论文

生活垃圾焚烧飞灰中重金属的稳定化及其机理研究

孙杨雨, 焦春磊, 谭笑, 邹德勋, 林爱军*

北京市高等学校环境污染控制与资源化工程研究中心; 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: environbiol@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2015-07-26; 接受日期: 2015-08-16; 网络版发表日期: 2016-01-06

国家自然科学基金(编号: 40901149)和环保公益性行业科研专项(编号: 201309022)资助项目

摘要 以中国西南某垃圾焚烧发电厂所产生的飞灰为研究对象, 分别考察了二乙基二硫代氨基甲酸盐(DTC)和磷酸钠单一添加处理以及混合联用处理对飞灰中重金属的稳定化效果, 运用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶转换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)和分级提取等分析方法对飞灰中重金属的稳定化机理进行研究. 研究表明, DTC 能有效稳定 Cd、Cu 和 Ni, 磷酸钠则对 Pb 的稳定化效果较好, 用 1% 的 DTC 和 8% 的磷酸钠混配来处理飞灰, 能使其 Cd、Cu、Ni 和 Pb 的浸出浓度都达到生活垃圾填埋标准. 稳定化药剂与飞灰中重金属结合没有生成晶体, 而是重金属进入整合剂有效基团内, 反应生成絮状沉淀穿插、附着在飞灰颗粒物的孔隙和表面, 并且处理后飞灰中 Cd、Cu、Ni 和 Pb 的形态均呈现出由不稳定态向稳定态转化的趋势, 使飞灰中重金属的浸出浓度降低.

关键词 飞灰, 重金属, 稳定化, 机理

1 引言

垃圾焚烧飞灰是垃圾焚烧处理(如城市生活垃圾焚烧、医疗废弃物焚烧等)过程中除尘设备所收集的灰分. 飞灰一般呈灰白色或深灰色, 粒径一般小于 300 μm , 颗粒形态多样化^[1]. 由于飞灰中含有大量的重金属、微量的二噁英和呋喃等有机污染物, 若不能有效处置, 容易导致污染扩散^[2-4]. 飞灰中的重金属通常优先附着在颗粒物的表面, 从而使他们更容易通过液体介质从飞灰中释放进入到土壤、地表水和地下水. 研究表明, 飞灰颗粒尺寸越小, 其中富集的重

金属浓度越高, 且焚烧改变了金属的形态, 使其转化为更易迁移的形式^[5,6]. 飞灰的污染控制及管理已经引起社会广泛关注, 国内外现有的环境法规均将其归类为危险废物, 其安全处置技术已成为环境工程的研究热点之一^[7-10]. 因此, 如何妥善处置飞灰中的重金属是目前面临的一个关键问题.

为了能有效利用这些污染物或减少它对生态环境的危害, 如今飞灰的处理主要有 3 种方法: (1) 固化/稳定化; (2) 分离; (3) 热处理^[11]. 其中, 固化/稳定化中的药剂稳定化相对其他处理技术, 具有低增容、低成本和易操作等优势而成为国内外研究的热点.

引用格式: 孙杨雨, 焦春磊, 谭笑, 邹德勋, 林爱军. 生活垃圾焚烧飞灰中重金属的稳定化及其机理研究. 中国科学: 化学, 2016, 46: 714-722
Sun YY, Jiao CL, Tan X, Zou DX, Lin AJ. Stabilization and mechanism of heavy metals in municipal solid waste incinerator fly ash. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 714-722, doi: 10.1360/N032015-00145

所以本研究选择固化/稳定化中的药剂稳定化作为飞灰的重金属处理方法. 药剂稳定化是利用化学药剂通过化学反应使有毒有害物质转变为低溶解性、低迁移性及低毒性物质的过程^[12]. 除了传统的硫化钠、磷酸盐等无机类药剂外, 国内外已有一些对于研制合成的新型螯合剂的飞灰重金属稳定效果研究^[13,14]. 我国在 2007 年颁布实施了新的《固体废物浸出毒性浸出方法——醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007)》^[15], 要求以 pH 2.64 的醋酸缓冲溶液作为浸提剂对飞灰进行浸出毒性测试, 这相比于之前的《固体废物浸出毒性浸出方法——水平振荡法(GB 5086.2-1997)》(浸提剂的 pH 7)和美国国家环境保护局(EPA)的 TCLP (浸提剂的 pH 2.88)都较严格, 所以之前的很多重金属稳定剂单一添加处理飞灰已经不能够达到《生活垃圾填埋场污染控制标准(GB16889-2008)》所规定的限值.

本文以中国西南某垃圾焚烧厂所产生的飞灰为对象, 研究了一种二乙基二硫代氨基甲酸盐(DTC)类有机重金属螯合剂和磷酸钠及他们的混合配比对飞灰中多种重金属的稳定化效果, 并研究了其对飞灰中重金属的稳定化机理, 以寻求螯合能力强、使用方便且成本低的混合焚烧飞灰稳定化药剂配比, 为飞灰的药剂稳定化处理提供更多选择.

2 实验部分

2.1 材料与仪器

飞灰样品取自西南某生活垃圾焚烧发电厂, 由布袋式除尘器收集, 外观为灰色粉末; 二乙基二硫代氨基甲酸盐(DTC)购自河南鹤壁联昊化工股份有限公司(中国); 磷酸钠(分析纯)购自天津市福晨化学试剂厂(中国); 冰醋酸(分析纯)购自北京化工厂(中国).

浸提液中重金属含量用 PerkinElmer Optima 5300 DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES) (美国)和 Agilent Technologies 7700 Series 型电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) (美国)测得. 飞灰样品中的主要结晶相用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD) (德国)测得. 样品的表面形貌用 Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜(SEM) (日本)测得. 样品红外谱图用 Bruker TENSOR 27 型傅氏转换红外线光谱分析仪(FTIR) (德国)测得.

2.2 飞灰重金属稳定化效果研究

取 200 g 飞灰, 放入不锈钢容器内, 量取 20% (w/w)

去离子水, 将稳定化药剂溶解于水中并将水溶液均匀洒在飞灰样品表面, 充分搅拌后, 自然养护 7 d, 将养护结束后的样品破碎用于重金属浸出毒性检测.

参照《固体废物浸出毒性浸出方法——醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007)》^[15], 取一定量的飞灰样品于 2 L 提取瓶中, 按液固比为 20:1 (L/kg)加入 pH 2.64±0.05 的冰醋酸溶液, 盖紧瓶盖后固定在全自动翻转式振荡器上, 调节转速为 30±2 r/min, 于 23±2℃下振荡 18±2 h. 浸提完成后过滤并收集浸出液, 于 4℃下保存.

提取后采用 ICP-OES 和 ICP-MS 测定浸出液中重金属含量^[16].

2.3 飞灰重金属稳定化机理研究

2.3.1 XRD 图谱分析

根据 Basta 等^[17]的飞灰样品的 X 射线衍射(XRD)分析方法. 利用粉末压片将处理前后飞灰压制成试片置于 X 射线衍射仪中扫描, 测定飞灰样品的 XRD 图谱, 分析其中主要的结晶相物质.

2.3.2 FTIR 光谱分析

用傅氏转换红外线光谱分析仪(FTIR)对原灰和处理灰进行红外光谱分析^[18]. 将飞灰样品用溴化钾压片后放入红外光谱仪中进行红外光谱分析.

2.3.3 SEM 微观形貌分析

用 SEM 对处理前后的飞灰的微观形貌进行观察分析^[19]. 取铝质样品台, 将导电双面胶贴于其上, 把待测样品均匀粘在导电双面胶表面, 表面喷涂金钼溶液后送入电子显微镜中观察.

2.3.4 飞灰处理前后的重金属形态分布

借鉴 Tessier 等^[20]建立的五步分级提取方法研究飞灰处理前后重金属的形态分布变化. 取 1.00 g 飞灰加入 50 mL 聚乙烯离心管中, 按照下述方法进行分级提取: (1) 水溶与交换态. 加入 8 mL 1 mol/L 的 $MgCl_2$, 振荡提取 1 h. (2) 碳酸盐结合态. 向上步剩余残渣中加入 8 mL 1 mol/L 的 CH_3COONa (以 CH_3COOH 调节 pH 到 5), 振荡提取 5 h. (3) 铁锰氧化物结合态. 向上步提取残渣中加入 20 mL 0.04 mol/L 的 $NH_2OH \cdot HCl$ (以 25% CH_3COOH 溶解), 于 96℃下提取 6 h, 期间不断搅动. (4) 有机结合态. 提取铁锰氧化物结合态后

的残渣先加入 3 mL 0.02 mol/L 的 HNO_3 和 5 mL 30% 的 H_2O_2 (以 HNO_3 调节 pH 到 2), 加热到 85℃ 并持续 2 h, 期间不断搅动, 然后再加入 3 mL 0.02 mol/L 的 HNO_3 , 在 85℃ 下加热 3 h, 期间不断搅动. 之后取出离心管, 待冷却后加入 5 mL 3.2mol/L 的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (溶解于 20% HNO_3), 将其稀释到 20 mL 后于振荡器上振荡 30 min. (5) 残渣态. 将以上步骤提取后的剩余残渣干燥后, 称取 0.5 g 左右放进消煮管, 加 5 mL 王水浸泡过夜, 于 120℃ 消煮 1 h 后升温到 160℃ 消煮 6 h, 冷却后加入 5 mL 高氯酸继续消煮一定时间.

每一步提取完成以后, 离心分离飞灰和提取液, 提取液以 0.45 μm 滤膜过滤后测定重金属含量, 剩余残渣加入一定量超纯水振荡数分钟, 再离心后弃去上清液, 剩余样品进行下一步提取. 提取结束后, 以 ICP-OES 和 ICP-MS 测定提取液中重金属含量.

3 结果与讨论

3.1 飞灰中重金属的稳定化效果

有机螯合剂 DTC 是一种有效的重金属稳定剂, 它可以将飞灰中不稳定态的重金属迅速螯合. 为探寻合适的药剂添加比例, 考察了 DTC 投加量对稳定化效果的影响, 结果见表 1.

由表 1 可见, Cd、Pb 为飞灰中的超标污染物, 分别为《生活垃圾填埋场污染控制标准(GB16889-2008)》中规定标准值的 3.9 和 11.5 倍, 加入 DTC 药剂后, 飞灰中各种重金属的浸出浓度均有明显降低, DTC 对飞灰中重金属的稳定化效率随着药剂加入量的增加而提高, 对于 Cd、Ni、Pb 和 Cu 4 种重金属, 其螯合效率的大小关系为: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Pb}$. 当 DTC 加入量为 1% 时, Cu 和 Ni 在浸出液中浓度均为 0.01 mg/L, 远远低于填埋标准的限值, Cd 的浸出浓度已经接近填埋标准, 而

对于 Pb 的稳定化效果则不理想; 当 DTC 加入量为 2% 时, Cd、Ni 和 Cu 的浸出浓度均低于填埋标准所规定的限制, DTC 虽然对 Pb 的稳定化效果也在随着添加量而提高, 但此时其在浸出液中的浓度仍为标准的 9.6 倍; 随着 DTC 添加量的增加, 当 DTC 加入量为 8% 时, Pb 的浸出浓度仍不能达标, 这与叶瞰旻等^[21]的研究不符. 叶瞰旻等研究表明, DTC 对 Pb 的稳定化效果良好, 当添加量为 3% 时, Pb 的浸出浓度即可达标. 分析其原因可能是本研究所使用的飞灰样品碱性较弱, 经醋酸缓冲溶液浸提后浸提液酸性较强, 其 pH 低于 4, 导致两性金属 Pb 的大量浸出^[22].

为了降低 DTC 的添加量, 提高其使用效率, 考虑添加一种对 Pb 稳定化效果较好的无机类药剂与 DTC 混配处理飞灰重金属. 本实验通过添加硫化钠、硅酸钠、硫酸亚铁、氧化钙和磷酸钠对飞灰进行稳定化处理, 从以上无机药剂中筛选出了对 Pb 稳定效果较好的磷酸钠, 分析其原因, 可能是由于磷酸根与金属结合生成的络合物溶度积系数最低, 使得金属难以浸出. 不同添加量的磷酸钠对飞灰中重金属稳定化效果见表 2.

由表 2 可见, 磷酸钠对飞灰中重金属的稳定化效率随着药剂加入量的增加而增加. 对于 Cd、Ni、Pb 和 Cu 4 种重金属, 磷酸钠对 Pb 的稳定化效果最好, 这与前人的研究结果相似^[23]. 因此可以用磷酸钠与 DTC 混加来弥补 DTC 对 Pb 稳定化效果的不足. 由于 DTC 药剂价格较贵, 且单一添加 1% DTC 时, Cd 的浸出浓度已接近填埋标准, 所以考虑用 1% DTC 与不同浓度的磷酸钠混合添加来对飞灰进行稳定化处理, 混合药剂不同添加量对飞灰中重金属稳定化效果见表 3.

由表 3 可见, 加入混合药剂后, 飞灰中各种重金属的浸出浓度均有明显降低. 当混合药剂中磷酸盐的添加量为 1% 时, 除 Pb 外其余 3 种重金属均已达到填埋浸出标准, Cd 和 Pb 的浸出浓度随着混合药剂中磷酸

表 1 DTC 不同添加量对飞灰中重金属稳定化效果的影响

添加剂量(w/w)	重金属浸出浓度(mg/L)			
	Cd	Cu	Ni	Pb
对照	0.58±0.06 ^{a)}	8.71±0.76	0.12±0.02	2.88±0.14
1%	0.17±0.01	0.01±0.00	0.01±0.00	2.39±0.13
2%	0.09±0.01	0.00±0.00	0.01±0.01	1.99±0.06
4%	0.08±0.00	0.00±0.00	0.01±0.01	1.65±0.05
8%	0.06±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	1.31±0.05
填埋标准 ^{b)}	0.15	40	0.5	0.25

a) 样品的标准偏差; b) 《生活垃圾填埋场污染控制标准(GB16889-2008)》规定的垃圾填埋浸出浓度

表 2 磷酸钠不同添加量对飞灰中重金属稳定化效果的影响

添加剂量(w/w)	重金属浸出浓度(mg/L)			
	Cd	Cu	Ni	Pb
对照	0.58±0.06 ^{a)}	8.71±0.76	0.12±0.02	2.88±0.14
1%	0.50±0.01	7.64±0.07	0.10±0.01	2.46±0.15
2%	0.48±0.03	7.15±0.04	0.06±0.01	2.02±0.14
4%	0.38±0.06	6.09±0.07	0.10±0.00	1.49±0.25
8%	0.36±0.02	4.81±0.12	0.07±0.01	0.63±0.20
填埋标准 ^{b)}	0.15	40	0.5	0.25

a) 样品的标准偏差; b) 《生活垃圾填埋场污染控制标准(GB16889-2008)》规定的垃圾填埋浸出浓度

表 3 混合药剂不同添加量对飞灰中重金属稳定化效果的影响

混合药剂配比(w/w)	重金属浸出浓度(mg/L)			
	Cd	Cu	Ni	Pb
对照	0.58±0.06 ^{a)}	8.71±0.76	0.12±0.02	2.88±0.14
1% DTC+1%磷酸钠	0.14±0.03	0.01±0.01	0.04±0.01	2.07±0.09
1% DTC+2%磷酸钠	0.13±0.01	0.01±0.00	0.02±0.00	1.43±0.11
1% DTC+4%磷酸钠	0.11±0.02	0.00±0.00	0.02±0.01	0.55±0.07
1% DTC+8%磷酸钠	0.09±0.01	0.01±0.00	0.03±0.03	0.23±0.03
填埋标准 ^{b)}	0.15	40	0.5	0.25

a) 样品的标准偏差; b) 《生活垃圾填埋场污染控制标准(GB16889-2008)》规定的垃圾填埋浸出浓度

钠的添加量增大而降低, 当混合药剂中磷酸钠的添加量增加到 8% 时, Pb 的浸出浓度恰好达到填埋标准以下. 所以选取 1% DTC+8% 磷酸钠为该飞灰样品的最适混合药剂添加量.

3.2 飞灰中重金属的稳定化机理

3.2.1 XRD 图谱分析

飞灰处理前后的 XRD 图谱如图 1 和 2 所示, 从图中可以看出, 飞灰中包含许多复杂物质, 其主要的结晶相为 NaCl、KCl、Ca(OH)₂、CaClOH、CaSO₄

图 1 原灰的 XRD 图谱

图 2 混合药剂处理后飞灰的 XRD 图谱

和 SiO₂. 可以推断出飞灰中主要物质有氯化物、氧化物和硅酸盐, 这与王学涛^[24]的研究结果相似. 分析其原因, 可能是垃圾组分中含有大量的塑料, 焚烧后生成 Cl₂, 而高含量的 Ca 是由于在烟气净化过程中为了减少烟气中的 HCl、SO₂ 等酸性气体的排放而喷入石灰浆造成的, 故飞灰中的主要晶相为氯化物和含钙化合物^[25]. XRD 衍射图谱上呈现出较多小的、波纹状的峰, 说明飞灰中含有大量的非晶态的玻璃类物质, 大多数情况下, 飞灰中的重金属富集在非结晶相中, 在晶体相中分布很少^[26]. 经混合药剂处理前后的

XRD 图谱中结晶相物质种类基本没有变化, 均没有发现含有重金属的结晶相, 可以推测出稳定化药剂与飞灰中重金属离子发生反应形成的产物可能不存在晶体结构, 说明处理后飞灰中重金属浸出浓度降低不是因为生成晶体, 这与司马菁珂^[27]的研究结果一致。

3.2.2 FTIR 光谱分析

稳定化药剂中有些官能团能够与金属离子结合, 从而影响这些金属离子的迁移性和毒性, 这种结合特征可以在红外谱图中体现出来, 因此红外光谱可以用来研究药剂与重金属离子结合后结构的变化, 从而可以了解稳定剂与重金属的主要结合位点。DTC、磷酸钠、原灰和混合药剂处理后飞灰的红外光谱图分别如图 3~6 所示。

观察图 5 和 6, 原灰在 3424.7 cm^{-1} 附近的强宽峰为结晶水的 O-H 键伸缩振动吸收峰, 在 1046.2 cm^{-1} 附近有一个很强的 Si-O-C 特征吸收峰, 在 1416.5 cm^{-1} 附近出现了 C-N 键的伸缩振动吸收峰, 1632.8 cm^{-1} 附近有一个中等强度的 C=O 特征吸收峰。这也进一步说明了飞灰中含有 CaCO_3 、 SiO_2 等物质。处理后飞灰的峰均发生了轻微的红移, 在 3056 cm^{-1} 附近的峰为 C-H 键伸缩振动吸收峰, 这可能和加入有机螯合剂有关; 1046 cm^{-1} 附近的强峰变弱, 可能是由于 Na 离子的水化作用降低了 Ca、Mg、Al 离子在 Si-O 表面的化学吸附作用从而导致光谱峰发生变化^[28], 原灰中 1632.8 cm^{-1} 附近的特征吸收峰减弱可能和飞灰处理时 CO_3^{2-} 的分解有关; 由处理后飞灰的谱图中可以看出, 在 1421.3 cm^{-1} 附近出现了 N-C=S 的特征

图 3 DTC 药剂的红外光谱图

图 4 磷酸钠药剂的红外光谱图

图 5 原灰的红外光谱图

图 6 混合药剂处理后飞灰的红外光谱图

吸收峰, 这说明处理后的飞灰中确实有 DTC 基团存在。对比图 3 和 6, DTC 的特征谱带均发生了变化, 图 3 中 1420 cm^{-1} 附近的 N-C=S 吸收峰和 990 cm^{-1} 附近

的 S-CS-N 吸收峰均有显著减弱; 同样, 对比图 4 和 6, 图 4 中 547.9 cm^{-1} 附近中等强度的峰接近于 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 的特征峰($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 是 PO_4^{3-} 离子缔合成的二聚物), 该峰带可以归因于 P-O-P 弯曲振动的谐频^[29], 686.9 cm^{-1} 附近中等强度的峰可以归因于反对称的 P-O-P 键伸缩振动, 1012.9 cm^{-1} 附近的强宽峰为 PO_4^{3-} 离子的对称伸缩振动峰, 1400.3 cm^{-1} 附近的中等峰为 P-O 的伸缩振动吸收峰, 1662.4 cm^{-1} 附近的中等宽峰为 P-O 伸缩振动和弯曲振动的合频谱带, 在图 6 中磷酸钠的上述所有特征峰均发生了变化, 在不同程度上减弱甚至消失. 上述现象说明原子量大的重金属离子确实进入了 DTC 和磷酸根基团中, 与其发生螯合反应, 影响 DTC 和磷酸钠内部结构, 引起一些阴离子基团与周围环境交换振动能量发生了变化^[30,31].

3.2.3 SEM 微观形貌分析

飞灰的颗粒大小和内部孔径都影响其比表面积的大小, 颗粒小、内部孔径大则意味着飞灰中的重金属有较大的溶解界面与溶出可能, 因此比表面积的大小可能会影响飞灰中重金属的浸出性^[32]. 通过 SEM 对飞灰微观形貌进行观察, 能直观地反映出飞灰处理前后表面形貌的变化, 解释重金属浸出浓度降低的可能原因. 飞灰处理前后的扫描电镜图像如图 7 和 8 所示.

从图 7 中可以看出, 飞灰颗粒普遍较细, 一般在 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下, 并且颗粒形状各异, 表面凹凸不平, 存在很多微小的孔洞; 此外, 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^[33]的观察结果相似. 飞灰中球形微粒由复杂的硅铝酸盐组成, 经多晶聚合体、无定形玻璃态物质等联系在一起; 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^[34-36].

从图 8 中可以看出, 经稳定化处理后的飞灰颗粒孔隙率明显减少, 稳定化处理产生的絮状螯合物均匀地覆盖在飞灰颗粒表面, 使其表面变得致密, 同时矿物晶体的棱角也变得模糊, 说明稳定化药剂不仅能与游离态的重金属发生螯合反应形成沉淀或共沉淀附着于飞灰颗粒表面或孔隙中, 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, 从而使飞灰颗粒表面致密化. 这与张海军等^[37]的研究结果相似.

图 7 原灰颗粒表面 SEM 图像

图 8 混合药剂处理后飞灰颗粒表面 SEM 图像

3.2.4 飞灰稳定化前后重金属形态变化规律

飞灰中重金属的浸出毒性不仅与重金属的总量有

关, 还与其在飞灰中存在化学形态密切相关^[38]. Tessier 形态提取法将重金属分为水溶态与交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态. 通常情况下水溶态与交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态可认为是不稳定态, 在中性或弱酸性条件下就能浸出; 而有机结合态和残渣态可认为是稳定态, 在一般境况下较难浸出. 选取 1% DTC 与 8% 磷酸钠的混合药剂处理前后的飞灰样品进行重金属形态分布的研究, 稳定化前后飞灰中不同化学形态的重金属的浓度变化见表 4 和 5.

从表 4 中可以看出, 原灰中 Cd、Cu、Ni 和 Pb 4 种重金属的水溶态与交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态之和分别占各自金属总量的 70.32%、8.18%、45.37% 和 76.77%, 其中以铁锰氧化物结合态为主. 由表 5 可以看出, 加入混合稳定化药剂处理后, 飞灰中 Cd、Cu、Ni 和 Pb 的水溶态与交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的含量较处理之前都明显降低, 他们的残渣态含量升高, 呈现出重金属形态由不稳定态向稳定态转化的趋势. 因此, 经稳定化处理之后的飞灰重金属浸出浓度降低可能是由于稳定化药剂与飞灰中重金属反应, 改变了金属的化学形态, 从而降低了重金属的迁移性, 浸出浓度随之降低, 这与 Huang 等^[39]的研究结果相似. 同时, 金属形态向稳定态转化, 从另一方面也说明了加入稳定化药剂之后, 飞灰中 Cd、Cu、Ni 和 Pb 对生态环境的风险得到了有

效降低^[40,41].

4 结论

(1) 有机重金属螯合剂 DTC 能有效稳定住 Cd、Cu 和 Ni, 磷酸钠则对 Pb 的稳定化效果较好, 用 1% 的 DTC 和 8% 的磷酸钠混配来处理飞灰中的重金属, 能有效降低飞灰中多种重金属的浸出浓度, 达到国家填埋标准. (2) 飞灰处理前后的 XRD 图谱中均没有出现含有重金属的结晶相, 表明重金属可能包裹在硅酸盐等物质内, 可以推测出稳定化药剂与飞灰中重金属离子发生反应形成的产物可能不存在晶体结构. (3) 从原灰、DTC、磷酸钠和处理后飞灰的 FTIR 图谱中可以看出, 处理后飞灰中产生了 DTC 基团, 并且相较于 DTC 和磷酸钠药剂处理后飞灰中的药剂有效基团特征吸收峰明显减弱, 说明重金属离子确实与药剂有效基团发生了螯合反应, 影响了基团结构. (4) 从处理前后的飞灰 SEM 图像可以看出, 稳定化药剂不仅能与游离态的重金属发生螯合反应并形成沉淀或共沉淀附着于飞灰颗粒表面或孔隙中, 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, 从而使飞灰颗粒表面致密化. (5) 混合药剂处理后飞灰中 Cd、Cu、Ni 和 Pb 的形态均呈现出由不稳定态向稳定态转化的趋势, 它们的生物可利用性和对生态环境的风险均得到了有效降低.

表 4 原灰中不同形态重金属的浓度

重金属形态	重金属浓度(mg/kg)			
	Cd	Cu	Ni	Pb
水溶态与交换态	0.34±0.12 ^{a)}	2.24±0.55	0.02±0.02	144.8±7.15
碳酸盐结合态	0.01±0.00	0.11±0.01	0.15±0.04	2.11±0.27
铁锰氧化物结合态	103.3±1.95	63.9±8.37	18.1±0.17	948.4±35.58
有机结合态	6.13±0.21	307.0±7.27	3.42±0.44	107.7±25.03
残渣态	37.6±1.75	436.3±1.11	18.5±0.34	223.7±10.14

a) 样品的标准偏差

表 5 混合药剂处理后飞灰中不同形态重金属的浓度

重金属形态	重金属浓度(mg/kg)			
	Cd	Cu	Ni	Pb
水溶态与交换态	0.00±0.00 ^{a)}	0.00±0.00	0.01±0.02	2.58±0.14
碳酸盐结合态	0.00±0.00	0.00±0.00	0.12±0.02	0.19±0.18
铁锰氧化物结合态	44.1±1.07	48.6±1.63	15.7±0.19	430.1±6.93
有机结合态	2.32±0.23	166.6±0.51	3.15±0.40	131.6±3.83
残渣态	103.3±0.14	625.4±3.11	24.3±0.34	893.8±73.82

a) 样品的标准偏差

参考文献

- 1 章骅, 何晶晶. 环境卫生工程, 2002, 10: 6–10
- 2 Liberti L, Tursi A, Costantino N, Ferrara L, Nuzzo G. *Waste Manag Res*, 1994, 12: 373–385
- 3 Hong KJ, Tokunaga S, Ishigami Y, Kajiuchi T. *Chemosphere*, 2000, 41: 345–352
- 4 Wang JM, Ban H, Teng XJ, Wang H, Ladwig K. *Chemosphere*, 2006, 64: 1892–1898
- 5 Wang KS, Chiang KY, Lin SM, Tsai CC, Sun CJ. *Chemosphere*, 1999, 38: 1833–1849
- 6 Wang KS, Chiang KY, Tsai CC, Sun CJ, Tsai CC, Lin KL. *Environ Int*, 2001, 26: 257–263
- 7 Akimoto Y, Aoki T, Nito S, Inouye Y. *Chemosphere*, 1997, 34: 263–273
- 8 Mininni G, Sbrilli A, Braguglia CM, Guerriero E, Marani D, Rotatori M. *Atmos Environ*, 2007, 41: 8527–8536
- 9 Lima AT, Ottosen LM, Ribeiro AB. *J Environ Manag*, 2012, 95(Suppl): S110–S115
- 10 He PJ, Zhang H, Zhang CG, Lee DJ. *J Hazard Mater*, 2004, 116: 229–237
- 11 Chandler AJ, Eighmy TT, Hjelmar O, Kosson DS, Sawell SE, Vehlow J, Van der Sloot HA, Hartlén J. *Municipal Solid Waste Incinerator Residues (Studies in Environmental Science)*. Amsterdam: Elsevier Science, 1997
- 12 蒋建国, 王伟, 李国鼎, 那崇铮, 甄晓月, 赵翔龙. 环境科学, 1999, 20: 13–17
- 13 Huang WJ, Lo JS. *J Hazard Mater*, 2004, 112: 79–86
- 14 Jiang JG, Wang J, Xu X, Wang W, Deng Z, Zhang Y. *J Hazard Mater*, 2004, 113: 141–146
- 15 国家环境保护总局. 固体废物浸出毒性浸出方法-醋酸缓冲溶液法. HJ/T300-2007, 2007
- 16 孙友宝, 马晓玲, 李剑, 陈建立, 邓晓丽, 黄涛宏. 环境化学, 2014, 33: 701–703
- 17 Basta NT, McGowen SL. *Environ Pollut*, 2004, 127: 73–82
- 18 Qian LP, Ma MH. *J Mol Liq*, 2014, 198: 323–328
- 19 Bhattacharjee A, Mandal H, Roy M, Kusz J, Hofmeister W. *J Magn Magn Mater*, 2011, 323: 3007–3012
- 20 Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. *Anal Chem*, 1979, 51: 844–851
- 21 叶瞰旻, 王伟, 高兴保, 万晓. 环境科学, 2008, 29: 1119–1123
- 22 叶瞰旻, 王伟, 高兴保, 万晓, 王峰. 环境科学, 2007, 28: 2646–2650
- 23 王金波, 秦瑞香. 环境科学与技术, 2013, 36: 139–143
- 24 王学涛. 城市生活垃圾焚烧飞灰熔融特性及重金属赋存迁移规律的研究. 博士学位论文. 南京: 东南大学, 2005. 25–26
- 25 Li M, Hu S, Xiang J, Sun LS, Li PS, Su S, Sun XX. *Energy Fuels*, 2003, 17: 1487–1491
- 26 梁梅, 黎小保, 刘海威, 李贝, 王彩萍, 高玉萍. 环境卫生工程, 2014, 22: 1–3
- 27 司马菁珂. 微波热解和重金属捕捉剂对危险废物焚烧飞灰的联合脱毒作用研究. 硕士学位论文. 上海: 华东理工大学, 2011. 52–54
- 28 金漫彤, 邵江平, 黄彩菊, 王连军, 虞伟. 浙江工业大学学报, 2011, 39: 241–246
- 29 郭公毅, 陈玉莉. 无机材料学报, 1997, 12: 223–227
- 30 杨南如. 无机非金属材料测试方法. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000
- 31 Roy PK, Rawat AS, Rai PK. *Talanta*, 2003, 59: 239–246
- 32 池冬华. 垃圾焚烧飞灰在水泥中的固化稳定化研究. 硕士学位论文. 上海: 东华大学, 2004. 34–35
- 33 Li M, Xiang J, Hu S, Sun LS, Su S, Li PS, Sun XX. *Fuel*, 2004, 83: 1397–1405
- 34 Thipse SS, Schoenitz M, Dreizin EL. *Fuel Process Technol*, 2002, 75: 173–184
- 35 Chang FY, Wey MY. *J Hazard Mater*, 2006, 138: 594–603
- 36 Kirby CS, Rimstidt JD. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 652–660
- 37 张海军, 于颖, 倪余文, 李永仙, 王淑秋, 陈吉平. 环境科学, 2007, 28: 1899–1904
- 38 施惠生, 袁玲. 环境科学研究, 2004, 17: 46–49
- 39 Huang SJ, Chang CY, Mui DT, Chang FC, Lee MY, Wang CF. *J Hazard Mater*, 2007, 149: 180–188
- 40 Zhu YG, Chen SB, Yang JC. *Environ Int*, 2004, 30: 351–356
- 41 林爱军, 张旭红, 苏玉红, 胡莹, 曹青, 朱永官. 环境科学, 2007, 28: 232–237

Stabilization and mechanism of heavy metals in municipal solid waste incinerator fly ash

Yangyu Sun, Chunlei Jiao, Xiao Tan, Dexun Zou, Aijun Lin*

Beijing City Environmental Pollution Control and Resource Reuse Engineering Research Center; College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

**Corresponding author (email: environbiol@mail.buct.edu.cn)*

Abstract: This paper takes fly ash obtained from a municipal solid waste incineration power plant in Southwest China as the research object and studies the stabilization effect of heavy metals in it treated by different dosages of diethyl dithiocarbamate (DTC) and sodium phosphate. The mechanism of stabilization is investigated using XRD, FTIR, SEM and sequential extraction. The results indicate that DTC could effectively stabilize Cd, Cu and Ni, and sodium phosphate could stabilize Pb better. With the additive amount of 1% DTC plus 8% sodium phosphate, the concentrations of Cd, Cu, Ni and Pb in leachate of the fly ash samples could meet the demand of co-disposal in sanitary landfill. The chelating agent combined with heavy metals in the fly ash could not generate crystals, but the heavy metals could combine with the DTC's effective radical group, generating floc in the pore or on the surface of the fly ash, and the chelating agent could transform heavy metals from unstable to stable state, decreasing their concentrations in the leachate of the fly ash.

Keywords: fly ash, heavy metal, stabilization, mechanism

doi: 10.1360/N032015-00145