

# 螯合型表面活性剂对垃圾焚烧飞灰改性的研究

张后虎, 钱光人\*, 张晓岚

(上海大学环境与化学工程学院, 上海 200072)

**摘要:**以垃圾焚烧飞灰的高附加值资源化和稳定化为目标, 研究了螯合型表面活性剂对垃圾焚烧飞灰改性活化和对重金属的稳定螯合效果. 通过活化指数和红外光谱分析, 在改性剂用量 7.0 mL/100g 飞灰, 改性时间 15 min 和改性温度 75 °C 的条件下, ACS1 改性飞灰的活化指数可达 95 % 以上. 美国环保局固体废弃物浸出毒性试验表明, 螯合型表面活性剂对飞灰中重金属具有较强的束缚能力.

**关键词:**焚烧飞灰; 表面改性; 螯合型表面活性剂; 活化指数; 重金属离子

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)04-0195-05

## Modification of MSWI Fly Ash by Using Anionic Chelating Surfactant

ZHANG Hou-hu, QIAN Guang-ren, ZHANG Xiao-lan

(College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** This paper aims at the reutilization and stabilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash to produce a high value added product. The effects of anionic chelating surfactants on the surface modification and fixing capacity of MSWI fly ash were primarily explored. Based on the indexes of active ratio and analysis of IR-spectrometer, the active ratio of ACS1 modified fly ash can be found higher than 95 % under the condition of surfactant dosage at 7.0 mL/100g fly ash, modification time at 15 min and temperature at 75 °C. Moreover, Anionic chelating surfactant shows a strong fixing capacity for heavy metals by the United States Environmental Protection Agency's Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP).

**Key words:** MSWI fly ash; surface modification; anionic chelating surfactant; active ratio; heavy metals

垃圾焚烧飞灰(以下简称飞灰)中富集了铅、镉、锌等许多重金属, 少量的二噁英和呋喃等有机污染物, 国内外现有的环境法规已将它归类为危险废物, 强调必须予以安全填埋处置<sup>[1]</sup>. 为了节约填埋场土地资源, 飞灰资源化是国内外探索研究的热点. 原始飞灰颗粒粒径细小<sup>[2,3]</sup>, 化学和矿物成分与硅灰石等非金属矿有一定的类似, 而硅灰石等非金属矿用表面活性剂活化处理后已广泛应用于高分子聚合物填料<sup>[4,5]</sup>. 常用的表面活性剂几乎没有束缚重金属的能力, 而能固化重金属的螯合剂因缺乏疏水基团也无法对飞灰颗粒有效活化改性<sup>[6,7]</sup>. 因此, 选择具有螯合功能的表面活性剂对飞灰颗粒进行活化改性是研究的关键.

本文利用 2 种螯合型表面活性剂 (Anionic Chelating Surfactant, ACS) 对飞灰进行了有效活化改性和飞灰中的重金属稳定螯合效果分析, 期望飞灰能填充于塑料、橡胶等高分子有机聚合材料, 实现飞灰高附加值资源化的目标.

## 1 材料与方法

### 1.1 湿法改性方法

本实验采用湿法表面改性工艺: 在 2L 烧杯中,

加入 100g 飞灰, 1 000 mL 蒸馏水(固液比 1:10), 升温至设定的温度, 开动搅拌器, 在 1 000 r/min 下搅拌 10 min, 加入表面活性剂, 保持转速搅拌至设定的时间. 固液分离, 105 °C 烘干 24h, 改性飞灰经研磨筛分过 200 目后, 密封保存<sup>[8]</sup>.

### 1.2 螯合型表面活性剂的选取

本文采用的螯合型表面活性剂 (ACS) 是一种新开发的阴离子型表面活性剂. ACS 除了具有表面活性剂的特性外, 还具有螯合重金属离子的能力. ACS1 是基于螯合剂乙二胺四乙酸盐 (EDTA) 研制开发, 其分子结构是 EDTA 中的一个乙酸基团被月桂酰基所取代. ACS2 是基于螯合剂磷酸盐的结构而研制开发的离子型表面活性剂, 其分子结构是磷酸盐中的一个羟基被月桂醇基所取代.

### 1.3 活化指数测定

称取 5g 改性飞灰, 置于装有 100 mL 蒸馏水的玻璃杯中, 搅拌 1 min 后静置, 将沉于底部的试样烘干、称重, 可得悬浮质量. 按下面的公式可以定量计

收稿日期: 2004-07-24; 修订日期: 2004-11-20

基金项目: 上海市重点科技攻关项目 (032312043-2)

作者简介: 张后虎 (1977 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为垃圾焚烧飞灰资源化利用.

\* 通讯联系人, grqian@mail.shu.edu.cn

算活化指数<sup>[9]</sup>.活化指数越高,表示改性飞灰颗粒疏水性越强,改性效果越好.

$$H = \frac{G - W}{G} \times 100 \%$$

式中, *G* 为样品的总质量; *W* 为样品中沉于底部的试样重量; *H* 为计算所得的活化指数.

1.4 重金属离子的浸出试验

采用美国环保局 TCLP 方法来测定原始飞灰和改性飞灰中重金属离子的浸出特性<sup>[10]</sup>.本试验采用 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 和 0.1 mol/L NaOH 溶液配制不同的 pH 值(pH 值 1~13)浸取液代替原 TCLP 浸取液,其他程序保持不变.本试验中目标重金属元素设为 Pb、Zn 和 Cd,浸出液中重金属离子浓度由

PERKIN ELMER 5100PC 型原子吸收分光光度计(AAS)测定.

2 结果与讨论

2.1 飞灰矿物特性

原始飞灰及水洗飞灰通过 XRD 进行相分析,原始飞灰中主要矿物组成为氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、石膏(CaSO<sub>4</sub>)、氯化钾(KCl)、氯化钠(NaCl)和碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)等(图1).与原始飞灰对比,飞灰经湿法水洗处理后,飞灰中氯化钾和氯化钠等可溶无机盐将溶出,其矿物组分以氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)为主.从化学组分和矿物组成特点考虑,湿法处理后飞灰的组成与非金属矿中的硅灰石有一定的类似<sup>[5]</sup>.

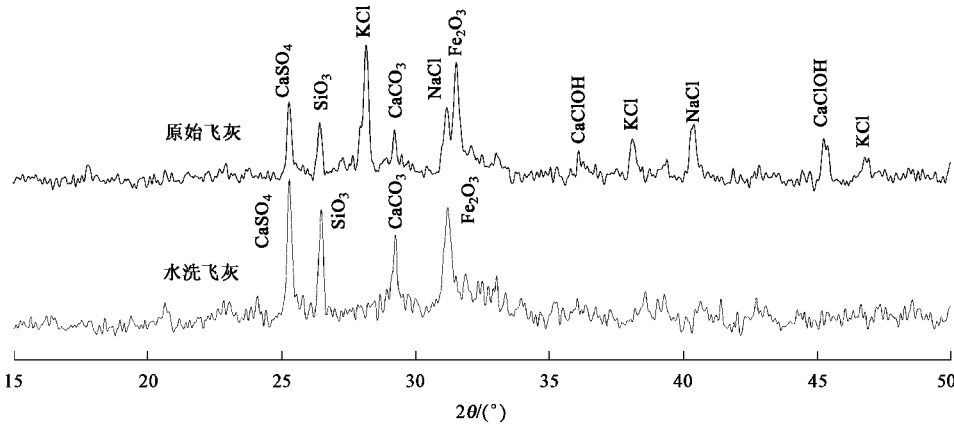


图 1 原始飞灰和水洗飞灰的 XRD 图

Fig.1 X-Ray diffraction patterns of raw fly ash and washed fly ash

2.2 影响湿法改性效果的因素

2.2.1 表面活性剂用量

表面活性剂用量是影响改性效果的主要因素.随着活性剂用量的增加,改性飞灰的活化指数也随之变大,改性的效果也随之愈加明显(图2),其中 ACS1 改性飞灰用量为 7.0 mL 时,可以取得高达 96.49 % 的活化指数.但随着用量的继续增加,改性效果出现了略有降低的趋势.

ACS1 改性飞灰和 ACS2 改性飞灰分别在用量为 7.0 mL/100g 飞灰和 5.0 mL/100g 飞灰处获得最佳的改性效果.

2.2.2 改性时间

改性时间对改性效果的影响较大.由图3可知,2种表面活性剂在时间为15 min时,活化指数均高于5 min时;随着时间的增长,活化指数有所下降.这可能是由于在机械力的强烈搅拌下,原先吸附在飞灰表面的表面活性剂解吸,导致改性效果下降.

ACS1 改性飞灰和 ACS2 改性飞灰同时在改性时间为 15 min 处获得最佳的改性效果.

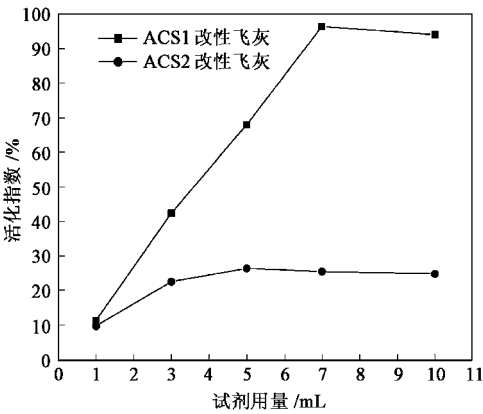


图 2 改性剂用量与活化指数的关系

Fig.2 The active ratio effect with the variation of surfactant dosages

2.2.3 温度

温度对改性效果具有一定的影响,随着温度的升高(图 4),ACS1 改性飞灰的活化指数增大,而 ACS2 改性飞灰的活化指数变小.温度的影响与表面活性剂在水溶液中的溶解分散程度密切相关,适当的温度有利于表面活性剂在水中的溶解分散,但温度过高或过低又会降低改性效果.ACS1 改性飞灰和 ACS2 改性飞灰分别在 75 ℃ 和 15 ℃ 处获得最佳的改性效果.

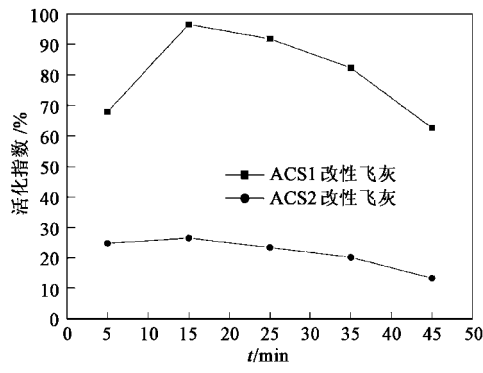


图 3 改性时间与活化指数的关系

Fig. 3 The active ratio effect with the variation of modification times

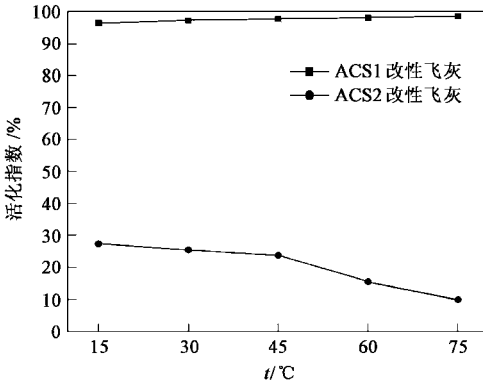


图 4 温度与活化指数的关系

Fig. 4 The relationship between active ratio and temperatures

2.3 改性飞灰的红外光谱图

对 2 种表面活性剂处理后的飞灰进行了红外光谱分析,可以看出改性飞灰红外光谱出现了新的振动峰(图 5).与原始飞灰相比,改性飞灰分别在 2854.12cm<sup>-1</sup> 和 2853.21cm<sup>-1</sup>; 2925.31cm<sup>-1</sup> 和 2922.77cm<sup>-1</sup> 处出现了 C—H(—CH<sub>2</sub>—) 对称伸缩振动峰和 C—H(—CH<sub>3</sub>—) 反对称伸缩振动峰,这 2 类红外振动对应于表面活性剂中的长碳链基团,表明飞灰经改性后表面已包敷一定量的长碳链基团等组分,使飞灰颗粒得到活化而易于与高分子聚合物键合.

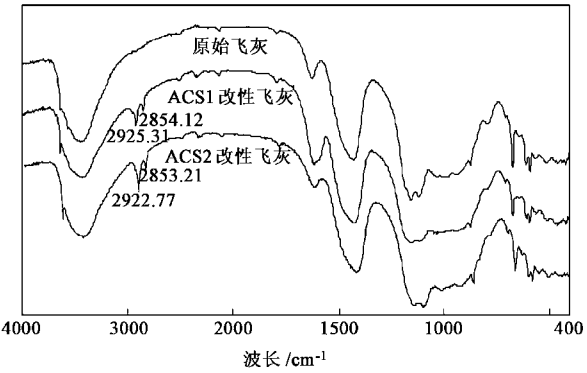


图 5 原始飞灰和改性飞灰的红外光谱图

Fig. 5 IR-spectras of raw fly ash and modified fly ashes

2.4 重金属离子的浸出

图 6 给出了改性飞灰中重金属离子在不同 pH 值下的浸出浓度,与原始飞灰及美国 EPA 标准相比 (Pb ≤ 5.0 mg/L、Cd ≤ 1.0 mg/L),改性飞灰中 Pb、Zn 和 Cd 浸出浓度低,螯合型表面活性剂对重金属离子的稳定固化效果好.

pH 值是影响飞灰中 Pb 和 Zn 重金属离子溶解的控制因素,原始飞灰的高浸出反映了上述这种趋势;同时飞灰颗粒对酸碱的缓冲能力强,使得浸取液的初始 pH 值和终值 pH 值相差较大.浸取液初始 pH 值为 1 时,其终值 pH 值为 8.50,此时 Pb 和 Zn 有最低的浸出值,意味着 Pb 和 Zn 主要以难溶的氢氧化物形式存在;随着浸取液 pH 值的提高(初始 pH 为 3 时,终值 pH 值高达 11.80),Pb 和 Zn 的浸出呈现递增的趋势,这应与 Pb 和 Zn 氢氧化物逐渐转化为可溶性的铅酸盐和锌酸盐有关<sup>[6,11]</sup>,与原始飞灰不同,在初始 pH 值 1~11 的范围内,改性飞灰中 Pb 和 Zn 的浸出浓度较低且始终保持稳定,只是在 pH 值 13 处稍有上升,这可缘于螯合型表面活性剂固化 Pb 和 Zn 作用的结果.

Cd 的浸出特性与 Pb 和 Zn 不同,随着 pH 值的提高,Cd 始终形成比较稳定的氢氧化物沉淀<sup>[6]</sup>,在图 6 中反映出 Cd 的浸出逐渐趋于降低.改性飞灰中 Cd 浸出浓度低于原始飞灰,表明 Cd<sup>2+</sup> 同时受螯合型表面活性剂和浸取液中 OH<sup>-</sup> 的双重束缚作用.

3 螯合型表面活性剂对飞灰的改性机制

螯合型表面活性剂改性飞灰颗粒的机理可以认为由 2 部分组成:①飞灰颗粒吸附螯合型表面活性剂;②表面活性剂螯合重金属离子.

首先,在飞灰的悬浮液中,飞灰颗粒吸附螯合型



参考文献：

[ 1 ] Li Min, Xiang Jun, Hu Song, *et al.* Characterization of solid residues from municipal solid waste incinerator[ J ]. *Fuel*, 2004, **83**: 1397 ~ 1405 .

[ 2 ] Ferreira C, Ribeiro A, Ottosen L. Possible applications for municipal solid waste fly ash[ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **96**( 2-3 ) : 201 ~ 216 .

[ 3 ] Shim Young-Sook, Kim Young-Keun, Kong Sung-Ho, *et al.* The adsorption characteristics of heavy metals by various particle sizes of MSWI bottom ash[ J ]. *Waste Management*, 2003, **23**( 9 ) : 851 ~ 857 .

[ 4 ] Tong Jin, Ma Yunhai, Jiang Man. Effects of the wollastonite fiber modification on the sliding wear behavior of the UHMWPE composites[ J ]. *Wear*, 2003, **255**( 1 ~ 6 ) : 734 ~ 741 .

[ 5 ] Rao K Hanumantha, Forssberg K S E, Forsling W. Interfacial interactions and mechanical properties of mineral filled polymer composites: wollastonite in PMMA polymer matrix. *Colloids and Surfaces A*[ J ]. *Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, **133**( 1 ~ 2 ) : 107 ~ 117 .

[ 6 ] Zhao Youcai, Song Lijie, Li Guojian. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes[ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, **95**( 1 ~ 2 ) : 47 ~ 63 .

[ 7 ] Bradley S Crannell, Taylor T Eighmy, James E Krzanowski, *et al.* Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate[ J ]. *Waste Management*, 2000, **20**( 2 ~ 3 ) : 135 ~ 148 .

[ 8 ] 沈上越,池波,李珍,等.硅灰石表面改性及效果评价[ J ].*矿产保护和利用*, 2000, **6**:24 ~ 28 .

[ 9 ] Wu Wei, Lu Shou-Ci. Mechano-chemical surface modification of calcium carbonate particles by polymer grafting[ J ]. *Powder Technology*, 2003, **137**( 1 ~ 2 ) : 41 ~ 48 .

[ 10 ] US EPA. Method 1311 SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/ Chemical Methods[ M ]. Washington DC: Governmental Printing Office, 1986 .

[ 11 ] José I Seco, Constantino Fernández Pereira, José Vale. A study of the leachate toxicity of metal-containing solid wastes using *Daphnia magna*[ J ]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2003, **56**( 3 ) : 339 ~ 350 .

[ 12 ] 肖进新,赵振国.表面活性剂应用原理[ M ]. 北京:化学工业出版社,2003 .

[ 13 ] 孙岩,殷福珊,宋湛谦,等.新表面活性剂[ M ]. 北京:化学工业出版社,2003 .