

焚烧飞灰卫生填埋共处置的螯合稳定化技术研究

叶瞰旻^{1,2}, 王伟^{1*}, 高兴保¹, 万晓¹

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:对 4 种垃圾焚烧飞灰的性质进行了分析, 其主要元素以 Si、Ca、Al、Cl 等为主, 此外还含有相当数量的重金属如 Pb、Zn、Cu、Cr、Cd 等, 存在很大的环境风险, 而飞灰进入卫生填埋场进行共处置是现实可行的出路, 为保证共处置的安全性, 针对共处置情景制订的浸出毒性浸出方法提高了浸取液酸强度($0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 H^+ 计), 此浸出方法已于 2007-05-01 日开始执行. 采用二硫代氨基甲酸盐(dithiocarbamate)类螯合剂对焚烧飞灰进行了稳定化处理工艺实验, 结果表明, DTC 类螯合剂通过螯合反应作用于飞灰中的重金属, 当 DTC 类螯合剂投加量为 3%(质量分数)时, 4 种飞灰中重金属的浸出值均能达到在卫生填埋场和垃圾进行共处置的要求.

关键词: 焚烧飞灰; 稳定化; 共处置; 螯合反应

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-1119-05

Chelating Stabilization of Heavy Metals in Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerators for Co-disposal in Sanitary Landfill

YE Tun-min^{1,2}, WANG Wei¹, GAO Xing-bao¹, WAN Xiao¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The characteristics and leaching behavior of heavy metals in fly ash, sampled from 4 MSWI plants, were investigated in this study. The results indicated that the main elements of fly ash were Si, Ca, Al, Cl, and heavy metals such as lead, zinc, copper, chromium and cadmium were enriched in fly ash which had great environmental risk. However, co-disposal of fly ash in sanitary landfill was an available and practical resolvent. For disposal security, the leaching procedure of toxicity basing on co-disposal scenario, which had been implemented from 1st May 2007, had increased the acidity of leachant to $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The experiments of chelating stabilization technology using dithiocarbamate were carried out for MSWI fly ash treatment. The results indicated that heavy metals in fly ash were fixed by DTC in manner of chelating reaction. With the amount of additive reaching 3% (mass fraction), the concentrations of heavy metals in leachate of these fly ash samples could meet the demand of co-disposal in sanitary landfill.

Key words: MSWI fly ash; stabilization; co-disposal; chelating reaction

2005 年我国垃圾焚烧处理能力已达 $33\,010 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$, 垃圾焚烧厂已达 70 余座^[1]. 垃圾焚烧飞灰作为焚烧产生的主要二次污染物, 保守估计其产量已达 $1\,000 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$. 根据现行法规的要求, 焚烧飞灰必须按照危险废物进行特殊管理, 即预处理达标后在安全填埋场进行最终处置. 然而, 我国的安全填埋场的资源现状难以满足飞灰处置的要求^[2]; 另一方面, 我国许多城市都建有高规格的卫生填埋场. 因此, 通过强化预处理的手段减少飞灰中有害物质的浸出性并达到相关标准后, 进入卫生填埋场与生活垃圾进行共处置, 可解决目前飞灰处置尴尬局面. 同时, 根据卫生填埋场的处置情景, 必须制订能够准确模拟该情景的浸出毒性浸出方法^[3,4], 日前出台的固体废物浸出毒性浸出方法——醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007)正是基于卫生填埋处置情景制订的, 并且已作为环境保护行业标准于 2007-05-01 开始实施^[5].

飞灰的处理方法主要有水泥基固化/稳定化法、

化学药剂稳定法、热处理法、酸或其它溶剂提取法及这些方法的组合^[6~11]. 传统的水泥固化/稳定化技术相对成熟, 被广泛用于危险废物的安全处置, 但飞灰中所含大量的溶解盐和氯会增加产物中重金属的浸出性^[12,13], 且固化材料添加量大, 产物增重、增容比高, 从而限制了该法在飞灰处理中的应用; 同时, 对于酸环境较为苛刻的卫生填埋条件, 传统的水泥固化/稳定化技术也存在较大的处置风险. 因此近年来, 发展和应用了较多的药剂稳定化技术, 如螯合物沉淀法等. 螯合剂与重金属离子反应, 形成稳定的交联网状的螯合物. 该技术工艺简单, 药剂添加量低, 产物增容比小, 产物稳定, 抗酸侵蚀能力强. 而二硫

收稿日期: 2007-05-10; 修订日期: 2007-08-16

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA644010); 国家自然科学基金项目(20277024)

作者简介: 叶瞰旻(1972~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物处理处置与资源化技术, E-mail: yetunmin@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: solid@tsinghua.edu.cn

代氨基甲酸盐 (dithiocarbamate, DTC) 作为长链有机硫类螯合剂,可广泛用于重金属废水和重金属固体废物的处理^[14,15].

本研究考察分析了 DTC 螯合稳定化技术对飞灰中重金属的处理效果,特别是通过用于共处置情景的醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007)来进行评价,同时对螯合稳定化反应进行了机理分析,结果表明,DTC 类螯合剂稳定化技术是适用于卫生填埋共处置情景的预处理技术.

1 材料与方法

1.1 实验材料

飞灰样品分别取自 4 座垃圾焚烧厂,处理规模分别为 450 ~ 1 000 t·d⁻¹,采用炉排炉焚烧系统,活性炭 + 石灰半干法尾气净化 + 布袋(电)除尘器除尘的工艺.在焚烧炉正常工况稳定运行时,分时段分别采集了飞灰样品,混匀、均分后密封贮存,经 55℃ 恒温干燥 24 h 后作为试验样品,分别标记为 FA1 ~ FA4.

高分子螯合剂为本研究组研发的 DTC 类螯合剂,采用多胺和 CS₂ 在碱性条件下合成,其有效成分结构式见图 1.

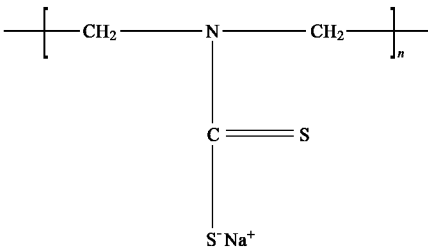


图 1 DTC 螯合剂结构式
Fig.1 Configuration of DTC

1.2 实验和测试方法

1.2.1 飞灰主要组成成分和微量重金属元素分析

焚烧飞灰是高温过程中形成的以 Ca、Si、Al、Fe 等化合物为主要成分的非均质材料,本研究中采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, X-Ray Fluorescence)测定了焚烧飞灰的主要成分^[16,17].样品在 55℃ 条件下烘干 24 h 后,用 XRF-1700 型 X 射线荧光光谱仪进行测定.

重金属含量的测定采用改进的 ASTM D6457-00a 消解方法消解飞灰样品,采用 IRIS Intrepid II 型全谱直读等离子发射光谱仪(ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, Thermo Electron

Co.)测定 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 等元素的含量.

1.2.2 重金属浸出毒性浸出方法

(1)去离子水法(GB 5086.1-1997) 该方法为我国危险废物鉴别的原国家标准^[18],浸取液为去离子水,主要实验参数为:液固比(L/S) = 10,浸取时间 = 18 h.

(2)醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007, 2007-05-01 实施) 该方法为在 GB 5086.1-1997 基础上修订的用于我国危险废物鉴别的环境保护行业的最新标准方法,该标准方法适用于共处置情景下危险废物的处置^[3,5].浸取液为醋酸溶液,酸度(以 H⁺ 计)为 0.3 mol·L⁻¹(pH = 2.64),液固比(L/S)为 20,浸取时间为 18 h.

各浸取程序的浸出液中重金属元素 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 等采用 ICP-AES 测定.

1.2.3 稳定化工艺试验

将 DTC 螯合剂按照一定比例加水稀释后(稀释比例根据水灰比和药剂投加量确定),经药剂泵定量投加于反应捏合机药剂投加口,飞灰经定量给料机投加于反应捏合机灰料进口.飞灰实验工艺流程如图 2 所示.实验中,采用的优化工艺参数为水灰比为 0.3,反应时间 25 ~ 30 min,反应产物空气保湿养护 24 h,重点考察药剂投加量对稳定化处理效果的影响.

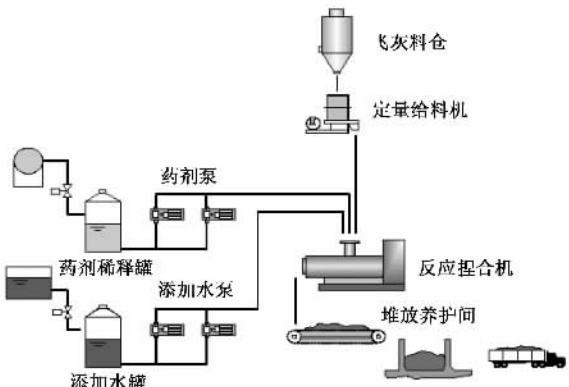


图 2 螯合剂稳定化工艺流程
Fig.2 Schematic diagram of chelating stabilization process

2 结果与分析

2.1 飞灰的成分分析和浸出毒性

飞灰的主要成分和重金属含量分别见表 1 和表 2,分析结果显示,构成焚烧飞灰的主要元素有 Si、Ca、Al、Fe、K、Na、Cl 等,不同的焚烧飞灰中重金属元素的含量彼此差异很大.虽然焚烧飞灰中一些痕量

物种含量的差异可达到几个数量级,但主要组分的含量通常变化不大, Si、Ca、Al 构建了焚烧飞灰的主要部分. 这几种焚烧飞灰的重金属总量范围在 0.8% ~ 2.6%, 其中 Zn、Pb、Cu 含量均较高. 相对于土壤背景值, 重金属在飞灰中被大量富集, 存在较大的潜在环境风险.

表 1 垃圾焚烧飞灰的主要组分(X 射线荧光光谱法)

Table 1 Main composition of MSWI fly ash by XRF

主要组分/%	FA1	FA2	FA3	FA4
SiO ₂	12.10	10.77	12.41	19.81
Al ₂ O ₃	5.94	3.23	4.89	6.97
CaO	36.20	32.77	27.42	23.63
Fe ₂ O ₃	3.07	3.28	2.34	4.00
K ₂ O	5.82	8.58	7.51	6.23
Na ₂ O	6.93	3.81	10.99	6.68
MgO	3.14	0.72	3.31	3.78
SO ₃	8.37	10.74	9.75	8.74
P ₂ O ₅	1.05	1.53	3.74	2.54
Cl	13.56	20.59	13.81	10.16
BaO	0.09	0.15	—	—
Br	0.16	0.20	0.18	0.08
MnO	0.13	0.13	0.20	0.17
SnO ₂	0.05	0.22	0.21	1.02
SrO	0.06	0.07	0.03	0.08
TiO ₂	1.28	0.94	1.80	1.21

表 2 垃圾焚烧飞灰的主要微量重金属含量/mg•kg⁻¹

Table 2 Main heavy metals of MSWI fly ash/mg•kg⁻¹

重金属	FA1	FA2	FA3	FA4	土壤背景值
Cd	163	109	65	346	0.01 ~ 0.7
Cr	382	384	194	281	1 ~ 1 000
Cu	113	2 568	670	386	2 ~ 100
Ni	174	63	48	89	5 ~ 500
Pb	1 804	2 338	1 886	5 671	2 ~ 200
Zn	5 157	5 024	4 873	19 300	10 ~ 300

从表 3 可见, 在去离子水法(GB 5086.1-1997)浸出结果中, 只有 FA1、FA2 中的 Pb 浸出浓度超过标准限值, 对于 FA2, 浸出的 Pb 浓度高达 108.0 mg•L⁻¹, 这主要是由于 FA2 样品的碱性物质含量高, 浸出液碱度高, 其 pH 值为 12.33, 导致两性金属 Pb 的大量浸出. 对于 FA3 和 FA4, 由于浸出液的 pH 值分别为 10.60 和 10.46, 此时一般的重金属元素都不易浸出. 从 GB 5086.1-1997 的实验方法学分析, 该方法是基于安全填埋场的废物处置的情景制定的, 只有对于碱性环境下易于浸出的 Pb 这种两性金属, 飞灰表现出较强的危险性. 表 3 中的醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007)浸出结果则表明, 由于加大了浸取液的酸度, 使得最终体系的 pH 值处于酸性, 各种

表 3 飞灰的重金属浸出毒性/mg•L⁻¹

Table 3 Heavy metals concentration in leachate by GB 5086.1-1997 & HJ/T 300-2007/mg•L⁻¹

浸出程序	样品 编号	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	浸取剂酸度 /mol•L ⁻¹	浸出液 pH 值
去离子水法(GB 5086.1-1997)	FA1	0.002	1.531	0.003	0.012 4	27.54	1.808	0	11.85
	FA2	0.071	1.73	0.01	0.02	108.0	8.400	0	12.33
	FA3	0.006	1.858	0.126	ND	0.800	0.564	0	10.60
	FA4	0.004	0.617	0.015	ND	0.253	0.093	0	10.46
醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007)	FA1	8.823	0.103	0.580	1.423	8.436	81.14	0.3	5.74
	FA2	4.051	1.203	42.91	0.212	50.32	113.9	0.3	6.20
	FA3	6.585	1.755	6.112	ND	26.94	81.28	0.3	5.22
	FA4	5.216	1.601	18.21	ND	74.02	182.5	0.3	4.57
危险废物鉴别标准(浸出毒性鉴别 GB 5085.3-1996) ^[19]		0.3	10	50	10	3	50	—	—

重金属呈离子态大量浸出, 因此在卫生填埋场共处置情景下, 未处理的飞灰会表现出很强的危险性, 重金属超标几倍至几十倍.

2.2 飞灰的药剂稳定化技术处理效果

实验中所选取的飞灰样品在醋酸缓冲溶液法浸出下得到的浸出浓度范围在 27.9 ~ 70.6 mmol•kg⁻¹ (以二价重金属离子当量计), 计算得到相应的有效药剂投加量范围在 0.8% ~ 2% (质量分数), 确定实际投加量为理论投加量的 1 ~ 2 倍左右, 这主要考虑到反应过程中螯合功能基团参与有效反应的概率, 重金属离子和螯合基团的接触概率等因素的影响.

根据固体废物进入卫生填埋场的浸出毒性浸出方法——醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007), 飞灰的浸取液会呈现酸性, 大多数重金属将以离子态浸出, 因此螯合剂主要用于控制可迁移部分的重金属. 根据飞灰样品的重金属浸出浓度取螯合剂投加梯度为 0.5%、1%、2%、3% 和 4% (质量分数), 处理效果见图 3, 在药剂投加量达到 3% 时, 各飞灰样品的各种重金属浸出浓度均低于浸出标准限值.

另一方面, 采用去离子水法(GB 5086.1-1997)对飞灰 FA1 和 FA2 的稳定化产物进行浸出, 药剂投加梯度为 0.5%、1%、1.5%、2.0% 和 2.5% (质量分

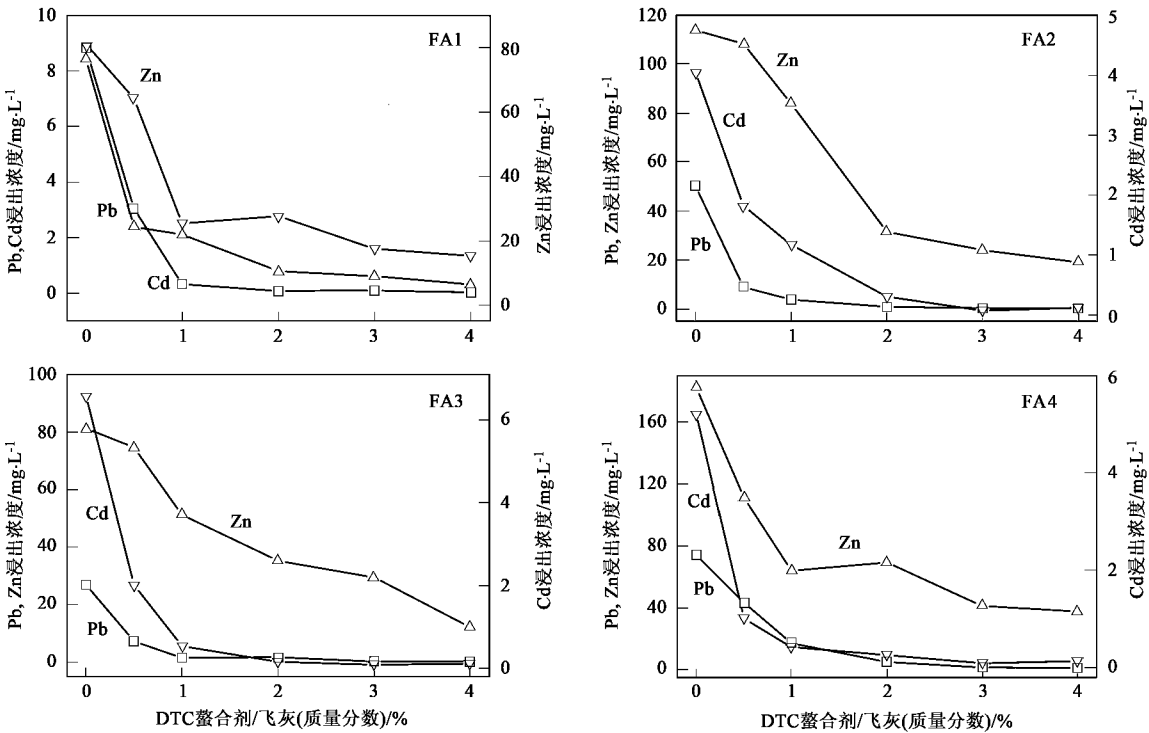


图 3 DTC 投加量与飞灰稳定化产物的重金属浸出浓度关系 (HJ/T 300-2007)

Fig.3 Relationship between amount of DTC and concentration of heavy metals in leachate of products by HJ/T300-2007

数)。结果表明,在浸出液呈碱性的条件下,螯合剂投加量在 1.5% 以上时,飞灰中的重金属 Pb 的稳定化效果可以达标,这也表明 DTC 螯合剂在较宽的 pH 范围内都具有良好的稳定化效果(图 4)。

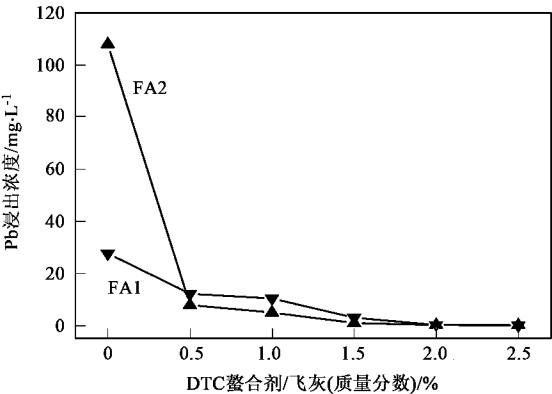


图 4 FA1 和 FA2 的 DTC 投加量与 Pb 浸出浓度关系 (GB 5086.1-1997)

Fig.4 Relationship between amount of DTC and concentration of lead in leachate for FA1 and FA2 by GB 5086.1-1997

3 讨论

DTC 螯合剂是一种二硫代氨基甲酸盐,可以和重金属离子形成高稳定性的螯合物,图 5 为 Cu^{2+} 与

DTC 反应生成的螯合物结构式。这类螯合剂通常具有较长的分子链,它与重金属反应形成的上述螯合结构,在反应过程中三维生长,最终会形成稳定的空间交联网状结构,从而表现出对重金属的稳定化效果。 Cu^{2+} 螯合物的积累稳定常数可达 $10^{21.7}$,而 CuS 的稳定常数仅为 4.28×10^{12} ,由此可见螯合剂处理的重金属废物具有相当稳定的结构.这也能很好地解释为何在酸度提高的醋酸缓

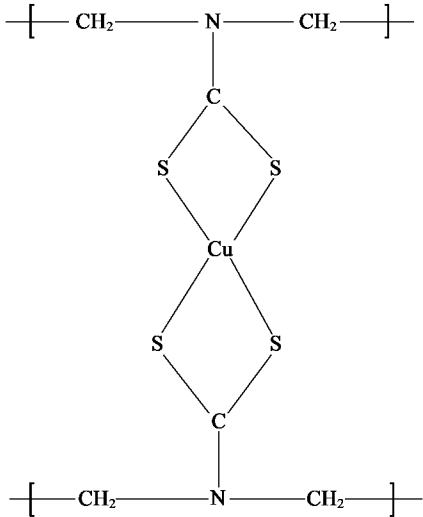


图 5 DTC 螯合 Cu^{2+} 产物结构

Fig.5 Configuration of product of Cu^{2+} chelated by DTC

冲溶液法浸出下该技术依然很可靠,而依靠提供碱性物质来进行稳定化的水泥基稳定剂等则具有很大的处置风险.

4 结论

(1) 对于所选取的飞灰样品,去离子水法(GB 5086.1-1997)难以表现出在卫生填埋场共处置的酸性环境中飞灰中的潜在迁移危险性,同时适用于共处置情景的醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007)对飞灰的浸出结果表明,在共处置环境中飞灰的重金属浸出浓度超标几倍至几十倍,必须选择可适应酸环境的稳定化预处理技术.

(2) 稳定化工艺实验结果表明,DTC 螯合剂在低投加量下(质量分数 $\leq 3\%$)稳定化处理的飞灰,在醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007)和去离子水法(GB 5086.1-1997)浸出毒性鉴别程序检验下均表现良好.螯合稳定化是可靠高效的飞灰稳定化预处理技术,飞灰经稳定化处理后可进入卫生填埋场进行共处置.

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2006[M]. 北京: 中国统计出版社, 2006. 428-429.

[2] 国家环境保护总局,国家发展和改革委员会. 全国医疗废物和危险废物处理处置设施建设规划(环发[2004]16 号)[Z]. 北京:2004.

[3] 王伟,叶瞰旻,王琪,等. 适用于焚烧飞灰卫生填埋场共处置的浸出毒性鉴别程序研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(12): 2867-2872.

[4] Kosson D S, van der Sloot H A, Sanchaez F, *et al.* An Integrated Framework for Evaluating Leaching in Waste Management and Utilization of Secondary Materials[J]. Environmental Engineering Science, 2002, **19**(11): 159-177.

[5] HJ/T 300-2007, 固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法[S].

[6] Chandler A J, Kosson D S, Eighmy T T, *et al.* Municipal Solid Waste Incinerator Residues[M]. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1997. 763-841.

[7] Ecke H, Sakanakura H, Matsuo T. *et al.* State-of-the-art Treatment Processes for Municipal Solid Waste Incineration Residues in Japan[J]. Waste Management and Research, 2000, **18**(1): 41-51.

[8] Huang W J, Lo J S. Synthesis and Efficiency of a New Chemical Fixation Agent for Stabilizing MSWI Fly Ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **B112**: 79-86.

[9] 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.

[10] Boumonvillea B, Nzihoua A, Sharrockb P, *et al.* Stabilization of Heavy Metal Containing Dusts by Reaction with Phosphoric Acid: Study of the Reactivity of Fly Ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **B116**: 65-74.

[11] 蒋建国,王伟. 危险废物稳定化/固化技术的现状与发展[J]. 环境科学进展, 1998, **6**(1): 55-60.

[12] Conner J R, Hoeffner S L. A Critical Review of Stabilization/Solidification Technology[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1998, **28**(4): 397-462.

[13] Malviya R, Chaudhary R. Factors Affecting Hazardous Waste Solidification/Stabilization: A Review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **B137**: 267-276.

[14] 相波,刘亚菲,李义久,等. DTC 类重金属捕集剂研究的进展[J]. 电镀与环保, 2003, **23**(6): 1-4.

[15] Jiang J G, Wang J, Xu X, *et al.* Heavy Metal Stabilization in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash Using Heavy Metal Chelating Agents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **113**(9): 141-146.

[16] 叶瞰旻,王伟,高兴保,等. 我国垃圾焚烧飞灰性质及其重金属浸出特性分析[J]. 环境科学, 2007, **28**(11): 2646-2650.

[17] Takaoka M, Nakatsuka D, Takeda N, *et al.* Application of X-ray Fluorescence Analysis to Determination of Elements in Fly Ash[J]. Journal of the Japan Society of Waste Management Experts, 2000, **11**(6): 333-342.

[18] GB 5086.1-1997, 固体废物毒性浸出方法[S].

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