

垃圾焚烧飞灰处理高浓度含磷废水的动力学

钟山^a, 王里奥^{a,b}, 刘元元^b, 董婧蒙^a

(重庆大学 a. 资源及环境科学学院; b. 重庆大学 三峡库区生态环境重点实验室, 重庆 400030)

摘要:采用能谱分析(EDS), 荧光光谱分析(XRF), 透射电子显微镜(TEM)测试的手段结合水化学理论研究了垃圾焚烧(MSWI)飞灰去除废水中高浓度磷酸盐的动力学。结果表明:MSWI飞灰除磷速率较快, 303 K下30 min磷去除率95%;除磷过程宏观表现为吸热过程, 但对外加能量要求较低;除磷反应对MSWI飞灰中的重金属有很好的稳定化效果, 反应后溶液中重金属未检出。化学沉淀是MSWI飞灰除磷的主要机制, Ca、Fe、Zn等均可作为反应提供阳离子。反应物 PO_4^{3-} 与可溶性产物的内扩散过程是飞灰除磷的控制步骤, 宏观动力学过程适用于球体内扩散控制模型, 磷酸盐反应率与时间的关系可描述为 $1-3(1-X)^{2/3}+2X=kt$, 实验得到表观活化能约10.06 kJ/mol。

关键词:垃圾焚烧飞灰; 磷酸盐; 动力学

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2009)05-0117-05

Kinetics of Concentrated Phosphates Removal by Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash

ZHONG Shan^a, WANG Li-ao^{a,b}, LIU Yuan-yuan^b, DONG Jing-meng^a

(a. College of Resources and Environmental Science; b. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-environmental, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China)

Abstract: Kinetics of phosphates removal by Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) fly ash were investigated with the tests of EDS, XRF and TEM. It was shown that 95% of phosphates was removed by MSWI fly ash in 30min under 303 K. The process was heat in-taking process whereas the heat amount required was small. Heavy metals were stabilized during the process and no heavy metals were detected in solution after reaction. Chemical precipitation was the main way of phosphates removal. Ca, Fe, Zn etc. can provide cations for phosphates removal reaction. The macro kinetics of phosphates removal by MSWI fly ash can be represented by the model of sphere internal diffusion control. And internal diffusion process of PO_4^{3-} and soluble products were the controlling step. The relation between reaction rate of phosphate (X) and reaction time (t) can be represented as $1-3(1-X)^{2/3}+2X=kt$; the apparent activation energy was about 10.06kJ / mol.

Key words: MSWI fly ash; phosphates; kinetics

垃圾焚烧飞灰(以下简称飞灰)在化学组成上属 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 体系^[1],同时还含有多种重金属^[2-4],一般按危险废物进行管理。在飞灰稳定化处理的同时进行资源化利用是中国鼓励的方式,也

是研究的热点^[5-9]。工业排放高浓度含磷废水(如涂装废水中磷浓度达100 mg/L^[10-11])是水体磷污染并引发富营养化的重要原因。飞灰中含有一定量的钙、铝、铁盐^[12],可溶性重金属盐也可为磷酸根的沉

收稿日期:2009-04-20

基金项目:国家自然科学基金项目(50808184);重庆大学科技创新基金项目(200811A1A0050294)

作者简介:钟山(1980-),男,博士生,主要从事水处理研究,(E-mail)squock@sina.com。

王里奥(联系人),女,教授,博士生导师,主要从事废物处理研究,(E-mail>wangliao@cq172.com。

淀提供阳离子,这对飞灰中重金属还能起到稳定化作用,因此用飞灰除磷具有理论可行性和实际应用价值,但目前的研究报道还十分少见。

蒋建国^[13]等研究表明,当磷酸盐投加量为 3% 时,飞灰中 Pb、Cd 和 Zn 的浸出浓度分别降低了 97.5%、91.6% 和 95.5%,且产物 pH 稳定性很强。胡雨燕^[14]等研究表明,水热条件下磷酸盐可有效稳定化飞灰中重金属,对于毒性较大的 Pb 和 Cd,其浸出浓度可降低 99%。研究表明飞灰经磷酸盐处理后具有较好的环境安全性^[13,14]。该文通过能谱分析(XEDS)、荧光光谱分析(XRF)、透射式电子显微镜(TEM)等手段,从飞灰的结构成分入手,研究了其去除水中高浓度磷酸盐的效果与机理,建立了飞灰除磷的宏观动力学模型,为高浓度含磷废水的处理及飞灰的无害化和资源化进行了有意义的探索。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

垃圾焚烧飞灰:取自重庆某垃圾焚烧厂。高浓度磷废水:配制 KH_2PO_4 溶液 100 mg/L。

1.2 试验方法

1.2.1 基础试验 将 50 mL 浓度 100 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液加入碘量瓶后盖紧瓶塞放入恒温振荡器,恒温至 298 K 后加入 0.900 0 g 飞灰,盖紧瓶塞以 180 r/min 的速度振荡,40 min 后取出以 4 000 r/min 的转速离心分离。取上清液测定溶液磷酸盐与重金属浓度;固体残余物反复清洗后离心分离,将沉降物干燥碾磨成待测样送 TEM 与此表面积(BET)检测。

1.2.2 动力学试验 将 50 mL 浓度 100 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液加入碘量瓶盖紧瓶塞放入恒温振荡器(温度序列为 283 K、293 K、303 K),然后加入 0.900 0 g 飞灰,盖紧瓶塞后以 180 r/min 的速度恒温振荡,一定时间(时间序列为 5 min、10 min、15 min、20 min、25 min、30 min)后取出离心分离,转速 4 000 r/min。取上清液测定溶液磷酸盐浓度。

1.2.3 主要测定方法 磷酸盐浓度用钼锑抗比色法测定,仪器为 723 型分光光度计;飞灰中重金属浸出采用固体废物浸出毒性浸出方法;重金属含量用原子吸收分光光度法检测;TEM 检测仪器型号:TECNAI10。固样重金属含量用 XRF 荧光光谱法,仪器型号 $\alpha 4000$;元素组成分析用扫描电镜配 XEDS 能谱,仪器型号:TESCAN VEGA II LMU。

2 结果与讨论

2.1 反应时间与温度对除磷效果的影响

从图 1 可看出,磷酸盐去除率随反应时间增加而增加,但 10 min 以后反应速率有所降低,尤其在温度较低的 283 K、293 K 比较明显。随着温度的提升,去除率等温线整体升高,说明飞灰除磷过程宏观表现为吸热过程。反应温度 303 K 时 25 min 以后溶液中磷酸盐的去除率已达 90% 以上,30 min 以后达到 95%,表明反应过程对外加能量的要求不高。

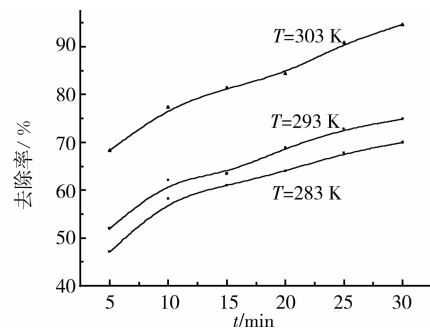


图 1 不同反应时间与温度磷的去除率

2.2 飞灰除磷过程各相中重金属含量分析

表 1 显示飞灰原样中重金属含量很高,除磷反应后的溶液中 Pb、Hg、Cr、Zn、Mn、Cu 均未检出,表明该过程中重金属并没有进入溶液而流失从而保证了除磷过程的环境安全性。除磷反应后飞灰浸出液中重金属离子含量远远低于原灰的浸出量,Hg、Cr 甚至没有检出,表明除磷过程对飞灰中的重金属具有显著的稳定化作用。这主要是可溶性重金属通过反应转化为难溶的磷酸盐形态。

表 1 飞灰及其溶出液中的重金属含量

	Pb	Zn	Hg	Mn	Cr	Cu
飞灰中重金属含量/(mg · kg ⁻¹)	1 625.07	5 594.03	22.08	1 158.44	575.87	748.62
反应后溶液重金属浓度/(mg · L ⁻¹)	< 0.02	< 0.002	< 0.000 1	< 0.002	< 0.003	< 0.002
原飞灰浸出液重金属浓度/(mg · L ⁻¹)	10.70	157.8	0.018	8.906	0.214	4.180
反应后飞灰浸出液重金属浓度/(mg · L ⁻¹) ^{1.092 国内外学者}	17.791	< 0.000 1	1.272	< 0.003	0.340	

注: 50 ml 溶液中磷浓度 100 mg/L, T=298 K, t=40 min

2.3 飞灰除磷化学沉淀过程

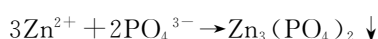
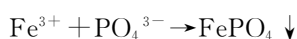
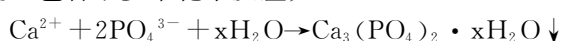
飞灰样品比表面积很小(仅 1.93 m²/g),吸附能力弱,吸附作用不是除磷的主导作用。由表 3 可看出飞灰中 Ca, Al, Fe 的含量之和约占了总

量的 1/4,这 3 种元素的盐也是目前最常用的磷沉淀剂,而飞灰中的其他可溶性重金属也能与磷酸盐形成难溶物如: Zn₃(PO₄)₂, Pb₃(PO₄)₂, Hg₃(PO₄)₂等。

表 3 飞灰原样元素组成表/%

元素	O	Ca	C	Si	Al	Fe	P	Zn	Na	Nb	Cl	K
含量	41.25	12.78	10.32	8.32	6.39	5.16	2.57	2.50	2.45	2.19	1.66	1.57

由于飞灰中金属氧化物(如 MgO 等)的存在使其浸出液显碱性,这也为磷酸盐的化学沉淀提供了必要的 pH 条件,因此飞灰除磷的主导作用是化学沉淀且包含了多个化学反应如:



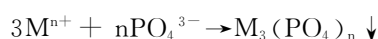
这些沉淀反应在去除磷酸盐的同时也实现了这部分重金属的稳定化。所以飞灰除磷过程并不是单一反应,而是多个反应共同进行的结果,并且这些反应在除磷过程中是难以分开的,因此单独对其中某个反应进行动力学研究很难实现,也缺乏实际意义。而除磷才是本研究的主要目的,那么选择通过溶液中磷酸盐的浓度变化来描述反应的宏观动力学过程更具实际意义。

2.4 飞灰除磷的宏观动力学模型

2.4.1 动力学模型模拟 飞灰除磷属固液非均相反应。反应的快慢取决于离子扩散速率和化学反应的快慢。由于离子扩散机制和固体颗粒形态都尚未明确,所以尝试用模型拟合、反应过程分析与透射电

镜观测相结合的方法研究其动力学过程。由溶液中磷酸盐的浓度变化来表征反应进行程度。

将所有除磷反应统一表示为:



磷酸盐反应率表示为:

$$X = (n_0 - n_1) / n_0$$

式中 n_0 为磷酸盐初始浓度, n_1 为磷酸盐残余浓度。

通过检测该反应磷酸根的反应率 X 来对宏观动力学进行表征。选择了最为常见的 9 种动力学模型^[15]进行拟合,要进一步判定哪种模型能最好地描述这一过程,必须考虑表观活化能是否符合对应模型的基本要求。根据不同模型拟合出的不同温度下的反应速率常数 k ,以 Arrhenius 公式: $k = k_0 \exp(-Ea / RT)$

其中 k 为反应速率常数; k_0 为指前因子; Ea 为表观活化能; R 为气体常数; T 为绝对温度。 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图可求出表观活化能。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,介于之间的为反应与扩散混合控制^[16]。

表 4 飞灰除磷动力学拟合常数与表观活化能

模型名称		283 K	393 K	303 K	$Ea / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Ea 判定	是否符合
零级反应控制	k	0.008 4	0.008 7	0.010 0	6.02	>42.0	否
$1-X$	R^2	0.989 0	0.940 3	0.975 9			
一级反应模型	k	0.021 1	0.025 1	0.067 0	40.81	>42.0	否
$\ln(1-X)$	R^2	0.951 8	0.971 0	0.953 2			
二级反应模型	k	0.054 6	0.074 7	0.556 7	80.49	>42.0	是
$(1-X)^{-1}$	R^2	0.970 4	0.981 8	0.817 2			
界面-反应控制	k	0.005 2	0.005 9	0.011 6	28.35	>42.0	否
$(1-X)^{1/3}$	R^2	0.939 2	0.963 0	0.977 1			
界面-扩散控制	k	0.009 1	0.009 1	0.007 7	-5.86	0~20.0	否
$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$	R^2	0.895 0	0.927 6	0.933 2			
平板内扩散控制	k	0.006 8	0.006 2	0.003 2	-22.46	0~20.0	否
$(1-X)^2$	R^2	0.854 5	0.892 0	0.880 6			
圆柱内扩散控制	k	0.067 2	0.074 2	0.131 1	23.61	0~20.0	否
$(1-X)+X\ln X$	R^2	0.929 4	0.956 6	0.979 6			

续表 4

模型名称		283 K	393 K	303 K	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	E_a 判定	是否符合
球体内扩散控制	k	0.024 3	0.025 6	0.032 3	10.06	0~20.0	是
$1-3(1-X)^{2/3}+2X$	R^2	0.914 1	0.944 5	0.981 0			
外扩散控制	k	0.008 4	0.008 7	0.010 0	6.02	<42.0	是
$1-X$	R^2	0.9890	0.940 3	0.975 9			

注: X 为反应率, k 为反应速率常数/ min^{-1} , R 为相关系数

表 4 显示不同模型拟合出的表观活化能相差较大,且零级、一级、界面-反应控制与圆柱内扩散控制模型的表观活化能也不尽合理。球体内扩散控制模型、外扩散模型与二级反应控制模型的表观活化能符合判定标准。但在 303 K 条件下二级反应控制模型拟合 R^2 仅 0.817 2,并且表观活化能高达 80.49 kJ/mol,也就是说该反应的进行需要很高的外加能量,这与实际常温下除磷反应即可进行得比较彻底相矛盾。因此单从拟合数值上来说表外扩散模型与球体内扩散控制模型更适合描述除磷过程,具体选择还要依据反应过程的分析。

2.4.2 飞灰微观形貌分析 图 2 为飞灰 TEM 照片,飞灰微观形貌总体呈不规则颗粒堆积形态,堆积较厚或原子序数较大物质的部分形成较大衬度。飞灰颗粒没有规整的形态分布和均一的颗粒尺度,但片状或长柱状颗粒极为少见,因此固液反应界面的收缩维次应该是以三维为主的。所以在动力学模型中以三维收缩机制建立的球体内扩散模型与飞灰微观形貌相对最为吻合。

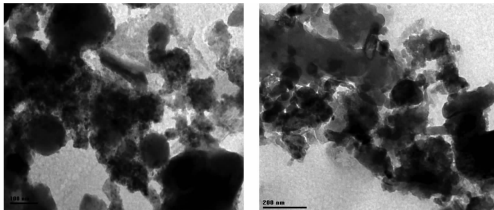


图 2 飞灰原样 TEM 照片

2.4.3 反应过程理论模型 在碱性条件下反应初期飞灰表面的 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 等阳离子与 PO_4^{3-} 反应生成磷酸盐沉淀包裹在颗粒表面形成产物层阻碍离子扩散。主体反应阶段 PO_4^{3-} 需要穿过产物层与阳离子反应,可溶性产物也要穿过产物层进入液相主体,因此实际的传质过程包括了以下 7 个步骤:

- 1) 反应物 PO_4^{3-} 由液相主体扩散到达固液界面层
- 2) 反应物 PO_4^{3-} 由固液界面层扩散到达磷酸盐沉淀形成的产物层表面
- 3) 反应物 PO_4^{3-} 通过产物层扩散到未反应的飞灰颗粒核表面;
- 4) PO_4^{3-} 与可沉淀阳离子 M^{n+} 在颗粒核表面上

反应生成磷酸盐沉淀;

5) 生成物磷酸盐沉淀继续增厚产物层,其他可溶性产物由颗粒核表面通过产物层扩散到固液界面层;

6) 可溶性产物扩散通过固液界面层;

7) 可溶性产物由固液界面层扩散进入液相主体。

由于主体反应主要发生在飞灰颗粒核表面,所以传质的阻力主要集中在内扩散过程 3) 与 5), 而外扩散过程 1) 与 7) 以及界面扩散过程 2) 与 6) 的阻力相对要小得多。也就是说飞灰除磷过程应属于内扩散控制,其中反应物 PO_4^{3-} 与可溶性产物扩散通过产物层是整个反应过程的控制步骤。由于反应的发生使未反应的飞灰颗粒核表面同时向颗粒中心收缩(见图 3),是典型的扩散边界移动的不稳定内扩散过程,其扩散过程与固体颗粒的几何形状有关。

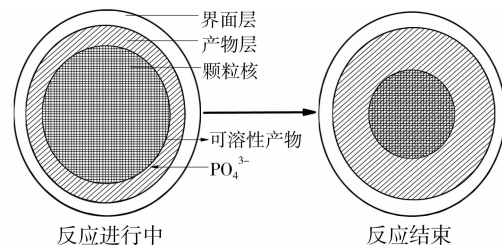


图 3 飞灰除磷主体过程的理论模型(内扩散)

TEM 照片显示以三维收缩机制建立的球体内扩散模型相对最适于飞灰除磷的动力学过程,磷酸盐反应率与时间的关系可描述为 $1-3(1-X)^{2/3}+2X = -k_0 \exp(-E_a/RT)t$, 在实验条件下得到表观活化能约 10.06 kJ/mol。在 3 个温度条件下该模型拟合效果都比较好(如图 4),相关系数均 >0.95 。

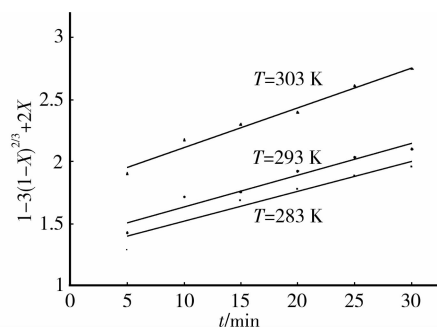


图 4 球体内扩散模型拟合效果

3 结 论

1) 飞灰除磷反应速率较快, 303 K 下 30 min 磷去除率达 95%; 除磷过程宏观表现为吸热过程, 但对外加能量要求较低。除磷反应后飞灰浸出液中重金属含量远低于原灰浸出量; 反应后溶液中 Pb、Hg、Cr、Zn、Mn、Cu 均未检出。飞灰除磷具有满意的除磷效果, 同时对飞灰中的重金属有很好的稳定化效果, 达到了废物资源化目标。

2) 化学沉淀是飞灰除磷的主要机制, 但除磷过程并不是单一反应, 而是多个反应共同进行的结果。Ca²⁺、Fe³⁺、Al³⁺ 与 PO₄³⁻ 反应生成磷酸盐沉淀是除磷反应的主要过程, 其他重金属离子如 Zn²⁺、Pb²⁺ 等也可为沉淀反应提供阳离子。

3) 飞灰除磷的宏观动力学过程最适用于球体内扩散控制模型, 反应物 PO₄³⁻ 与可溶性产物的内扩散过程是飞灰除磷的控制步骤。磷酸盐反应率 X 与时间 t 的关系可描述为 $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2X = k_0 \exp(-Ea/RT)t$, 在此次实验条件下得到的表观活化能约为 10.06 kJ/mol。

参考文献:

- [1] 田书磊, 王琪, 汪群慧, 等. 垃圾焚烧飞灰熔融过程中重金属固化特性[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(10): 1576-1580.
TIAN SHU-LEI, WANG QI, WANG QUN-HUI, et al. Characteristics of heavy metals during melting and solidification of MSWI fly ash[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2008, 40(10): 1576-1580.
- [2] SHI HUI-SHENG, KAN LI-LI. 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.
- [3] WU H Y, TING Y P. Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash—Chemical leaching and fungal bioleaching [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 38(6): 839-847.
- [4] JIANG YONG-HAI, XI BEI-DOU, LI XIU-JIN. Effect of water-extraction on characteristics of melting and solidification of fly ash from municipal solid waste incinerator[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161: 870-877.
- [5] WANG K S, LIN K L, LEE C H. Melting of municipal solid waste incinerator fly ash by waste-derived thermite reaction [J]. Journal of Hazard Material, 2009, 162: 338-343.
- [6] CULTRONE G, SEBASTIÁN E. Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23: 1178-1184.
- [7] LEE T, RAO M. Recycling municipal incinerator fly-ash and scrubber-ash into fused slag for the substantial replacement of cement in cement mortars [J]. Waste Management, 2009, 29: 1952-1959.
- [8] LEE T C, WANG W J, SHIH P Y. Slag-cement mortar made with cement and slag vitrified from MSWI fly-ash/scrubber-ash and glass frit [J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(9): 1914-1921.
- [9] PARK Y J, HEO J. Conversion to glass-ceramics from glasses made by MSW incinerator fly ash for recycling [J]. Ceramics International, 2002, 28(6): 689-694.
- [10] 张显忠, 张智, 魏虎兵. 酸洗磷化废水处理工程[J]. 水处理技术, 2007, 33(8): 85-87.
ZHANG XIAN-ZHONG, ZHANG ZHI, WEI HUI-BING. Process and practice of phosphorus containing wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2007, 33(8): 85-87.
- [11] 李长江, 郭一令, 王希辉, 等. 高浓度含磷废水治理工艺研究[J]. 环境科学与管理, 2005, 30(5): 61-63.
LI CHANG-JIANG, GUO YI-LING, WANG XI-HUI, et al. Study on treatment of high concentrated phosphorus containing wastewater [J]. Environmental Science and Management, 2005, 30(5): 61-63.
- [12] 王军, 蒋建国, 隋继超, 等. 垃圾焚烧飞灰基本性质的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(11): 2283-2287.
WANG JUN, JIANG JIAN-GUO, SUI JI-CHAO. Fundamental properties of fly ash from municipal solid waste incineration [J]. Environmental Science, 2006, 27(11): 2283-2287.
- [13] 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 JIAN-GUO, ZHANG YAN, XU XI, et al. Heavy metal stabilization in municipal solid waste incineration fly ash using soluble phosphate [J]. Environmental Science, 2005, 26(4): 191-194.
- [14] 胡雨燕, 陈德珍. 水热条件下磷酸盐稳定垃圾焚烧飞灰的研究[J]. 建筑材料学报, 2008, 11(1): 121-126.
HU YU-YAN, CHEN DE-ZHEN. Study of incineration fly ash stabilization with phosphate under hydrothermal condition [J]. Journal of Building Materials, 2008, 11(1): 121-126.
- [15] 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 Paligorskite Deposited in Jiangsu and Anhui Province [J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 2004, (11): 1399-1404.
- [16] 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.

(编辑 王秀玲)