

垃圾污泥混烧飞灰中重金属的螯合稳定化处理实验研究^{*}

安少帅^{1,2} 陈繁忠¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:以佛山南海垃圾焚烧发电厂垃圾-污泥混合焚烧的飞灰为对象,分析研究了飞灰基本性质和污染特性,开展了多种螯合剂对重金属稳定化效果的比较研究,并对螯合物重金属稳定性进行了考察。结果表明:1) 飞灰中分布的主要常量金属元素为Ca、Fe、K等,主要重金属元素为Zn、Pb、Cu。实验飞灰中Si、Na、Al、Mg等元素含量相对较低,Cr元素含量相对较高,反映出该飞灰的污染独特性。2) 飞灰中Zn和Cu的浸出率最高,分别为5.76%和3.68%,Pb、Cd和Hg的浸出浓度分别超出国家垃圾填埋控制标准限值21、18、2倍以上。3) 同等药剂添加比例下,丁铵黑药、乙硫氮、甲硫氮等有机螯合剂对Pb、Cd、Zn、Cr的螯合效果的顺序为Cd>Pb>Zn>Cr。无机磷酸对Cr、Zn元素的螯合效率较高,最大螯合效率分别可达94.29%和66.06%。有机螯合剂乙硫氮、甲硫氮对Cd的螯合效率可以保持在95%左右,普遍高于无机磷酸;其中乙硫氮1号的综合螯合效率最好,当添加比例3%时,重金属浸出浓度均低于国家控制标准限值;4) 在酸性条件下对于Cr、Zn元素无机磷酸表现出了更好的螯合效率,对于Pb、Cd元素乙硫氮1号表现了更好的螯合效率。在中性和碱性环境下,有机螯合剂和无机螯合剂都表现出较好的螯合效果,对于Cd、Pb、Zn的螯合效率可以达到98%以上。

关键词:垃圾污泥混合焚烧; 飞灰; 螯合剂; 重金属; 稳定化

EXPERIMENTAL STUDY ON CHELATING TREATMENT OF HEAVY METALS IN MIXED INCINERATION FLY ASH OF GARBAGE AND SLUDGE

An Shaoshuai^{1,2} Chen Fanzhong¹

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Taking the fly ash from the waste-sludge mixed incineration of Foshan Nanhai Refuse Incineration Power Plant as the research object, the basic properties and contamination characteristics of fly ash were analyzed; the effects of various chelating agents on heavy metal stabilization and the stability of heavy metals in chelates were studied. The results illustrated that: 1) The main constant metal elements in the fly ash are Ca, Fe, K and so on. The main heavy metal elements were Zn, Pb and Cu. The contents of Si, Na, Al and Mg in the fly ash were relatively low, and the Cr content is relatively high, which reflected the unique characteristics of the fly ash. 2) The leaching rates of Zn and Cu were 5.76% and 3.68%, respectively, and the leaching concentration of Pb, Cd and Hg exceeded 21 times, 18 times and 2 times of the control standard value, respectively. 3) At the same reagent addition proportion, the chelating order of Pb, Cd, Zn, Cr in the organic chelating agents such as ammonium dibutyldithiophosphate, sodium diethyldithiocarbamate, sodium dimethyldithiocarbamate could be maintained as Cd > Pb > Zn > Cr. For the Cr and Zn elements, the chelating efficiency of phosphoric acid was up to 94.29% and 66.06%, respectively. For the Cd element, the chelating efficiency of organic chelating agent sodium diethyldithiocarbamate and sodium dimethyldithiocarbamate could be maintained at about 95%, which was higher than inorganic chelating agent phosphoric acid. Among them, the comprehensive chelating efficiency of sodium diethyldithiocarbamate No. 1 was the best. When the addition ratio was about 3%, the leaching concentration of heavy metal was lower than the national control standard. 4) The chelating efficiency of organic chelating agent is better than that of inorganic chelating agent.

^{*} 广东省科技计划项目(2013B091500083); 佛山市科技计划项目(2013HK100481); 广州市科技计划项目(201505192330218)。

收稿日期: 2016-12-26

under acidic condition for Cr, Zn. The chelating efficiency of organic chelating agent is better than that of inorganic chelating agent under acidic condition for Cd, Pb. In the neutral and alkaline environment, organic chelating agents and inorganic chelating agents showed good chelating effect, for the Cd, Pb, Zn the chelation efficiency could reach 98% above.

Keywords: garbage and sludge mixed incineration; fly ash; chelating agent; heavy metal; stabilization

0 引言

我国大中型城市人均年产垃圾 440 kg, 城市垃圾年排放量接近 1.5 亿吨, 且仍以年均 8% ~ 10% 的速率增长。垃圾焚烧处理不仅具有占地面积小、处理速度快、处理量大、减量化明显(体积减少 80% 以上)、无害化彻底等优点外, 还可以利用余热发电实现资源循环利用。因此, 无论是从经济效益, 还是环境效益考虑, 焚烧都将逐步成为未来我国大中城市垃圾处置的主要方式。

飞灰是垃圾焚烧过程中需进行安全处理的重要污染物。2014 年新修订的 GB 18485—2014《垃圾焚烧污染控制标准》^[1] 将飞灰定义为烟气净化系统捕集物和烟道及烟囱底部沉降的底灰, 在《国家危险废物名录》^[2] 中编号为 HW18, 属有毒危险废弃物, 必须经过稳定化处理固定其中的重金属元素, 减少重金属溶出, 使其满足填埋要求。飞灰常见的稳定化方式有水泥固定法^[3]、熔融法^[4]和化学药剂稳定法, 其中化学药剂稳定法是目前最常见的选择^[5-7]。已有研究表明: 含二硫代羧酸(—CSSH)^[8]和二硫代磷酸(—PSSH)^[9]配位基的螯合剂对重金属有强烈捕获能力, 能螯合沉淀几乎大部分游离态有毒重金属。但由于飞灰组成复杂, 目前对影响其螯合效率的因素认识还不够充分, 对螯合产物在不同酸碱度下的稳定性实证数据也较少。本研究针对南海垃圾焚烧发电厂的垃圾-污泥混合焚烧的飞灰稳定化处理问题, 对飞灰污染特性进行了分析测试研究, 开展了多种螯合剂在飞灰重金属稳定化处理效果的比较研究, 对螯合后重金属稳定性进行了研究, 旨在优化重金属螯合药剂和螯合工艺条件, 为飞灰稳定化技术规模化应用提供技术依据。

1 实验材料

实验所用飞灰来源于南海垃圾焚烧发电厂, 该厂专业焚烧处置生活垃圾以及经干燥后的城市污水厂污泥, 焚烧系统采用三菱-马丁炉排炉技术, 采用 SNCR + 半干法 + 活性炭喷射 + 布袋除尘的组合工艺进行焚烧尾气处理。从焚烧厂取回的飞灰混合均匀后在 80 °C 下烘 3h, 达到恒重后取出研磨, 以备后用。实验所选的螯合药剂包括两种二乙基二硫代氨基甲

酸钠(以下分别简称为乙硫氮 1、乙硫氮 2 号, 二种药剂由不同厂家提供)、二丁基二硫代磷酸铵(简称丁铵黑药)和二甲基二硫代氨基甲酸钠(简称甲硫氮), 以及无机磷酸。

2 实验方法

2.1 飞灰的化学成分检测

采用 EDX-720 能量散射 X 射线荧光光谱仪(XRF)对焚烧飞灰的化学组成进行分析。

2.2 飞灰的含水率检测

将称量瓶事先于 105 °C 的烘箱中烘至恒重。称取 10 g 样品置于称量瓶中, 于 105 °C 下烘干, 恒重至两次称量值的误差 < ±1%, 计算样品含水率。

2.3 飞灰的有机质含量检测

依据 HJ 761—2015《固体废物 有机质的测定 灼烧减量法》将瓷坩埚事先于(600 ± 20) °C 的马弗炉中灼烧至恒重, 称取试样 1 g(精确至 0.0001 g), 平铺于瓷坩埚中, 半盖坩埚盖, 然后将其置于电炉干燥箱中, 在(105 ± 5) °C 下烘 1 h, 取出后移入干燥器冷却至室温, 称重。重复上述步骤进行检查性烘干, 每次 30 min, 直至恒重。

2.4 飞灰的 pH 检测

依据 GB/T 6920—86《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》取 10 g 样品到烧杯加入 30 mL 超纯水, 用磁力搅拌器搅拌 10 min, 取上清液测 pH 值。

2.5 不同浓度螯合剂的样品螯合

有机螯合剂分别按照 1.5%、3%、4.5% 的药灰质量比, 无机磷酸按照 4.5%、9%、12% 的药灰质量比, 配置成 30 g 溶液, 依次加入 100 g 飞灰中, 搅拌 15 ~ 30 min 充分混匀。养护 1 ~ 7 d 后, 进行重金属浸出毒性分析。

2.6 重金属浸出毒性分析

按照 HJ/T 300—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》对所有螯合样品进行统一浸出, 以对比不同螯合剂的螯合效率。实验分为两步, 首先是样品浸提剂的配制: 依据标准 HJ/T 300—2007 取 5.0 g 的待测样品至容量为 500 mL 的烧杯中, 并加入 96.5 mL 的纯水, 盖上表面皿, 用磁力搅拌

器剧烈搅拌 5 min,测定其 pH,pH 大于 5.0,加入 1 mol/L 的盐酸 3.5 mL,盖上表面皿,用水浴加热至 50 °C,并保持 10 min 后冷却至室温,测得 pH 大于 5.0,所以确定使用浸提剂 2 号。配制方法为:使用纯水将 17.25 mL 冰醋酸稀释至 1 L。其次是样品重金属元素的浸提:称取 25 g 样品,置于 2 L 提取瓶中,根据样品的含水率,按液固比为 20:1(L/kg) 计算出所需浸提剂的体积,加入浸提剂 2 号,定容体积为 500 mL。盖紧瓶盖后固定在翻转式振荡装置上,调节转速为 (30 ± 2) r/min,于 22 ~ 23 °C 下振荡 18 h。采用减压抽滤的方式过滤所得浸出液,加入浓硝酸进行消解,随后选取代表性重金属元素通过 ICP-OES 方法进行含量分析。

2.7 重金属浸出毒性与浸提剂 pH 变化的相关性研究

在已有浸出标准的基础上,通过加入不同量的醋酸、HNO₃ 和 NaOH 溶液配制成不同 pH 值的浸提剂,对浓度为 4.5% 的乙硫氮 1 号螯合样品和 12% 的磷酸螯合样品进行重金属浸出毒性分析,研究重金属螯合物在不同 pH 条件下的稳定性。

2.8 数据处理方法

为便于分析比较,本文数据处理中计算了飞灰重金属的浸出率以及螯合效率。

重金属的浸出率指单位飞灰浸出液中重金属元素的含量与单位飞灰中重金属元素原始含量的比值,见式(1)。

$$\text{重金属的浸出率} = c_0 \times \frac{(l/s)}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 为飞灰重金属元素的初始浸出浓度, mg/L; l/s 为液固比,本实验中的液固比为 20; m 为单位飞灰中重金属元素原始含量, mg/kg。

螯合效率指螯合稳定前、后飞灰重金属元素浸出浓度的差值与飞灰重金属元素初始浸出浓度的比值,见式(2),所得分析结果见图 1。

$$\text{螯合效率} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: c_0 为螯合之前飞灰重金属元素的初始浸出浓度, mg/L; c_t 为螯合之后,飞灰重金属元素的浸出浓度。

3 结果与讨论

3.1 飞灰的基本特征和化学组分的分析结果

表 1 为飞灰基本特征参数分析结果。可知:实验

所用飞灰为浅灰色细颗粒,偏碱性,含水率为 2.35%。相较于以往其他研究^[10],实验所用飞灰含水量偏低,可能是受焚烧厂高温烟气净化系统所致。飞灰有机质含量为 6.81%,与前人测试结果相似,其数值对飞灰水泥固化时的水化反应以及 Hg 元素在飞灰中的次生相态产生一定的影响^[11]。

表 1 飞灰的基本特征

pH	含水率/%	有机质含量/%	颜色
11.67	2.35	6.81	浅灰色

表 2 为通过 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析获得的飞灰基本元素组成。

表 2 飞灰的主要化学组分组成

元素种类	含量/%	元素种类	含量/%
Ca	59.243	Cr	0.614
Cl	18.907	Cu	0.432
Fe	6.174	Sn	0.228
K	4.009	Sb	0.221
Zn	3.184	Mn	0.194
S	2.338	Sr	0.137
Si	1.414	Zr	0.105
Ti	1.166	V	0.083
Br	0.821	Rb	0.049
Pb	0.654	Ni	0.026

飞灰化学元素含量分布特征可在一定程度上反映了飞灰的一系列物理化学性质以及垃圾成分的构成、焚烧厂的焚烧工艺等。从表 2 可见:实验飞灰中分布的主要金属元素为 Ca、Fe、K 等,构成了飞灰含量近 70%,主要非金属元素为 Cl,含量为 18.9%。Marani D 等^[12]认为:重金属元素在高温下与 Cl 元素反应生成低沸点的重金属氯化物,是造成重金属元素在飞灰中得到富集的主要原因。主要重金属元素为 Zn、Pb、Cr、Cu 等,其含量的组成范围在 0.4% ~ 3%。所有元素中 Ca 元素含量远超出其他金属元素,其原因是由于焚烧厂在采用“半干法”的除尘工艺时,为了中和烟气中的 HCl、H₂S 等酸性气体,加入了大量的石灰乳所致。相较于其他学者的研究^[13-16],本研究飞灰中 Si 元素的含量相对较低,Cr 元素的含量相对较高,并且在主要化学组分中并没有出现其他研究中多次提到的 Na、Al、Mg 等元素,可能是由于该焚烧厂在进行垃圾焚烧入炉之前进行了预分拣,反映出该飞灰污染效应的独特性。

表 3 为飞灰中典型重金属含量和土壤背景值的对比。

表3 飞灰中典型重金属含量和土壤含量限值的对比

	mg/kg			
	Pb	Cu	Zn	Cr
土壤含量限值	80~500	50~400	200~500	150~400
飞灰中重金属的含量	6 540	4 320	31 840	6 140

从表3可知:固体废物中的重金属元素在焚烧过程中被除尘系统捕集后,重金属元素得到富集。其中Pb、Cu和Cr含量超出土壤背景值最高值1个数量级,Zn含量超出土壤背景值最高值2个数量级,说明该飞灰存在较大的环境风险,必须经过稳定化处理。表3中的土壤含量限值参考最新版的《农用地土壤环境质量标准(三次征求意见稿)》^[17]。

3.2 飞灰的浸出毒性分析

表4为实验飞灰重金属浸出浓度数据。

表4 飞灰重金属浸出浓度与标准值的对比

元素种类	浸出浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	初始含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	浸出率/ %	控制标准 ^[18] / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Pb	5.202	6540	1.59	0.25
Cu	7.953	4320	3.68	40
Zn	91.667	31840	5.76	100
Cr	2.296	6140	0.75	4.5
As	0.116	-	-	0.3
Hg	0.109	-	-	0.05
Cd	2.653	-	-	0.15

注:飞灰中重金属原始值含量低于检测限。

飞灰的浸出率能够在一定程度上反映飞灰重金属有效毒性,可作为飞灰对环境危害的衡量指标之一。由表4可知:Cu和Zn的浸出率最高,这可能是因为酸性条件下其与醋酸根的络合能力相较其他

重金属元素更强。浸出浓度超出控制标准限值的元素有Pb、Cd和Hg,其浸出浓度分别为5.202 mg/L和2.653 mg/L,超出控制标准值近21倍、18倍和2倍,其他元素的浸出浓度虽低于控制标准限值,但在垃圾填埋场的复杂环境下,其浸出浓度有可能增大,因此为了增加飞灰中重金属的稳定性,进一步降低飞灰对环境造成的危害,需要对飞灰进行进一步稳定化处理以满足填埋要求。

3.3 不同药剂对飞灰中不同重金属的螯合效率分析

4种有机螯合剂分别按照1.5%、3%、4.5%的药灰质量比,无机磷酸按照4.5%、9%、12%的药灰质量比,配置成30g溶液,依次加入100g飞灰中,搅拌15~30 min,充分混匀。养护1~7 d后,进行重金属浸出毒性分析,研究不同螯合剂在不同浓度情况下对重金属元素的螯合效率。

图1为不同螯合剂对典型重金属元素的螯合效率。可知:在低浓度情况下,磷酸对于Cr元素的螯合效率已达84.63%,且随着浓度的提高,其螯合效率呈基本增加趋势,最高可达94.29%。有机螯合剂中,在低浓度和中浓度情况下,乙硫氮1号的螯合效率最高,但其最大螯合效率远低于磷酸的最低螯合效率,且随着浓度的增加,螯合效率会发生明显的下降,呈现出不稳定的趋势。对于Zn元素,在低浓度情况下无机螯合剂的螯合效率为38.85%,虽低于有机螯合剂乙硫氮1号的螯合效果,但随着浓度的增加,其螯合效率会得到明显提升,普遍超过有机螯合剂的螯合

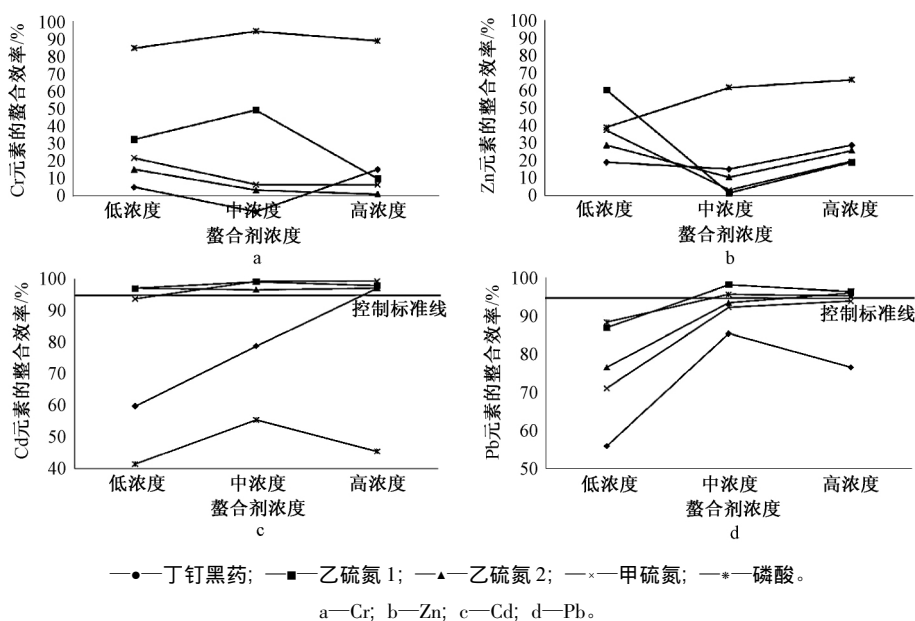


图1 不同螯合剂对典型重金属元素的螯合效率分析

效率,最高可达 66.06%。有机整合剂对 Zn 元素的整合效率也同样呈现出不稳定的情况,基本上呈现先降后增的趋势。因此,对于重金属元素 Cr、Zn 元素,有机整合剂的整合效果普遍不如无机整合剂,且随着浓度的增加,其整合效率并不会得到明显的改善。

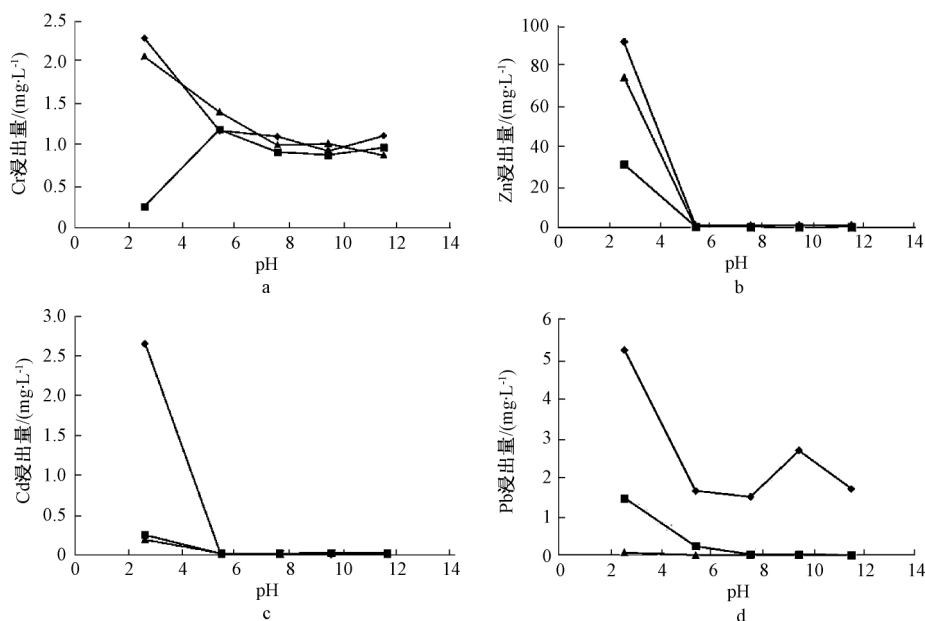
对于 Cd 元素来说,不同浓度下乙硫氮 1 号和 2 号的整合效率都可保持在 97% 左右,整合样品在 3 个浓度梯度下其元素浸出量都符合国家控制标准,整合效率普遍高于丁铵黑药。丁铵黑药的整合效率与药剂浓度之间基本上呈线性关系,随着浓度的增加,其整合效率会得到明显的改善,当整合剂浓度为 4.5% 的时候,其元素浸出量低于国家控制标准限值,此时其整合效率为 97.02%。无机磷酸对 Cd 的整合效率要明显的低于有机整合剂,随着浓度的增加,其整合效率增加有限,最高可达 55.45%,不能够起到

很好的稳定化效果。

对于 Pb 元素来说,无论是有机整合剂还是无机整合剂,其整合效率与浓度之间基本上呈现相同的变化关系,在 4.5% 的同等浓度下磷酸的整合效率已超过丁铵黑药,综合整合效率与乙硫氮 1 号相近,最高可达 95.64%,对应的元素浸出浓度为 0.227 mg/L,低于国家控制标准限值。3% 的乙硫氮 1 号整合样品 Pb 元素浸出量最低,达到 0.098 mg/L,低于国家控制标准限值。

3.4 整合后飞灰中重金属稳定性研究

在上一步分析的基础上,选用 12% 的磷酸无机整合剂和 4.5% 的乙硫氮 1 号有机整合剂来模拟整合产物在填埋场不同 pH 环境下的稳定情况。图 2 为重金属的浸出毒性随 pH 的变化数据。



—●—飞灰; —■—乙灰 + 磷酸; —▲—飞灰 + 乙硫氮 1 号。

a—Cr; b—Zn; c—Cd; d—Pb。

图 2 重金属的浸出毒性随 pH 的变化

由图 2 可知:在酸性环境下磷酸整合物的 Cr 元素浸出量最低,其整合效率可达 88.76%,远超乙硫氮 1 号的整合效率。这是可能由于在酸性条件下有机整合剂和对应整合物会发生部分溶解,而磷酸以及磷酸与 Cr 元素生成的整合产物可在酸性条件下稳定存在,同时在酸性条件下磷酸的加入会促进六价铬向三价铬转化,从而进一步促进磷酸与三价铬之间发生沉淀反应,降低铬元素的浸出含量^[19]。当 pH > 5 时,磷酸的整合效率与乙硫氮 1 号的整合效率相差无几,

基本上呈现先降后增的趋势,这是由于中性环境。有利于 Cr(OH)₃ 沉淀的生成,随着碱性的增加,Cr(OH)₃ 沉淀会被部分溶解,生成 [Cr(OH)₆]³⁻,从而造成 Cr 元素浸出量的波动变化。随着 pH 进一步的增加,有机整合物的元素浸出量进一步降低,其整合稳定性逐渐超过磷酸无机整合剂,表现出更高的整合效率。

对于 Zn 元素来说,在 pH 较低的情况下,乙硫氮 1 号的整合效率要明显弱于磷酸的整合效率,整合效

率分别为 19.01% 和 66.05%。随着 pH 的增加,螯合产物和原飞灰中的 Zn 元素浸出量都表现出了明显下降趋势,并且在不同 pH 环境下都能够保持极低的浸出量,螯合产物表现出极强的稳定性。Zn 元素在碱性条件下的存在形态是一个比较复杂的问题,一方面可能生成 $Zn(OH)_2$ 沉淀,在高 pH 的情况下发生部分溶解,另一方面也可能和 Ca 离子反应生成复杂的 $CaZn_2(OH)_6 \cdot H_2O$ 沉淀,使得其在高 pH 的情况下能够稳定的存在^[20]。

对于 Cd 元素,磷酸和乙硫氮 1 号的螯合效率差别不大,都表现出较好的螯合性,在不同 pH 条件下螯合效率都可以保持在 90% 以上。在碱性条件下螯合样品和原飞灰都表现出了较低的元素浸出量。

对于 Pb 元素,不同 pH 环境下,乙硫氮 1 号的螯合效率均优于磷酸,始终可以保持在 98% 以上。随着 pH 的增加,磷酸的螯合效率逐渐增强,与乙硫氮 1 号的螯合效果相差无几。原飞灰在 pH = 10 的时候,沉淀态的 $Pb(OH)_2$ 在大量 OH^- 存在的情况下,生成溶解态 $[Pb(OH)_3]^-$,从而导致 Pb 元素浸出量的增加。

4 结 论

1) 垃圾焚烧飞灰中分布的主要金属元素为 Ca、Fe、K 等,主要重金属元素为 Zn、Pb、Cu。与其他研究者结果相比,实验中飞灰 Si、Na、Al、Mg 等元素含量相对较低,Cr 元素含量相对较高,反映出该飞灰污染效应的独特性。飞灰中主要重金属含量远远超出土壤背景值,其中 Pb、Cu 和 Cr 的含量超出土壤背景值最高值 1 个数量级,Zn 的含量超出土壤背景值最高值 2 个数量级。

2) 飞灰重金属浸出实验中 Zn 和 Cu 元素的浸出率最高,Pb、Cd 和 Hg 元素的浸出浓度超出污染控制标准值,浸出浓度为 5.202、2.653、0.109 mg/L,分别超出控制标准值 21、18、2 倍。在同等药剂添加比例下,丁铵黑药、乙硫氮、甲硫氮等有机螯合剂对 Pb、Cd、Zn、Cr 的螯合顺序基本一致,即 $Cd > Pb > Zn > Cr$ 。其中,有机螯合剂乙硫氮 1 号的螯合效率最好,当其浓度为 3% 时,4 种重金属元素的浸出量都可低于国家控制标准值;有机螯合剂对 Pb 和 Cd 元素的螯合效率较好,对 Zn 和 Cr 元素的螯合率相对较低,螯合效率不如无机螯合剂磷酸。因此,当飞灰中 Zn 和 Cr 两种元素含量相对较高时,采用有机螯合剂和磷酸复合药剂处理提高综合螯合效率,是提高飞灰重

金属稳定性的一种可能途径。

3) 飞灰有机螯物 and 无机螯合物,普遍呈现随 pH 的增加,重金属元素浸出量逐渐降低的趋势。在酸性条件下,对于 Cr、Zn 元素,无机磷酸表现出了更好的螯合效率,对于 Cd、Pb 元素,乙硫氮号表现出更好的螯合效率。在中性和碱性情况下,无机螯合剂和有机螯合剂的螯合效率差别不明显,对 Cd、Pb、Zn 的螯合效率可以达到 98% 以上。

参考文献

- [1] GB 18485—2014 生活垃圾焚烧污染控制标准[S].
- [2] 孙绍锋,郝永利,许涓,等. 解析《国家危险废物名录》[J]. 中国环境管理,2013(2):46-48.
- [3] Glasser F P. Immobilisation Potential of Cementitious Materials [M]//J. J. J. M. Goumans H A V D. Studies in Environmental Science. Elsevier,1994:77-86.
- [4] Park Y J,Heo J. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator[J]. Journal of Hazardous Materials,2002,91(1/3):83-93.
- [5] 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 Manag,2009,29(7):2065-2070.
- [6] Pedersen A J,Ottosen L M,Villumsen A. Electrodialytic removal of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash using ammonium citrate as assisting agent [J]. J Hazard Mater,2005,122(1/2):103-109.
- [7] Jiang J,Wang J,Xu X, et al. Heavy metal stabilization in municipal solid waste incineration flyash using heavy metal chelating agents [J]. Journal of Hazardous Materials,2004.
- [8] 蒋建国,王伟,李国鼎,等. 重金属螯合剂处理焚烧飞灰的稳定化技术研究[J]. 环境科学,1999(3):14-18.
- [9] 徐颖,陈玉,冯岳阳. 重金属螯合剂处理垃圾焚烧飞灰的稳定化技术[J]. 化工学报,2013(5):1833-1839.
- [10] 祝兴林. 垃圾焚烧发电飞灰处理现状及技术选择[J]. 电力安全技术,2015(6):59-62.
- [11] 施惠生,袁玲. 城市垃圾焚烧飞灰中重金属的化学形态分析 [J]. 环境科学研究,2004(6):46-49.
- [12] Marani D,Braguglia C M,Mininni G, et al. Behaviour of Cd,Cr,Mn,Ni,Pb, and Zn in sewage sludge incineration by fluidised bed furnace [J]. Waste Management,2003,23(2):117-124.
- [13] 温彩霞. DTCL 螯合剂制备及其在飞灰处理中的应用研究 [J]. 农业与技术,2012(9):197-200.
- [14] 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(8):1899-1904.
- [15] 叶墩曼,王伟,高兴保,等. 焚烧飞灰卫生填埋共处置的螯合稳定化技术研究 [J]. 环境科学,2008(4):1119-1123.
- [16] 吕晓蕾,曾辉,刘阳生. 深圳市生活垃圾焚烧飞灰的基本特性研究 [J]. 环境工程,2010,28(增刊1):259-264.

(下转第 232 页)

3 结论

利用单独超声以及超声+匀浆的联合工艺对剩余污泥进行破解,分析污泥的SCOD浓度、TN浓度、SEM照片、污泥破解率、效能比,得到如下结论:

1) 超声破解的效果随着时间的延长而增加,在前期并不显著,且能耗也随时间的延长而增大。

2) 超声与匀浆的联合工艺对剩余污泥的破解效果要优于单独的超声破解效果。在联合工艺中,污泥中大的菌胶团在超声的作用下被打散均匀化,且随着超声时间的延长,微生物和细菌的细胞壁出现凹陷,甚至有裂口产生;而随后的匀浆作用中刀片的高速旋转将切断细胞,并且其产生的巨大的离心力将污泥甩到器壁上,从而对细胞产生挤压作用,使得胞内物质流出。

3) 本实验中联合工艺(超声+匀浆)的最佳破解方案为超声2 min后,再进行匀浆7 min,此时SCOD和TN的质量浓度分别为3647.23和302.893 mg/L,DD_{cod}为42.24%,EDR为0.03 mg/kJ。TN的变化趋势也从侧面印证了此最佳方案。

参考文献

- [1] Wei Yuansong, Van Houten R T, Borger A R, et al. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2003, 37(18): 4453-4467.
- [2] Zhang Lei, Hong Ying, Li Zhao, et al. A technique for decreasing sludge in city sewage treatment[J]. *Municipal Engineering Technology*, 2005, 23(5): 314-317.
- [3] Khurshed A, Kazmi AA. Retrospective of ecological approaches to excess sludge reduction[J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4287-4310.
- [4] 郝晓地, 蔡正清, 甘一萍. 剩余污泥预处理技术概览[J]. *环境科学报*, 2011, 31(1): 1-12.
- [5] Carrère H, Dumas C, Battimelli A, et al. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1/3): 1-15.
- [6] R Wang, J Liu, Y Hu, et al. Ultrasonic sludge disintegration for improving the co-slurrying properties of municipal waste sludge and

coal[J]. *Fuel Process Technol*, 2014, 125: 94-105.

- [7] Sridhar Pilli, Puspendu Bhunia, Song Yan, et al. ultrasonic pretreatment of sludge: A review[J]. *Ultrason Sonochem*, 2011, 18: 1-18.
- [8] Zielewicz-Madej E, Sorys P. Occurrence of ultrasonic cavitation in sewage sludge[J]. *Eu Phys J, J de Physique IV, Proc EDP Sci*, 2006, 137: 227-30.
- [9] 曹秀芹, 陈珺, 唐臣, 等. 超声处理后剩余污泥性质变化及分析[J]. *环境工程*, 2005, 23(5): 84-86.
- [10] Tiehm A, Nichel K, Neis U. The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *Water Science and Technology*, 1997, 36(11): 121-128.
- [11] Fang W, Zhang P, Zhang G, et al. Effect of alkaline addition on anaerobic sludge digestion with combined pretreatment of alkaline and high pressure homogenization[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 168(3): 167-172.
- [12] Kamps P, Parsons SA, Pearce P, et al. Mechanical sludge disintegration for the production of carbon source for biological nutrient removal[J]. *Water Research*, 2007, 41(8): 1734-1742.
- [13] Devi TP, Ebenezer AV, Kumar SA, et al. Effect of deflocculation on the efficiency of disperser induced dairy waste activated sludge disintegration and treatment cost[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 167(167C): 151-158.
- [14] 张栋良, 严伟峰, 陈英文, 等. 匀浆破解与臭氧氧化对污泥减量效果的研究[J]. *工业水处理*, 2014, 34(1): 40-43.
- [15] 谢波, 郭亮, 李小明, 等. 三种预处理方法对污泥的破解效果[J]. *中国环境科学*, 2008, 28(5): 417-421.
- [16] Eaton A D, Clesceri L S, Greenberg A E. Standard methods for the examination of water and wastewater (19th Ed) [S]. Washington DC: APHA, 1995.
- [17] GB/T 11914—1989[S].
- [18] Bougrier C, Carrère H, Delgenes J P. Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 106(2): 163-169.

第一作者: 齐元欣(1993-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污泥处理、高级氧化技术。1743570800@qq.com

通信作者: 朱彤(1963-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为化工原理、环境原理、化工过程装备与环境机械。tongzhu@mail.neu.edu.cn

(上接第260页)

- [17] 环境保护部国家质量监督检验检疫总局. 农用地土壤环境质量标准(三次征求意见稿)[S].
- [18] GB 16889—2008 生活垃圾填埋场污染控制标准[S].
- [19] 王刚, 杜凤龄, 常青, 等. 新型高分子絮凝剂对废水中Cr(VI)的捕集性能[J]. *环境科学*, 2015(5): 1707-1712.
- [20] Li X D, Poon C S, Sun H, et al. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste

materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001.

第一作者: 安少帅(1991-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物综合利用。18200353856@163.com

通信作者: 陈黎忠(1965-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为环境治理工程及药剂开发。cfz13926416852@qq.com