

重金属废渣的硫固定稳定化

汪 莉, 柴立元, 闵小波, 王云燕, 吴 宇

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以株冶集团污酸处理过程中形成的硫化中和渣为原料, 在分析其浸出特性的基础上, 对其进行硫固定稳定化, 探索硫固定的工艺条件。研究表明: 硫化中和渣中重金属镉和锌的浸出率较高, 其中镉的浸出毒性严重超标; 利用单质硫能有效地固定渣中的重金属, 随着加量硫的增大, 固化体浸出液中的镉和锌浓度降低, 固定效果增强; 当加硫率为 55% 时, 镉浓度低于浸出毒性鉴别标准; 硫固定过程能在较短的加热搅拌时间内达到很好的效果, 其最优反应温度为 140 °C, 固化体冷却方式对重金属固定效果及固化体的表面形貌影响不大, 粗细废渣颗粒的混合有利于镉的固定。

关键词: 硫固定; 废渣; 重金属; 浸出毒性

中图分类号: X 705

文献标识码: A

Sulfur immobilization of heavy-metal containing waste residue

WANG Li, CHAI Li-yuan, MIN Xiao-bo, WANG Yun-yan, WU Yu

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Based on the analysis of leaching characteristics, the sulfuration-neutralization sludge produced during the treatment process of waste acid in Zhuzhou Smelter Group Company was sulfur immobilized. The optimal conditions for immobilization process were studied. The results show that the high leaching rate of Cd and Zn in sulfuration-neutralization sludge is obtained and the leaching toxicity of Cd is much higher than the identification standard. The heavy metals Cd and Zn can be sulfur immobilized effectively. With the amount of sulfur addition increasing, the concentration of Cd and Zn in the leachate decreases, thus the effect of sulfur immobilization on sulfuration-neutralization sludge is improved. The Cd concentration of the solidified sludge with 55% sulfur addition is lower than the identification standard. The process of sulfur immobilization can be achieved in a very short heating and agitating time at the optimal temperature of 140 °C. The cooling manner of the solidified body has minor influence on the immobilization of heavy metals and the surface morphology of the solidified body. Moreover, the blend of big and small particles of residue is propitious to the immobilization of Cd.

Key words: sulfur immobilization; waste residue; heavy metal; leaching toxicity

每年有色行业的金属冶炼和废水处理过程都会产生大量废渣, 为适应循环经济的要求, 减少废渣的排放量, 废渣可作为一种资源代替粘土开发成建筑材料^[1-4], 缓解我国日益严重的土地资源危机。但这些废

渣大多含有 Zn、Pb、Cd、Cu、As 和 Hg 等有害重金属, 如果不能得到有效地固定, 其中的重金属可能渗滤出来, 进入水体或土壤中, 造成严重的环境污染与生态破坏^[5-7]。因此, 有效地固定废渣中的有害物质,

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA06Z374); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-05-0689)

收稿日期: 2008-03-31; 修订日期: 2008-07-08

通讯作者: 柴立元, 教授, 博士; 电话: 0731-8836921; E-mail: lychai@mail.csu.edu.cn

是其开发成为安全性能高和环境友好的建筑材料的必要前提。

关于重金属的固定问题,国内外学者已经做了很多相关研究,固化方法主要包括水泥固化、石灰固化、塑性材料包容固化、熔融固化、自胶结固化和药剂稳定化等^[8]。但这些方法都存在其固有的缺点与局限性,如在水泥固化中,废渣里存在的某些抑制盐会阻止其水化过程,造成固化体破裂,影响固定效果。另外,有学者认为,物理包容是水泥固化的主要机理,当包容体破裂后,废物中的有毒物质会重新进入环境。而药剂稳定化中,化学药剂的成本较高,且需要与其他物理固化连用才能实现废物的最终处置。

目前,国外研究人员提出了一种用硫磺作为联结剂,固定工业废渣及垃圾焚烧飞灰等危险废物中重金属的新方法^[9-13],固化过程中除了传统的包容固定作用,重金属还可能生成溶解度很低的硫化物,废物的浸出毒性大大降低,且这种固定作用稳定,不容易因固化体的破裂而消失。而固化剂硫磺作为石油工业脱硫的副产品,造价较低,实现了废物的再利用,固化温度与熔融固化相比也较低,成本与运行费用都不高。此外,硫磺混凝土具有即硬性、高力学强度和抗疲劳性、高耐酸耐盐性及低吸水率等优良性能^[14-16],为硫固定后的固化体开发成一种高强度防腐材料创造了条件。因此,硫固定重金属废物是一种非常有前途的固定技术。我国对此方面的研究还未见报导。本研究以株洲冶炼集团污酸治理过程产生的硫化中和渣为原料,在分析其浸出特性的基础上,进行硫固定过程的工艺参数探索,为以后进一步的研究工作打下基础。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用重金属废渣为株洲冶炼集团污酸处理过程中产生的硫化中和渣。污酸经硫化沉降后的上清液再经过中和沉降处理,中和沉降过程中产生的污泥经板框压滤便得到硫化中和渣。将硫化中和渣在晴天自然条件下晒干后粉碎并混合均匀,过 0.9 mm 筛备用。

固化剂硫单质及其他试剂均为分析纯或优级纯化学药剂。

1.2 硫固定实验

本实验采用的固定流程为:渣样预热→熔融硫倒入→加热搅拌→冷却成型。将一定量的硫化中和渣置于自制烧杯中,在一定温度的油浴中预热 1 h 后,倒

入相应量的熔融硫,样品加热搅拌一定时间后冷却成型。成型后的块状体从烧杯中倒出,破碎并磨细至粒径小于 5 mm,按浸出毒性测定方法分析固化体的浸出毒性。

1.3 重金属含量测定

硫化中和渣消解实验参照 USEPA3050,采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 法进行消解^[17],消解液采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)分析测定重金属含量。

1.4 浸出毒性测定

重金属浸出毒性测定按照《固体废物浸出毒性浸出方法:水平振荡法》(GB5086.2—1997)进行^[18],浸出液采用 ICP 或原子吸收光谱仪分析。

2 结果与分析

2.1 硫化中和渣的重金属含量与矿物组成

表 1 所列为硫化中和渣的重金属含量。由表 1 可看出,渣中的重金属含量大不相同,渣中富集了较高浓度的 Pb、Cd、Zn、As 和 Hg 等有害物质。

表 1 硫化中和渣的重金属含量

Table 1 Heavy metal contents of sulfuration-neutralization sludge (mg/kg)

As	Cd	Cu	Fe	Mn	Hg	Pb	Zn
628.0	3370.5	145.0	3142.5	121.0	254.5	7705.5	948.0

硫化中和渣矿物组成的 XRD 谱如图 1 所示。渣中的晶体物质主要为 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 $3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。渣中的重金属除 Pb 外,都是以非晶态形式存在。

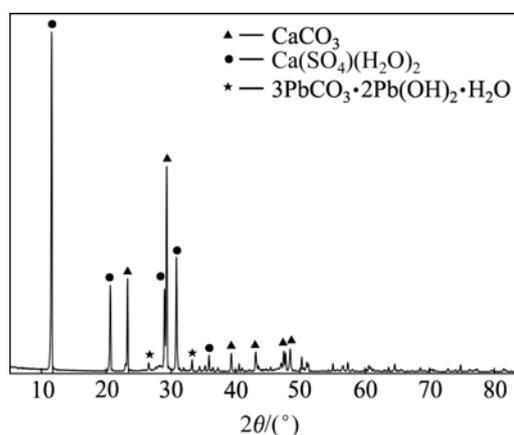


图 1 硫化中和渣的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of sulfuration-neutralization sludge

2.2 硫化中和渣的浸出毒性

固体废物的浸出毒性是判别废物是否有害的重要判据, 按照 GB5086.2—1997 的浸出方法, 测出硫化中和渣的浸出毒性, 结果如表 2 所列。

表 2 硫化中和渣的浸出毒性

Table 2 Leaching toxicity of sulfuration-neutralization sludge

Element	Concentration of leachate/ (mg·L ⁻¹)	Content/ (mg·kg ⁻¹)	Leaching rate/%	Identification standard ^[19] / (mg·L ⁻¹)
As	0.16	628.0	0.255	1.50
Cd	13.69	3370.5	4.065	0.30
Cu	0.11	145.0	0.759	50.00
Hg	0.04	254.5	0.157	0.05
Pb	0.04	7705.5	0.005	3.00
Zn	4.34	948.0	4.578	50.00

从表 2 中可看出, Cd 和 Zn 在渣中以不稳定的形式存在, 浸出率较高, 其中 Cd 的浓度大大超过了浸出毒性的鉴别标准值, 硫化中和渣作为一种危险废物, 必须要进行稳定化处理。同时可以看出, 浸出液中 As、Cu、Hg 和 Pb 的浓度低, 未超出浸出毒性的鉴别标准值。为此, 后续固定过程只考察 Cd 和 Zn 的固定。

2.3 硫固定含重金属废渣工艺研究

2.3.1 废渣粒径对固定效果的影响

将硫化中和渣筛分为不同粒径, 采用不同粒径的废渣做硫固定实验, 其中加硫率为 50%, 废渣预热与加热固化温度为 140 °C, 加热搅拌时间为 30 min, 反应完后将固化产物从油浴中取出, 快速冷却成型。测不同粒径原渣与制成固化体的浸出毒性, 以固化体的浸出毒性作为衡量固定效果的指标, 结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 细颗粒及粗颗粒渣的浸出毒性较高, 而中颗粒渣的浸出毒性低。这可能是由不同粒径废渣成份不同引起的, 中粒度废渣主要是由硫化中和过程中形成的 CaCO₃ 和 CaSO₄ 沉淀组成, 重金属主要富集在细颗粒中, 而粗颗粒废渣表面又吸附有部分细颗粒废渣, 故粗、细颗粒的浸出液中重金属浓度高, 中度颗粒则较低。由图 2 还可看出, 废渣进行粒径分级对 Zn 的固定影响不大, 而分级后各粒度范围内废渣中 Cd 的固定效果都不如未经分级的废渣, 特别是对细颗粒废渣形成的固化产物, 其浸出液中 Cd 的浓度大大提高了, 故可以推断, 粗细颗粒的混合有利于 Cd 的固定, 以下的固定实验中不再对硫化中和渣进行粒度分级。

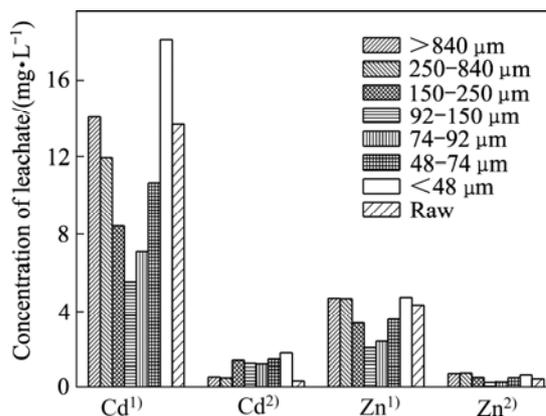


图 2 粒径对废渣浸出特性及固定效果的影响

Fig.2 Effects of grain size on leaching characteristics of sludge and its immobilization (Raw: Sulfuration-neutralization sludge without granularity distribution; Cd¹: Untreated sludge; Cd²: Solidified sludge; Zn¹: Untreated sludge; Zn²: Solidified sludge)

2.3.2 加硫量对固定效果的影响

硫磺的加入量是影响重金属固定效果的重要指标。本研究考察了加硫率在 30%~60% 范围内重金属的固定效果, 废渣预热与加热固化温度为 140 °C, 加热搅拌时间为 30 min, 固化体冷却方式为快速冷却, 固化块破碎磨细后测浸出毒性, 其结果如图 3 所示。

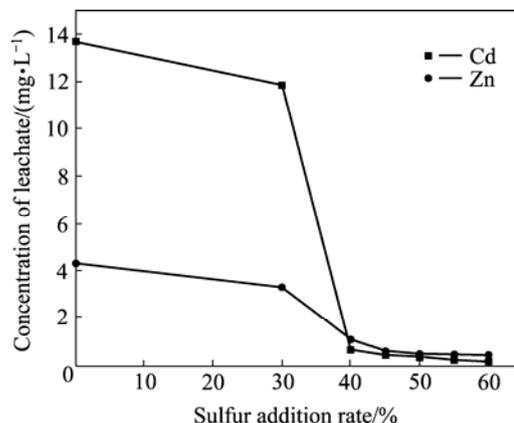


图 3 加硫量对固定效果的影响

Fig.3 Effects of sulfur addition amount on immobilization

由图 3 可知, 硫磺能将硫化中和渣中的 Cd 和 Zn 很好地固定, 随着硫磺加入量的增加, 浸出液中 Cd 和 Zn 浓度降低, 固定效果增强; 当加硫率为 30% 时, 固化体浸出液中 Cd 和 Zn 浓度降低不大, 这是由于在硫磺加入量较少的情况下, 其不能将废渣紧密地联结起来形成致密的固化体, 重金属容易浸出; 当增加加硫率至 40% 时, 浸出毒性大大降低, 此后随着硫磺加入量的增加, 固定效果仍有所增强, 但幅度不大; 当

加硫率为 55% 时, 浸出液中 Cd 浓度为 0.25 mg/L, 低于浸出毒性鉴别标准的 0.3 mg/L。由图 3 还可以看出, Cd 的固定效果优于 Zn 的。

2.3.3 加热搅拌时间对固定效果的影响

在加硫率为 55%, 废渣预热与加热固化温度为 140 °C, 固化体冷却方式为快速冷却时, 考察了加热搅拌时间对固定效果的影响, 如图 4 所示。

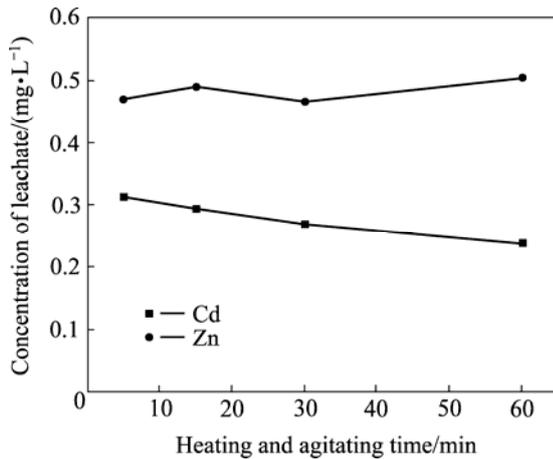


图 4 加热搅拌时间对固定效果的影响

Fig.4 Effects of heating and agitating time on immobilization

图 4 表明在较短的加热搅拌时间里已经达到很好的固定效果, 5 min 时固化体浸出液中的 Cd 浓度由原渣的 13.59 mg/L 下降为 0.31 mg/L, Zn 浓度则由 4.34 mg/L 下降为 0.47 mg/L。但为了保证熬制至出均匀一致的固化体, 实验中的加热搅拌时间仍定为 30 min。此图再一次证实了在反应条件相同的情况下, 固化体浸出液中 Cd 的浓度低于 Zn 的, 其固定效果比 Zn 的好。

2.3.4 温度对固定效果的影响

硫固定重金属废渣应在硫磺为熔融状态下进行的,

文献[20]报道硫磺聚合物水泥(SPC)包容混合危险废料的最优温度为 127~138 °C 或 129~141 °C。为找到硫磺固定硫化中和渣的最优温度, 分别考察了废渣预热与加热固化温度为 130、140、150、160 和 170 °C 时重金属的固定效果, 其中加硫率为 55%, 加热搅拌时间为 30 min, 固化体冷却方式为快速冷却, 结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 总体来说, 反应温度升高, 固化体浸出液中的 Cd 和 Zn 浓度都升高, 不利于重金属的硫固定。其中, 当温度由 130 °C 升高到 140 °C 时,

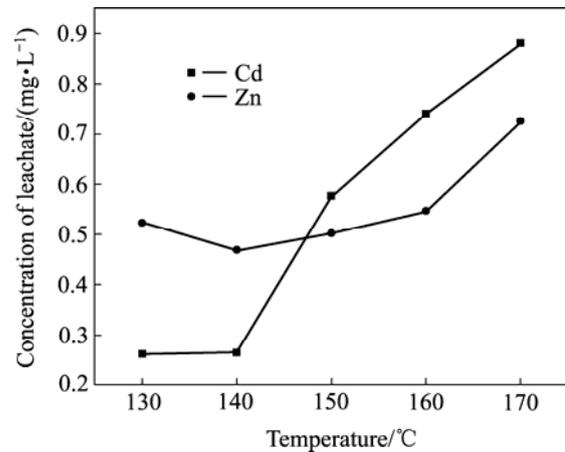


图 5 温度对固定效果的影响

Fig.5 Effects of temperature on immobilization

浸出液中 Cd 浓度变化不大, 而 Zn 浓度略为降低; 温度继续增加, Cd、Zn 浓度都显著上升, 固定效果变差。另一方面, 温度对固化体的结构有影响, 温度低时, 固化体搅拌带进的气泡不能及时排出, 冷却后形成的块状体疏松多孔(见图 6(a)), 而升高温度使固化体的横截面没有出现明显的孔状结构(见图 6(b)~(e))。固化体

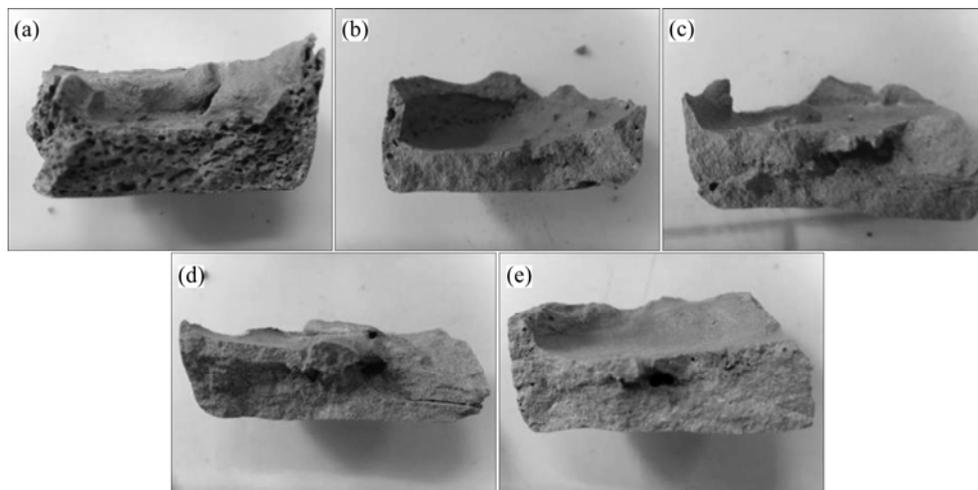


图 6 不同温度下固化体的横截面结构

Fig.6 Structures of transverse cut of solidified bodies at different temperatures: (a) 130 °C; (b) 140 °C; (c) 150 °C; (d) 160 °C; (e) 170 °C

的多孔结构势必影响其强度, 不利于固化体的最终处置与综合利用, 因此硫化中和渣硫固定的最优温度为 140 ℃。

2.3.5 冷却方式对固定效果的影响

ORNL 等^[20]在采用 SPC 固定混合废料时, 将冷却方式作为一个重要的影响因素来考察。本研究中确定废渣预热与加热固化温度为 140 ℃, 加热搅拌时间为 30 min, 在不同加硫率的条件下, 考察将固化产物从油浴取出, 置于空气中的快速冷却方式以及将固化产

物保留在油浴中, 随介质油缓慢冷却的两种冷却方式对固定效果的影响, 其结果如表 3 所列。

从表 3 中可看出, 不同冷却方式下, 固化体浸出液中的 Cd 和 Zn 浓度相差不大, 且不具有规律性, 故冷却方式对硫的重金属固定效果基本没有影响。图 7 所示为固化体的微观形貌。由图 7 可以看出, 形成的固化体表面致密均匀, 没有观察到明显的晶体结构, 且不同冷却方式形成的固化体表面形貌也基本相同。

表 3 不同冷却方式下固化体的浸出毒性

Table 3 Leaching toxicity of solidified body by different cooling manners

Sulfur addition rate/%	Concentration of Cd in leachate/(mg·L ⁻¹)		Concentration of Zn in leachate/(mg·L ⁻¹)	
	Rapid cooling	Slow cooling	Rapid cooling	Slow cooling
30	11.835	11.853	3.304	3.468
40	0.664	0.470	1.099	1.295
45	0.468	0.428	0.588	0.630
50	0.384	0.378	0.490	0.548
55	0.248	0.225	0.453	0.495

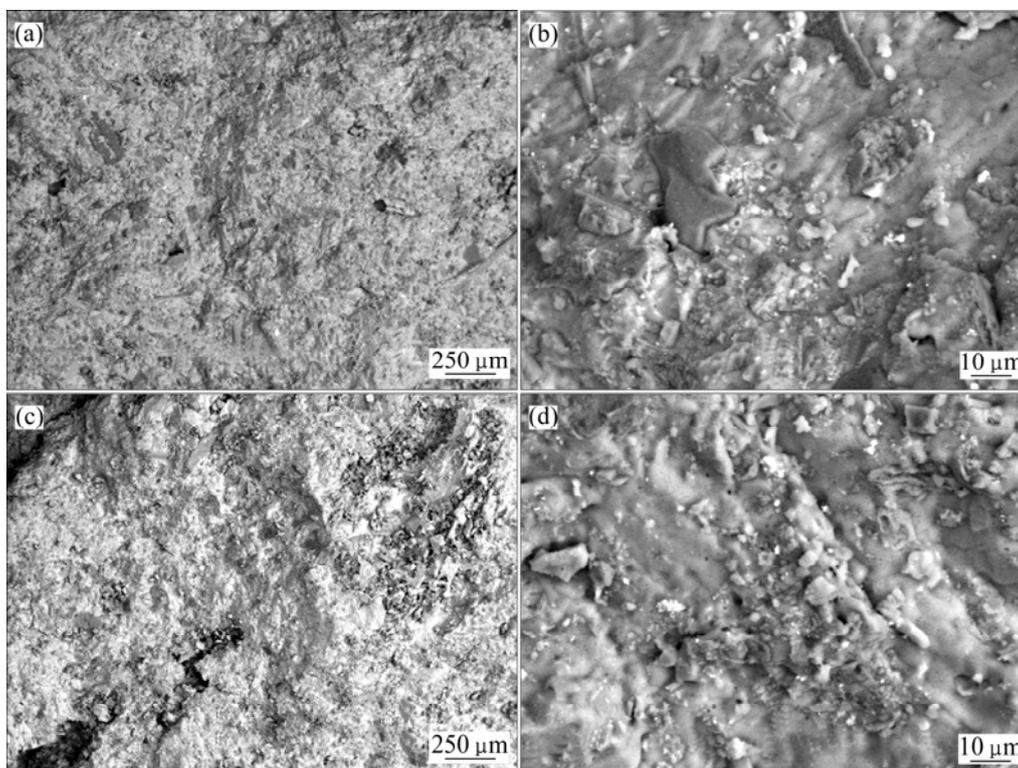


图 7 不同冷却方式下固化体的 SEM 像

Fig.7 SEM images of solidified bodies by different cooling manners: (a), (b) Sulfur addition rate 55%, rapid cooling; (c), (d) Sulfur addition rate 55%, slow cooling

REFERENCES

- [1] 霍翼川, 卢忠远, 吕淑珍, 易显华. 工业废渣代替粘土生产普通硅酸盐水泥的研究[J]. 矿产综合利用, 2001, 10(5): 36-40.
HUO Ji-chuan, LU Zhong-yuan, LÜ Shu-zheng, YI Xian-hua. Study on the ordinary portland cement by using the industrial waste slags to replace clay[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2001, 10(5): 36-40.
- [2] 吴建锋, 王东斌, 徐晓虹, 钟文波, 潘长学, 贾元平, 卢家喜, 邓琦. 利用工业废渣制备艺术型清水砖的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(5): 46-49.
WU Jian-feng, WANG Dong-bin, XU Xiao-hong, ZHONG Wen-bo, PAN Chang-xue, JIA Yuan-ping, LU Jia-xi, DENG Qi. Research on artistic decorating simple brick made from industrial solid waste[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2005, 27(5): 46-49.
- [3] 李美英. 湿法炼锌挥发窑渣综合利用的新途径[J]. 湖南有色金属, 1998, 14(2): 40-42.
LI Mei-ying. New way to the entire utilization of zinc volatile slag which forms with hydrometallurgy smelting[J]. Hunan Nonferrous Metals, 1998, 14(2): 40-42.
- [4] 王志新, 孙家瑛. 城市污水污泥固结体重金属浸出毒性及路用性能研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(12): 86-89.
WANG Zhi-xin, SUN Jia-ying. Study on heavy metals leaching toxicity and the road application of municipal sewage sludge solidification body[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2005, 6(12): 86-89.
- [5] 王丹, 朱义年, 梁延鹏, 刘杰, 蒋志坚. 含砷污泥制砖的毒性浸出试验研究[J]. 能源环境保护, 2006, 20(2): 40-43.
WANG Dan, ZHU Yi-nian, LIANG Yan-peng, LIU Jie, JIANG Zhi-jian. Research of toxicity extraction on making brick from arsenical sludge[J]. Energy Environmental Protection, 2006, 20(2): 40-43.
- [6] 吴少林, 钟玉凤, 黄芑, 戴玉芬. 锌渣的固化处理及浸出毒性试验研究[J]. 南昌航空大学学报: 自然科学版, 2007, 21(2): 67-71.
WU Shao-lin, ZHONG Yu-feng, HUANG Peng, DAI Yu-fen. Experimental study in solidification and leaching toxicity test of zinc metallurgical slag[J]. Journal of Nanchang Hangkong University: Natural Science, 2007, 21(2): 67-71.
- [7] 陈晓飞. 冶金污泥稳定化/固化处理工艺研究[J]. 北方环境, 2005, 30(1): 67-69, 74.
CHEN Xiao-fei. Investigation of the stabilization/solidification of heavy metal sludge[J]. North Environment, 2005, 30(1): 67-69, 74.
- [8] 蒋建国. 固体废物处理处置工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 110-127.
JIANG Jian-guo. The treatment and disposal engineering of solid waste[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 110-127.
- [9] ALKEMADE M M C, KOENE J I A. The useful application of sulphur-bound waste materials[J]. Waste Management, 1996, 16(1/3): 185-188.
- [10] LIN S L, JAMES S L, CHIAN E S K. Modifications of sulfur polymer cement (SPC) stabilization and solidification (S/S) process[J]. Waste Management, 1995, 15: 441-447.
- [11] SAWADA K, MATSUDA H, MIZUTANI M. Immobilization of lead compounds in fly ash by mixing with asphalt, sulfur and sodium hydroxide[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2001, 34(7): 878-883.
- [12] SAWADA K, KUCHAR D, MATSUDA H, MIZUTANI M. Heavy metal sulfuration with sulfur and sodium hydroxide for fly ash immobilization[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2005, 38(5): 385-389.
- [13] FUHRMANN M, MELAMED D, KALB P D, ADAMS J W, MILIAN L W. Sulfur polymer solidification/stabilization of elemental mercury waste[J]. Waste Management, 2002, 22(3): 327-333.
- [14] 李悦, LEE J S, XI Yun-ping. 硫磺橡胶混凝土的研究[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(4): 368-372.
LI Yue, LEE J S, XI Yun-ping. Study on sulfur rubber concrete[J]. Journal of Building Materials, 2005, 8(4): 368-372.
- [15] 李悦, 王玲. 废橡胶粉改性硫磺混凝土的研究[J]. 粉煤灰, 2007(2): 27-28, 37.
LI Yue, WANG Ling. Study of modified sulfur concrete with rubber scrap[J]. Fly Ashes, 2007(2): 27-28, 37.
- [16] 许贤敏, 张旻晟. 硫磺混凝土的发展动态[J]. 工程设计与建设, 2003, 35(4): 41-45.
XU Xian-min, ZHANG Yu-sheng. Development trend of sulphur concrete[J]. Engineering Design and Construction, 2003, 35(4): 41-45.
- [17] 美国环境保护局编. 固体废弃物试验分析评价手册[M]. 中国环境监测总站, 译. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 63-65.
US Environmental Protection Agency. Solid wastes experimental analysis and assessment manual[M]. Chinese Environmental Monitoring Administration, transl. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1992: 63-65.
- [18] GB5086.2—1997. 固体废物浸出毒性浸出方法: 水平振荡法[S].
GB5086.2—1997. Test method for leaching toxicity of solid wastes: Horizontal vibration extraction procedure[S].
- [19] GB5085.3—1996. 危险废物鉴别标准: 浸出毒性鉴别[S].
GB5085.3—1996. Identification standards for hazardous wastes: Identification for leaching toxicity[S].
- [20] ORNL. Demonstration of mixed waste debris macro-encapsulation using sulfur polymer cement[EB/OL]. Internet Website of Oak Ridge National Laboratory. <http://www.ornl.gov/K25/techdemo/macencp.htm>, 1997.

(编辑 李艳红)