

重金属螯合剂处理焚烧飞灰的稳定化技术研究

蒋建国 王 伟 李国鼎 那崇铮 甄晓月 赵翔龙

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: jianguo@hotmail.com)

摘要 进行了垃圾焚烧飞灰的新型稳定化药剂——重金属螯合剂的实验室研究, 探讨了本螯合剂处理焚烧飞灰的稳定化工艺流程及处理效果. 结果表明, 本螯合剂对飞灰中重金属的总捕集效率高达 97% 以上, 其效果显著优于无机稳定化药剂 Na_2S 和石灰, 且处理后的飞灰能达到重金属废物的填埋控制标准. 同时, 其处理后的飞灰的最大浸出量远低于无机稳定化药剂处理后的飞灰, 且能在较宽的 pH 范围内都具有好的稳定化效果, 减少了稳定化产物在环境条件变化下二次污染的风险.

关键词 重金属螯合剂, 稳定化技术, 垃圾焚烧飞灰, 重金属废物, 固体废弃物处理

Experimental Study on the Chemical Stabilization Technology in Treating with Fly Ash Using Heavy Metal Chelating Agent

Jiang Jianguo Wang Wei Li Guoding Na Chongzheng Zeng Xiaoyue Zhao Xianglong
(Dept. of Environ. Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: jianguo@hotmail.com)

Abstract The synthesizing method of heavy metal chelating agent was explored in this paper. The technology process and treatment efficiency of the chelating agent in treating with fly ash were experimentally studied. The results indicated that the efficiency of heavy metal chelating agent in treating with fly ash was higher than that of using Na_2S and lime, furthermore, the treated fly ash using this chelating agent can reach the landfilling standards for heavy metal waste. The maximum leaching quantity of heavy metal for the treated fly ash using this chelating agent was much lower than that for the treated fly ash using Na_2S and lime, and it can keep stabilization within a broader pH value. Thus the risk of secondary pollution for the treated waste was reduced dramatically when the environment condition changes.

Keywords heavy metal chelating agent, stabilization technology, fly ash, heavy metal wastes, solid waste treatment.

垃圾焚烧技术由于可以有效降低垃圾的体积, 回收能源, 将会成为我国垃圾资源化和减容处理技术的重要研究和发展方向. 但是, 垃圾焚烧所产生的焚烧飞灰因其含有较高浸出浓度的铅和铬等重金属而属于重金属危险废物^[1, 2, 4, 6], 在对其进行最终处置之前必须先经过稳定化处理. 在日本, 已有明确的法律要求垃圾焚烧飞灰必须经过药剂稳定化处理后才能进行填埋处置^[6], 同时关于飞灰的药剂稳定化处理已有一定的研究和报道^[2, 4, 5]. 在我国, 由于常规稳定化技术所存在的问题^[3], 开发新型重金属螯合剂及其在重金属废物治理中的应用将在我国及国际上具有广阔的市场和实用价

值^[4, 5, 6]. 本论文对重金属螯合剂的开发及其处理垃圾焚烧飞灰的效果和工艺进行系统的研究, 并与常规的无机稳定化药剂石灰和 Na_2S 处理焚烧飞灰的效果进行对比, 得出了相应的结论.

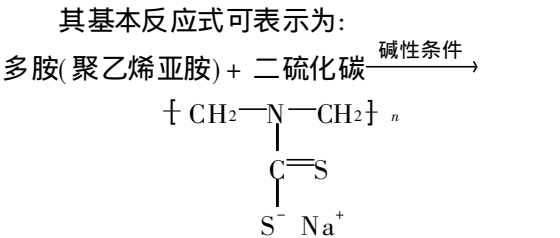
1 重金属螯合剂的合成

重金属螯合剂实验室合成中使用的多胺其分子量一般在 500 以下, 实验发现以 60 ~ 250 为最佳, 这些多胺包括乙二胺、二乙烯三胺等聚

* 蒋建国: 男, 28 岁, 博士

收稿日期: 1998-09-14

烯羟多胺,而聚乙烯亚胺则使用 30% 的水溶液. 以上的多胺或聚乙烯亚胺都具有含 N 置换基的烷基、氨基、酰基或羟基烷基. 在合成反应过程中,CS₂ 可在碱性条件下置换多胺或聚乙烯亚胺分子 N 元素上的活性 H 原子,生成重金属螯合剂即二硫代氨基甲酸或其盐^[7,8].



重金属螯合剂高分子长链上的有效官能团二硫代羧基以离子键和共价键的形式与重金属离子反应,生成稳定的交联空间网状结构的重金属螯合物^[7].

2 焚烧飞灰稳定化处理工艺及方法

2.1 处理工艺流程

焚烧飞灰中含有的重金属以阳离子的形式(Pb²⁺、Cd²⁺ 等)存在,较易溶出,且其粒径已经很小($d_{\max}<1\text{mm}$),故处理前不需要机械粉碎. 实验中采用的处理流程简图如图 1 所示.

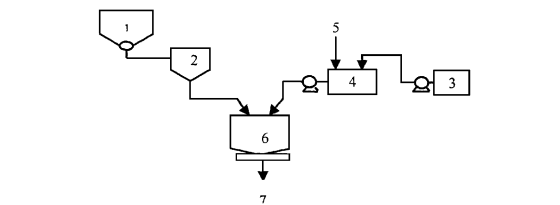


图 1 焚烧飞灰稳定化处理工艺流程

2.2 有毒物质浸出程序(Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP) 实验方法

TCLP 方法是一种确定废物浸出毒性的标准方法^[1],是由美国 EPA 在原有的危险废物提取程度(EP)基础上改进提出的. 其目的是考察在填埋场环境下,处置废物中危险成分的浸出特性,判断其是否对地下水构成污染.

实验中采用的 TCLP 实验流程如图 2 所

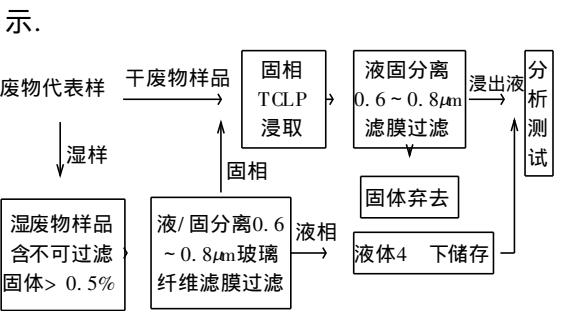


图 2 有毒物质浸出程序(TCLP) 流程

3 实验结果与分析

3.1 飞灰性能测试

实验焚烧飞灰的 TCLP 浸出试验结果示于表 1.

表 1 焚烧飞灰的基本性能/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

重金属种类	Pb	Cd	Zn	Cr	Hg	Cu
焚烧飞灰重金属含量	1520	65.7	8100	28.2	11.3	290
焚烧飞灰浸出实验 重金属浓度	38.5	1.87	7.2	0.18	0.006	0.11
危险废物填埋控制 标准	3.0	0.3		1.5	0.005	

3.2 药剂投加量与飞灰中重金属去除率的关系

实验分为投加重金属螯合剂、Na₂S 和石灰 3 组,药剂投加量分别为 0.2%、0.4% 和 0.6%. 所得结果示于图 3 ~ 5,分别表示不同稳定化药剂投加量与飞灰中重金属的去除率的关系曲线.

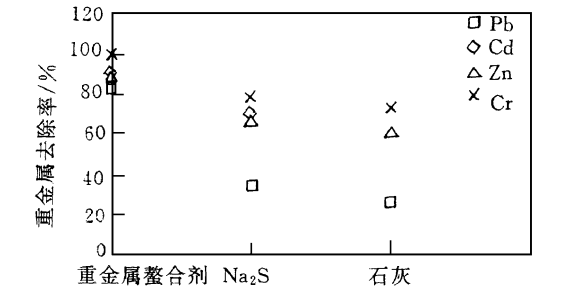


图 3 药剂投加量为 0.2% 时去除率比较

图 3 ~ 5 的投加量比较实验结果说明: 在 0.6% 的投加量情况下,重金属螯合剂对飞灰中的主要污染重金属 Pb、Cd、Zn 和 Cr 的捕集效

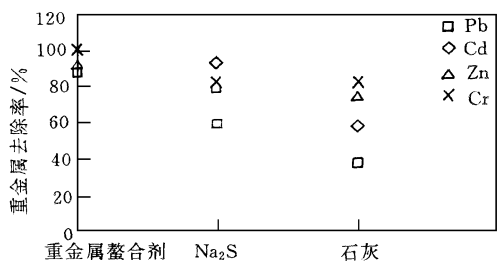


图 4 药剂投加量为 0.4% 时去除率比较

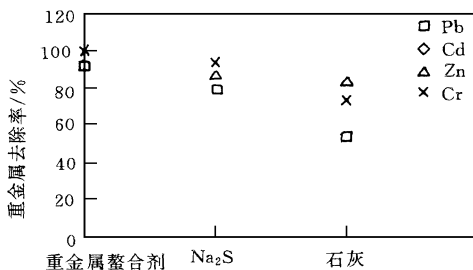


图 5 药剂投加量为 0.6% 时去除率比较

果都在 95% 以上, 而同样投加量的 Na₂S 特别是石灰对这 4 种重金属的捕集效果很难达到 85%, 重金属螯合剂对焚烧飞灰的处理效果明显优于 Na₂S 和石灰.

3.3 药剂投加量与稳定化产物最大浸出量的关系

为了考察飞灰稳定化产物在最不利的环境下可能的最大的危险成分的泄露量, 实验中对飞灰的稳定化产物进行了最大浸出量试验, 该法用于预测稳定化产物中危险成分在长时间、苛刻条件下可能的最大浸出量, 是一种评价稳定化处理产物长期稳定性的方法^[5, 6].

作为比较, 同时进行了重金属螯合剂、Na₂S 和石灰处理后飞灰及原灰的最大浸出量实验.

最大浸出量试验法工艺流程如图 6.

飞灰稳定化产物的最大浸出量随重金属螯合剂、Na₂S 和石灰的不同投加量变化的关系曲线绘于图 7 和图 8.

图 7 和图 8 的结果说明在 0.6% 的药剂投加量情况下, 使用重金属螯合剂后飞灰中 Cd 和 Pb 的最大浸出量分别为 18mg/kg 干废物和 7.4mg/kg 干废物, 而使用 Na₂S 和石灰后的最

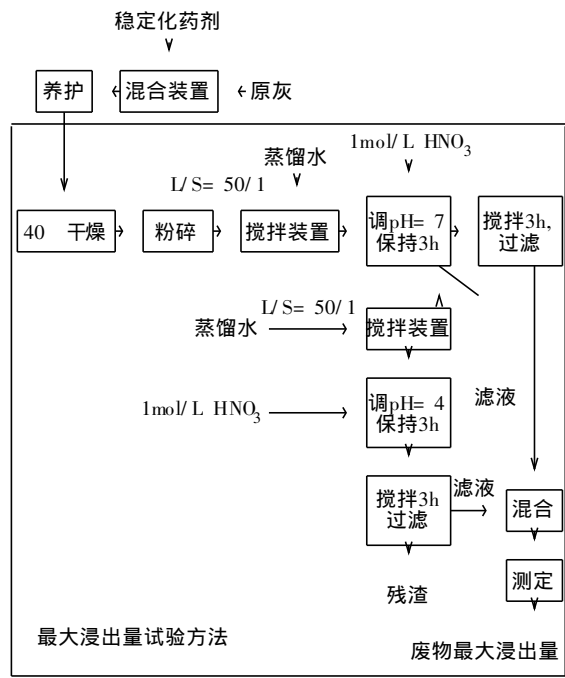
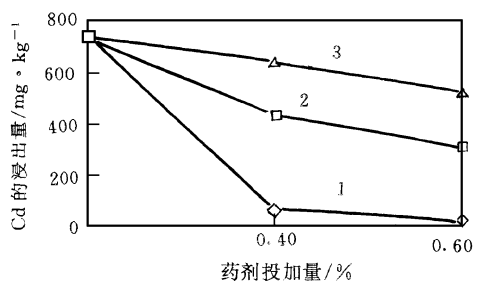
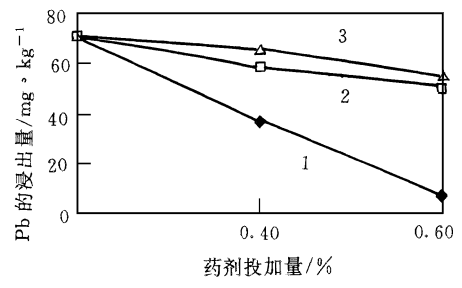


图 6 稳定化产物最大浸出量实验工艺流程



1. 重金属螯合剂 2. Na₂S 3. 石灰

图 7 Cd 的最大浸出量-药剂投加量关系曲线



1. 重金属螯合剂 2. Na₂S 3. 石灰

图 8 Pb 的最大浸出量-药剂投加量关系曲线

大浸出量则分别为 309mg/kg、50.9mg/kg 干废物和 532mg/kg、55mg/kg 干废物, 此结果要

远高于重金属螯合剂处理后的飞灰. 所以, 在实际的填埋处理中, 重金属螯合剂稳定化产物中危险成分向环境泄露的量比无机稳定化药剂处理后的飞灰低得多, 减少了稳定化产物再次污染环境的风险.

3.4 pH 值对 TCLP 浸出浓度的影响

pH 相关实验是用不同 pH 值的浸取液做废物的浸出试验, 并以此为依据, 预测废物中的危险成分在不同 pH 值下的浸出量, 它是一种评价稳定化产物在环境条件变化的情况下能否长期稳定存在的预测方法^[4, 6].

实验中所使用的 pH 相关实验的工艺流程如图 9.

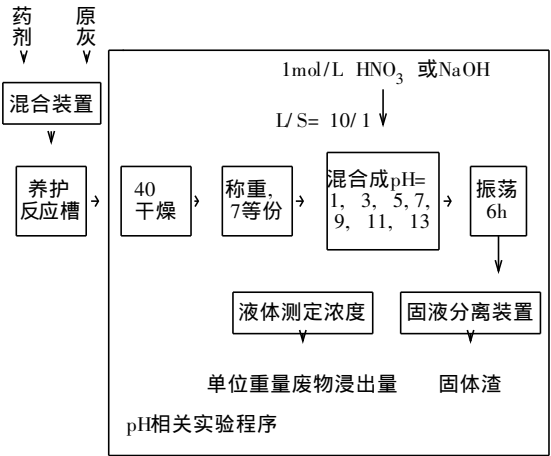
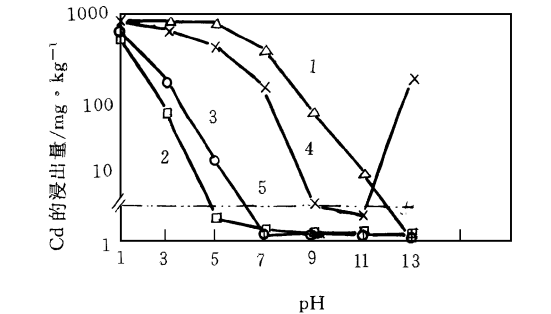
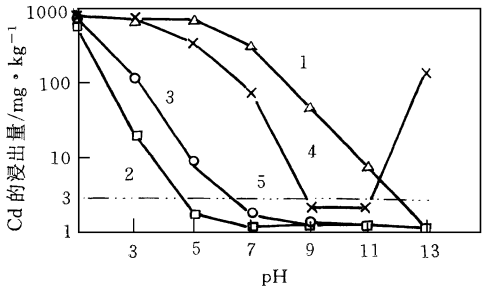


图9 稳定化产物pH相关实验工艺流程

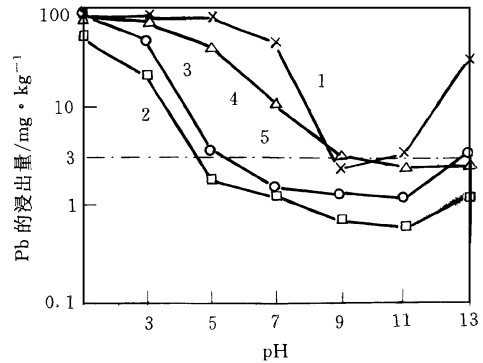
用重金属螯合剂、Na₂S 和石灰分别处理后的飞灰在不同 pH 值下 Cd 和 Pb 的 TCLP 浸出浓度分别列于图 10~13.



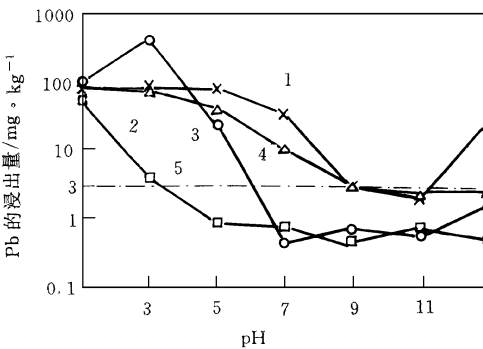
1. 原灰 2. 重金属螯合剂 3. Na₂S 4. 石灰 5. 达标值
图 10 药剂投加量为 0.4% 时 Cd 的浸出量-pH 关系曲线



1. 原灰 2. 重金属螯合剂 3. Na₂S 4. 石灰 5. 达标值
图 11 药剂投加量为 0.6% 时 Cd 的浸出量-pH 关系曲线



1. 原灰 2. 重金属螯合剂 3. Na₂S 4. 石灰 5. 达标值
图 12 药剂投加量为 0.4% 时 Pb 的浸出量-pH 关系曲线



1. 原灰 2. 重金属螯合剂 3. Na₂S 4. 石灰 5. 达标值
图 13 药剂投加量为 0.6% 时 Pb 的浸出量-pH 关系曲线

从图 10~13 的结果可看出; 重金属螯合剂在 0.4% 和 0.6% 的投加量下, pH 值分别大于 3.8 和 3.6, Cd 的浸出量值可达标; pH 值分别大于 4.2 和 3.2, Pb 的浸出量值可达标. 而

Na_2S 在 0.4% 和 0.6% 的投加量下, pH 值则分别需要大于 10 和 6.5, Cd 的浸出量值才可达标; pH 值分别大于 7.4 和 5, Pb 的浸出量值才可达标. 而用石灰作为稳定化药剂时, pH 值只有在 9~11 时处理废物的重金属浸出量值才有希望达到填埋标准. 因此, 重金属螯合剂处理飞灰的效果明显优于 Na_2S 和石灰, 其处理后飞灰在相当宽幅的 pH 值范围内保持稳定, 降低了稳定化产物二次污染的风险.

4 小结

(1) 实验开发成功的重金属螯合剂是利用其高分子长链上的二硫代羧基官能团以离子键和共价键的形式捕集废物中的重金属离子, 生成的稳定化产物是一种空间网状结构的高分子螯合物.

(2) 重金属螯合剂对焚烧飞灰的处理效果明显优于 Na_2S 和石灰; 相同的投加量情况下, 其对飞灰中的主要污染重金属 Pb、Cd、Zn 和 Cr 的捕集效果不仅高于 Na_2S 和石灰, 并且其处理后的飞灰达到了重金属废物填埋控制标准.

(3) 重金属螯合剂处理后飞灰中 Cd 和 Pb 的最大浸出量远低于 Na_2S 和石灰处理后的飞灰, 极大地降低了处理后飞灰再次污染环境的风险.

(4) 用重金属螯合剂处理后的飞灰能够有效拓宽飞灰中主要污染重金属 Pb 和 Cd 达到填埋标准的 pH 值的范围, 而用 Na_2S 和石灰处理后的飞灰, pH 范围被拓宽的程度明显低于重金属螯合剂的相应值, 使得稳定化产物在环境 pH 值改变的情况下能长期稳定存在, 二次污染的潜在威胁大为降低.

参 考 文 献

- 1 Jesse R Conner. Chemical fixation and solidification of hazardous waste. Chemical Waste Management, Inc., 1990. 59~75
- 2 须藤雅弘. 废弃物学会第 6 回研究 表会讲演论文集. 日本: 化学工业日报社, 1990. 435
- 3 蒋建国, 王伟. 危险废物稳定化/固化技术的现状与发展. 环境科学进展, 1998, 6(1): 55~62
- 4 井田 茂, 须藤 雅弘. 全国都市清扫会议第 17 回演讲论文集. 日本: 化学工业日报社, 1996, 208
- 5 高月弘, 酒井伸一. 危険 废弃物——クリ——ン、サイクル、コントロール——ルの 視点ガウ. 日本: 中央法規出版社, 1993. 188
- 6 厚生省生活卫生局水道环境部. 特别管理 废弃物シリ——ズ 《特别管理一般 废弃物ばいじん 理マニユアリ》. 日本: 化学工业日报社, 1993. 143~175
- 7 蒋建国. 重金属螯合剂的研制及其在污染治理中应用研究: (博士论文). 清华大学环境科学与工程系, 1998
- 8 蒋建国, 王伟等. 高分子螯合剂捕集重金属 Pb^{2+} 的机理研究. 环境科学, 1997, 18(2): 31~33