

酸性条件下 MSWI 飞灰中 Zn 的浸出动力学

钟山,冯经昆,邝薇,盘静
(广西师范大学 环境与资源学院,桂林 541004)

摘要: 通过荧光光谱分析(XRF)、扫描电子显微镜(SEM)等测试方法并结合动力学模型理论研究了MSWI(垃圾焚烧)飞灰中典型重金属Zn在pH为4左右时的浸出过程,并在定温下探讨了该浸出过程的动力学模型。结果表明:该条件下MSWI飞灰中Zn的浸出过程适用于球体内扩散模型;扫描电镜下观测显示,大部分飞灰颗粒表面发生了不同程度的溶解,但在整个反应过程中都维持球状或高度类似球状的微观形貌,有力地支持了微观尺度的球体内扩散模型。重金属Zn的浸出率与时间的关系可描述为 $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2X = 18.25 \exp(-2385.25T) / t$ 。实验所得其浸出表观活化能约为19.831 kJ/mol。

关键词: MSWI 飞灰; 重金属; Zn; 动力学模型; 表观活化能

中图分类号: X 705

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2013)11-1704-06

Leaching Kinetics of Zn in MSWI Fly Ash Under Acidic Condition

ZHONG Shan, FENG Jing-kun, KUANG Wei, PAN Jing
(College of Environment and Resources, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract: Leaching process of typical heavy metal Zn in MSWI (municipal solid waste incineration) fly ash when pH was controlled about 4 had been studied with the tests of EDS, XRF and SEM. Kinetic model for this leaching process was established through constant temperature method. The results showed that sphere controlled by internal diffusion model was appropriate for the leaching process of Zn. SEM tests revealed that most of MSWI fly ash particles maintained spherical or similar microstructure during the reaction though the surface of MSWI fly ash particles had dissolution at different level, which offered microscopic scales of evidence for sphere controlled by internal diffusion model. The relation between Zn leaching rate and reaction time(t) can be represent as $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2X = 18.25 \exp(-2385.25T) / t$ with approximately 19.831 kJ/mol apparent activation energy under experimental conditions.

Key words: MSWI fly ash; heavy metal; Zn; kinetic model; apparent activation energy

MSWI(municipal solid waste incineration)飞灰是城市生活垃圾焚烧过程中产生的二次污染物^[1],并富集了大量的Zn、Cd、Pd、Cr等多种重金属及二噁英和呋喃类剧毒有机污染物,由于MSWI飞灰毒性较大^[2]而被许多国家的环保部门列为危险废物^[1,3]。浸出过程是MSWI飞灰中的重金属向外部环境迁移的主要途径,而浸出液中高浓度的重金

属^[4]往往具有很强的毒性与生物累积性,对生态和人类健康构成了严重威胁^[5-7],因此国内外已有不少学者对焚烧飞灰中重金属的浸出进行了一些探讨和研究,目前主要集中在含量和浸出特性、迁移转化特性、存在形态、化学形态、生成机理以及稳定化处理^[8-12]等方面。但对于重金属浸出过程、浸出速率、所需能量等动力学方面的研究还鲜有报道。MSWI

收稿日期: 2012-08-29.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51108100); 广西教育厅科研资助项目(200103YB020); 广西师范大学青年教师成长基金资助项目。

作者简介: 钟山(1980—),男,副教授,主要从事固废处理和水处理方面的研究, E-mail: squock@sina.com.

飞灰中的重金属极易在自然或人为的酸性条件下(如酸雨)浸出而对环境产生极大的危险。Zn 是 MSWI 飞灰中所含的主要重金属,相对于其他重金属其含量一般也比较大,其毒性主要表现为较易引起发育不良和新陈代谢失调^[13];直接损害神经细胞而影响脑功能;引起多种疾病甚至癌症^[14]。

本文研究了飞灰中重金属在不同温度下的浸出过程,结合反应过程分析与微观形貌观测,采用定温法建立了飞灰中重金属 Zn 的浸出动力学模型,以期全面系统研究飞灰中重金属的浸出过程提供有力的理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验样品

本实验所用生活 MSWI 飞灰取自国内某垃圾焚烧厂,粒径 20 目;性状为灰白色粉末,经烘干后测定其主要成分及重金属的含量。

实验测得此飞灰样品主要由 Ca、Cl、O、Na、K、Si 等元素组成,同时 Pb、Zn、Cr 等重金属元素含量也较高,表明其具有较大的潜在危害;表 1、表 2 分别列出了实验所用飞灰的主要元素含量与重金属含量。

表 1 MSWI 飞灰主要组成

Table 1 Major elemental composition of MSWI fly ash

元素	Ca	Na	O	Cl	K	Fe	Si
质量分数	26.24	10.95	32.03	11.25	3.52	6.87	9.14

表 2 MSWI 飞灰中主要重金属含量

Table 2 Major heavy metals of fly ash

元素	Zn	Pb	Cr	Cu	Mn	Cd
含量	7 158.5	2 930.5	290.5	855.5	499	267.5

1.2 实验方法

1.2.1 试验过程

向 100 mL 锥形瓶加入 20 mL 醋酸浸取剂并放入恒温振荡器中。恒温至规定温度后加入 1.000 0 g 飞灰样品,控制 pH 值并以恒定的速度振荡,一定反应时间后取出过滤。取滤液测定溶液中锌离子的浓度,滤后将滤渣用水反复清洗后烘干,碾磨成待测样送 SEM 检测。

1.2.2 主要测定方法

溶液中 Zn 测定采用原子吸收分光光度法,仪器

型号: WFX-110。检测条件: 灯电流 7.5 mA,乙炔气流量 0.35 L/min,空气流量 1.5 L/min。

固样元素分析: XRF 荧光光谱仪器。型号: α 4000 型,扫描时间 3 min/样。

微观形貌: 扫描电子显微镜配 EDS 能谱探头。仪器型号: TESCAN VEGA II LMU。

1.2.3 浸出率

Zn 的浸出率 $X(\text{Zn})$ 定义为: $X(\text{Zn}) = x(\text{Zn}, \text{浸出量}) / x(\text{Zn}, \text{总量})$ 。

2 结果与讨论

2.1 pH 对 Zn 浸出的影响

在浸出时间 18 h、反应温度 298 K、液固比 20 mL/g、振荡速度为 150 r/min 的条件下,选取添加飞灰后醋酸-醋酸钠浸取剂 pH 值序列为 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 进行实验,并得到相应的 Zn 浸出率。

由图 1 可以看出, pH 取 4.0~8.0 时, Zn 的浸出率随 pH 值的增大呈现减小趋势,表明飞灰中的重金属 Zn 在弱酸性环境下易于浸出。pH 值为 4.0,这也是自然条件下酸雨可能达到的 pH 条件, Zn 的浸出率为 39.5%。因此,在单因子实验与动力学试验中考虑不利的自然条件下重金属的对外迁移过程可能造成的最大环境危害,加入飞灰后浸取剂溶液的 pH 控制在 4.0 左右。

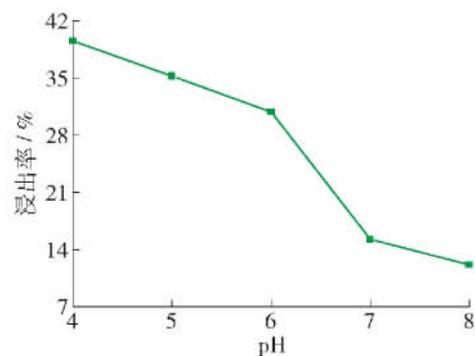


图 1 pH 对 Zn 浸出的影响

Fig. 1 Leaching rate of Zn at different pH

2.2 振荡速度对 Zn 浸出的影响

在浸出时间 18 h、反应温度 298 K、液固比 20 mL/g 及醋酸浸取剂 pH 控制在 4.0 左右的条件下,改变振荡速度(转速),得到相应的 Zn 的浸出率。在固-液多相浸出反应过程中,当控制步骤为外扩散控制时,振荡速度对浸出率影响非常大,通常可提高浸出率 40%~70%^[15]。图 2 显示,提高振荡速度,飞灰中 Zn 的浸出率有所增加,但增加得很少;当搅

拌速度增加到 150 r/min 后,提高振荡速度,Zn 的浸出率已基本保持不变,因此,动力学实验的搅拌速度选择 150 r/min,并且可以认为该条件下,外扩散过程并非飞灰中 Zn 浸出控制步骤.

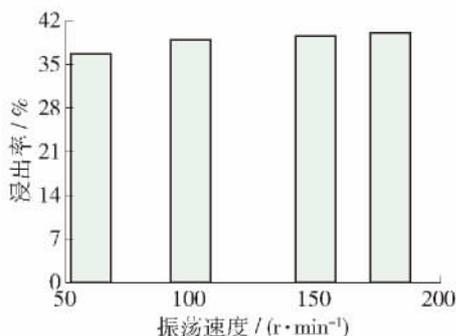


图2 振荡速度对 Zn 浸出的影响

Fig. 2 Leaching rate of Zn at different oscillation speed

2.3 反应时间和温度对 Zn 浸出的影响

选择温度序列为 283、293、303、313 K,时间序列为 0.5、1、1.5、2、3、5、7、10、14、18 h 进行动力学实验,固液比 20 mL/g,转速 150 r/min, pH 为 4.0. 图 3 显示了不同温度下 Zn 的浸出率与时间的关系. 从图 3 可看出,随着反应时间的增加,Zn 的浸出率逐渐增加,但 10 h 后反应速率稍有降低,随着温度升高,Zn 的浸出率等温线整体升高,说明飞灰中重金属 Zn 的浸出过程为吸热反应,但等温线之间差值较小,即浸出率随温度变化并不是很大,说明反应过程对外加能量的要求不是很高.

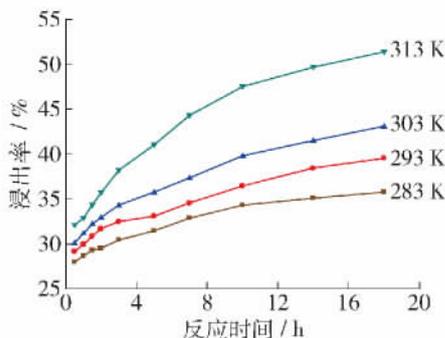


图3 不同温度下 Zn 的浸出率与时间的关系

Fig. 3 Leaching rate of Zn at different reaction time and temperature

2.4 Zn 浸出的宏观动力学模型

2.4.1 动力学模型模拟

飞灰中 Zn 的浸出属于固液非均相反应,反应的快慢由离子扩散速率和化学反应速率决定,由于离子扩散机制和固体颗粒形态都不明确,所以采用模

型拟合、反应过程分析与扫描电镜观测相结合的方法研究其动力学过程. Zn 的浸出率在反应 10 h 后变化不大,因此选择 10 h 前溶液中 Zn^{2+} 浸出率变化来表征浸出反应的进行.

选择 8 种常见的动力学模型^[16]进行拟合,由图线斜率可求浸出速率 k 与时间的关系服从 Arrhenius 方程^[17],即 $k = A \exp(-E_a/RT)$,其中 k 为反应速率常数; E_a 为表观活化能; R 为相关常数; T 为绝对温度. 由 Arrhenius 方程,可得出 $\ln k - 1/T$ 的关系图,由斜率可求出表观活化能. 表观活化能大于 42.0 kJ/mol 的反应为化学反应控制,小于 20.0 kJ/mol 为扩散控制,介于两者之间的为反应与扩散混合控制^[18].

由表 3 可以看出,不同模型拟合出的表观活化能相差较大,且零级、一级、二级、界面-反应控制、界面扩散控制与外扩散模型的拟合计算表观活化能也不尽合理,只有平板内扩散控制模型、圆柱内扩散控制模型与球体内扩散控制的表观活化能符合判定标准. 前面已经分析过外扩散过程并非飞灰中 Zn 浸出控制步骤,平板、圆柱与球体内扩散模型两者的拟合效果在数值上都令人满意,因此不能单从拟合数值上判断 Zn 的浸出过程更适合哪一种模型,具体选择还要依据反应过程与微观形貌的分析.

2.4.2 飞灰微观形貌分析

图 4 为飞灰原样 SEM 照片,图中显示原飞灰颗粒微观形貌中普遍存在球型颗粒,颗粒表面粗糙,边缘轮廓清晰,其余颗粒多为不定型,片状颗粒极为少见;图 5 显示了反应 5 h 后飞灰的微观形貌,反应 5 h 后,由于飞灰表面的可溶物的溶解及酸溶液的冲刷,使飞灰粗糙的表面变得相对平滑;图 6 显示了反应 14 h 后飞灰的微观形貌,虽然飞灰颗粒的总体形貌没有改变,但是其表面变得更平滑且同时出现了薄片状晶体沉淀,沉淀经 SEM 自带的 EDS 探头进行微区元素分析,为硫酸钙和硅酸钙. 图 4~图 6 的电镜检测结果表明,随着反应的进行,飞灰球状颗粒表面形貌虽有所变化,但整体形貌始终维持球状,片状、柱状颗粒则极为少见,因此,平板与圆柱内扩散控制模型不符合微观形貌观测结果,球体内扩散模型与飞灰微观形貌相对较为吻合.

2.4.3 反应过程理论模型

在酸性条件下反应初期,飞灰表面的可溶性物质溶解,也可能包含部分重金属离子溶解. 主体浸出反应阶段 H^+ 需要进入飞灰孔道与 Zn 反应,可溶性产物也要穿过飞灰孔道进入液相主体. 因此实际

表 3 Zn 的动力学拟合常数与表观活化能

Table 3 Kinetic constants and apparent activation energy of Zn obtained with different models

模型名称	参数	283 K	293 K	303 K	313 K	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	E_a 判定	符合是否
零级反应控制	k	0.006 5	0.007 1	0.009 7	0.016 6	22.735	>42	否
$1 - X = kt$	R^2	0.983 4	0.953 2	0.969 4	0.977 4			
一级反应模型	k	0.009 4	0.010 6	0.014 9	0.027 7	26.073	>42	否
$\ln(1 - X) = kt$	R^2	0.986 3	0.958 6	0.976 0	0.986 2			
二级反应模型	k	0.013 7	0.015 8	0.023 1	0.046 4	29.402	>42	否
$(1 - X)^{-1} = kt$	R^2	0.988 8	0.963 6	0.981 6	0.992 8			
界面-反应控制	k	0.002 8	0.003 1	0.004 3	0.007 8	24.739	>42	否
$(1 - X)^{1/3} = kt$	R^2	0.985 3	0.957 5	0.973 8	0.983 6			
界面-扩散控制	k	0.001 7	0.002 1	0.003 0	0.006 1	30.534	0 ~ 20	否
$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = kt$	R^2	0.989 8	0.970 7	0.983 4	0.993 2			
平板内扩散控制	k	0.008 9	0.009 5	0.012 6	0.019 9	19.616	0 ~ 20	是
$(1 - X)^2 = kt$	R^2	0.980 2	0.947	0.961 8	0.966 3			
圆柱内扩散控制	k	0.007 5	0.007 9	0.010 1	0.015 3	17.339	0 ~ 20	是
$(1 - X) + X \ln X = kt$	R^2	0.977 1	0.941 3	0.957 1	0.958 2			
球体内扩散控制	k	0.027 6	0.030 4	0.041 8	0.072 4	19.831	0 ~ 20	是
$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2X = kt$	R^2	0.988 9	0.954 6	0.970 6	0.979 2			
外扩散	k	0.006 5	0.007 1	0.009 7	0.016 6	22.735	0 ~ 20	否
$1 - X = kt$	R^2	0.983 4	0.953 2	0.969 4	0.977 4			

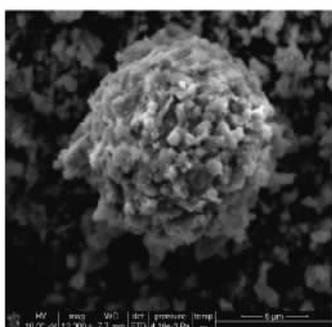


图 4 飞灰原样 SEM 照片
Fig. 4 SEM image of MSWI fly ash



图 5 反应 5 h 后飞灰 SEM 照片
Fig. 5 SEM image of MSWI fly ash after 5 h

的传质过程包括了以下 7 个步骤:

- 1) 反应物 H^+ 由液相主体扩散到达边界层界面;
 - 2) 反应物 H^+ 由边界层界面经过过渡层及滞留液膜扩散到达飞灰颗粒核表面;
 - 3) 反应物 H^+ 由飞灰颗粒表面进入飞灰孔道中;
 - 4) H^+ 与 Zn 在反应点上进行化学反应;
 - 5) 可溶性 Zn 由反应点扩散到达飞灰颗粒核表面;
 - 6) 可溶性 Zn 扩散通过固液界面层;
 - 7) 可溶性 Zn 由固液界面层扩散进入液相主体.
- 其中 1)、7) 为外扩散过程 2)、6) 为界面扩散

过程 3)、5) 为内扩散过程 4) 为反应过程, 针对不同的情况 4 个过程进行的速率各不相同, 其中最慢的称为控制步骤, 控制步骤进行的速率决定了整个宏观反应的速率. 由动力学模型拟合结果可知, 外扩散与反应控制模型均不适用于 Zn 的浸出过程. 垃圾焚烧飞灰中重金属 Zn 的浸出动力学过程属于内扩散控制, 因此, 传质的阻力主要集中在内扩散过程 3) 与 5) .

SEM 照片显示, 飞灰颗粒未见明显的片状或柱状形貌, 主要以类似球体形貌和无规则颗粒形貌为

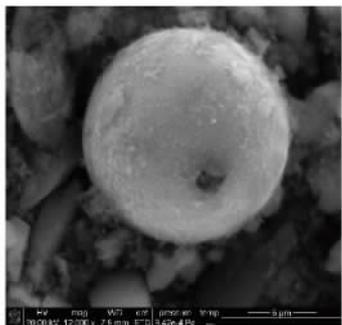


图6 反应14 h后飞灰SEM照片

Fig.6 SEM image of MSWI fly ash after 14 h

主 因此以三维收缩机制建立的球体内扩散模型在微观形貌上最适于飞灰中 Zn 的浸出动力学过程, Zn 浸出率与时间的关系可描述为 $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2X = -A \exp(-Ea/RT) t$. 在 4 个温度条件下该模型拟合效果都比较好(如图 7), 相关系数均大于等于 0.98. 由 $\ln k - 1/T$ 作图(见图 8), 斜率为 $-Ea/R = -2385.25$, 在实验条件下得到表观活化能约 19.831 kJ/mol, 可见整个反应需要外加能量较低.

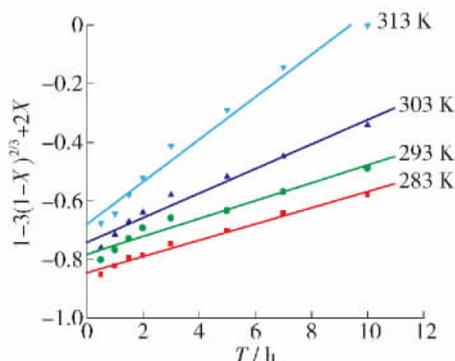


图7 球体内扩散模型拟合结果

Fig.7 Fitting results of sphere controlled by internal

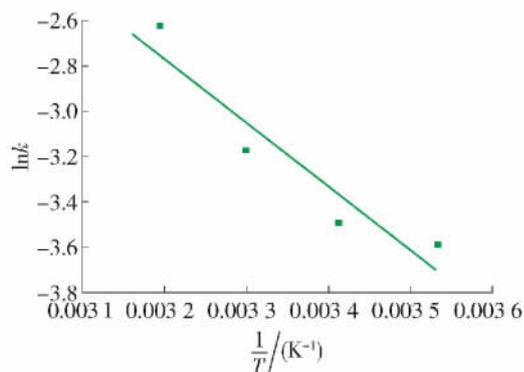


图8 表观活化能计算

Fig.8 Relationship of $\ln k$ and $1/T$ in sphere controlled by internal diffusion

3 结论

1) 浸出 pH 值在 4.0 ~ 8.0 时, Zn 的浸出率随 pH 值的增大呈现减小趋势, 飞灰中的重金属 Zn 在弱酸性环境下比较容易浸出.

2) 振荡速度对飞灰中 Zn 的浸出率影响很小, 外扩散过程不是 Zn 浸出的控制步骤.

3) MSWI 飞灰中 Zn 的浸出过程属吸热过程, 但所需能量较低, 适用球体内扩散模型, 其浸出率与时间的关系为 $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2X = 18.25 \exp(-2385.25/T) / t$. 本次实验条件下得到浸出表观活化能约为 19.831 kJ/mol.

4) SEM 观测结果显示: 随着反应的进行, 大部分 MSWI 飞灰颗粒虽然表面发生不同程度的溶解, 但在反应前后仍然维持球状或类似球状微观形貌, 这也为球体内扩散模型提供了微观尺度的证据.

参考文献:

- [1] 朱伟, 郝庆菊, 江长胜, 等. 重庆市垃圾焚烧飞灰特性及重金属浸出行为的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(6): 1391-1396.
ZHU Wei, HAO Qing-ju, JIANG Chang-sheng, et al. Study on characteristics and leaching behavior of heavy metals from municipal solid wastes incineration fly ash in Chongqing [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(6): 1391-1396. (in Chinese)
- [2] 丁世敏, 谢金萍, 封享华. 垃圾焚烧飞灰中重金属分布特性研究[J]. 工业安全与环保, 2010, 36(2): 20-23.
DING Shi-min, XIE Jin-ping, FENG Xiang-hua. Heavy metals distribution characteristics research in municipal solid waste incineration flying ash [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2010, 36(2): 20-23. (in Chinese)
- [3] 丁世敏, 杨兴玲, 封享华, 等. 垃圾焚烧飞灰中典型重金属形态分布研究[J]. 无机盐工业, 2009(11): 49-52.
DING Shi-min, YANG Xing-ling, FENG Xiang-hua, et al. Study on speciation distribution of typical heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009(11): 49-52. (in Chinese)
- [4] 周宇, 马增益, 马攀, 等. 危险废物焚烧飞灰熔融处理过程中重金属行为的研究[J]. 能源与环境, 2011(1): 41-51.
ZHOU Yu, MA Zeng-yi, MA Pan, et al. Analysis on the behavior of heavy metals during melting process of hazardous waste incinerator fly ash [J]. Energy and Environment, 2011(1): 41-51. (in Chinese)

- [5] FENG S L, WANG X M, WEI G J, et al. Leachates of municipalsolid waste incineration bottom ash from Macao: heavy metal concentrations and genotoxicity [J]. *Chemosphere*, 2007, 67(6): 1133-1137.
- [6] WEBER J, KARCZEWSKA A, DROZD J, et al. Agricultural and ecological aspects of a sandy soil as affected by the application of municipal solid waste composts [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2007, 39(6): 1294-1302.
- [7] REIS M F, SAMPAIO C, BRANTES A, et al. Human exposure to heavy metals in the vicinity of Portuguese solid waste incinerators-Part1: biomonitoring of Pb, Cd and Hg in blood of the general population [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2007, 210(3/4): 439-446.
- [8] 金晶, 王琪, 李航, 等. 垃圾焚烧飞灰中重金属的分布规律及浸出特性[J]. *环境科学与技术*, 2007, 30(4): 1-3.
JIN Jing, WANG Qi, LI Hang, et al. Distribution and leaching characteristics of heavy metals in MSWI fly ash [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 30(4): 1-3. (in Chinese)
- [9] CHEN Y, ZHANG Y G, LI Q H, et al. Effects of chlorides on Cd partitioning and speciation in a simulated MSW incinerator [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(5): 1446-1451.
- [10] KLÁRA P, JÓZSEF H. Chemical fractionation of a fly ash sample by a sequential leaching method [J]. *Fresenius J Anal Chem*, 2001, 371: 838-842.
- [11] SHI H S, KAN L L. Leaching behavior of heavy metals from municipal solid wastes incineration(MSWI) fly ash used in concrete [J]. *Journal of Hazard Material*, 2009, 164: 750-754.
- [12] WANG X T, XU B, JIN B S, et al. Pollution and control of heavy metals in fly ashes from municipal solid waste incinerator [J]. *Boiler Technology*, 2007, 38(1): 64-67.
- [13] 金晶. 垃圾焚烧飞灰中重金属热分离工艺研究[D]. 重庆: 西南大学资源环境学院, 2007.
JIN Jing. Thermal separation technology of heavy metals in MSWI fly ash [D]. Chongqing: College of Resources and Environments, Southwest University, 2007. (in Chinese)
- [14] 赵丽, 王凤龙, 杨慧, 等. 重金属锌单克隆抗体的制备及鉴定[J]. *生物技术通报*, 2011(7): 214-219.
ZHAO Li, WANG Feng-long, YANG Hui, et al. Preparation and characterization of specific monoclonal antibodies against zinc [J]. *Biotechnology Bulletin*, 2011(7): 214-219. (in Chinese)
- [15] 贺山明, 王吉坤, 阎江峰, 等. 高硅氧化铅锌矿加压酸浸中锌的浸出动力学[J]. *有色金属冶炼*, 2011, 1: 63-66.
HE Shan-ming, WANG Ji-kun, YAN Jiang-feng, et al. Leaching kinetics of zinc extracted from pressure leaching of high silica Pb-Zn oxide ore in sulfuric acid medium [J]. *Nonferrous Metals*, 2011, 1: 63-66. (in Chinese)
- [16] 彭书传, 黄川徽, 陈天虎, 等. 苏皖沉积型坡缕石酸溶动力学研究[J]. *硅酸盐学报*, 2004(11): 1399-1404.
PENG Shu-chuan, HUANG Chuan-hui, CHEN Tian-hu, et al. Kinetics of acid dissolution of palygorskite deposited in Jiangsu and Anhui provinces [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004(11): 1399-1404. (in Chinese)
- [17] 许越. 化学反应动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 2-16.
- [18] 孙康. 宏观反应动力学及其解析方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 4-5.

(责任编辑 张 蕾)