

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017091407

朱节民, 李梦雅, 郑德聪, 等. 重庆市垃圾焚烧飞灰中重金属分布特征及药剂稳定化处理[J]. 环境化学, 2018, 37(4): 880-888.

ZHU Jiemin, LI Mengya, ZHENG Decong, et al. Distribution and chemical stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash of Chongqing[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(4): 880-888.

重庆市垃圾焚烧飞灰中重金属分布特征 及药剂稳定化处理*

朱节民 李梦雅 郑德聪 蔡敏 陈建博 江长胜**

(西南大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 西南大学资源环境学院, 重庆, 400716)

摘 要 采用在飞灰药剂处理中研究广泛的硫化钠、磷酸二氢钠、乙硫氮、丁铵黑药、3,4,6-三巯基均三嗪三钠盐作为稳定化药剂, 将重庆市某垃圾焚烧发电厂产生的飞灰作为研究对象, 探究单一药剂及 3 种药剂的复合稳定化效果, 并使用正交实验确定 3 种药剂的复合稳定化最优方案. 结果表明, 重庆市垃圾焚烧飞灰粒径主要集中在 48—1700 μm 之间; 飞灰中 Cu、Pb、Zn、Cd、Hg 均大幅超出环境土壤背景值; 处于 880—1700 μm 、250—880 μm 、150—250 μm 、75—150 μm 、48—75 μm 各粒径级的飞灰的 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr 元素形态分布与混合样品的形态分布情况一致; 单一药剂稳定化飞灰实验中, 使得飞灰浸出浓度满足《生活垃圾填埋场污染控制标准》的药剂添加量分别为 8% 的硫化钠、8% 的磷酸二氢钠、4.2% 的乙硫氮、4.2% 的丁铵黑药、4.2% 的 3,4,6-三巯基均三嗪三钠盐, 其中, 8% 的硫化钠药剂成本最低; 正交实验中的复合药剂稳定化均有良好的稳定化效果, 其中 1.2% 的硫化钠、1.2% 的磷酸二氢钠、0.8% 的丁铵黑药的组合比单一药剂稳定化所需投加量更少、成本更低.

关键词 飞灰, 垃圾焚烧, 药剂稳定化, 重金属, 正交法, 重庆.

Distribution and chemical stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash of Chongqing

ZHU Jiemin LI Mengya ZHENG Decong CAI Min CHEN Jianbo JIANG Changsheng**

(Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region of Ministry of Education,
College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing, 400716, China)

Abstract: Using sodium sulfide, sodium phosphate, sodium diethyl dithiocarbamate, ammonium dibutyl dithiophosphate, tri-mercaptop-S-triazinetrisodium salt as chemical stabilization agents to treat the fly ash from a waste incineration power plant in Chongqing, this study aimed to find an optimal stabilization method for fly ash with single or mixture agents. The results showed that the particle size of MSWI fly ash was mainly distributed in the range of 48—1700 μm . The contents of Cu, Pb, Zn, Cd and Hg in the fly ash were significantly higher than their corresponding soil background values. The speciation of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr in the particles in the size distribution of 880—1700 μm , 250—880 μm , 150—250 μm , 75—150 μm , and 48—75 μm , is identical to that of the mixed sample. In the single agent stabilization experiment, 8% sodium sulfide, 8% sodium phosphate,

2017 年 9 月 14 日收稿 (Received: September 14, 2017).

* 国家自然科学基金 (41275160) 和西南大学资源环境学院大学生科技创新“光炯”培育项目 (2016003) 资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (41275160) and “GUANGJIONG” Cultivation Project for College Students’ Science and Technology of College of Resources and Environment, Southeast of University (2016003).

** 通讯联系人, Tel: 023-68251379, E-mail: jiangcs@126.com

Corresponding author, Tel: 023-68251379, E-mail: jiangcs@126.com

4.2% DDTC, 4.2% ammonium dibuylidithiophosphate, 4.2% the tri-mercaptop-S-triazinetrisodium salt could all lower the leaching concentration of fly ash to meet the Control Standard of Municipal Solid Waste Landfill, and 8% sodium sulfide reagent had the lowest cost among them. All the chemical composite had good stabilization effect, and the best combination of 1.2% sodium sulfide, 1.2% sodium phosphate and 0.8% ammonium dibuylidithiophosphate is cheaper and more effective than the single reagent.

Keywords: fly ash, waste incineration, chemical stabilization, heavy metal, orthogonal method, Chongqing.

随着我国社会经济的快速发展,城市化进程得到快速推进,同时城市生活垃圾产量也快速增长.垃圾焚烧技术凭借其具有处理速度快,实现垃圾无害化、减量化和能回收利用热能等优点被迅速推广应用.然而,该技术在处置城市生活垃圾的同时,却产生了大量的垃圾焚烧飞灰,而其中因含有高浸出浓度的重金属和高毒性当量的二噁英等被列入《国家危险废物名录》(HW18).环境保护部门要求飞灰按《危险废物贮存污染控制标准》(GB 18597—2001)及《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598—2001)进行贮存、处置^[1].我国积极鼓励焚烧飞灰的综合利用,但所用技术应确保二噁英的完全破坏和重金属的有效固定,在产品的生产和使用过程中不会造成二次污染^[2].目前,国内外对于飞灰的无害化处理方式主要包括固化技术、稳定化技术、水热处理技术和安全填埋法等^[3].

药剂稳定化是指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,相对其它固化/稳定化技术具有低增容、低成本和易操作等优势而成为研究的热点^[4].目前常采用的稳定化药剂有氢氧化钠、硫化钠、石膏、硫代硫酸钠和高分子有机稳定剂(如重金属螯合剂)等^[5].但受实际处理的药剂稳定效果及处理成本限制,如何针对当地飞灰浸出特性有效的选取性价比高、可操作性强的药剂组合稳定剂迫在眉睫.

本文采用正交法,系统研究了市场上几种典型的稳定化试剂对飞灰重金属稳定化的影响,筛选最优的药剂组合,达到处理效率和经济效益的最大化,为重庆市垃圾焚烧飞灰的处理提供理论依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 试剂与原料

飞灰样品取自重庆市某垃圾焚烧发电厂,该厂采用德国马丁 SITY2000 逆推倾斜炉排焚烧炉技术,烟气净化采用活性炭+石灰半干法尾气净化+布袋除尘组合工艺.采集的样品均在 105 °C 下干燥 24 h 至恒重后,密封待用.硫化钠、磷酸二氢钠等无机试剂均为优级纯(G.R.),有机稳定化药剂采用乙硫氮(三水合二乙基二硫代氨基甲酸钠)、丁铵黑药(二丁基二硫代磷酸铵)、TMT-15(2, 4, 6-三巯基均三嗪三钠盐)等均为化学纯(C.P.).

1.2 实验方法

1.2.1 飞灰基本理化特性分析

选用分别为 10 目(1700 μm)、18 目(880 μm)、60 目(250 μm)、100 目(150 μm)、200 目(75 μm)、300 目(48 μm)孔径的标准筛,对 2 kg 飞灰样品分别进行筛分,测定不同粒径飞灰的质量分数并计算粒径分布.

焚烧飞灰样品重金属的全量分析采用微波消解的方法,选择 HNO₃-H₂O₂-HF 消解体系^[6].实验使用 MD6 系列微波消解仪对飞灰样品进行消解处理,用原子吸收分光光度计(TAS-990)进行测定 Cu、Pb、Zn、Cd,用冷原子吸收光谱法测定 Hg.

焚烧飞灰样品重金属的形态分析按 Tessier 连续浸提法进行^[7].参考土壤元素中的不同形态分析方法,按照可交换态、碳酸盐结合态、有机质结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态,对飞灰中含有的重金属进行分析.

1.2.2 飞灰浸出毒性及重金属浓度分析

应用《固体废物-浸出毒性浸出方法-醋酸缓冲溶液法》(中华人民共和国环境行业标准 HJ/T 300—

2007)和生活垃圾填埋场污染控制标准(GB 16889—2008)对飞灰样品进行检测.称取一定量样品于浸出实验瓶中,按液固比 20:1(L/Kg)计算出所需浸提剂的体积,加入浸提剂,于 23 ℃ 振荡 18 h,过滤后滤液中 Cu、Pb、Zn、Cd、Ni 用原子吸收分光光度计(TAS-990)测定,Hg 采用冷原子吸收光谱计(F732-VJ)测定.重金属的螯合率用以下公式计算.

$$\text{重金属螯合率}(E) = \left(1 - \frac{\text{螯合后重金属浓度}}{\text{原始飞灰中重金属浓度}} \right) \times 100\%$$

1.2.3 稳定化实验

单一药剂稳定化:实验所采用的无机试剂为硫化钠和磷酸二氢钠,有机试剂为乙硫氮、丁铵黑药、重金属离子捕捉剂 TMT-15.参考相关研究者^[8-11]的实验结果,将无机药剂投加量分别设计为 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%,乙硫氮、丁铵黑药、三巯基均三嗪三钠盐添加量分别为 0.6%、1.2%、1.8%、2.4%、3.0%、3.6%、4.2%、4.8%.

复合药剂的正交稳定化:分别以乙硫氮与丁铵黑药作为有机药剂,硫化钠和磷酸二氢钠作为无机药剂,按照正交试验设计表 1 开展 3 种药剂的复合稳定化研究.

表 1 正交实验设计

Table 1 Orthogonal experiments design

水平 Level	因素 Factor		
	A 硫化钠 Sodium sulfide/%	B 磷酸二氢钠 Sodium phosphate/%	C 乙硫氮/丁铵黑药 Sodium dibutyl dithiophosphate/DDTC/%
1	1.2	1.2	0.6/0.4
2	2.4	2.4	1.2/0.8
3	3.6	3.6	1.8/1.2
4	4.8	4.8	2.4/1.6

飞灰的稳定化处理:取一定量飞灰,预先用真空干燥箱干燥至恒重,按以上单一药剂稳定化与复合药剂的正交稳定化设计方案计算药剂投加量,称取药剂并加入至 150 mL 烧杯,按水固比 1:1(g/mL)添加去离子水,充分溶解,搅拌 10 min,使呈泥浆状,且泥浆颜色稳定不变,室温下养护 7 d,待稳定剂与飞灰充分混合后放入烘箱内 40 ℃ 烘干 12 h 后取出,研磨成满足《固体废物—浸出毒性浸出方法—醋酸缓冲溶液法》标准的可以通过 9.5 mm 口径筛子的粉末,以待浸提实验.

最佳投配方案的选择:采用综合平衡分析法进行正交实验数据分析,试验指标选为稳定化率,属于正向指标.第一步,分别计算偏差 K_{iA} 以及极差 R (K 表示试验结果的好坏, R 表示因素对结果的影响幅度);第二步,选出偏差最大的值,即为对应因素下的最优水平, R 越大表明因素对指标的影响力越强;第三步,各因素下的最优水平形成的组合即为最佳投配方案.计算公式如下:

$$K_{iA} \text{ 为 } i \text{ 水平数据的综合平均} = \sum i/n, n \text{ 为 } i \text{ 水平下的重复次数}; R = K_{\max} - K_{\min}, \text{ 即 } K \text{ 中大数减小数.}$$

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 飞灰粒径分布

飞灰粒径分布如图 1 所示.从图 1 可知,98.71%的重庆市垃圾焚烧飞灰粒径集中在 48—1700 μm 之间,大于 1700 μm 的飞灰粒径仅占 0.77%,黑色的“碳化颗粒”较多;48—75 μm 的飞灰粒径占 6.41%,呈白色粉末状,小于 48 μm 的飞灰仅占 0.52%.

2.2 飞灰中重金属全量分析

表 2 列出了重庆市垃圾焚烧飞灰中重金属的含量.从表可知,飞灰中 Cu、Pb、Zn、Cd、Hg 含量均大幅超出环境土壤背景值^[12],说明重庆市垃圾焚烧飞灰在环境中具有极大的潜在风险;Zn 与 Pb 的含量最高,Cu 次之,这与胡艳君等^[13]对杭州市、李润东等^[14]对法国等地的生活垃圾焚烧飞灰研究得到的重金属成分差异结论一致.通过与重庆土壤背景值对比推论,垃圾焚烧飞灰中重金属含量的大小主要决定于进入焚烧厂垃圾中重金属含量的多少,Zn 与 Pb 地球蕴藏量丰富,性质较为活泼,应用广泛,致使垃圾焚

烧飞灰中 Zn 和 Pb 普遍含量高^[15].

表 2 主要重金属在飞灰中的含量与重庆土壤背景值的对比($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 2 Comparing of the concentration of major heavy metals in fly ash with soil background value in Chongqing

	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni	Cr	Hg
土壤背景值 ^[12] Soil background value	22.87	78.22	0.14	23.52	37.38	49.08	0.04
飞灰 Fly ash	637.3	2209.1	210.8	1135.9	71.5	135.9	34.9

图 2 展示了重金属在飞灰各粒级的分布情况.由图 2 可知,垃圾焚烧飞灰总体重金属含量分布和各粒级下的重金属含量分布一致.Cu、Zn、Cd、Pb 在 250—880 μm 范围内含量最高,而 Ni 与 Cr 在 150—250 μm 范围内含量最高,Hg 在主要集中在小于 150 μm 的范围内.根据相关研究人员^[16-18]的实验结果,推测重金属含量在各粒级下的分布差异是由不同重金属元素附着在飞灰上的动力学与热力学过程差异导致的.

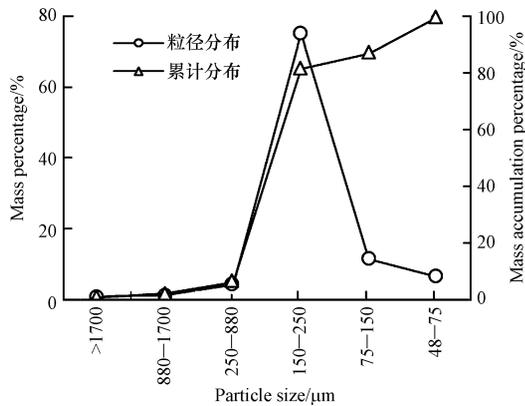


图 1 飞灰的粒径分布

Fig.1 Particles size distribution of fly ash

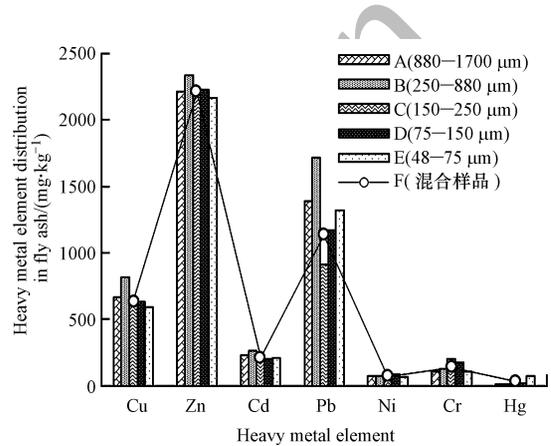


图 2 飞灰各粒级重金属含量分布

Fig.2 Heavy metals distribution in each size of fly ash

2.3 飞灰中重金属形态分析

对原飞灰进行过筛得到 A、B、C、D、E 五种粒级不同的飞灰,F 为原飞灰,图 3 是对这 6 种飞灰分别使用 Tessier 连续浸提法得到的实验结果.由图 3 可见,除 Ni 以外,Cu、Pb、Zn、Cd、Cr 在 A(880—1700 μm)、B(250—880 μm)、C(150—250 μm)、D(75—150 μm)、E(48—75 μm) 等 5 组飞灰中赋存形态分布与混合样品 F 组呈现出相同的规律.其中,Cu、Zn、Pb 等 3 种重金属元素在飞灰中主要赋存形态为铁锰氧化态;Cd 主要以碳酸盐结合态与铁锰氧化态存在,其余形态含量接近;Ni 在各粒级组飞灰中的赋存形态分布没有表现出规律性变化,原飞灰 F 组 Ni 的主要赋存形态为可交换态.根据全量分析结果,原飞灰的主要组成是 C 组这一粒级的飞灰,根据图 3(e),C 组的飞灰的主要赋存形态正是可交换态.Cr 主要以残渣态存在,其次为铁锰氧化态.

2.4 飞灰浸出毒性与重金属浓度分析

按照《固体废物-浸出毒性浸出方法-醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300—2007),模拟飞灰在进入卫生填埋场后其中有有毒重金属在填埋场渗滤液的影响下从废物中浸出的过程,结果见表 3.根据表 3,按浸出浓度大小从高到低排列,顺序为 Zn、Pb、Cd、Cr、Cu、Ni.其中 Pb、Cd、Ni 均超出卫生填埋的标准浓度限值,Pb、Cd 两种重金属超标高达 9 倍,毒性最强;Ni 超标 0.5 倍,毒性次之.Ni 超标这一点与王丰^[19]、叶瞰旻^[20]等大多数研究者得到的结论不同,但是根据形态分析结果,Ni 在飞灰混合样品中的主要赋存形态正是可交换态,猜测 Ni 超标的原因与当地的居民固体废物产生情况有关.重金属 Pb、Cd、Ni 超标对人体福利、生态环境来说都具有巨大的潜在风险,因此飞灰在进入填埋场前,需要进行稳定化处理,其中 Pb、Cd、Ni 应作为飞灰药剂稳定化处理的主要对象,也是本次正交实验中最重要 3 个影响指标.

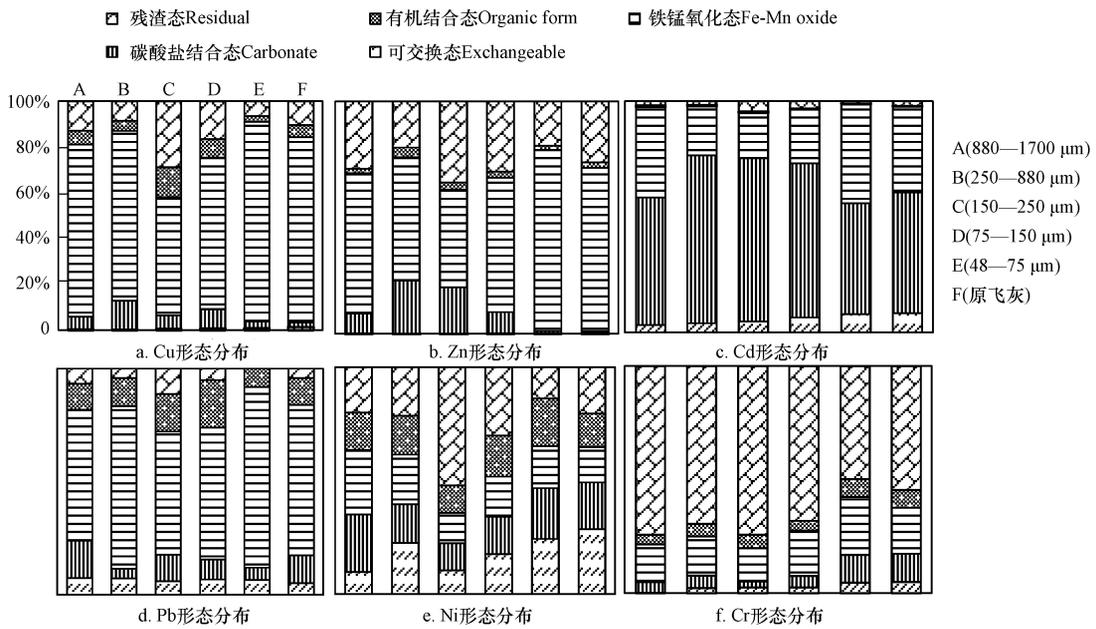


图 3 飞灰中重金属形态分布
Fig.3 Speciation distribution of heavy metals in fly ash

表 3 飞灰的浸出毒性与标准限值($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 3 The leaching toxicity of fly ash and standard limited value

重金属含量 Heavy metal content	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni
GB 16889—2008 限值	40	100	0.15	0.25	4.5	0.5
飞灰	0.93	10.3	1.55	2.57	1.30	0.75
超标倍数	0	0	9	9	0	0.5

2.4.1 单一药剂的稳定化效果

主要研究单一药剂不同添加量对飞灰中 Cd、Pb、Ni 的稳定化效果,结果如图 4 所示。

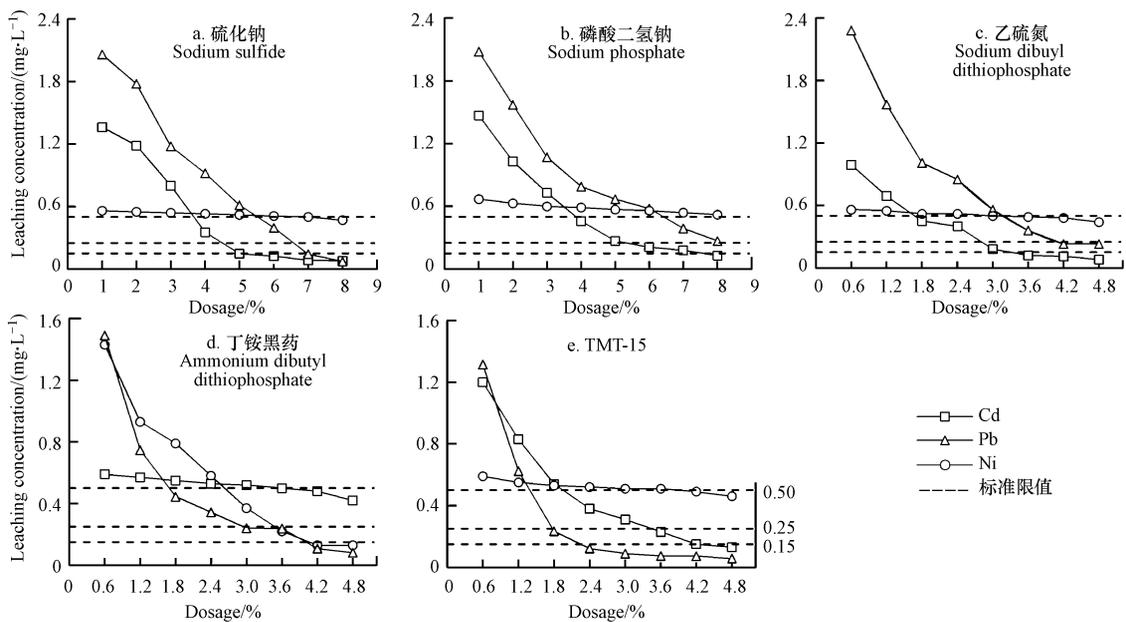
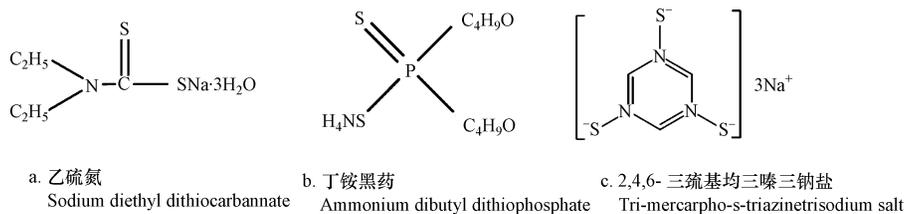


图 4 单一药剂稳定化效果
Fig.4 The stabilization result of single agent

由图 4 可知,实验中选用的无机和有机药剂对飞灰都有很好的稳定效果,而有机药剂相比于无机药剂具有用量少、效果好的优点,但是对于 Ni 来说,虽然普遍具有一定的稳定化效果,但是随着投加量的增加,稳定化效果增幅不明显,因为 Ni 除可交换态以外主要是以不活泼的形态——残渣态存在。

从图 4(a)、(b)中可以看出,比较无机药剂的稳定化效果,硫化钠投加量在 7% 的情况下,Pb、Cd、Ni 的浸出浓度就基本满足生活垃圾填埋场污染控制标准(GB 16889-2008)的限值,而磷酸二氢钠所需投加量要大于 8%,因此在低投加量情况下,硫化钠的性价比更好。硫化钠的反应机理与磷酸二氢钠的稳定化机理类似,都是通过与 Pb、Cd、Ni、Cu、Zn、Cr 等重金属元素生成难溶性盐类,来达到稳定化飞灰重金属目的。根据陈茜^[21]、李静^[22]、刘引^[23]等的研究,磷酸盐类药剂具有更宽的 pH 稳定范围,由图 4(a)可知硫化钠则更容易稳定 Pb、Cd 等元素,因此可以考虑将硫化钠与磷酸盐类综合使用,来更好地满足具有地域性差异的飞灰稳定化要求。

比较有机药剂的稳定化效果,从图 4(c)、(d)、(e)可以看出乙硫氮对 Cd 的稳定化效果最好,其次是乙硫氮与 TMT-15;TMT-15 对 Pb 的稳定化效果最好,其次是丁铵黑药,然后是乙硫氮,这一点正好印证了张海军^[10]的实验结论;不管是有机还是无机药剂,对于重金属 Ni,实验所用的有机药剂稳定化效果与无机药剂类似,增加药剂投加量,稳定化效果的增幅都不明显。3 种有机药剂对 Pb、Cd、Ni 的稳定化效果虽然存在差异,但是单独使用时,需要的剂量所需投加量都至少需达到 4.2%。因为乙硫氮、丁铵黑药、TMT-15 起作用的基团类似,如有机结构式图所示,都是硫代基团,硫原子有空 d 轨道,不仅易失去电子发生还原反应,而且容易与重金属发生螯合反应^[24]。有机结构式:



2.4.2 复合药剂的稳定化效果

由于硫化钠、磷酸二氢钠等无机试剂相对价格较低廉,适当的添加可以降低飞灰的处理成本^[25]。本实验采用硫化钠、磷酸二氢钠作为无机药剂,选择丁铵黑药、乙硫氮作为有机药剂,设计两种成本低的无机药剂与一种成本较高的有机药剂组成的正交复合稳定化方案,找出硫化钠、磷酸二氢钠与有机药剂的最佳配比,以及各药剂投加量对复合稳定化效果的影响力大小,使得新的投加方案既具有成本低又具有稳定化效果优良的市场优势。

(1) 乙硫氮作为有机螯合剂组成

表 4 为飞灰添加硫化钠、磷酸二氢钠和乙硫氮药剂后的正交实验结果,A、B、C 分别表示添加药剂为硫化钠、磷酸二氢钠与乙硫氮。从表可以看出,三种药剂的复合稳定化对于除 Ni 以外的重金属都具有大于 90% 的稳定化率。采用综合平衡分析法对表 4 实验结果进行分析得到表 5, K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 分别是对应正交设计表 1 中的水平一列的偏差值。从表 5 可见,硫化钠、磷酸二氢钠、乙硫氮对 Cd、Pb 稳定化效果的最佳投加量组合完全一致,均为 $A_2B_4C_4$,对 Ni 的最佳组合为 $A_4B_3C_1$,由于不管是单一药剂还是复合药剂对 Ni 的稳定化效率都不高,而 Ni 的超标倍数也远远小于 Cd 和 Pb,所以主要评价指标在本实验中确定为 Cd 与 Pb,最佳投配方案为 $A_2B_4C_4$,即 2.4% 的硫化钠、4.8% 的磷酸二氢钠、3.6% 的乙硫氮的复合药剂。其中,表 4 的极差均体现出了 $Na_2S > NaH_2PO_4 >$ 乙硫氮的影响因子主次顺序。

(2) 丁铵黑药作为有机螯合剂组成

从表 6、表 7 可以看出,当有机药剂为丁铵黑药,以 Cd 的稳定化效果为考察指标时, $A_1B_1D_2$ 是最佳优选条件组合,各因素对 Cd 的稳定化效果影响的大小为硫化钠 > 磷酸二氢钠 > 丁铵黑药;以 Pb 的稳定化效果为考察指标时,最佳优选条件组合是 $A_4B_2D_3$,各因素对 Pb 的稳定化效果影响的大小为丁铵黑药 > 硫化钠 > 磷酸二氢钠;以 Ni 的稳定化效果为考察指标时, $A_1B_1D_4$ 是最佳优选条件组合。影响因素大小为硫化钠 > 磷酸二氢钠 > 丁铵黑药。其中,使得飞灰浸出浓度达标的投加量最少的组合是 $A_1B_1D_2$,即 1.2% 的硫化钠、1.2% 的磷酸二氢钠、0.8% 的丁铵黑药。

表 4 硫化钠、磷酸二氢钠和乙硫氮的正交实验分配与稳定化率

Table 4 The distribution of Na_2S , NaH_2PO_4 and sodium diethyl dithiocarbamate in orthogonal experiments design and the stabilization rate for heavy metals

编号	A Na_2S	B NaH_2PO_4	C 乙硫氮	稳定化率 Stabilization rate/%				
				Cd	Pb	Ni	Zn	Cu
1	1	1	1	93.95	95.25	49.33	97.81	96.46
2	1	2	2	93.76	94.80	48.14	98.17	95.43
3	1	3	3	94.05	95.09	49.07	97.94	95.79
4	1	4	4	93.82	95.09	46.70	97.67	95.33
5	2	1	2	93.98	95.06	49.28	98.03	95.53
6	2	2	1	93.92	95.16	47.63	97.81	95.88
7	2	3	4	94.50	95.47	52.89	97.41	96.01
8	2	4	3	94.24	95.36	49.48	97.59	96.17
9	3	1	3	93.63	95.01	48.92	97.67	95.46
10	3	2	4	93.69	94.74	48.30	97.31	95.37
11	3	3	1	93.66	94.67	50.05	97.13	95.33
12	3	4	2	93.98	95.10	48.20	96.58	95.72
13	4	1	4	94.11	95.24	50.31	98.06	95.75
14	4	2	3	93.98	94.96	53.40	97.47	95.85
15	4	3	2	93.82	94.87	53.87	97.27	95.53
16	4	4	1	94.27	95.22	53.92	98.42	95.91

表 5 飞灰中 Cd、Pb、Ni 的稳定化率

Table 5 The stabilization rate for Cd, Pb and Ni in fly ash

项目	Cd			Pb			Ni		
	A Na_2S	B NaH_2PO_4	C 乙硫氮	A Na_2S	B NaH_2PO_4	C 乙硫氮	A Na_2S	B NaH_2PO_4	C 乙硫氮
$K_1/\%$	93.895	93.918	93.950	95.058	95.140	95.075	48.310	49.460	50.233
$K_2/\%$	94.160	93.838	93.885	95.263	94.915	94.958	49.820	49.367	49.873
$K_3/\%$	93.740	94.008	93.975	94.880	95.025	95.105	48.867	51.470	50.218
$K_4/\%$	94.045	94.078	94.030	95.072	95.192	95.135	52.875	49.575	49.550
极差 R	0.420	0.240	0.145	0.383	0.277	0.177	4.565	2.103	0.683

表 6 硫化钠、磷酸二氢钠和丁铵黑药的正交实验分配与稳定化率

Table 6 The distribution of Na_2S , NaH_2PO_4 and ammonium dibuylidithiophosphate in orthogonal experiments design and the stabilization rate for heavy metals

编号	A Na_2S	B NaH_2PO_4	D 丁铵黑药	稳定化率 Stabilization rate/%				
				Cd	Pb	Ni	Zn	Cu
1	1	1	1	90.77	89.87	55.31	95.53	84.46
2	1	2	2	90.54	90.13	54.36	95.65	85.10
3	1	3	3	91.02	90.24	54.95	95.79	84.23
4	1	4	4	90.83	90.75	54.48	94.78	84.33
5	2	1	2	90.80	90.17	55.85	95.78	85.07
6	2	2	1	68.05	89.79	49.30	91.40	82.21
7	2	3	4	85.39	90.26	50.05	83.29	84.94
8	2	4	3	76.48	90.38	50.80	89.95	84.07
9	3	1	3	90.89	90.79	53.53	95.26	84.56
10	3	2	4	89.74	89.92	55.10	92.08	84.14
11	3	3	1	90.32	90.26	54.87	95.40	85.07
12	3	4	2	90.99	90.32	54.85	95.31	84.27
13	4	1	4	90.93	90.16	57.01	94.85	84.46
14	4	2	3	90.89	93.04	54.46	95.39	84.56
15	4	3	2	90.32	90.45	50.67	95.52	85.1
16	4	4	1	90.70	90.52	51.11	94.53	85.07

表 7 飞灰中 Cd、Pb、Ni 的稳定化率

Table 7 The stabilization rate for Cd, Pb and Ni in fly ash

项目	Cd			Pb			Ni		
	A Na ₂ S	B NaH ₂ PO ₄	D 丁铵黑药	A Na ₂ S	B NaH ₂ PO ₄	D 丁铵黑药	A Na ₂ S	B NaH ₂ PO ₄	D 丁铵黑药
K ₁ /%	90.790	90.847	84.960	90.248	90.248	90.110	54.775	55.425	52.647
K ₂ /%	80.180	84.805	90.662	90.150	90.720	90.267	51.500	53.305	53.933
K ₃ /%	90.485	89.263	87.320	90.323	90.302	91.113	54.587	52.635	53.435
K ₄ /%	90.710	87.250	89.222	91.042	90.492	90.273	53.313	52.810	54.160
极差 R	10.610	6.042	5.702	0.892	0.472	1.003	3.275	2.790	1.513

2.4.3 药剂稳定化方案成本分析

药剂稳定化垃圾焚烧飞灰工艺中,药剂的运输、投加设备等投资基本是固定的,不同药剂投加方案的成本变化主要集中在药剂上,因此对实验中可以实现飞灰入场填埋要求的药剂投加方案进行经济分析,得到表 8。从表 8 中可以看出, A₁B₁D₂ 方案,即 1.2% Na₂S + 1.2% NaH₂PO₄ + 0.8% 丁铵黑药,成本低于单一药剂稳定化,具有较大的市场竞争优势。使用乙硫氮作为 3 种药剂的复合稳定化时,成本比单一药剂稳定化更高,不够经济,丁铵黑药相比于乙硫氮,具有更好的复合药剂稳定化经济效果。

表 8 药剂稳定化方案经济分析

Table 8 The economic analysis to the design of chemical stabilization

成本 Cost/ (元/吨)	药剂投加方案 Dosing scheme								
	8% Na ₂ S	8% NaH ₂ PO ₄	4.2% 乙硫氮	4.2% 丁铵黑药	4.2% TMT-15	A ₂ B ₄ C ₄	A ₁ B ₁ D ₂	A ₄ B ₂ D ₃	A ₁ B ₁ D ₄
单价 Unit-price	2500	5000	7000	12000	9500	—	—	—	—
处理费用 Expense	200	400	294	504	399	468	186	384	282

3 结论 (Conclusion)

(1) 垃圾焚烧飞灰的粒径主要集中在 48—1700 μm 之间,飞灰中 Cu、Pb、Zn、Cd、Hg 的重金属含量均大幅超出环境土壤背景值, Cu、Zn、Pb 元素主要以铁锰氧化态形式存在。

(2) 硫化钠、磷酸二氢钠、乙硫氮、丁铵黑药、TMT-15 对焚烧飞灰都可以作为焚烧飞灰的稳定化药剂,硫化钠与磷酸二氢钠的投加量大于 8% 时可以满足填埋要求,乙硫氮、丁铵黑药、TMT-15 作为重金属螯合剂时,投加量只需要大于 4.2% 就可以满足填埋要求,因此重金属螯合剂相比于硫化钠、磷酸二氢钠等无机试剂具有所需投加量少的优势。

(3) 通过正交实验,得出采用硫化钠+磷酸二氢钠+乙硫氮的复合药剂稳定化方案时,最优组合为 2.4% 的硫化钠、4.8% 的磷酸二氢钠与 3.6% 的乙硫氮;采用硫化钠+磷酸二氢钠+丁铵黑药作为稳定化方案时,针对不同的处理要求,最优组合不同,其中投加量最少的组合是 1.2% 的硫化钠、1.2% 的磷酸二氢钠、0.8% 的丁铵黑药 A₁B₁C₂。

(4) 在满足重庆市垃圾焚烧飞灰进入垃圾填埋场填埋要求的情况下,单一药剂稳定化中,硫化钠成本最低;采用硫化钠、磷酸二氢钠、丁铵黑药三种药剂作为复合药剂稳定化方案时,1.2% 的硫化钠、1.2% 的磷酸二氢钠、0.8% 的丁铵黑药的组合比单一药剂稳定化所需投加量更少、成本更低。

参考文献 (References)

- [1] 熊祖鸿, 范根育, 鲁敏, 等. 垃圾焚烧飞灰处置技术研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(7): 1678-1681.
XIONG Z H, FAN G Y, LU M, et al. Treatment technologies of municipal solid waste incinerator fly ash: A review[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(7): 1678-1681 (in Chinese).
- [2] 聂永丰. 三废处理工程技术手册-固体废物卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
NIE Y F. Technical manual in waste disposal engineering: Solid waste volume[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000 (in Chinese).
- [3] 刘绪红, 李超. 垃圾焚烧飞灰处理技术研究进展[J]. 中国环保产业, 2016(6): 49-51.
LIU X H, LI C. Research development of fly ash treatment technology of refuse incineration[J]. China Environmental Protection Industry,

- 2016(6): 49-51 (in Chinese).
- [4] 林昌梅, 适用 GB16889--2008 的垃圾焚烧厂飞灰处理成本分析[J]. 环境卫生工程, 2010, 18(6): 50-52.
LIN C M, Cost analysis of fly ash treatment in waste incineration plants to meet GB 16889—2008 [J]. Environmental Sanitation Engineering, 2010, 18 (6): 50-52 (in Chinese).
- [5] 李萍. 垃圾焚烧飞灰重金属稳定化药剂研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2014, 34(7): 32-35.
LI P. Research progress on stabilization agent of heavy metals in MSWI fly ash [J]. Environmental Protection & Circular Economy, 2014, 34 (7): 32-35 (in Chinese).
- [6] 彭熙. 城市生活垃圾焚烧飞灰特性及其重金属电动去除实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
PENG X. Study on basic characteristic and electrokinetic removal technology of municipal solid waste incinerate fly ash [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012 (in Chinese).
- [7] 陈曦. 垃圾焚烧飞灰在碱矿渣中的固化稳定化研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
CHEN X. Research on solidification/stabilization of MSWI fly ash in alkali slag [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008 (in Chinese).
- [8] 蒋建国, 张妍, 许鑫, 等. 可溶性磷酸盐处理焚烧飞灰的稳定化技术[J]. 环境科学, 2005, 26(4): 191-194.
JIANG J G, ZHANG Y, XU X, et al. Heavy metal stabilization in municipal solid waste incineration fly ash using soluble phosphate [J]. Environmental Science, 2005, 26 (4): 191-194 (in Chinese).
- [9] SUKANDAR, PADMI T, TANAKA M, et al. Chemical stabilization of medical waste fly ash using chelating agent and phosphates; Heavy metals and ecotoxicity evaluation [J]. Waste Management, 2009, 29(7): 2065-2070.
- [10] 张海军, 于颖, 倪余文, 等. 采用巯基捕收剂稳定化处理垃圾焚烧飞灰中的重金属[J]. 环境科学, 2007, 2(8): 1899-1904.
ZHANG H J, YU Y, NI Y W, et al. Stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash with the thiol collectors [J]. Environmental Science, 2007, 2 (8): 1899-1904 (in Chinese).
- [11] 谭笑, 孙杨雨, 冉真真, 等. 垃圾焚烧飞灰中重金属的稳定化研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2016, 43(3): 7-13.
TAN X, SUN Y Y, RAN Z Z, et al. Stabilization of heavy metals in the fly ash from solid waste incineration [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2016, 43(3): 7-13 (in Chinese).
- [12] 李章平, 陈玉成, 杨学春, 等. 重庆市主城区土壤重金属的潜在生态危害评价[J]. 西南农业大学学报(自然科学版), 2006, 28(2): 227-230, 251.
LI Z P, CHENG Y C, YANG X C, et al. Assessment of potential ecological hazard of heavy metals in urban soils in Chongqing City [J]. Journal of Southwest Agricultural University (Natural Science), 2006, 28(2): 227-230, 251 (in Chinese).
- [13] 胡艳君, 孙铁. 不同粒径垃圾焚烧飞灰中重金属富集特性表征[J]. 环境化学, 2012, 31(11): 1717-1723.
HU Y J, SUN T. Heavy metal enrichment in municipal solid waste incineration fly ash with various size ranges [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(11): 1717-1723 (in Chinese).
- [14] 李润东, 聂永丰, 王雷, 等. 垃圾焚烧飞灰中重金属和二恶英等痕迹污染物分析[J]. 燃烧科学与技术, 2004, 10(56): 479-483.
LI R D, NIE Y F, WANG L, et al. Trace pollutant in MSW incinerator fly ash; Heavy metals and dioxins [J]. Combustion Science and Technology, 2004, 10(56): 479-483 (in Chinese).
- [15] 潘赞. 我国生活垃圾焚烧飞灰毒性行为及其资源化利用过程的风险评估[D]. 上海: 上海大学, 2015.
PAN Y. Toxicity behavior of MSWIs fly ash and assessment of its recycling risk in China [D]. Shanghai: Shanghai University, 2015 (in Chinese).
- [16] 张若冰. 垃圾焚烧过程中典型重金属污染物的分布特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
ZHANG R B. Research on heavy metal distribution from municipal solid waste incineration [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2002 (in Chinese).
- [17] 高正阳, 郑双清, 钟俊等. 粒径对燃煤电站飞灰元素质量分数分布的影响[J]. 动力工程学报, 2013, 33(9): 470-475, 486.
GAO Z Y, ZHENG S Q, ZHONG J, Effects of particle size on element mass fraction distribution in fly ash of coal-fired power plants [J]. Chinese Journal of Power Engineering, 2013, 33(9): 470-475, 486 (in Chinese).
- [18] RACLAVSKÁ H, CORSARO A, HARTMANN-KOVAL S, et al. Enrichment and distribution of 24 elements within the sub-sieve particle size distribution ranges of fly ash from wastes incinerator plants [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 203(3): 1167-1177.
- [19] 王丰, 李润东, 李彦龙等. 污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价[J]. 环境科学, 2017, 36(1): 1-10.
WANG F, LI R D, LI Y L, et al. Comparison of different leaching methods of heavy metals in sludge fly ash and comprehensive toxicity evaluation [J]. Environmental Science, 2017, 36(1): 1-10 (in Chinese).
- [20] 叶曦旻, 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.
YE T M, WANG W, GAO X B, et al. Characterization and heavy metals leaching toxicity of fly ash from municipal solid waste incinerators in China [J]. Environmental Science, 2007, 28(11): 2646-2650 (in Chinese).
- [21] 陈茜, 张冰如. 重金属整合剂稳定垃圾焚烧飞灰重金属的研究[J]. 四川环境, 2015, 34(1): 34-37.
CHEN Q, ZHANG B R, Research on the chemical stabilization of fly ash using heavy metal chelating agent [J]. Sichuan Environment, 2015, 34(1): 34-37 (in Chinese).
- [22] 李静, 周斌, 邵煜焜, 等. 垃圾焚烧飞灰重金属稳定化药剂处理效果[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 3242-3248.
LI J, ZHOU B, SHAO Y K, et al. Treatment efficiencies of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash with stabilization agents [J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(6): 3242-3248 (in Chinese).
- [23] 刘引, 杨为中, 孙晓龙, 等. 无机试剂无害化处理垃圾焚烧飞灰的研究[J]. 环境科学导刊, 2015, 34(5): 72-77.
LIU Y, YANG W Z, SUN X L, et al. Experimental study of heavy metal stabilization in fly ash of waste combustion using inorganic reagents [J]. Environmental Science Survey, 2015, 34(5): 72-77 (in Chinese).
- [24] 李华, 司马晋珂, 罗启任, 等. 危险废物焚烧飞灰中重金属的稳定化处理[J]. 环境工程学报, 2012, 6(10): 3740-3746.
LI H, SI M J K, LUO Q S, et al. Stabilization of heavy metals in hazardous waste incineration fly ash [J]. Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(10): 3740-3746 (in Chinese).
- [25] 王金波, 秦瑞香, 袁茂林, 等. 复合化学螯合剂稳定垃圾焚烧飞灰中的重金属[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(10): 1397-1402.
WANG J B, QIN R X, YUAN M L, et al. Complex chelators for the stabilization of heavy metals in MSW incineration fly ash [J]. Chemical Research and Application, 2013, 25 (10): 1397-1402 (in Chinese).