



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111957711 A

(43) 申请公布日 2020.11.20

(21) 申请号 202010658880.7

(22) 申请日 2020.07.09

(71) 申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72) 发明人 林晓青 李晓东 严建华 黄群星  
吴昂键 焦涛 陈志良

(74) 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公司 33212

代理人 周世骏

(51) Int. Cl.

B09B 1/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

基于无机寡聚体聚合反应的垃圾焚烧飞灰  
高效固化的方法

(57) 摘要

本发明涉及飞灰的固化处理技术,旨在提供一种基于无机寡聚体聚合反应的垃圾焚烧飞灰高效固化的方法。是将 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 或 $\text{Mn}^{2+}$ 金属阳离子、垃圾焚烧飞灰、三乙胺乙醇溶液进行混合后,在通入 $\text{CO}_2$ 气体或加入 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 的条件下,经交联生成无机离子寡聚体碳酸钙寡聚体、磷酸钙寡聚体、磷酸铜寡聚体或磷酸锰寡聚体,实现飞灰中的重金属和有机污染物固化。本发明能够实现飞灰重金属的固化和有机污染物的协同固化;技术操作步骤简单,成本较低,过程无污染物排放等特点;需要消耗 $\text{CO}_2$ ,实现垃圾焚烧电厂的固碳,减少碳排放。

1. 一种基于无机寡聚体聚合反应的垃圾焚烧飞灰高效固化的方法,其特征在于,是将金属阳离子、垃圾焚烧飞灰、封端剂乙醇溶液进行混合后,在通入CO<sub>2</sub>气体或加入H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的条件下,经交联生成无机离子寡聚体,实现飞灰中的重金属和有机污染物固化;

所述金属阳离子是Ca<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>或Mn<sup>2+</sup>,封端剂是三乙胺;所述无机离子寡聚体是碳酸钙寡聚体、磷酸钙寡聚体、磷酸铜寡聚体或磷酸锰寡聚体。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该方法具体包括以下步骤:

(1) 将硝酸钙、硝酸锰或硝酸铜与垃圾焚烧飞灰溶解在三乙胺的乙醇溶液中,控制乙醇用量使混合溶液中的液固比为2:1;

其中,硝酸钙、硝酸锰或硝酸铜与垃圾焚烧飞灰的质量比为1:1~1:10,三乙胺与混合物中所含Ca<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>或Mn<sup>2+</sup>的摩尔比为1:2~4:1;

(2) 在搅拌条件下持续鼓入CO<sub>2</sub>气体10~30分钟,控制气体总量与三乙胺的摩尔比大于1/2,获得包含(CaCO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>低聚物的粘稠状混合溶液;或者,向混合溶液中加入H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,加入的H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>摩尔量是Ca<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>或Mn<sup>2+</sup>的两倍;

(3) 对混合溶液进行离心分离或烘干,引发低聚物交联形成碳酸钙寡聚体,并将垃圾焚烧飞灰中的重金属离子包裹固化。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述垃圾焚烧飞灰取自生活垃圾焚烧发电厂,按固液比1:1~6:1水洗后烘干,飞灰中钙含量介于15%~50%之间。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所的三乙胺的纯度为99%,所用乙醇溶剂的体积浓度为95%。

5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述步骤(3)中,离心分离的转速为500~1200r/min,时间为10~20min。

6. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述步骤(3)中,烘干时使用恒温烘箱,最高温度为105℃/min并保持300~1200min。

## 基于无机寡聚体聚合反应的垃圾焚烧飞灰高效固化的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及垃圾焚烧飞灰的固化处理技术,特别涉及垃圾焚烧飞灰的深度重金属和有机污染物固化,是一种高效可行的飞灰重金属和二恶英等污染物的固化技术。

### 背景技术

[0002] 由于焚烧处置具有减量化、无害化和资源化等优势,生活垃圾焚烧发电技术在我国迅速发展,缓解了城市“垃圾围城”困境。截止2018年,投运的生活垃圾焚烧发电厂331座,年处理生活垃圾突破1亿吨,占全国生活垃圾清运量的45%左右。国家高度重视生活垃圾焚烧发电技术发展,要求到2020年底,全国设市城市垃圾焚烧处理能力占总处理能力50%以上,我国生活垃圾焚烧处置规模将继续扩大。然而焚烧过程产生的飞灰富集重金属、二恶英等污染物,被列入危险废物名录。垃圾焚烧过程会产生3%-15%飞灰,我国每年至少产生500万吨飞灰,其无害化处置需求十分迫切,是制约垃圾焚烧行业发展的重要因素之一。

[0003] 目前,我国生活垃圾焚烧飞灰仍以填埋处置为主,缺少大规模的资源化利用,主要受限于固化稳定性不足、能耗高等因素。水泥固化填埋工艺简单、成本较低,但存在增容增量明显,重金属长期稳定性差等不足。化学药剂稳定化操作简单、增容增重小,普遍与水泥固化配合使用,但存在对多种重金属协同稳定化作用差、有机药剂成本高等不足。烧结、玻璃化和熔融等热处理技术能将重金属固定在致密结构内,固化效果好,但存在能耗高、沸点较低的重金属易挥发等不足,只在日本等发达国家应用较多。水泥窑协同处置也是我国飞灰处置方式之一,但其掺烧量有限,且对入炉飞灰氯、重金属含量也有限定要求,飞灰需要预处理。其它固化技术也存在长期稳定性差等问题。

[0004] 因此,寻找一种更加高效、经济和稳定的固化方法,是飞灰利用处置的前提,也是行业迫切需要解决的技术难题。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是,克服现有技术中的不足,提供一种基于无机寡聚体聚合反应的垃圾焚烧飞灰高效固化的方法。

[0006] 为解决技术问题,本发明的解决方案是:

[0007] 提供一种基于无机寡聚体聚合反应的垃圾焚烧飞灰高效固化的方法,是将金属阳离子、垃圾焚烧飞灰、封端剂乙醇溶液进行混合后,在通入CO<sub>2</sub>气体或加入H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的条件下,经交联生成无机离子寡聚体,实现飞灰中的重金属和有机污染物固化;

[0008] 所述金属阳离子是Ca<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>或Mn<sup>2+</sup>,封端剂是三乙胺;所述无机离子寡聚体是碳酸钙寡聚体、磷酸钙寡聚体、磷酸铜寡聚体或磷酸锰寡聚体。

[0009] 本发明中,该方法具体包括以下步骤:

[0010] (1) 将硝酸钙、硝酸锰或硝酸铜与垃圾焚烧飞灰溶解在三乙胺的乙醇溶液中,控制乙醇用量使混合溶液中的液固比为2:1;

[0011] 其中,硝酸钙、硝酸锰或硝酸铜与垃圾焚烧飞灰的质量比为1:1~1:10,三乙胺与

混合物中所含 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 或 $\text{Mn}^{2+}$ 的摩尔比为1:2~4:1;

[0012] (2) 在搅拌条件下持续鼓入 $\text{CO}_2$ 气体10~30分钟,控制气体总量与三乙胺的摩尔比大于1/2,获得包含 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的粘稠状混合溶液;或者,向混合溶液中加入 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,加入的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 摩尔量是 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 或 $\text{Mn}^{2+}$ 的两倍;

[0013] (3) 对混合溶液进行离心分离或烘干,引发低聚物交联形成碳酸钙寡聚体,并将垃圾焚烧飞灰中的重金属离子包裹固化。

[0014] 本发明中,所述垃圾焚烧飞灰取自生活垃圾焚烧发电厂,按固液比1:1~6:1水洗后烘干,飞灰中钙含量介于15%~50%之间。

[0015] 本发明中,所三乙胺的纯度为99%,所用乙醇溶剂的体积浓度为95%。

[0016] 本发明所述步骤(3)中,离心分离的转速为500~1200r/min,时间为10~20min。

[0017] 本发明所述步骤(3)中,烘干时使用恒温烘箱,最高温度为105℃/min并保持300~1200min。

[0018] 发明原理描述:

[0019] 无机寡聚体聚合反应是指,通过化学反应产生化学键连接无机小分子形成高分子量的大分子,即在已有的聚合物体系中引入新的单体,新单体会在原来聚合物末端继续增长,其满足有机物活性聚合的特点。无机寡聚体聚合反应通常用于制备具有连续结构的无机材料,但由于制备工艺及成本等的原因,未见有将其用于垃圾焚烧飞灰处理的报道。

[0020] 本发明创新性地将在无机寡聚体聚合反应用于垃圾焚烧飞灰处理。在本发明中,封端剂是控制聚合反应的关键。封端可以稳定前体,而解封端可以引发聚合。类似地,可以通过适当的封端剂来稳定无机寡聚体。基于氢键的封端是可行的,因为大多数无机配合物都含有氧。例如,三乙胺(TEA)可以通过其叔胺基与质子化的碳酸酯形成氢键。而且TEA是在室温下挥发的小分子,并且可以预期这会引发交联反应。

[0021] 例如,以碳酸钙或硫酸钙低聚物作为无机离子单元时,可以通过将 $\text{CO}_2$ 气体鼓入含有硝酸钙和TEA的乙醇溶液中来生成;以磷酸钙或磷酸铜低聚物作为无机离子单元时,通过混合 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和TEA的乙醇和溶液来生成的。乙醇被用作溶剂是因为其低介电常数( $\epsilon=24.5$ )有利于在TEA的氮与质子化的各类盐之间形成氢键。

[0022] 如果在飞灰中制备碳酸钙等聚合物,则飞灰中重金属能够取代 $\text{Ca}^{2+}$ ,与碳酸根键接到聚合物结构中;且重金属也能被包裹在致密的聚合物中,从而被稳定固化。垃圾焚烧飞灰富含钙离子,是碳酸钙聚合物生成的天然载体,故能实现飞灰的稳定化固化。

[0023] 同时,固化过程中二恶英的长期稳定性问题也是公众比较关心的话题,但传统固化不能满足其长期稳定性。本发明中的碳酸钙等聚合物具有连续致密结构,对二恶英类有机污染物也有一定固化效果。

[0024] 使用 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 时,其固化原理与 $\text{CO}_2$ 一致,即飞灰中重金属能够取代 $\text{Ca}^{2+}$ ,与碳酸根键接到聚合物结构中;且重金属也能被包裹在致密的聚合物中,从而被稳定固化。与 $\text{CO}_2$ 气体相比,使用 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 固化的固化产物稳定性更高,不易被酸性物质分解,但增量明显。

[0025] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0026] 1、本发明的技术能实现飞灰重金属的固化和有机污染物的协同固化。

[0027] 2、本发明的技术操作步骤简单,成本较低,过程无污染物排放等特点。

[0028] 3、本发明的技术需要消耗 $\text{CO}_2$ ,实现垃圾焚烧电厂的固碳,减少碳排放。

## 具体实施方式

[0029] 本发明中基于无机寡聚体聚合反应的垃圾焚烧飞灰高效固化的方法,是将金属阳离子、垃圾焚烧飞灰和封端剂乙醇溶液进行混合后,经交联生成无机离子寡聚体,实现飞灰中的重金属和有机污染物固化;所述金属阳离子是 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 或 $\text{Mn}^{2+}$ ,封端剂是三乙胺或三乙醇胺;所述无机离子寡聚体是碳酸钙寡聚体、硫酸钙寡聚体、磷酸钙寡聚体、磷酸铜寡聚体或磷酸锰寡聚体。

[0030] 下面结合具体实施例子,对本发明的实现方式进行描述。

[0031] 方法一:通入 $\text{CO}_2$ 气体的条件下进行交联反应

[0032] 实施例1:

[0033] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、三乙胺(纯度99%,以下同)、乙醇溶剂(体积浓度为95%,以下同)和 $\text{CO}_2$ 。

[0034] 实验步骤:(1)将飞灰和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 按质量比5:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,调整乙醇用量保持液固比为2:1,且控制混合溶液中TEA/ $\text{Ca}^{+}$ 摩尔比为1:2。(2)在搅拌溶液的同时通入150ml/min的 $\text{CO}_2$ 。(3)持续 $\text{CO}_2$ 鼓泡10分钟,并不断搅拌溶液,以获得包含 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的混合粘稠状溶液;(4)在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持1200min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0035] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为71%、84%、85%、68%、70%、81%、84%和96%,二恶英固化效率为59%。

[0036] 实施例2:

[0037] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、三乙胺(纯度99%)、乙醇和 $\text{CO}_2$ 。

[0038] 实验步骤:(1)将飞灰和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 按质量比5:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,调整乙醇用量保持液固比为2:1,且控制混合溶液中TEA/ $\text{Ca}^{+}$ 摩尔比为2:1。(2)在搅拌溶液的同时通入100ml/min的 $\text{CO}_2$ 。(3)持续 $\text{CO}_2$ 鼓泡20分钟,并不断搅拌溶液,以获得包含 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的混合粘稠状溶液;(4)在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持1200min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0039] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为93%、81%、74%、69%、81%、84%、90%和77%,二恶英固化效率为60%。

[0040] 实施例3:

[0041] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、三乙胺(纯度99%)、乙醇和 $\text{CO}_2$ 。

[0042] 实验步骤:(1)将飞灰和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 按质量比1:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,调整乙醇用量保持液固比为2:1,且控制混合溶液中TEA/ $\text{Ca}^{+}$ 摩尔比为2:1。(2)在搅拌溶液的同时通入200ml/min的 $\text{CO}_2$ 。(3)持续 $\text{CO}_2$ 鼓泡30分钟,并不断搅拌溶液,以获得包含 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的混合粘稠状溶液;(4)在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持1200min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0043] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为91%、94%、89%、84%、77%、74%、91%和61%,二恶英固化效率为76%。

[0044] 实施例4:

[0045] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、三乙胺(纯度99%)、乙醇和 $\text{CO}_2$ 。

[0046] 实验步骤:(1)将飞灰和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 按质量比10:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,调整乙醇用量保持液固比为2:1,且控制混合溶液中TEA/ $\text{Ca}^{+}$ 摩尔比为2:1。(2)在搅拌溶液的同时通入100ml/min的 $\text{CO}_2$ 。(3)持续 $\text{CO}_2$ 鼓泡20分钟,并不断搅拌溶液,以获得包含 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的混合粘稠状溶液;(4)在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持1200min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0047] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为73%、71%、74%、79%、61%、64%、70%和67%,二恶英固化效率为65%。

[0048] 实施例5:

[0049] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、三乙胺(纯度99%)、乙醇和 $\text{CO}_2$ 。

[0050] 实验步骤:(1)将飞灰和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 按质量比1:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,调整乙醇用量保持液固比为2:1,且控制混合溶液中TEA/ $\text{Ca}^{+}$ 摩尔比为4:1。(2)在搅拌溶液的同时通入100ml/min的 $\text{CO}_2$ 。(3)持续 $\text{CO}_2$ 鼓泡20分钟,并不断搅拌溶液,以获得包含 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的混合粘稠状溶液;(4)在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持1200min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0051] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为87%、94%、93%、91%、82%、93%、90%和83%,二恶英固化效率为73%。

[0052] 实施例6:

[0053] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、三乙胺(纯度99%)、乙醇和 $\text{CO}_2$ 。

[0054] 实验步骤:(1)将飞灰和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 按质量比10:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,调整乙醇用量保持液固比为2:1,且控制混合溶液中TEA/ $\text{Ca}^{+}$ 摩尔比为4:1。(2)在搅拌溶液的同时通入100ml/min的 $\text{CO}_2$ 。(3)持续 $\text{CO}_2$ 鼓泡20分钟,并不断搅拌溶液,以获得包含 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的混合粘稠状溶液;(4)在常温下,用离心分离装置离心产物,转速为500r/min,时间为20min。

[0055] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为73%、70%、62%、61%、69%、76%、77%和79%,二恶英固化效率为71%。

[0056] 实施例7:

[0057] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、三乙胺(纯度99%)、乙醇和 $\text{CO}_2$ 。

[0058] 实验步骤:(1)将飞灰和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 按质量比10:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,调整乙醇用量保持液固比为2:1,且控制混合溶液中TEA/ $\text{Ca}^{+}$ 摩尔比为4:1。(2)在搅拌溶液的同时通入100ml/min的 $\text{CO}_2$ 。(3)持续 $\text{CO}_2$ 鼓泡20分钟,并不断搅拌溶液,以获得包含 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的混合粘稠状溶液;(4)在常温下,用离心分离装置离心产物,转速为1200r/min,时间为15min。

[0059] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为76%、73%、74%、66%、63%、81%、76%和72%,二恶英固化效率为74%。

[0060] 实施例8:

[0061] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、三乙胺(纯度99%)、乙醇和 $\text{CO}_2$ 。

[0062] 实验步骤:(1)将飞灰和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 按质量比10:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,调整乙醇用量保持液固比为2:1,且控制混合溶液中TEA/ $\text{Ca}^{+}$ 摩尔比为4:1。(2)在搅拌溶液的同时通入100ml/min的 $\text{CO}_2$ 。(3)持续 $\text{CO}_2$ 鼓泡20分钟,并不断搅拌溶液,以获得包含 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的混合粘稠状溶液;(4)在常温下,用离心分离装置离心产物,转速为850r/min,时间为15min。

[0063] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为74%、71%、71%、76%、63%、71%、70%和82%,二恶英固化效率为76%。

[0064] 实施例9:

[0065] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、三乙胺(纯度99%)、乙醇和 $\text{CO}_2$ 。

[0066] 实验步骤:(1)将飞灰和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 按质量比10:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,调整乙醇用量保持液固比为2:1,且控制混合溶液中TEA/ $\text{Ca}^{+}$ 摩尔比为4:1。(2)在搅拌溶液的同时通入100ml/min的 $\text{CO}_2$ 。(3)持续 $\text{CO}_2$ 鼓泡20分钟,并不断搅拌溶液,以获得包含 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的混合粘稠状溶液;(4)在常温下,用离心分离装置离心产物,转速为850r/min,时间为10min。

[0067] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为77%、69%、76%、72%、73%、61%、70%和85%,二恶英固化效率为71%。

[0068] 实施例10:

[0069] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、三乙胺(纯度99%)、乙醇和 $\text{CO}_2$ 。

[0070] 实验步骤:(1)将飞灰和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 按质量比10:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,调整乙醇用量保持液固比为2:1,且控制混合溶液中TEA/ $\text{Ca}^{+}$ 摩尔比为2:1。(2)在搅拌溶液的同时通入100ml/min的 $\text{CO}_2$ 。(3)持续 $\text{CO}_2$ 鼓泡20分钟,并不断搅拌溶液,以获得包含 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的混合粘稠状溶液;(4)在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持1200min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0071] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为61%、69%、69%、71%、76%、79%、61%和75%,二恶英固化效率为74%。

[0072] 实施例11:

[0073] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、三乙胺(纯度99%)、乙醇和 $\text{CO}_2$ 。

[0074] 实验步骤:(1)将飞灰按固液比2:1进行水洗处理并烘干;将水洗后的飞灰和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 按质量比1:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,调整乙醇用量保持液固比为2:1,且控制混合溶液中TEA/ $\text{Ca}^{+}$ 摩尔比为2:1。(2)在搅拌溶液的同时通入100ml/min的 $\text{CO}_2$ 。(3)持续 $\text{CO}_2$ 鼓泡20分钟,并不断搅拌溶液,以获得包含 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的混合粘稠状溶液;(4)在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持1200min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0075] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为91%、95%、89%、100%、93%、97%、88%和85%,二恶英固化效率为87%。

[0076] 实施例12:

[0077] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、三乙胺(纯度99%)、乙醇和 $\text{CO}_2$ 。

[0078] 实验步骤:(1)将飞灰按固液比4:1进行水洗处理并烘干;将水洗后的飞灰和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 按质量比1:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,调整乙醇用量保持液固比为2:1,且控制TEA/ $\text{Ca}^{+}$ 摩尔比为2:1。(2)在搅拌溶液的同时通入100ml/min的 $\text{CO}_2$ 。(3)持续 $\text{CO}_2$ 鼓泡20分钟,并不断搅拌溶液,以获得包含 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的混合粘稠状溶液;(4)在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持1200min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0079] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为94%、94%、90%、100%、95%、97%、90%和83%,二恶英固化效率为86%。

[0080] 实施例13:

[0081] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、三乙胺(纯度99%)、乙醇和 $\text{CO}_2$ 。

[0082] 实验步骤:(1)将飞灰按固液比6:1进行水洗处理并烘干;将水洗后的飞灰和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 按质量比1:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,调整乙醇用量保持液固比为2:1,且控制TEA/ $\text{Ca}^{+}$ 摩尔比为2:1。(2)在搅拌溶液的同时通入100ml/min的 $\text{CO}_2$ 。(3)持续 $\text{CO}_2$ 鼓泡20分钟,并不断搅拌溶液,以获得包含 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的混合粘稠状溶液;(4)在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持1200min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0083] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为95%、96%、91%、100%、94%、99%、93%和91%,二恶英固化效率为89%。

[0084] 方法二:使用 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 的条件下进行交联反应

[0085] 实施例14:

[0086] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、三乙胺(纯度99%)、硝酸锰( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、乙醇、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ (纯度99%)。

[0087] 实验步骤:(1)将飞灰和硝酸锰按质量比10:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,加入摩尔量为 $\text{Mn}^{2+}$ 的两倍的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,控制TEA/ $\text{Mn}^{2+}$ 摩尔比为1:1,调整乙醇用量保持总的液固比为2:1。(2)不断搅拌溶液持续30min;(3)在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持1200min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0088] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为75%、68%、68%、71%、74%、63%、63%和67%,二恶英固化效率为75%。

[0089] 实施例15:

[0090] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、三乙胺(纯度99%)、硝酸锰( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%)、乙醇、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 。

[0091] 实验步骤:(1)将飞灰和硝酸锰按质量比10:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,加入摩尔量为 $\text{Mn}^{2+}$ 的两倍的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,控制TEA/ $\text{Mn}^{2+}$ 摩尔比为1:1,调整乙醇用量保持总的液固比

为2:1。(2) 不断搅拌溶液持续30min; (3) 在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持300min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0092] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为77%、70%、70%、61%、69%、65%、67%和77%,二恶英固化效率为71%。

[0093] 实施例16:

[0094] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、三乙胺(纯度99%)、硝酸锰( $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%))、乙醇、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 。

[0095] 实验步骤:(1) 将飞灰和硝酸锰按质量比10:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,加入摩尔量为 $\text{Mn}^{2+}$ 的两倍的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,控制TEA/ $\text{Mn}^{2+}$ 摩尔比为1:1,调整乙醇用量保持总的液固比为2:1。(2) 不断搅拌溶液持续30min; (3) 在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持750min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0096] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为71%、76%、64%、65%、73%、63%、73%和64%,二恶英固化效率为77%。

[0097] 实施例17:

[0098] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、三乙胺(纯度99%)、硝酸铜( $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%))、乙醇、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 。

[0099] 实验步骤:(1) 将飞灰和硝酸铜按质量比10:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,加入摩尔量为 $\text{Cu}^{2+}$ 的两倍的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,控制TEA/ $\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比为2.5:1,调整乙醇用量保持总的液固比为2:1。(2) 不断搅拌溶液持续30min; (3) 在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持1200min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0100] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为76%、59%、71%、66%、78%、74%、75%和81%,二恶英固化效率为69%。

[0101] 实施例18:

[0102] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、三乙胺(纯度99%)、硝酸铜( $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%))、乙醇、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 。

[0103] 实验步骤:(1) 将飞灰和硝酸铜按质量比10:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,加入摩尔量为 $\text{Cu}^{2+}$ 的两倍的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,控制TEA/ $\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比为4:1,调整乙醇用量保持总的液固比为2:1。(2) 不断搅拌溶液持续30min; (3) 在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持1200min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0104] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为67%、69%、75%、73%、81%、84%、67%和87%,二恶英固化效率为65%。

[0105] 实施例19:

[0106] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、三乙胺(纯度99%)、硝酸铜( $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,粉末,纯度99.0%))、乙醇、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 。

[0107] 实验步骤:(1) 将飞灰和硝酸铜按质量比5:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,加入摩尔量为 $\text{Cu}^{2+}$ 的两倍的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,控制TEA/ $\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比为4:1,调整乙醇用量保持总的液固比为2:1。(2) 不断搅拌溶液持续30min; (3) 在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持1200min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0108] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为86%、

89%、81%、86%、88%、94%、95%和91%，二恶英固化效率为79%。

[0109] 实施例20:

[0110] 实验材料:生活垃圾焚烧飞灰、三乙胺(纯度99%)、硝酸铜((Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,粉末,纯度99.0%))、乙醇、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>。

[0111] 实验步骤:(1)将飞灰和硝酸铜按质量比1:1溶解在适量三乙胺的乙醇溶液中,加入摩尔量为Cu<sup>2+</sup>的两倍的H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,控制TEA/Cu<sup>2+</sup>摩尔比为4:1,调整乙醇用量保持总的液固比为2:1。(2)不断搅拌溶液持续30min;(3)在空气气氛中,105℃烘干稠状溶液并保持1200min,使得TEA加速挥发,引发低聚物的交联,将重金属离子包裹固化。

[0112] 实验结果:飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为94%、91%、90%、96%、93%、95%、95%和96%，二恶英固化效率为81%。

[0113] 对比实施例:

[0114] 根据张芝昆等在《城市垃圾焚烧飞灰的水洗脱氯与水泥固化技术》文献中的方法,对同一来源的生活垃圾焚烧飞灰进行处理。

[0115] 实验结果显示,飞灰中As、Cd、Cu、Hg、Zn、Cr、Fe和Pb等重金属的固化效率分别为41%、56%、54%、45%、73%、61%、53%和44%，二恶英固化效率为不到50%。

[0116] 因此,本发明提供的基于无机寡聚体聚合反应垃圾焚烧飞灰高效固化的方法可以实现城市生活垃圾焚烧飞灰重金属和有机污染物的高效固化且能保证较长时间的稳定性,而且具有操作步骤简单,成本较低,过程无污染物排放等特点,是一种非常具有商业应用前景的、投资和运行成本低廉且高效的垃圾焚烧行业飞灰处置技术。

[0117] 最后,应该指出,这只是本发明的具体实施例。本发明不局限于此实施例,还可以有许多变形,如果由一般技术人员直接导出或与之相关的在本领域内的任何变形,都应被视为本发明的保护范围。