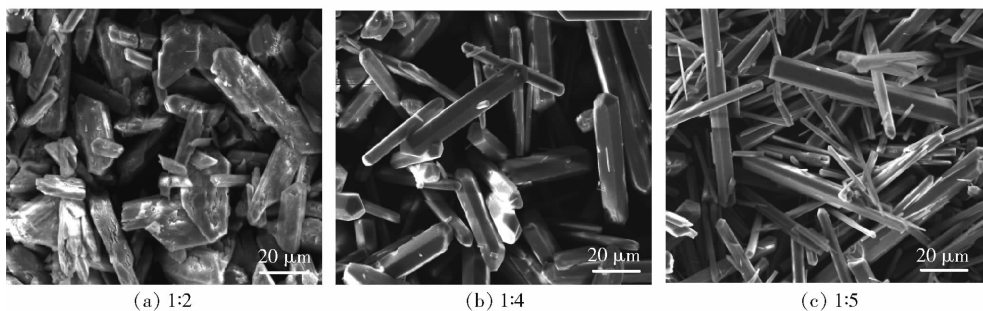


图 4 $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{SO}_4^{2-})$ 比对半水硫酸钙晶须形貌的影响

Fig. 4 Effect of $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{SO}_4^{2-})$ concentration ratio on morphology of hemihydrate calcium sulfate whiskers

3 最优条件验证试验及表征

3.1 产品形貌表征

根据条件试验最优结果,进行验证试验。取适量飞灰水洗液,向其中滴加 1 mol/L FeCl_3 -1mol/L HCl 溶液及 PAM 溶液,经搅拌、絮凝沉淀、过滤后,调节过滤液 pH 值;再以物质的量的比 $n(\text{Ca}^{2+}):$

$n(\text{SO}_4^{2-})=1:5$ 向溶液中加入硫酸钠粉末,继续向溶液中加入晶型助长剂,以 125 r/min 搅拌,并将溶液加热至 105 °C,使溶液沸腾,保持溶液沸腾反应 1 h,然后静置加热保温 1.5 h,静置完成后,趁热进行真空抽滤,滤渣以热饱和硫酸钙溶液洗涤 3 次;滤液与洗涤液混合收集量取体积后取样送检,滤渣称重后置入烘箱中 150 °C 烘 12 h,得到产品半

水硫酸钙晶须,对产品进行扫描电镜表征,结果如图 5 所示。

从图 5 中可以看到,制备的硫酸钙晶须形貌比

较均匀,且密度大,直径为 $2 \sim 7 \mu\text{m}$,长度为 $30 \sim 100 \mu\text{m}$,长径比可达 40。

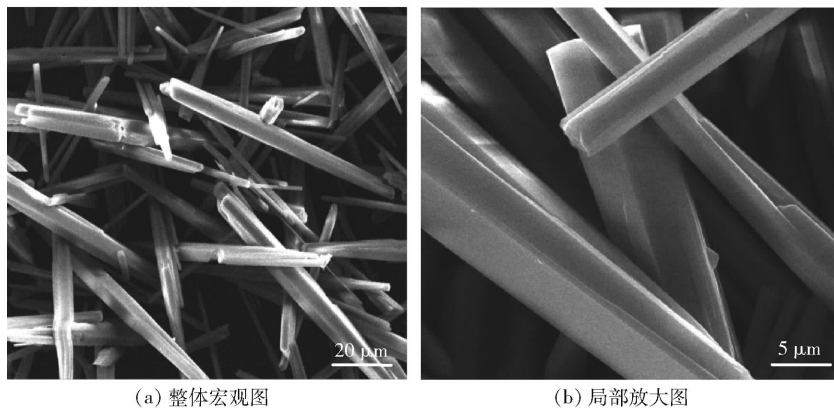


图 5 综合试验条件产品的电镜扫描图

Fig. 5 SEM of the product under comprehensive experimental conditions

3.2 结构表征

图 6 为试验制备半水硫酸钙晶须的 XRD 图,从

图中可以看到,制备样品的特征衍射峰与标准的半水硫酸钙卡片吻合,可推断制备产品是半水硫酸钙。

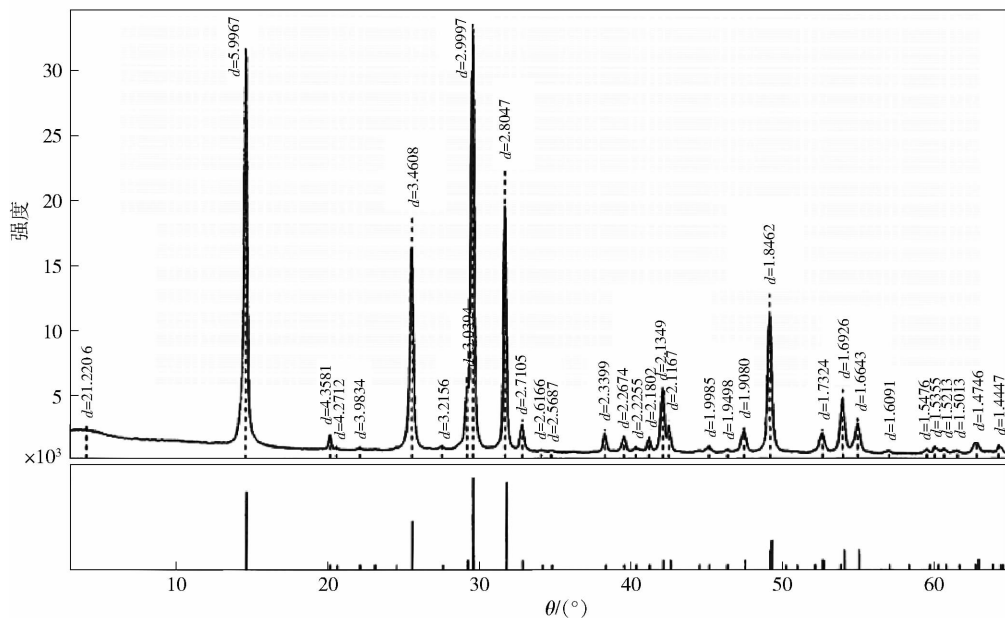


图 6 综合试验条件产品的 XRD 检测结果

Fig. 6 XRD test results of products under comprehensive experimental conditions

3.3 化学成分分析

半水硫酸钙晶须成品与试验制备产品的成分对比见表 3。由表 3 可知,相比成品成分,试验制备产品含少量 K_2O 及 Na_2O ,不足 1%,对产品性能影响小。由 CaO 含量 37.95% 可推算出试验制备产品中半水硫酸钙含量为 98.26%,重金属杂质含量低,满

足硫酸钙晶须标准 (DB43/T 1155—2016) 中半水硫酸钙晶须的成分要求。

3.4 热重分析

图 7 为综合试验条件产品的热重分析结果。从产品的热重分析中可以看出,产品在 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 范围内出现 0.46% 的失重,推测失去的是样品在保存过

表 3 半水硫酸钙晶须成品与试验制备产品成分对比

Table 3 Composition comparison between the finished product of hemihydrate calcium sulfate whiskers and the product prepared by test								
化学组成	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	PbO	ZnO	CdO	CoO	As
成品	38.31	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
试验产品	37.95	0.3	0.67	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

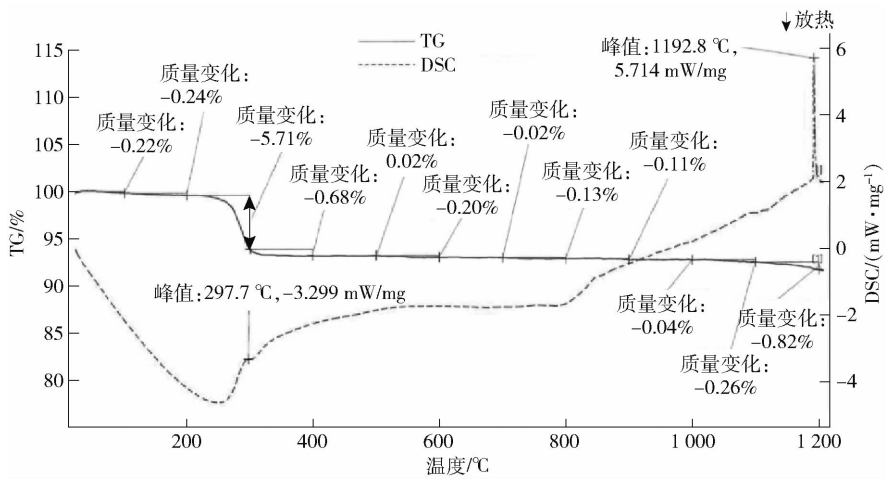


图 7 综合试验条件产品的热重分析结果

Fig. 7 Thermogravimetric analysis results of products under comprehensive experimental conditions

程中的表面吸附水。随着温度上升,在 250 ~ 300 ℃ 范围内样品有较大幅度的失重,失重 5.71%;DSC 曲线显示,在此温度范围变化较剧烈出现吸热峰,TG 的失重质量变化和 DSC 的吸热峰峰形、峰尖都明显对应,DSC 值在这段区间的最大值为 -3.299 mW/mg,推测失去的是半水硫酸钙晶须的结晶水;吸热反应在 297.7 ℃ 出现峰值,最后质量稳定在 93.83% 左右,接近理论值 93.8%,推断制备的产品是半水硫酸钙。

3.5 回收率测试

对水洗原液和制备硫酸钙晶须抽滤后的过滤液进行钙离子含量测定,结果见表 4。表 4 数据显示,水洗原液中钙离子含量为 8.65 g/L,过滤液中钙离子含量为 0.418 6 g/L,经计算可得 Ca²⁺ 回收率为 95.16%。

表 4 Ca²⁺ 回收率

Table 4 Recovery of Ca²⁺

分析项	水洗液 Ca ²⁺ 浓度/ (g·L ⁻¹)	过滤液 Ca ²⁺ 浓度/ (g·L ⁻¹)	回收率/ %
数值	8.65	0.418 6	95.16

4 结论

本技术将飞灰水洗液的处理和半水硫酸钙晶须的制备相结合,通过考察材料配比、沸腾时间、静置时间对试验的影响,得出最佳试验条件,当 n (钙离子): n (硫酸根离子) = 1:5,沸腾时间 1 h,静置保持 1.5 h 条件下,Ca²⁺ 回收率可达到 95.16%。制备的半水硫酸钙晶须外貌均匀,长度在 30 ~ 100 μm,直径在 2 ~ 7 μm,长径比可达 40,晶须密度大,满足硫酸钙晶须标准(DB43/T 1155—2016)中半水硫酸钙晶须的成分要求。本工艺生产成本低廉,环境友好,易于工业化生产,为飞灰水洗液的处理及资源化利用提出了一种解决路径。

[参考文献]

[1] 郭煜诚. MSWI 飞灰脱盐及固化重金属性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
GUO Yucheng. Research on granulation desalination of MSWI fly ash and solidification of heavy metals[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.

[2] 赵世珍. 垃圾焚烧飞灰制备微晶玻璃及污染物控制机理[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
ZHAO Shizhen. Mechanism of pollutant control and glass ceramics

- made from MSWI fly ash[J]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [3] 庞俊峰, 张建平, 秦森, 等. 生活垃圾焚烧飞灰处置及资源化利用研究[J]. 节能与环保, 2020(10): 84-85.
PANG Junfeng, ZHANG Jianping, QIN Miao, et al. Research on disposal and resource utilization of domestic waste incineration fly ash [J]. Energy Conservation & Environmental Protection, 2020 (10): 84-85.
- [4] 叶英英. 水泥窑协同处置生活垃圾焚烧飞灰项目难点[J]. 水泥工程, 2020(S1): 51-52.
YE Yingying. Difficulties in the project of cement kiln collaborative disposal of domestic waste incineration fly ash [J]. Cement Engineering, 2020 (S1): 51-52.
- [5] WANG Xuexue, LI Aimin, ZHANG Zhikun. The effects of water washing on cement-based stabilization of MSWI fly ash[J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 31: 440-446.
- [6] 范庆玲, 郭小甫, 袁俊生. 化学沉淀法去除飞灰浸取液中重金属的研究[J]. 河北工业大学学报, 2019, 48(3): 21-26.
FAN Qingling, GUO Xiaofu, YUAN Junsheng. The removal of heavy metals in fly ash leaching solution by chemical precipitation [J]. Journal of Hebei University of Technology, 2019, 48(3): 21-26.
- [7] 凌永生, 金宜英, 聂永丰. 焚烧飞灰水泥窑煅烧资源化水洗预处理实验研究[J]. 环境保护科学, 2012, 38(4): 1-5.
LING Yongsheng, JIN Yiyi, NIE Yongfeng. Experimental study on washing pretreatment process for calcinations of incinerator fly ash in cement kiln for reuse [J]. Environmental Protection Science, 2012, 38(4): 1-5.
- [8] 白晶晶, 闫大海, 李丽, 等. CO₂ 去除垃圾焚烧飞灰水洗液中 Pb 和 Zn 的工艺条件[J]. 环境科学研究, 2012, 25(7): 809-814.
BAI Jingjing, YAN Dahai, LI Li, et al. Process conditions of Pb and Zn removal from washing solution of municipal solid waste incinerator fly ash by CO₂ [J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(7): 809-814.
- [9] 王彦飞, 杨静, 王婧莹, 等. 煤化工高浓盐废水蒸发处理工艺进展[J]. 无机盐工业, 2017, 49(1): 10-14.
WANG Yanfei, YANG Jing, WANG Jingying, et al. Progress in evaporation of high-salinity wastewater from coal chemical industry [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2017, 49 (1): 10-14.
- [10] 王旭, 陆胜勇, 陈志良, 等. 生活垃圾焚烧飞灰水洗液中氯离子的去除研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(6): 2218-2222.
WANG Xu, LU Shengyong, CHEN Zhiliang, et al. The removal of chloride from washing leachate of MSWI fly ash [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(6): 2218-2222.
- [11] 韩大健, 王文祥, 孙水裕, 等. 城市生活垃圾焚烧飞灰中钾盐浸出研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(6): 2223-2231.
HAN Dajian, WANG Wenxiang, SUN Shuiyu, et al. Potassium salt water leaching from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37 (6): 2223-2231.

Preparation of hemihydrate calcium sulfate whiskers by washing solution of municipal solid waste incineration fly ash

LI Huiying^{1,2}, JIANG Simin^{1,2}, FANG Hongsheng³, WANG Wenxiang^{1,2},
PENG Jihong⁴, CHEN Lu¹, WANG Xiaoyang⁵

(1. Department of Environmental Engineering, Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan 528216, China;

2. Foshan Engineering Technology Research Center for Safe Disposal and Comprehensive Utilization of Hazardous Wastes, Foshan 528216, China;

3. Guangdong Zhihuan Innovative Environmental Technology Co. Ltd, Guangzhou 510031, China;

4. Chongqing Yisen Stone Environmental Technology Co. Ltd., Chongqing 401121, China;

5. Material Analysis and Testing Center, Jihua laboratory, Foshan 528200, China)

Abstract: The annual production of incineration fly ash in China has exceeded 1×10^7 t. Before utilization of fly ash resources, it needs to washing. The main metal components of fly ash washing solution are NaCl, KCl, CaCl₂ and other heavy metals. In this paper, hemihydrate calcium sulfate whiskers were prepared by adding sodium sulfate and crystal growth agent cetyltrimethylammonium bromide by removing impurities, detoxification and removing heavy metals from ash washing solution. The process combines the preparation of calcium sulfate hemihydrate whiskers and the treatment process of fly ash washing liquid by using an improved atmospheric pressure method. The effects of material ratio, boiling time and settling time on hemihydrate calcium sulfate whisker products were investigated. The results show that the recovery rate of Ca²⁺ can reach 95.16% under the conditions

of $n(\text{calcium ion}) : n(\text{sulfate ion}) = 1 : 5$, boiling time 1 h and settling for 1.5 h; the prepared hemihydrate calcium sulfate whiskers can meet the composition requirements of hemihydrate calcium sulfate whiskers in the standard of calcium sulfate whiskers (DB43/T 1155—2016), and the products are uniform in appearance, with a length of 30 ~ 100 μm , a diameter of 2 ~ 7 μm , an aspect ratio up to 40, and a high density of whiskers. The process has the advantages of low production cost, environmental friendliness and easy industrial production, which provides a new solution for treatment and resource utilization of fly ash washing liquid.

Key words: incineration fly ash; ash washing liquid; heavy metal removal; hemihydrate calcium sulfate whisker; rinse activation; remove impurities by washing; utilization of resources; liquid waste disposal



我国发布十三种矿产资源全球储量评估数据

7 月 8 日,自然资源部中国地质调查局全球矿产资源战略研究中心发布《全球矿产资源储量评估报告 2023》。该报告在 2021 年首次发布的《全球锂、钴、镍、锡、钾盐矿产资源储量评估报告》基础上,新增铁、锰、铬、铜、铝、铅、锌、磷等 8 种矿产,并更新了锂、钴、镍、锡、钾盐等 5 种矿产数据,全面客观地评估了截至 2021 年底全球 13 种矿产资源储量信息。

该报告采集覆盖全球 150 个国家的 2 万余个矿业项目数据,并对全球不同储量体系数据和一些国家公布的储量数据按统一标准进行对标和合理修正,最终获得可靠、可信的全球矿产资源储量评估数据。该报告数据显示,全球铁矿石储量 1 643 亿吨、资源量 5 828 亿吨,全球锰矿储量 20.34 亿吨、资源量 80.73 亿吨,全球铬铁矿储量 20.42 亿吨、资源量 43.01 亿吨,全球铜矿储量 82 163 万吨、资源量 191 961 万吨,全球铝土矿储量 153 亿吨、资源量 432 亿吨,全球铅矿储量 7 547 万吨、资源量 27 466 万吨,全球锌矿储量 22 567 万吨、资源量 63 578 万吨,全球镍矿储量 9 414 万吨、资源量 28 063 万吨,全球锡矿储量 327 万吨、资源量 1 002 万吨,全球钴矿储量 668 万吨、资源量 2 780 万吨,全球锂矿(碳酸锂当量)储量 13 488 万吨、资源量 38 852 万吨,全球磷矿储量 340 亿吨、资源量 1 068 亿吨,全球钾盐(氯化钾当量)储量 149 亿吨、资源量 690 亿吨。

该报告显示,全球铁、锰、铬、铝、磷、钾盐和锂资源储量丰富,而锡、铅、锌、镍、钴、铜等资源的保障程度较低。我国这 13 种矿产的储量在全球占比差异较大。其中,锡、铅、锌和锰等 4 个矿种的资源储量全球占比超过 10%,属于优势矿产;而其他 9 种矿产资源的储量全球占比较低,属于紧缺矿产。

该报告的发布进一步丰富了具有我国自主知识产权的全球储量评估体系,为积极推进全球矿业合作、构建全球矿业命运共同体贡献出中国智慧和力量。据悉,中国地质调查局计划“十四五”期间将完成对 40 种主要矿产的全球储量评估,定期动态发布评估报告,提供权威的全球矿产储量数据信息。

(资料来源:中国有色金属报)