

采用巯基捕收剂稳定化处理垃圾焚烧飞灰中的重金属

张海军¹, 于颖², 倪余文¹, 李永仙², 王淑秋¹, 陈吉平^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2. 大连海事大学环境科学与工程学院, 大连 116026)

摘要:研究了 3 种巯基捕收剂, 二乙基二硫代氨基甲酸钠(乙硫氮)、乙基黄原酸钾(乙基黄药)和二丁基二硫代磷酰铵(丁铵黑药), 对垃圾焚烧飞灰中重金属的稳定化效果. 3 种巯基捕收剂的用量均为 $62.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 飞灰. 扫描电镜观察发现, 飞灰经稳定化处理后, 巯基捕收剂均匀地覆盖于飞灰晶体表面, 使矿物晶体棱角变得模糊. 利用酸浸提程序(TCLP 法)和水浸提程序(水平振荡法)评价飞灰中重金属 Cu、Pb、Cd、Cr 和 Zn 的浸出毒性. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸浸提条件下, 与 Na_2S 相比, 巯基捕收剂对 Cu 和 Pb 的稳定化效果较好, 其中乙硫氮对 Cu 的稳定化比率接近 100%, 丁铵黑药对 Pb 的稳定化比率达到 69.2%; 在水浸提条件下, 乙硫氮、乙基黄药和丁铵黑药对 5 种重金属的稳定化比率分别为 72.6%、73.5% 和 76.8%, 显著高于 Na_2S 处理(52.4%). 3 种巯基捕收剂对 5 种重金属亲和力的强弱顺序大致为 $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Zn}$, 并且超过 60% 的巯基捕收剂与酸可浸提重金属离子发生了螯合沉淀反应. 重金属-巯基捕收剂絮合物在中性和碱性条件下($\text{pH} > 6$)比较稳定, 在酸性条件下($\text{pH} < 6$)可发生部分溶解. 为获得较好的重金属稳定化效果, 维持稳定化飞灰的高酸缓冲容量十分重要.

关键词: 垃圾; 飞灰; 重金属; 稳定化; 螯合剂

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)08-1899-06

Stabilization of Heavy Metals in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash with the Thiol Collectors

ZHANG Hai-jun¹, YU Ying², NI Yu-wen¹, LI Yong-xian², WANG Shu-qi¹, CHEN Ji-ping¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. College of Environmental Sciences and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: Three kinds of thiol collector, sodium diethyldithiocarbamate (DDTC), potassium ethyl xanthate (EXT) and ammonium dibutyl dithiophosphate (DDTP), were adopted to stabilize heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash (MSWI fly ash). The concentration of the three thiol collectors was all $62.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ fly ash. Scanning electron microscopic observation shows that, the thiol collectors evenly cover on the surface of fly ash which makes the angles of mineral crystal ambiguous. Furthermore, the leaching characteristics of heavy metal Cu, Pb, Cd, Cr and Zn in fly ash were analyzed according to the toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) and the horizontal vibration method. Comparing with Na_2S , thiol collectors present better stabilization effects for Cu and Pb when the extractant is $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acetic acid. DDTC stabilizes almost all the acid-extractable Cu, and DDTP stabilizes 69.2% of acid-extractable Pb. When extracted by water, the stabilization ratios of the five heavy metals by DDTC, EXT and DDTP are 72.6%, 73.5% and 76.8%, respectively, significantly higher than that by Na_2S (52.4%). The affinity preference of the thiol collectors for the five heavy metals is generally in the order of $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Zn}$. Also, over 60% of the collector participates in the chelating reaction with the acid-extractable heavy metals. Under neutral and alkali condition ($\text{pH} > 6$) the chelators of heavy metal-thiol collector are steady, but partly dissolved under acid condition ($\text{pH} < 6$). Evidently, in order to obtain better heavy metal stabilization effects, it is important to maintain the acid buffer capacity of stabilized fly ash at a higher level.

Key words: municipal solid waste; fly ash; heavy metal; stabilization; chelator

城市生活垃圾焚烧产生的飞灰(约占垃圾重的 2%~5%)中含有较高浸出浓度的重金属, 如 Pb、Cd、Cr、Cu、Zn 和 Ni 等, 属于危险废弃物^[1]. 按照国际惯例, 这些飞灰通常经固化和稳定化处理后填埋. 作为填埋预处理的飞灰稳定化技术主要有水泥固化、药剂稳定、沥青固化和树脂固化^[2]. 药剂稳定化法可以单独使用, 具有增容比小、能耗低和工艺简单等优点, 也可与水泥固化法联合使用, 能减少水泥用量, 增强稳定化效果. 依据化学药剂与重金属的反应原理, 可将飞灰的稳定化处理药剂分为无机型和有

机型 2 种. 目前, 报道的用于飞灰稳定处理的无机型药剂有, 石膏、绿矾、硫化物、磷酸、磷酸盐和多聚磷酸盐等^[2~6]; 有机型药剂主要以螯合剂为主, 包括巯基胺盐、EDTA 接聚体、月桂醇单质磷酸盐和壳聚糖衍生物等^[7~11]. 这些螯合剂能与重金属形成稳定的、疏水性的、在水中不溶的或溶解度很小的金属螯合

收稿日期: 2006-09-27; 修订日期: 2006-11-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA644030)

作者简介: 张海军(1974~), 男, 博士, 主要研究方向为污染生态过程与污染控制技术, E-mail: hjzhang@dicp.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: chenjp@dicp.ac.cn

物,在浮选矿物学上也被称为螯合捕收剂^[2, 7].由于使用方法、研究条件和评价方法的差异,不同化学稳定剂的应用效果难以比较.

含二硫代羧酸(—CSSH)和二硫代磷酸(—PSSH)配位基的选矿螯合剂对重金属有强烈捕获能力,在适宜 pH 范围内能螯合沉淀几乎所有游离态有毒重金属,应该是理想的垃圾焚烧飞灰稳定剂.但关于它们稳定化处理飞灰效果的研究未见报道.本研究将用 3 种选矿常用的含—CSSH 和—PSSH 配位基的巯基捕收剂,二乙基二硫代氨基甲酸钠(乙硫氮)、乙基黄原酸钾(乙基黄药)和二丁基二硫代磷酰胺(丁铵黑药),与 Na₂S 相对照,评价它们对飞灰中重金属的稳定化效果,并借助扫描电镜(SEM)观察和浸提液 pH 变化对重金属螯合物稳定性进行了分析,探讨了巯基捕收剂对飞灰中重金属的稳定化机制及其合理使用方法.

1 材料与方法

1.1 飞灰的化学组成测定与表面微观结构表征

试验用飞灰取自浙江某垃圾发电厂.飞灰组分测定采用 X 射线荧光分析(XRF)方法,仪器型号为 Philips MagiX,结果见表 1.稳定化处理前后飞灰表面微观结构的观察,采用数字化高低真空扫描电镜

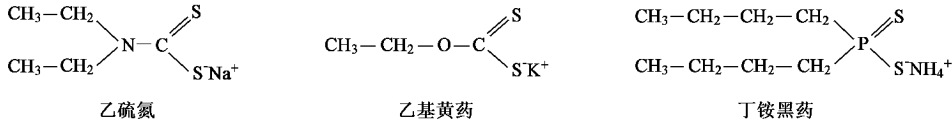


图 1 供试 3 种螯合剂的分子结构式

Fig.1 Molecular formulas of tested three chelators

飞灰的稳定化处理方法为:分别配置上述 4 种试剂的 0.1 mol·L⁻¹水溶液,然后与飞灰按液固比为 32:20(mL/g)混合,充分搅拌呈泥浆状,室温下放置 1 d 后放入烘箱内 60℃烘干 10 h,处理后样品用于重金属浸出毒性检测.

1.3 重金属浸出毒性检测方法

本研究分别用美国危险废弃物毒性浸出程序(TCLP 法)^[12]和我国固体废物标准浸出程序(水平振荡法,HVM 法)^[13]评价稳定化处理前后飞灰中重金属浸出毒性.TCLP 法的实验步骤为:称取 3 份 20.0 g 飞灰干基试样,分别放入 1 L 塑料瓶中,加入 0.1 mol·L⁻¹冰醋酸的去离子水溶液(pH = 2.88 ± 0.05)400 mL,使液固比为 20:1(mL/g),振荡 18 h ± 2 h,用 0.45 μm 孔径的滤膜过滤,留取 99 mL 滤液,然

JSM-6360LV.

表 1 飞灰的主要化学成分组成/%

Table 1 Major chemical components of fly ash/%

成分	含量	成分	含量
Na ₂ O	5.92	Fe ₂ O ₃	5.48
MgO	2.49	NiO	0.02
Al ₂ O ₃	9.90	CuO	0.38
SiO ₂	21.60	ZnO	3.49
P ₂ O ₅	1.34	CdO	0.03
SO ₃	10.20	BaO	0.34
K ₂ O	5.03	PbO	0.67
CaO	21.66	F	0.60
TiO ₂	1.35	Cl	8.17
Cr ₂ O ₃	0.68	Br	0.14
MnO	0.13		

1.2 稳定化药剂选择与稳定化处理方法

供试稳定化处理螯合剂为 3 种选矿常用的巯基捕收剂,分别为:①乙硫氮(二乙基二硫代氨基甲酸钠,分析纯),②乙基黄药(乙基黄原酸钾,分析纯)和③丁铵黑药(二丁基二硫代磷酰胺,工业纯,纯度 > 95%),它们的分子结构式如图 1 所示.根据文献报道,Na₂S 是优良的飞灰重金属无机稳定剂^[6].因此,选择 Na₂S(分析纯)作为 3 种螯合剂稳定化处理飞灰效果的对照.

后用 1 mL 浓硝酸酸化至 pH < 2,用原子吸收法测定提取液中 Pb、Cu、Zn、Cr 和 Cd 的含量.水平振荡法的实验步骤为:称取 3 份 100.0 g 飞灰干基试样,分别置于 2 L 浸取容器中,加入 1 L 浸取剂,使液固比为 10:1(mL/g),盖紧瓶盖后垂直固定于往复式水平振荡机,调节频率为 110 次/min,在室温下振荡浸取 8 h,静置 16 h 后取下,用中速蓝带定量滤纸过滤,收集全部滤出液,摇匀后取滤出液 100 mL,1 mL 浓硝酸酸化后,用原子吸收法测定提取液中 Pb、Cu、Zn、Cr 和 Cd 的含量.

飞灰重金属浸出毒性随溶液 pH 变化的测定步骤为:选取原飞灰和乙硫氮、丁铵黑药、硫化钠处理后飞灰,各称取 7 份 10.0 g 干基试样,分别置于 1 L 浸取容器中,并加入 80 mL 去离子水,其中的 6 份用

不同量的 $7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$ 和 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 调节溶液 pH, 使溶液的 pH 变化范围为 $2.5\sim 13.0$, 然后定容使液固比为 $10:1(\text{mL/g})$. 其余操作步骤与水平振荡法相同.

1.4 数据处理

采用 SAS 统计分析软件的 ANOVA 过程对不同处理的重金属浸出毒性进行多重比较分析. 重金属的稳定化比率为稳定化处理前后飞灰的重金属浸出量之差与稳定前飞灰重金属浸出量的比值.

2 结果与分析

2.1 飞灰的化学组成与飞灰稳定化处理前后的表面特征

从表 1 可见, 供试飞灰的主要化学成分为黏土矿物(SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3), 由于采用石灰水去除垃圾焚烧烟气中的酸气, 飞灰中的 CaO 含量很高, 与 SiO_2 含量相当. 飞灰中含有的重金属主要有 Fe 、 Mn 、 Zn 、 Ti 、 Cr 、 Cu 、 Pb 、 Ni 和 Cd . 飞灰中 S 和 Cl 含量极高, 预示着大部分重金属以硫酸盐和氯化物形式存在.

利用数字化扫描电镜观察飞灰的微观结构, 从图 2 可见, 飞灰的组成十分复杂, 有片状黏土矿物、

针状晶体、球形微粒和许多不规则凝聚体, 这与 Li 等的观察结果相似^[14]. 飞灰中球形微粒由多晶聚合体、无定形玻璃态物质等联系在一起, 由复杂的硅铝酸盐组成; 飞灰中针状晶体为金属盐水合物, 而不规则凝聚体为散落的重金属盐和一些有机复合体^[15~17].

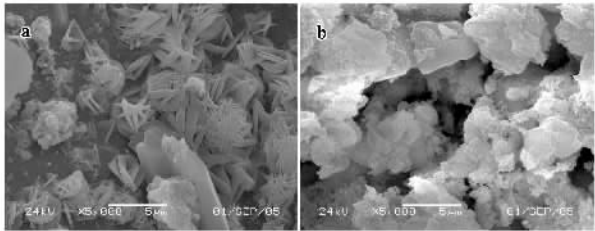
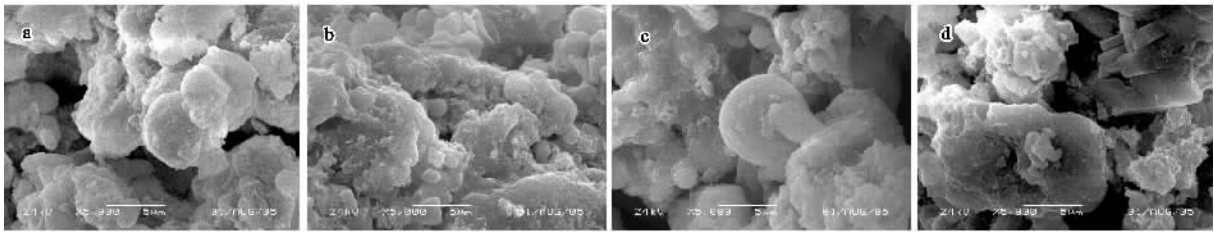


图 2 飞灰电镜扫描形貌特征($\times 5000$)

Fig.2 SEM photograph of fly ash ($\times 5000$)

从图 3 可见, 巯基捕收剂均匀地覆盖于飞灰晶体表面, 使矿物晶体棱角变得模糊, 说明供试 3 种巯基捕收剂不仅可与游离态的重金属发生螯合反应, 同时也可与黏土矿物晶层表面和断裂变角的 Al 和 Fe 发生螯合反应. 而 Na_2S 处理后的飞灰表面特征没有明显改变, 黏土矿物晶体的棱角依然清晰.



a、b、c 和 d 分别是经乙基黄药、丁铵黑药、乙硫氮和 Na_2S 稳定化处理的飞灰

图 3 药剂稳定化处理后飞灰电镜扫描形貌特征($\times 5000$)

Fig.3 SEM photograph of stabilized fly ashes ($\times 5000$)

2.2 飞灰重金属浸出毒性的 TCLP 法评价

从表 2 可见, 未处理飞灰中重金属 Cr 的酸浸出量低于美国危险废弃物浸出毒性鉴别的标准限值, 而 Pb 和 Cd 的酸浸出量分别超出标准限值 5.8 倍和 5.2 倍. 采用重金属螯合剂处理飞灰, 在同等当量浓度下($62.5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 飞灰), 对飞灰中重金属 Cu 的稳定化效果最好的是乙硫氮, 其平均酸浸出量仅为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 螯合沉淀几乎达到了 100%; 其次是丁铵黑药和乙基黄药, 处理后 Cu 的平均酸浸出量分别为 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Na_2S 的加入也明显降低了飞灰重金属 Cu 的酸浸出量, 降低比率为 63.6%.

对飞灰中重金属 Pb 稳定化效果最好的是丁铵黑药, 其平均酸浸出量为 $10.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 稳定化比率达到 69.2%, 但仍高于标准限值; 其次为乙基黄药和乙硫氮, 对飞灰中重金属 Pb 的稳定化比率分别为 30.5% 和 25.1%. 尽管在中性和碱性条件下 Na_2S 可与 Pb^{2+} 反应生成稳定的黑色沉淀, 但在酸性条件下沉淀会发生溶解, 因而在酸浸提条件下, Na_2S 并没有表现出对飞灰中重金属 Pb 的理想稳定化效果.

在 3 种巯基捕收剂中, 乙硫氮对飞灰中重金属 Cd 的稳定化效果较好, 处理后的飞灰中重金属 Cd 的浸出量下降了 51.6%, 而乙基黄药、丁铵黑药和 Na_2S 对重金属 Cd 的稳定化效果相当. 在本试验所采

用药剂浓度下,3 种巯基捕收剂对 Cr 和 Zn 的稳定化效果与 Na₂S 处理几乎相同.未处理飞灰中重金属 Zn 的酸浸出量高达 296.4 mg•L⁻¹,经 4 种药剂处理后的飞灰中重金属 Zn 的酸浸出量仅下降了 10%~20%.

表 2 飞灰及稳定化处理飞灰中重金属的 TCLP 法浸出毒性/mg•L⁻¹

Table 2 Leachability toxicity of the fly ashes based on the toxicity characteristic leaching procedure/mg•L⁻¹

重金属	飞灰	飞灰+乙硫氮	飞灰+乙基黄药	飞灰+丁铵黑药	飞灰+Na ₂ S	标准限值 ³⁾
Cu	37.9±2.9 ¹⁾ A ²⁾	0.04±0.01 E	1.3±0.1 C	0.28±0.06 D	13.8±0.5 B	—
Pb	33.8±0.6 A	25.3±1.5 C	23.5±0.2 C	10.4±0.2 D	29.6±0.4 B	5
Cd	6.2±0.7 A	3.0±0.1 C	5.3±0.2 B	5.6±0.1 AB	5.5±0.1 AB	1
Cr	2.1±0.2 A	1.0±0.1 B	1.3±0.3 B	1.2±0.2 B	1.2±0.2 B	5
Zn	296.4±2.2 A	239.1±10.7 B	237.9±5.8 B	243.9±12.8 B	236.2±8.4 B	—

1)样品的标准偏差,下同; 2)采用 LSD 法进行多重比较分析,同一行中没有相同字母表示差异达到 95%的显著水平,下同; 3)美国环保局(US EPA)规定的危险废物浸出毒性鉴别标准^[18]

2.3 飞灰中重金属浸出毒性的水平振荡法评价

从表 3 可见,飞灰及药剂稳定化处理后飞灰的水溶液均为弱碱性(pH 为 7.8~8.0),此条件下飞灰中重金属浸出量远低于 TCLP 浸出法,但飞灰中 Pb 和 Cd 的浸出毒性仍高于危险废弃物浸出毒性标准限值,这与 TCLP 法评价飞灰中重金属浸出毒性的结论是一致的.

在水浸提条件下,乙硫氮、丁铵黑药和乙基黄药对飞灰中重金属 Cu、Cd 和 Zn 的稳定化效果显著优于 Na₂S.飞灰经 3 种巯基捕收剂处理后,重金属 Cu

的水平振荡法浸出量极低,Zn 的浸出量下降了 69%~76%,Cd 的浸出量下降了 73%~77%(仍高于标准限值).此外,相比于 Na₂S,乙硫氮和乙基黄药对飞灰中重金属 Cr 表现出了优良的稳定化效果,但丁铵黑药对飞灰中重金属 Cr 的稳定化效果与 Na₂S 相当.值得注意的是,在中性条件下,Na₂S 对飞灰中的重金属 Pb 具有优良的沉淀稳定化能力.经 Na₂S 处理后的飞灰中重金属 Pb 的水浸出量显著低于 3 种巯基捕收剂的处理.

表 3 飞灰中重金属的水平振荡法浸出毒性/mg•L⁻¹

Table 3 Leachability toxicity of the fly ashes based on the horizontal vibration method/mg•L⁻¹

重金属	飞灰	飞灰+乙硫氮	飞灰+乙基黄药	飞灰+丁铵黑药	飞灰+Na ₂ S	标准限值 ²⁾
Cu	0.41±0.09 A	0.05±0.01 C	0.05±0.02 C	ND ¹⁾	0.22±0.05 B	50
Pb	4.9±0.4 A	0.26±0.05 C	0.71±0.12 B	0.34±0.06 C	0.12±0.04 D	3
Cd	2.8±0.2 A	0.78±0.06 C	0.75±0.07 C	0.63±0.08 C	1.4±0.1 B	0.3
Cr	0.80±0.03 A	0.16±0.05 C	0.18±0.06 C	0.26±0.06 BC	0.32±0.04 B	10
Zn	17.0±0.8 A	5.2±0.3 C	4.8±0.2 C	4.0±0.3 D	8.8±0.6 B	50
pH	8.0	7.8	8.0	8.0	7.8	

1)ND 表示未检出;2)文献[19]中描述的鉴别标准值

2.4 浸提液 pH 值对飞灰中重金属浸出毒性的影响

从图 4 可见,在中性条件下(pH 为 6~8),飞灰中重金属 Cr、Pb 和 Zn 的浸出毒性最小,而在酸性条件下各重金属的浸出毒性均表现出增加趋势.在 pH<6 时,飞灰中重金属 Cu、Cd、Pb 和 Zn 的浸出量随着 pH 值的减小迅速增加;在 pH<4 时,重金属 Cr 的浸出量开始迅速增加.当浸出液的 pH>8 时,飞灰中的重金属 Cu 几乎无浸出,重金属 Cd 的浸出量随着 pH 值的增加而继续降低,而重金属 Pb、Zn 和 Cr 的浸出毒性却随着 pH 值的增加而逐渐升高,这是因为沉淀态的 Pb(OH)₂、Zn(OH)₂ 和 Cr(OH)₃ 在大

量 OH⁻ 存在的条件下生成了 [Pb(OH)₃]⁻、[Zn(OH)₄]²⁻ 和 [Cr(OH)₆]³⁻ 而溶解.

飞灰经乙硫氮、丁铵黑药和 Na₂S 稳定化处理后,在 pH 为 2.5~13.0 范围内,重金属 Cu、Pb、Cr、Cd 和 Zn 的浸出毒性均明显降低.在 pH<6 时,2 种巯基捕收剂对 Cu 的稳定化效果最好,而对 Pb、Cd 和 Zn 的稳定化效果与 Na₂S 处理相当.但在 pH<4 时,Na₂S 对 Cr 的稳定化效果优于乙硫氮和丁铵黑药,这可能是因为 S²⁻ 在酸性条件下还原了部分 Cr⁶⁺ 而使 Cr 的溶解度降低.当 pH 在 4~6 范围内时,随着 pH 值的降低,稳定化处理飞灰与原飞灰中重金属 Pb、

Cr 和 Zn 的浸出量几乎同步增加,说明重金属-巯基捕收剂絮凝物在酸性条件下($\text{pH} < 6$)可发生部分溶解.在中性条件下(pH 为 $6 \sim 8$),经乙硫氮和丁铵黑药稳定化处理飞灰的 5 种重金属浸出量极低;在碱

性条件下($\text{pH} > 8$),乙硫氮和丁铵黑药对飞灰中重金属 Cr、Cd、Pb 和 Zn 的稳定化效果明显优于 Na_2S ,说明在中性和碱性条件下重金属-巯基捕收剂絮凝物是比较稳定的.

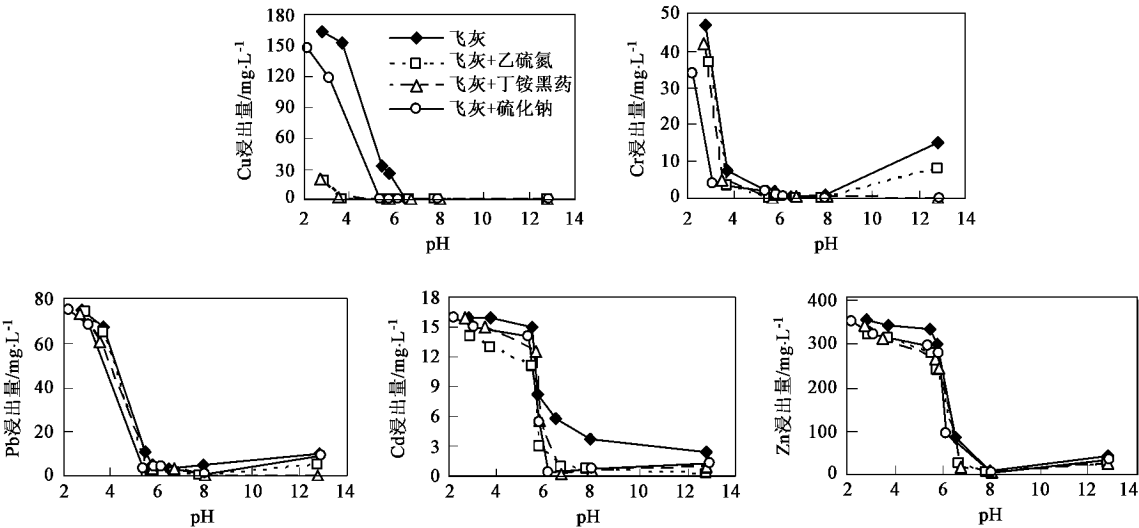


图 4 飞灰中重金属的浸出毒性随 pH 值的变化

Fig.4 Effect of pH values on the leachability of heavy metals from the fly ashes

3 讨论

3.1 巯基捕收剂稳定飞灰中重金属的基本机制

乙硫氮、乙基黄药和丁铵黑药的结构式在本质上是相同的,其起作用的基团分别为 $-\text{N}-\text{C}=\text{S}$ 、 $-\text{O}-\text{C}=\text{S}$ 和 $-\text{C}-\text{P}=\text{S}$, 均为硫代基团,容易与重金属发生螯合反应,如:乙基黄药可与重金属反应,生成沉淀态的乙基黄酸盐(EXT 盐),生成的 EXT 盐少部分以离子键或强极性键结合,绝大部分 EXT 盐是以配位键结合.根据 1 个配体中所含配位原子数目的不同,可将配体分为单齿配体和多齿体. Cu^+ 配位数为 2, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 配位数通常为 4, Cr^{3+} 配位数为 6.同一金属离子螯合的配位基极可能来自不同的乙基黄药,这样生成的 EXT 盐的分子可能是高交联、立体结构的,其分子量可能达数百万.

3.2 巯基捕收剂稳定化处理飞灰中重金属的合理使用方法

从 TCLP 法和水平振荡法浸出试验可见,3 种巯基捕收剂,乙硫氮、乙基黄药和丁铵黑药,对 Cu 的处理效果是最好的,其次是 Pb 和 Cr,而对金属 Cd 和 Zn 的处理效果较差,这可能与重金属的亲力的先后顺序有关.根据化学成键理论和本试验的结果可

以推断,3 种巯基捕收剂对重金属亲和力的强弱顺序大致为 $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Zn}$.因此,在化学药剂有限量的情况下,它们会优先与重金属 Cu 发生反应,然后依次是 Pb、Cr、Cd 和 Zn.

根据 XRF 方法测定的飞灰化学成分组成计算,飞灰中可与螯合剂发生螯合反应的金属元素(Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Ba 和 Pb)总量约为 $5.4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 飞灰.而在本试验中,螯合剂添加量仅为 $62.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 飞灰.添加的螯合剂仅能与飞灰中不到 1% 的金属发生螯合反应.因此,如何提高螯合剂与可浸出重金属的反应比率,是飞灰螯合剂稳定化法应该首要考虑的问题.

从表 4 可见,本试验所采用的飞灰稳定化处理方法(螯合剂溶液与飞灰简单混合)获得了较高的重金属稳定化比率.在水浸提条件下(水平振荡法,浸提液 pH 为 $7.8 \sim 8.0$),5 种重金属的总稳定化比率均超过 70%;在酸浸提条件下(TCLP 法,浸提液 pH 为 5.0 左右), $25 \sim 30 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的酸可浸提重金属离子与巯基捕收剂发生了螯合沉淀反应,意味着参与反应的巯基捕收剂超过总添加量的 60%.尽管如此,由于飞灰中重金属含量较高,而螯合剂添加量较少,飞灰中重金属 Pb、Cd 的 TCLP 法浸出毒性和重金属 Cd 的水平振荡浸出毒性仍然超过标准限值.为

取得理想的重金属稳定化效果,整合剂添加量应该再提高 2~3 倍.此外,维持稳定化飞灰的高酸缓冲容量,对于保障巯基捕收剂对重金属的稳定化效果是十分重要的.

表 4 不同稳定化处理飞灰中重金属的浸出量与重金属稳定化比率/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
Table 4 Leachable quantity and stabilization ratio of heavy metals in stabilized fly ashes/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$

项目	飞灰			飞灰+乙硫氮		飞灰+乙基黄药		飞灰+丁铵黑药		飞灰+Na ₂ S	
	总量	TCLP	HVM	TCLP	HVM	TCLP	HVM	TCLP	HVM	TCLP	HVM
Cu	47.8	11.9	0.06	0	0	0.4	0	0.1	ND	4.3	0.03
Pb	30.0	3.3	0.24	2.4	0.01	2.3	0.03	1.0	0.02	2.9	0.06
Cd	2.3	1.1	0.25	0.5	0.07	0.9	0.06	1.0	0.06	1.0	0.13
Cr	89.5	0.8	0.15	0.3	0.02	0.5	0.03	0.5	0.08	0.5	0.06
Zn	430.9	91.2	2.63	73.6	0.80	73.2	0.74	80.9	0.61	72.7	1.35
总量	599.6	108.3	3.32	76.9	0.91	77.3	0.88	83.4	0.77	81.3	1.58
稳定化率/%				29.0	72.6	28.6	73.5	28.3	76.8	24.9	52.4

4 结论

(1)垃圾焚烧飞灰的组成十分复杂,经稳定化处理后,巯基捕收剂均匀地覆盖于飞灰晶体表面,使矿物晶体棱角变得模糊.飞灰中含有大量的重金属 Fe、Mn、Zn、Ti、Cr、Cu、Pb、Ni 和 Cd,其中 Pb 和 Cd 的 TCLP 法浸出毒性分别超出标准限值 5.8 倍和 5.2 倍,并且这 2 种重金属的水平振荡法的浸出毒性也同样超标.

(2)在酸浸提条件下,与 Na₂S 相比,巯基捕收剂对 Cu 和 Pb 的稳定化效果较好,其中乙硫氮对飞灰中 Cu 的稳定化效果最好,稳定化比率几乎达到了 100%;对 Pb 稳定化效果最好的是丁铵黑药,稳定化比率为 69.2%.在水浸提条件下,3 种巯基捕收剂对飞灰中重金属 Cu、Cd 和 Zn 的稳定化效果显著优于 Na₂S,但对重金属 Pb 的沉淀稳定化能力弱于 Na₂S.

(3)3 种巯基捕收剂对重金属亲和力的强弱顺序大致为 Cu>Pb>Cr>Cd>Zn.通过整合剂溶液与飞灰简单混合的办法获得了较高的重金属稳定化比率,超过 60%的巯基捕收剂与酸可浸提重金属离子发生了整合沉淀反应.重金属-巯基捕收剂絮凝物在中性和碱性条件下(pH>6)比较稳定,但在酸性条件下(pH<6)可发生部分溶解.为取得理想的重金属稳定化效果,应提高整合剂添加量和维持稳定化飞灰的高酸缓冲容量.

参考文献:

[1] 万晓,王伟,叶瞰旻,等.垃圾焚烧飞灰中重金属的分布与性质[J].环境科学,2005,26(3):172~175.

[2] 杨志泉,周少奇.垃圾焚烧飞灰中重金属污染控制的研究进展[J].环境卫生工程,2005,13(4):36~42.

[3] 张妍,蒋建国,邓舟,等.焚烧飞灰磷灰石药剂稳定化技术研究[J].环境科学,2006,27(1):189~192.

[4] 王军,蒋建国,隋继超,等.垃圾焚烧飞灰 H₃PO₄ 稳定化技术及机理研究[J].环境科学,2006,27(8):1692~1696.

[5] 陈德珍,龚佰勋,姜宗顺,等.绿矾处理垃圾焚烧灰渣过程中重金属的同时稳定化研究[J].环境科学学报,2005,25(1):128~134.

[6] Zhao Y C, Song L J, Li G J. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, B95: 47~63.

[7] 徐科,吴立,陈德珍.采用整合剂稳定垃圾焚烧飞灰中的重金属[J].能源研究与信息,2005,21(2):82~89.

[8] 蒋建国,王伟,李国鼎,等.重金属整合剂处理焚烧飞灰的稳定化技术研究[J].环境科学,1999,20(3):13~17.

[9] Qian G R, Zhang H H, Zhang X L, et al. Modification of MSW fly ash by anionic chelating surfactant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 121(1~3): 251~258.

[10] 任启生,宋新荣,李健青,等.一种含有壳聚糖衍生物的重金属整合剂组合物[P].中国专利:CN03178585,2004-05-12.

[11] Toshio H. Stabilization treatment method for heavy method in fly ash [P].日本专利:JP2004202407,2004-07-22.

[12] EPA Test Method 1311-1, Toxicity Characteristic Leaching Procedure [S].

[13] GB 5086.2-1997,固体废物浸出毒性浸出方法-水平振荡法[S].

[14] Li M, Xiang J, Hu S, et al. Characterization of solid residues from municipal solid waste incinerator [J]. Fuel, 2004, 83: 1397~1405.

[15] Thipse S S, Schoenitz M, Dreizin E L. Morphology and composition of the fly ash particles produced in incineration of municipal solid waste [J]. Fuel Processing Technology, 2002, 75: 173~184.

[16] Chang F Y, Wey M Y. Comparison of the characteristics of bottom and fly ashes generated from various incineration processes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, B138: 594~603.

[17] Kirby C S, Rimstidt J D. Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash [J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(4): 652~660.

[18] Code of Federal Regulations [S]. US EPA, vol. 40, Part 261.24, 1992.

[19] GB 5085.3-1996,危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别[S].