6月

2022年

# 生物质飞灰超声波辅助滤洗试验

韩奎华<sup>1,2</sup>,刘文洋<sup>1,2</sup>,宋传林<sup>1,2</sup>,任 科<sup>1,2</sup>,滕召才<sup>1,2</sup>,牛胜利<sup>1,2</sup>,王永征<sup>1,2</sup>,朱应泉<sup>3</sup>,龙慎伟<sup>3</sup> (1.山东大学能源与动力工程学院山东济南 250061;2.山东大学高效节能及储能技术与装备山东省工程实验室, 山东济南 250061;3.山东丰源生物质发电股份有限公司,山东枣庄 277300)

摘 要:生物质发电锅炉产生的飞灰一般用作建筑原料和肥料生产的辅料,然而飞灰中的有害成分会 降低建筑材料的稳定性,造成农田重金属富集。因此,飞灰原料的预处理和适用性改善成为关键。以 生物质电厂飞灰为原料,筛分得到粒径<0.2 mm 的细灰,将细灰与去离子水配制浆液,采用超声辅助 浸出、过滤处理;考察超声时间、浆液温度、固液质量比对宏量金属元素 K、Na、Zn、Ca 以及 4 种微量重 金属元素 Co、Cr、Ni、Pb 浸出的影响规律,并探索适宜的操作参数。结果表明,试验采用的细灰富含 CaO、SiO,和K,O。对于宏量金属元素,超声时间1~30 min,随时间延长金属元素浸出质量浓度和浸 出量增大且趋向恒定,而Ca2+由于发生碳酸化反应而先增大后缓慢减小。浆液温度25~70℃时,浆 液浸出生成 Ca2+离子和碳酸盐化受温度影响尤其显著,随浆液温度升高,Ca2+浸出质量浓度先增大后 减小,其他金属元素浸出质量浓度和浸出量均增大。固液质量比1:3~1:6时,随固液质量比减小, 金属元素浸出质量浓度降低,而金属元素浸出率增大。超声时间20min、浆液温度50℃、固液质量比 1:5时, 钾元素浸出率达到47.22%。超声时间、浆液温度和固液质量比对于微量重金属元素的浸出 过程存在一定影响,在试验参数范围内重金属浸出率和浸出量维持在很低水平。典型操作参数为:超 声时间 30 min、浆液温度 25 ℃、固液质量比 1:5 时, Co、Cr、Ni 和 Pb 四种重金属元素浸出率分别低 于0.10%、0.30%、0.05%和0.10%。综合考虑技术系统实施和运行成本,适宜的超声时间为15~ 20 min、浆液温度为40~50 ℃、固液质量比为1:3~1:5。通过对比超声处理的浸出液和残渣中关键 碱金属元素、硫和氯元素,宏量可溶性元素大量迁移至滤液中,且微量重金属含量极低,浸出液用作肥 料和土壤调节剂具有现实意义。由于可溶性碱金属盐以及氯化物的滤出,残渣中其含量明显减少,有 利于将其用作工业建材原料。

关键词:生物质飞灰;超声波;碱金属元素;重金属元素;超声波辅助滤洗

中图分类号:X705 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2022)06-0184-08

## Experimental study on ultrasonic-assisted leaching of biomass fly ash

HAN Kuihua<sup>1,2</sup>, LIU Wenyang<sup>1,2</sup>, SONG Chuanlin<sup>1,2</sup>, REN Ke<sup>1,2</sup>, TENG Zhaocai<sup>1,2</sup>, NIU Shengli<sup>1,2</sup>, WANG Yongzheng<sup>1,2</sup>, ZHU Yingquan<sup>3</sup>, LONG Shenwei<sup>3</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. Shandong Engineering Laboratory for

High-efficiency Energy Conservation and Energy Storage Technology & Equipment, Shandong University, Jinan 250061, China;

3. Shandong Fengyuan Biomass Power Generation Co., Ltd., Zaozhuang 277300, China)

Abstract: The fly ash produced from biomass power generation boilers is generally used as building materials and auxiliary materials for fertilizer production. However, the hazardous components in fly ash can reduce the stability of building materials and cause the enrichment of heavy metals in farmland. Therefore, the pretreatment of fly ash raw materials and the improvement of suitability are the key issues. In this study, fly ash from biomass power plant was used as raw material to obtain fine ash with particle size <0.2 mm by sieving. Fine ash and deionized water were prepared into slurry, which was treated by ultrasonic-assisted leaching and filtration. The effects of sonication time,

基金项目:山东省重点研发计划资助项目(2016GGX104005)

引用格式:韩奎华,刘文洋,宋传林,等.生物质飞灰超声波辅助滤洗试验[J].洁净煤技术,2022,28(6):184-191.

HAN Kuihua, LIU Wenyang, SONG Chuanlin, et al. Experimental study on ultrasonic-assisted leaching of biomass fly ash

[J].Clean Coal Technology, 2022, 28(6):184-191.



收稿日期:2021-04-27;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.CE21042703

作者简介:韩奎华(1978—),男,山东潍坊人,教授,博士。E-mail:hankh@163.com

slurry temperature, solid-liquid mass ratio on the leaching of macroscopic metal elements K, Na, Zn, Ca, and four trace heavy metal elements Co, Cr, Ni, Pb were investigated. The appropriate operating parameters were explored. The results show that the fine ash used in the experiment is rich in CaO, SiO<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>O. For macroscopic metal elements, the leaching concentration and leaching amount of metal elements increase and tend to be constant with the time prolonging within 1-30 minutes of sonication. While Ca2+ increases first and then decreases slowly due to carbonation reaction. In the range of slurry temperature from 25 °C to 70 °C , Ca<sup>2+</sup> generation and carbonation are significantly affected by temperature. With the increase of slurry temperature, the leaching mass concentration of Ca<sup>2+</sup> increases firstly and then decreases, but the leaching mass concentration and leaching amount of other metal elements increase. In the range of solid/liquid mass ratio 1:3 to 1:6, the leaching concentration of metal elements decreases and the leaching rate of metal elements increases with the decrease of solid/liquid mass ratio. When sonication time is 20 min, the slurry temperature is 50 °C, and the mass ratio of solid to liquid is 1:5, the leaching rate of potassium reaches 47.22%. Sonication time, slurry temperature and solid-liquid mass ratio have certain effects on the leaching process of trace heavy metals. The leaching rate and amount of heavy metals remain at a very low level within the parameters explored in the experiment. In the typical operating parameters the leaching rates of cobalt (Co), chromium (Cr), nickel (Ni) and lead (Pb) are lower than 0.10%, 0.30%, 0.05% and 0.10% for 30 min of sonication time, 25 °C of slurry temperature, and 1:5 solid-liquid mass ratio. Considering the implementation and operation cost of the technical system comprehensively, the suitable sonication time is 15-20 minutes, the slurry temperature is 40-50 °C , and the mass ratio of solid to liquid is 1 : 3-1 : 5. By comparing the key alkali metal elements, sulfur and chlorine elements in the leaching solution treated by ultrasonic-assisted leaching and the residue, a large number of macro-soluble elements migrate into the filtrate, and the content of trace heavy metals is very low. It is of practical significance for the leaching solution to be used as fertilizer and soil regulator. Due to the leaching of soluble alkali metal salt and chloride, the content in the residue is reduced significantly, which is favorable for its use as the raw material of industrial building materials. Key words: biomass fly ash; ultrasonic; alkali metal element; heavy metal element; ultrasonic-assisted leaching

#### 0 引 言

生物质燃烧后的残余产物由底渣和飞灰构成, 飞灰含量占总体的 30%以上,并含有较高的碱金 属、氯化物和重金属(Co、Pb、Cr等),是一种有利用 价值的固体废料<sup>[1]</sup>。而目前对于飞灰的处理往往 以简单的填埋为主,长此以往易造成土壤重金属富 集,污染水源和土壤<sup>[2]</sup>。不同生物质燃料经过燃烧 后,灰中各组分含量差异很大但成分相似,其中 Si、 Ca、K 等元素是导致生物质燃烧后成灰的主要元素, 此外灰中常含有 S、Cl 等元素以及未燃尽炭<sup>[3]</sup>。虽 然生物质飞灰可作为建材掺混料或化肥生产辅料, 但不经处理直接利用会严重降低利用效果。因此, 采用合理的工艺对生物质飞灰进行分离、预处理成 为增强其适用性的关键<sup>[4]</sup>。

生物质电厂飞灰作为建材掺混料时,飞灰中的 可溶性碱金属/碱土金属元素、未燃尽炭、氯元素的 存在会降低混凝土的稳定性。AHMARUZZAMAN<sup>[5]</sup> 发现麦秆灰中的可溶性碱金属盐与未燃尽炭发生协 同作用导致混凝土坍落和盐析,严重损害混凝土质 量。生物质灰中的碱金属氯化物对金属材料有一定 腐蚀作用<sup>[6-7]</sup>。WU等<sup>[8]</sup>发现较高含量的氯化物会 逐渐腐蚀混凝土中的钢筋。生物质灰富含肥效元素 和碱性成分,不仅可以改善土壤的酸碱度平衡,还可 提高营养元素的浓度。但灰中未燃尽炭会吸附营养 元素,进而影响其肥效<sup>[9]</sup>。飞灰中还存在一定量重 金属元素,施于土壤可能导致土壤重金属浓度增大。 LI等<sup>[10]</sup>研究发现生物质灰中 Cd和 As等重金属元 素会富集在土壤中。因此生物质飞灰用于农林作物 的土壤改良时必须预先脱除有害组分,尤其考虑重 金属元素和未燃尽炭成分对其应用的影响。

依据生物质飞灰理化特性,随着筛分粒径增大飞 灰含碳量增大,未燃尽炭易通过振筛机筛分分离,再 根据不同粒径灰分特性进行处理和应用<sup>[11]</sup>。生物质 灰中富含的水溶性碱性化合物,采用超声波辅助水洗 有助于分离相关可溶性组分。超声波辅助浸出和滤 洗已有广泛应用,超声波通过空化效应和机械振动协 同破坏固体颗粒表面的钝化膜层,消除或削弱其阻碍 作用,加快多相系中物质交换速度,进而提升元素浸 出速率<sup>[12-14]</sup>。张艳芳<sup>[15]</sup>将超声波引人含钾矿石的浸 出处理中,钾浸出率可提升 3%~8%。马德全等<sup>[16]</sup>利 用超声水力空化产生的羟基破坏矿物表层钝化膜,从 而提高了微细浸染型金矿的金浸出率。因此,超声波 辅助滤洗是一种高效的物质浸出与脱除处理工艺,可 采用该方法探索生物质灰中水溶性成分的浸出特性。

笔者以生物质电厂飞灰为原料,筛分出粒径 <0.2 mm的细灰,以去离子水作为溶剂,对得到的细 灰进行超声辅助滤洗处理,研究超声滤洗时间、浆液 温度、固液质量比等因素对细灰中主要水溶性碱金 属离子、碱土金属离子以及重金属离子浸出的影响, 以期为电厂生物质飞灰的预处理改性以及超声辅助 滤洗提供技术参考。

#### 1 试 验

#### 1.1 试验原料与方法

试验生物质飞灰原料取自山东丰源生物质发电 股份有限公司,对应锅炉燃料为90%杨树皮,约 10%麦秸。将飞灰原料置于烘干箱中保持 105 ℃烘 干24h,然后将烘干物料置于振筛机中,采用不同尺 寸的筛子(0.3、0.2、0.125、0.075、0.045 mm)进行振 动筛分,将不同粒径物料收集置于密封袋中,标记备 用。将粒径<0.2 mm 细灰与去离子水按固液质量比 1:7~1:3 混合调浆,置于超声波清洗机(CJ-009S)进行超声辅助浸出和溶洗,超声波频率 40 kHz,超声功率 120 W,加热功率 150 W。溶洗温 度 25~70 ℃,溶洗时间 1~30 min,超声溶洗完毕后 过滤,将滤液收入容量瓶中备用,滤渣置于烘干箱中 于 105 ℃下烘干 24 h,收集于密封袋中备用。生物 质细灰中的水溶性金属离子种类较多,主要考察浸出 质量浓度较高的4种宏量金属元素 K、Na、Zn、Ca 以 及4种微量重金属元素Co、Cr、Ni、Pb的浸出特性。

### 1.2 试验测试与表征

生物质飞灰原样及各筛分粒径样品工业分析参

考 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》,灰成分分 析参考 GB/T 30725—2014《固体生物质燃料灰成分 测定方法》。Cl 及其他元素分析参考 GB/T 30902—2014《无机化工产品杂质元素的测定电感 耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)》,测试误差 范围在 2%以内。

试验考察超声波辅助溶洗过程中3个关键因素——超声时间、浆液温度及固液质量比对金属离子浸出溶洗、渣液中质量浓度的影响,采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES720)对滤渣和滤液中相关金属元素进行分析。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 生物质细灰成分分析

飞灰原样及不同筛分粒径的工业分析及质量分数见表1,可知随筛分粒径增大,筛分样中的固定碳含量呈富集趋势。筛分后的细灰无机成分分析和元素分析分别见表2、3,生物质细灰中含有较多的CaO、SiO<sub>2</sub>及碱金属元素(如K),碱金属含量直接影响生物质细灰用于工业建材原料时的掺混比例及建材品质。

Table 1         Proximate analysis and mass proportion of biomass fine ash with different particle sizes										
粒径/mm —		工业分析/%								
	$M_{ m ad}$	$A_{ m ad}$	$V_{ m ad}$	$FC_{ m ad}$	-					
原样	0.86	87.37	8.51	3.26	100					
≥0.3	5.97	27.17	7.78	59.08	2.73					
0.2~<0.3	1.97	74.61	6.44	16.98	2.61					
0.125~<0.2	0.65	91.48	4.23	3.64	10.51					
0.075~<0.125	0.44	93.33	5.69	0	20.78					
0.045~<0.075	0.50	90.32	8.61	0	46.52					
<0.045	0.57	88.42	8.75	2.26	16.85					
试验用细灰<0.2	0.55	89.31	8.49	1.56	94.66					
试验用粗灰≥0.2	3.18	54.27	7.22	35.33	5.34					

表 1 不同粒径区间下生物质细灰的工业分析以及质量分数

#### 表 2 生物质筛分后细灰的成分分析

Table 2         Composition analysis of fine ash sieved fine	rom biomass fly ash
--	---------------------

灰成分	$Na_2O$	MgO	$Al_2O_3$	$\mathrm{SiO}_2$	$P_2O_5$	$\mathrm{Fe_2O_3}$	$K_2O$	CaO	S	Cl	ZnO	其他
质量分数/%	0.20	1.72	2.06	11.64	0.71	4.28	4.45	64.91	4.74	2.44	0.51	2.34

#### 表 3 生物质筛分后细灰的元素分析

Table 3 Ultimate content of fine ash sieved from biomass fly ash

灰元素	Ca	K	Fe	Mg	Na	Р	Zn	Pb	Cr	Ni	Co
质量分数/(mg・kg <sup>-1</sup> )	194 691	40 241	29 382	14 802	10 567	5 507	3 442	274	76	31	17

#### 2.2 超声时间对浸出效果的影响

浆液温度 25 ℃、固液比1:5 时,超声时间与4 种元素浸出质量浓度的关系如图1所示,在一定时间内,所有元素的浸出量均随超声时间增加而增加, 但接近 30 min 时,增加幅度近乎为0,但 Ca 元素浸 出质量浓度则先增加后下降。这是因为随超声时间 增加,越来越多元素被溶解出来,浸出质量浓度曲线 呈上升趋势,随超声时间延长,飞灰颗粒不断受到水 力空化、冲击破碎,金属离子溶出达到饱和,超声时 间延长对溶出影响减小,浸出质量浓度趋于恒定。





Fig.1 Concentrations of K, Na, Zn and Ca elements in filtrate under different ultrasonic-assisted leaching times

生物质飞灰富含的水溶性碱性化合物溶解后使 溶液呈碱性<sup>[17]</sup>。生物质灰中含钾和钠的氧化物、碳 酸盐极易与水反应形成溶液,且溶解度相对较大。 对于 Zn 元素,含量很低,且 ZnO 不溶于水, Zn(OH)<sub>2</sub>难溶于水,但由于灰中钾和钠含量较大, ZnO 易溶于 KOH 和 NaOH 溶液体系<sup>[18]</sup>,因而 Zn 离 子浸出率随超声时间延长持续增大。灰中 CaO 可 溶于水生成 Ca(OH)<sub>2</sub>,随着 Ca(OH)<sub>2</sub> 暴露于空气, 与空气中 CO<sub>2</sub> 反应生成 CaCO<sub>3</sub>。随超声时间延长, 浆液表面形成白色薄膜,推测浆液中 Ca<sup>2+</sup>离子与空 气中 CO,反应生成 CaCO<sub>3</sub>,反应式为

 $Ca^{2+}+2OH^{-}+CO_{2}$  ===  $CaCO_{3}$  ↓ +H<sub>2</sub>O<sub>0</sub> (1) 1~15 min 时, 灰中钙溶解生成  $Ca^{2+}$ 的速率远大 于  $Ca^{2+}$ 吸收空气中  $CO_{2}$ 反应生成  $CaCO_{3}$  速率, 所以 Ca 元素浸出质量浓度快速上升。15 min 后,  $Ca^{2+}$ 生 成速率逐渐减少, 浓度趋向恒定, 但溶液中  $Ca^{2+}$ 与空 气中  $CO_{2}$ 反应生成  $CaCO_{3}$  持续进行, 随着时间延 长, Ca 元素浸出质量浓度在后期呈下降趋势。综合 分析 K、Na、Zn、Ca 四种元素浸出质量浓度变化趋势,可以得出超声时间 20 min 时 4 种元素的浸出质量浓度趋向恒定或达到最大。考虑超声时间和能耗投入与相应的元素浸出效果,较适宜的超声时间为15~20 min。

### 2.3 浆液温度对浸出效果的影响

为考察浆液温度对浸出质量浓度的影响,超声时间选为2min,固液质量比1:5,浆液温度设为25、40、50、60和70℃。超声波强化浸出主要依靠空化作用,空化作用在溶液中主要包括3个阶段:空化气泡的形成、长大和剧烈崩溃<sup>[19]</sup>。当负压半周期的声压幅值超过液体内部静压强时,液体中的微小气泡(空化核)快速增大,随后在声波正压相中气泡绝热压缩而溃灭,在溃灭瞬间产生强压力脉冲和局部高温高压,微射流和冲击波对固体颗粒表面的冲击产生表面蚀斑和边界层空洞,不仅减薄颗粒边界层,同时还会强化边界层内的扩散、加速整个传质过程。表面侵蚀、破碎、活化和聚能效应交互促进传质和化学反应<sup>[20]</sup>。气泡溃灭瞬间空化泡内的温度

浸出质量浓度/(mg•L<sup>-1</sup>)

受出质量浓度/(mg • L⁻¹)

$$T_{\rm max} = T_0 \left[ \frac{P_{\rm m}(\gamma - 1)}{P} \right], \qquad (2)$$

$$P_{\max} = P_0 \left[ \frac{P_{\mathrm{m}}(\gamma - 1)}{P} \right]_{\circ}^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}$$
(3)

其中,T<sub>0</sub>为温度,K;P 为空化气泡最大时气泡 内压力,即液体蒸气压力  $P_{\gamma}$ ,  $P_{\gamma} = 0.023 \times 10^5$  Pa;  $P_m$ 为气泡溃灭瞬间液体介质内的压力, $P_m = 1 \times 10^5$  Pa;  $\gamma$ 为绝热系数(恒压绝热与恒温绝热之比, $\gamma_{293 K}$ = 1.40)。超声波的空化作用可促进水分子离解,产 生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 OH · 自由基可以在浸出过程中破 坏矿物表层钝化膜,从而加速元素的浸出 过程<sup>[21]</sup>。

上升后下降。 160 2 2 0 0 浸出质量浓度/(mg•L<sup>-1</sup>) 2 000 140 1 800 120 1 600 1 400 100 1 200 1 000 80 25 40 50 60 70 25 40 50 60 70 浆液温度/℃ 浆液温度/℃ (a) K (b) Na 1 040 3.8 浸出质量浓度/(mg•L<sup>-1</sup>) 1 0 2 0 3.4 1 000 980 3.0 960 2.6 940 2.2 920 25 40 70 25 40 60 70 50 60 50 浆液温度/℃ 浆液温度/℃ ( c ) Zn (d) Ca

不同浆液温度下 K、Na、Zn、Ca 元素浸出质量浓

度如图 2 所示,可知随着浆液温度增加,K、Na、Zn 三种元素浸出质量浓度增大,这是由于在一定温度 范围内液体温度越高,溃灭瞬间空化气泡内的温度 和压力越大,微射流和冲击波对边界层和颗粒表面 的侵蚀、破碎等作用更强烈,空化作用更强,加速了 元素浸出。Ca 元素浸出质量浓度变化趋势与 K、 Na、Zn 完全不同, 随浆液温度增加, Ca 元素浸出质 量浓度先上升后下降,即溶液中 Ca2+生成和消耗 受温度影响尤其显著。式(1)中随温度升高,溶液 中 Ca<sup>2+</sup>离子与 CO<sub>2</sub> 反应生成 CaCO<sub>3</sub> 被强化;温度 升高会降低 Ca(OH),、CaCO,在水中的溶解度,浸 出溶液中 Ca<sup>2+</sup>浓度不断降低。二者叠加,且受超 声辅助作用、时间的影响,Ca元素浸出质量浓度先

不同浆液温度条件下 K、Na、Zn、Ca 元素浸出质量浓度 图 2 Fig.2 Concentrations of K, Na, Zn and Ca elements in filtrate under different slurry temperatures

适当提高浆液温度对4种元素溶出有促进作 用,但温度过高会增加能耗和运行成本,导致浸出游 离 Ca 元素减少,不利于系统和技术实施。因此,适 宜的浸出浆液温度为40~50℃。

#### 2.4 固液质量比对浸出效果的影响

为考察固液质量比对超声波辅助浸出典型金属 离子的影响,选取超声时间为2 min,浆液温度 25 ℃,固液质量比为1:7、1:6、1:5、1:4和1:3 五个水平。K、Na、Zn、Ca 四种元素浸出质量浓度与 188

浸出率如图3所示。

由图3可知,随着固液质量比减小,K、Na、Zn、 Ca四种元素的浸出率明显增大,而固液质量比为 1:3~1:6时,浸出质量浓度降低,1:7时略升高。 固液质量比减小,浆液黏度相应减小,超声空化作用 更有利于改善两相间物质的交换和扩散过程,促进 浸出<sup>[22]</sup>:浸出液回收利用时主要考虑溶质浓度,随固 液质量比减小,虽然4种元素的浸出量(浸出率)不 断增加,然而在既定时间内,浸出质量浓度总体呈下



图 3 不同固液质量比下 K、Na、Zn、Ca 元素浸出质量浓度与浸出率

Fig.3 Concentration and leaching ratio of K, Na, Zn, Ca elements in filtrate under different liquid-solid mass ratios

降趋势。考虑浸出液实际应用需兼顾元素浸出质量 浓度的要求,固液质量比小于1:7时未开展试验探 究。固液质量比大于1:3时,生物质灰固体和溶剂 液体的体积相差很小,二者混合后的浆液超声波辅 助浸出效果不明显,实际操作困难。综合分析,固液 质量比低于1:3时,浸出率增幅较低,便于滤液应 用,因此较合理的固液质量比为1:3~1:5。

#### 2.5 微量重金属元素的浸出特性

浆液温度 25 ℃、固液质量比 1:5 时,考察超 声时间对微量重金属元素浸出质量浓度的影响, 结果见表 4。可知 4 种重金属浸出质量浓度均保 持在较低水平,随超声时间延长,各浸出质量浓度 均有所增加,20 min 后浓度增幅很小,这与前述 4 种宏量金属元素浸出趋势一致。由于重金属可溶 性化合物本身在水中的溶解度较低,且大多分布 在灰中难溶性矿物质的晶格结构中<sup>[23]</sup>,所以随超 声时间延长,整体趋于饱和,其浸出量始终维持在 一个较低范围内且无较大波动,Co、Cr、Ni和 Pb 四 种重金属元素浸出率分别低于 0.10%、0.30%、 0.05% 和 0.10%。

超声时间为2 min、固液质量比为1:5 时,考察 浆液温度对4 种重金属元素的浸出质量浓度的影 响,结果见表5。可知随浆液温度增加,浸出质量浓

表 4 不同超声时间处理下微量重金属元素的浸出质量浓度

Table 4 Concentration of trace heavy metal elements in

filtrate from the fine ash leaching under different

treatment times

超声时间/		浸出质量浓度		
min	Со	Cr	Ni	Pb
1	0.3	12.6	0.7	30.1
2	0.5	12.9	1.0	33.1
3	0.9	15.5	1.1	35.2
4	1.1	18.3	1.1	36.9
5	1.2	20.1	1.3	37.1
10	1.7	26.9	1.6	43.6
15	2.1	31.8	1.8	48.7
20	2.6	34.2	1.9	52.0
25	2.8	35.6	1.9	53.9
30	2.9	36.3	2.0	54.0

度增量较小。4种重金属元素浸出质量浓度和浸出 量并未大幅波动,整体浸出率很低。

超声时间2min、浆液温度25℃时,考察不同固 液质量比对4种重金属元素浸出质量浓度的影响, 结果见表6,可知随固液质量比增加,重金属元素的 浸出率增幅微小,但浸出质量浓度稍下降,原因与4 种宏量金属元素浸出特性分析一致,而重金属整体 浸出质量浓度和浸出率变化幅度更小。

## 表 5 不同浆液温度条件下微量重金属元素的浸出质量浓度 Table 5 Concentration of trace heavy metal elements in filtrate from the fine ash leaching under different

slurry temperatures							
浆液温度/		浸出质量浓度	$(\mu g \cdot L^{-1})$				
°C	Со	Cr	Ni	Pb			
25	0.5	12.9	1.0	33.1			
40	1.1	16.3	1.5	35.2			
50	1.6	18.7	1.9	38.9			
60	1.9	20.6	2.0	41.7			
70	2.1	21.5	2.0	43.8			

综上分析,超声时间、浆液温度和固液质量比对 重金属元素的浸出过程存在一定影响,在试验参数 范围内重金属浸出率和浸出量维持在较低水平,因 此对浸出液的肥料化应用影响较小,大大减少了应 用风险。

#### 2.6 滤洗残渣特性分析

为综合评价超声波辅助滤洗工艺效果,在固液 质量比1:5、浆液温度25 ℃、超声时间30 min条件 下浸出分离残渣、滤液,并测定4种金属元素、硫、氯 元素在残渣和滤液分布比例,具体见表7。

表 6 不同固液质量比下微量重金属元素的浸出质量浓度和浸出率

Table 6 Concentration and leaching ratio of trace heavy metal elements in filtrate under different solid-liquid mass ratios

固液质量比 ———		浸出质量浓度	$\mathbf{\tilde{\xi}}(\mu \mathbf{g} \boldsymbol{\cdot} \mathbf{L}^{-1})$		浸出率/%			
	Co	Cr	Ni	Pb	Со	Cr	Ni	Pb
1:3	0.7	18.7	1.4	45.5	0.012 3	0.073 8	0.013 5	0.049 7
1:4	0.6	15.2	1.2	36.9	0.014 0	0.080 0	0.015 5	0.053 8
1:5	0.5	12.9	1.0	33.1	0.014 6	0.084 8	0.016 1	0.060 3
1:6	0.4	11.6	0.8	29.0	0.015 1	0.091 5	0.016 3	0.063 4
1:7	0.4	10.5	0.8	26.1	0.016 4	0.096 7	0.016 9	0.066 5

#### 表7 超声波辅助滤洗残渣和浸出液中 K、Na、

Zn、Ca、S、Cl元素占比

Table 7 Content ratio of K, Na, Zn, Ca, S and Cl in the residual and the filtrate from ultrasonic-assisted

	%					
样品	K	Na	Ca	Zn	S	Cl
残渣	52.78	89.04	96.64	99.39	70.04	6.97
滤液	47.22	10.96	3.36	0.61	29.96	93.03

由表7可知,经过30 min 超声波辅助滤洗浸出 处理后,生物质细灰中可溶性碱金属盐及氯化物等 元素均有一定程度溶出,尤其 K 元素溶出率高达 47.22%。细灰中 S 和 Cl 含量分别为 4.74% 和2.44%, 经过滤洗绝大量 Cl 元素进入滤液,残渣中 S 和 Cl 质量分数由细灰原样的 4.74% 和 2.44% 降至3.32% 和 0.17%。残渣中可溶性碱金属盐及氯化物含量明 显减少,有利于进一步后续处理和用作工业建材 原料。

#### 3 结 论

1)对于宏量金属元素 K、Na、Zn,超声时间 1~ 30 min,随时间延长,金属元素浸出质量浓度和浸出 量增大且趋向恒定,而 Ca<sup>2+</sup>由于发生碳酸化反应而 先增大后缓慢减小。浆液温度 25~70 ℃,浆液浸出 生成 Ca<sup>2+</sup>和碳酸盐化受温度影响尤其显著,随浆液 温度升高,Ca<sup>2+</sup>浸出质量浓度先增大后减小,其他金 属元素浸出质量浓度及浸出量均增大。固液质量比 1:3~1:6时,随固液质量比减小,金属元素的浸 出质量浓度降低,1:7时略升高,而金属元素浸出 率明显增大。超声时间 20 min、浆液温度 50 ℃、固 液质量比1:5时,K元素浸出率达到47.22%。

2) 超声时间、浆液温度和固液质量比影响微量 重金属元素的浸出过程,在试参数范围内,重金属浸 出率和浸出量很低。典型操作参数为:超声时间 30 min、浆液温度 25 ℃、固液质量比 1:5, Co、Cr、Ni 和 Pb 四种重金属元素浸出率分别低于0.10%、 0.30%、0.05%和0.10%。

3)综合考虑实施和运行成本,适宜的超声时间 为15~20 min、浆液温度为40~50 ℃、固液质量比为 1:3~1:5。对比超声处理的浸出液和残渣中关键 碱金属元素、硫和氯元素,发现宏量可溶性元素大量 迁移至滤液中,且微量重金属浸出率极低,浸出液适 宜用作肥料和土壤调节剂原料。由于可溶性碱金属 盐及氯化物大量滤出,残渣中含量明显减少,有利于 将其用作工业建材原料。因此,超声波辅助水洗有 助于分离可溶性元素和改变残渣特性,为生物质细 灰综合利用和超声强化水洗技术应用提供参考。

#### 参考文献(References):

[1] 王学斌,马道洋,赵小军,等.一种基于生物质燃烧飞灰的提钾

190

系统及方法:CN111960438A[P].2020-11-20.

- [2] 葛景岗.生物质电厂固体废弃物稳定土壤重金属的研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2020.
- [3] 蒋正武.生物质燃料的燃烧过程及其焚烧灰特性研究[J].材料 导报,2010,24(4):66-68,81.
   JIANG Zhengwu. Study on combustion process of biomass fuels

and charicteristics of their ashes [J]. Materials Reports, 2010, 24  $\ensuremath{(4):}66\text{-}68,81.$ 

- [4] 石炎,薛聪,邱宇平.农林生物质直燃电厂灰渣资源化技术分析与展望[J].农业资源与环境学报,2019,36 (2):127-139.
   SHI Yan, XUE Cong, QIU Yuping. Analysis and prospect of resource utilization of ash and slag from agroforestry biomass-fired power plants in China[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment,2019,36 (2):127-139.
- [5] AHMARUZZAMAN M. A review on the utilization of fly ash[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2010, 36 (3): 327-363.
- [6] 仝声,王治宙,康亚倩,等.碱金属氯化物对金属材料的高温腐 蚀特性研究[J].洁净煤技术,2020,26(1):77-82.
  TONG Sheng, WANG Zhizhou, KANG Yaqian, et al. Studies on high temperature corrosion characteristics of alkali metal chloride to metal materials [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(1): 77-82.
- [7] 巴特德力格,张嘉烨,王永兵,等.生物质富氧燃烧模式下 KCl 熔盐腐蚀特性研究[J].洁净煤技术,2021,27(3):204-210.
  BATE Delige, ZHANG Jiaye, WANG Yongbing, et al. Study on the corrosion characteristics of KCL molten salt in biomass oxygen-enriched combustion mode[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27 (3):204-210.
- [8] WU Q L, YU H F. Rebar corrosion rate estimation of reinforced concrete components exposed to marine environment [J]. Strength of Materials 2019, 51 (4):653-659.
- [9] 李丹琼,周来,张谷春,等.生物质灰理化特性及其应用于土壤 改良的研究进展[J]. 能源环境保护,2020,34 (1):1-7.
  LI Danqiong, ZHOU Lai, ZHANG Guchun, et al. Review on the physicochemical properties of biomass ash and its application in soil amelioration and remediation[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34 (1):1-7.
- [10] LI L, YU C, BAI J, et al. Heavy metal characterization of circulating fluidized bed derived biomass ash [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 233/234:41-47.
- [11] 任科.生物质锅炉飞灰分离处置及未燃尽炭应用实验研究 [D].济南:山东大学,2020.
- [12] 李林.超声场下空化气泡运动的数值模拟和超声强化传质研究[D].成都:四川大学,2006.
- [13] PRIYADARSHI A, KHAVARI M, SUBROTO T, et al. On the go-

verning fragmentation mechanism of primary intermetallics by induced cavitation [ J ]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020, 70:105260.

- [14] YAN J K, WANG C, QIU W Y, et al. Ultrasonic treatment at different pH values affects the macromolecular, structural, and rheological characteristics of citrus pectin[J]. Food Chemistry, 2021, 341(1):128216.
- [15] 张艳芳.含钾矿物超声波强化浸出动力学[D].武汉:武汉工程大学,2016.
- [16] 马德全,唐云,王红星.微细浸染型金矿超声波强化预处理实验研究[J]. 贵金属 2019,40(1):37-41.
   MA Dequan, TANG Yun, WANG Hongxing. Research on ultrasonic-enhanced pretreatment of micro-disseminated gold ore[J]. Precious Metals,2019,40(1):37-41.
- [17] STANISLAV V Vassilev, CHRISTINA G Vassileva, VASSIL S Vassilev. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal; An overview [J]. Fuel, 2015, 158:330-350.
- [18] CHEN A L, DONG X U, CHEN X Y, et al. Measurements of zinc oxide solubility in sodium hydroxide solution from 25 to 100 °C
   [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22 (6):1513-1516.
- [19] SINGH T, DVIVEDI A, SHANU A, et al. Experimental investigations of energy channelization behavior in ultrasonic assisted electrochemical discharge machining [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2021, 293(60):117084.
- [20] 湛含辉,曹江,龚兴艳,等.超声波空化效应强化吸附传质的过程研究[J].湖南科技大学学报(自然科学版) 2008,23 (4): 85-88.

ZHAN Hanhui, CAO Jiang, GONG Xingyan, et al. Research on process intensification of adsorption mass transfer under the effect of ultrasonic cavitations [J]. Journal of Hunan University of Science & Technology (Natural Science Edition), 2008, 23 (4): 85-88.

- [21] RIESZ P, KONDO T. Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications [J]. Free Radical Biology & Medicine, 1992, 13(3):247-270.
- [22] KATSAMPA P, VALSAMEDOU E, GRIGORAKIS S, et al. A green ultrasound-assisted extraction process for the recovery of antioxidant polyphenols and pigments from onion solid wastes using Box-Behnken experimental design and kinetics [J]. Industrial Crops & Products, 2015, 77:535-543.
- [23] VAMVUKA D, HAHLADAKIS J, PENTARI D. Leaching of toxic elements from lignite and agroresidue ashes in cultivated soils of crete[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(3):807–812.