

DOI:10.13409/j.cnki.jdpme.2020110928

生活垃圾焚烧底灰对亚甲基蓝的吸附性能研究*

田盎然¹, 唐强¹, 张宇², 史培新¹

(1. 苏州大学轨道交通学院, 江苏 苏州 215141; 2. 京都大学地球环境学舍, 日本 京都 606-8501)

摘要: 垃圾焚烧底灰(MSWI底灰)是垃圾焚烧的副产品之一,将MSWI底灰应用于透水路基,不仅能满足透水路基强度和渗透性需求,还能吸附雨水径流中的有机污染物。以苏州七子山垃圾焚烧厂MSWI底灰为原料,通过吸附试验及扫描电子显微镜(SEM),对其作为透水路基材料的吸附性能及机理进行了研究。结果表明,MSWI底灰的微观结构为球状结构,具有较大比表面积,粒径小于7.6 mm的底灰比表面积约为 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 。可溶盐的溶解也能够增加吸附点位,从而促进有机物的吸附。动力学模型和等温吸附模型揭示了吸附为单分子层吸附,吸附能够在200 min内达到平衡。由于可溶盐的溶解,表面具有一定的非均匀性,非均匀系数为0.75。根据Langmuir等温吸附模型计算,其对亚甲基蓝的最大吸附量约为 5.44 mg/g 。

关键词: MSWI底灰; 透水路基; 吸附; 微观结构

中图分类号: U414 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2132(2021)03-0491-06

Adsorption Properties of Incineration Bottom Ash of Municipal Solid Waste for Methylene Blue

TIAN Aangran¹, TANG Qiang¹, ZHANG Yu², SHI Peixin¹

(1. School of Rail Transportation, Soochow University, Suzhou 215141, China;

2. Global Environmental Studies, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan)

Abstract: As a by-product of municipal solid waste incineration, municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash can be used as a permeable subgrade material, which can meet the requirement of strength and permeability, and adsorb the organic pollutants in the rainwater. In this paper, a series of adsorption tests and SEM tests were conducted to study its adsorption ability and mechanism. The results show that, its microstructure is globular, and has a large specific surface area, which is about $10\text{ m}^2/\text{g}$ for bottom ash with particle size less than 7.6 mm. The dissolution of soluble salts can also increase the adsorption sites, thus promoting the adsorption of organic pollutants. The kinetic models and isothermal adsorption models reveal that the adsorption is monolayer adsorption, and the adsorption can reach equilibrium within 200 min. Due to the dissolution of soluble salts, the surface has certain heterogeneity, and the nonuniform coefficient is 0.75. According to the Langmuir isotherm adsorption model, the maximum adsorption capacity of methylene blue is about 5.44 mg/g .

Keywords: MSWI bottom ash; permeable subgrade; adsorption; microstructure

* 收稿日期:2020-06-22;修回日期:2020-11-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51778386,51708377)、江苏省自然科学基金项目(BK20170339)资助

作者简介:田盎然(1996—),男,硕士研究生。主要从事道路工程材料研究。E-mail:ganguo@126.com

通讯作者:唐强(1985—),男,教授,博士。主要从事道路工程材料研究。E-mail:tangqiang@suda.edu.cn

引言

近年来,随着工业化和城市化进程的推进,我国城市垃圾迅速增长。据国家统计局提供的数据显示,仅2018年,全国生活垃圾产生量达2亿多吨,约有2/3的城市陷入垃圾围城的困境^[1]。对于高产量和高污染性的固体废弃物,常规的处置方式主要包括卫生填埋、堆肥和焚烧等^[2-3]。由于焚烧技术可同时实现城市垃圾减容、减重、热能回收、高温灭菌等目的,已成为我国不少城市垃圾处理的首选技术^[4]。

生活垃圾焚烧底灰(MSWI底灰)是垃圾焚烧后的主要副产品,约占垃圾焚烧前总质量的25%左右^[5]。越来越多的垃圾采用焚烧法进行处置,据推测,至2019年底,我国仅城市生活垃圾焚烧产生的底灰就将达到2100万吨。如此大量MSWI底灰的不断产生,带来了处置困难。目前,MSWI底灰主要用于回填垃圾场、制作聚合生产空心砖以及制作混凝土骨料等,但这些方式无法消耗大量的MSWI底灰^[6-8]。如何安全有效地利用MSWI底灰的内在性质,开展最优的底灰再利用技术已成为急需解决的环境和社会问题。

为缓解热岛效应,国家提出海绵城市的建设目标。全透式路面作为实现海绵城市的重要途径,正成为新的研究热点。全透式路面要求在道路运营安全的前提下,使路面雨水迅速下渗至路基或土壤中,实现减少地表径流峰值流量,以及地下水补给^[9-11]。但是,传统的路基材料无法满足相应的渗透性要求,全透式路基材料仍待进一步研究^[12]。由于MSWI底灰具有强度高、渗透性好的特点,因此可以应用于透水路基^[13]。此外,MSWI底灰本身具有一定的吸附能力,可以吸附雨水径流中正构烷烃、脂肪烃、多环芬芳烃等有机污染物,从而净化地下水,保护路基周围的生态环境^[14]。本文以亚甲基蓝作为典型污染物,研究了MSWI底灰对雨水径流中有机污染物的吸附性能,并结合其表面微观形貌探讨了吸附机理。

1 试验

1.1 试验材料

本试验所用MSWI底灰(图1)取自苏州七子山

垃圾焚烧厂,焚烧温度约为850~1000℃。MSWI底灰一般呈黑褐色,通常具有刺激性气味。底灰中的金属氧化物能与空气中的水和二氧化碳发生化学反应。试验前将底灰试样置于105℃烘干箱中干燥24h,并压实至所需压实度。为探究底灰的理化性质,对其粒径分布、比表面积、比重、液塑限、pH值等分别进行了测试。



图1 MSWI底灰样品

Fig.1 MSWI bottom ash

1.2 试样制备及试验方案

亚甲基蓝($C_{16}H_{18}ClN_3S$)是废水中常见的有机污染物,常被用于评价吸附剂的吸附性能。本试验以亚甲基蓝代表典型污染物,其初始浓度为20 mg/L。由于大粒径颗粒成分通常比较复杂,性质不稳定,因此在本次试验中剔除了粒径大于5 mm的部分。

准确称取定量的各粒径组MSWI底灰于离心管中,加入亚甲基蓝水溶液。室温下以恒定的速度振荡相应时长取样,放置1 h后3000 r/min离心15 min。吸取离心上清液,用分光光度计在664 nm波长下测试溶液中亚甲基蓝含量,计算吸附量。运用吸附动力学模型和等温吸附模型进行拟合,从动力学和热力学角度分析MSWI底灰的吸附性能。此外,利用扫描电子显微镜(SEM)测定法对试样的微表面观结构进行了表征,以探究其吸附机理。

2 试验结果与讨论

2.1 试样理化性质

MSWI底灰的理化性质见表1。与其他路基材料相比,MSWI底灰具有更大的比表面积,意味着具有更优异的吸附能力。MSWI底灰粒径分布良好,主要在0.25~5 mm。不均匀系数 C_u 为12.5,曲率系数 C_c 为1.125。根据常水头渗透试验的结果,其渗透系数为 7×10^{-3} cm/s。良好的级配意味着MSWI底灰的孔隙率相对较小,并有较高的压实度,不利于快速排水。因此,如有必要,需重新设计

表1 MSWI底灰理化性质

Table 1 Physic-chemical characters of MSWI bottom ash

粒径/mm	pH	比重	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	液限/ 塑限
< 0.075	6.48	1.90	12.617 3	
0.075~0.1	6.51	1.97	14.007 9	
0.1~0.25	6.55	2.06	9.713 5	34.1/ 15.3
0.25~1	6.89	2.37	6.714 3	
1~2	7.02	2.57	4.306 8	
2~5	7.20	2.69	3.234 9	
> 5	7.26	2.81	3.39	

MSWI底灰的级配以满足渗透性的要求。

MSWI底灰的主要化学元素见表2。从表2可以看出,MSWI底灰的主要元素有O、C、Ca、Si等,占比约为80%,同时也含有少量重金属,如Fe、Al、Ti、Ba等。由于焚烧垃圾的来源和燃烧条件不同,MSWI底灰中各成分的含量通常略有差异,但所含物质种类差别不大,通常为CaO、SiO₂、CaCO₃、Fe₂O₃、Al₂O₃等。金属元素可能在酸性条件下溶解后随雨水渗入土壤而污染环境。但是,由于MSWI底灰颗粒特殊的微观结构,其所含重金属元素不易浸出^[15]。

表2 焚烧底灰各元素占比

Table 2 Percentages of the elements of MSWI bottom ash

元素	Ca	O	Si	Fe	Al	Mg
含量/%	17.2	42.9	20.7	4.4	6.3	1.5
元素	S	Na	K	P	Ti	Ba
含量/%	0.2	2.3	0.8	0.1	1.4	0.5

2.2 吸附试验

图2为不同粒径MSWI底灰的亚甲基蓝单位吸附量 Q_t 与时间 t 之间的吸附动力学曲线。如图2所示,随着时间的推移,亚甲基蓝单位吸附量呈现先快速增加,而后趋于平缓的趋势,最终在200 min左右增速开始保持不变。在反应初期,由于污染物浓度过高,反应速度很快。随着吸附时间的增加,吸附位点的数量开始减小,反应逐渐达到吸附平衡。当达到反应平衡时,单位吸附量随着底灰粒径的减小而增加。为进一步探究其机理,选用准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型分别进行拟合。

准一级动力学模型为:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

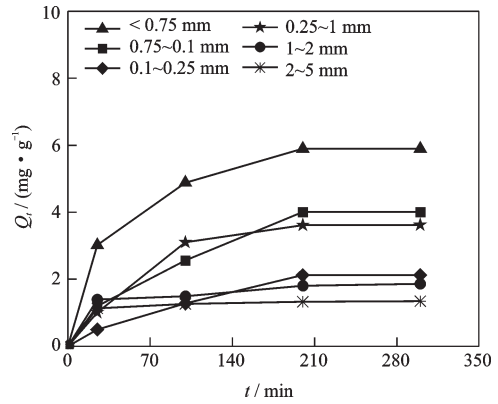


图2 不同粒径的吸附动力学曲线

Fig. 2 Adsorption kinetics curves of different particle size

式中, Q_t (mg·g⁻¹)为时间 t (min)的吸附量; Q_e (mg·g⁻¹)为平衡时的吸附量; k_1 (g·mg⁻¹·min⁻¹)为准一级动力学模型的速率常数。

准二级动力学模型为:

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (2)$$

式中, Q_t (mg·g⁻¹)为时间 t (min)的吸附量; Q_e (mg·g⁻¹)为平衡时的吸附量; k_2 (g·mg⁻¹·min⁻¹)为准一级动力学模型的速率常数。

颗粒内扩散模型为:

$$Q_t = k_{in} t^{(1/2)} + C \quad (3)$$

式中, Q_t (mg·g⁻¹)为时间 t (min)的吸附量; k_{in} (mg(g·min^{1/2})⁻¹)为内扩散速率常数; C (mg·g⁻¹)为常数。

根据以上三个模型进行拟合,结果见表3。从表3可以看出,准一阶动力学模型和准二阶动力学模型更接近于实验结果,两者的参数也接近。

图3为不同粒径焚烧底灰的等温吸附曲线。从图3可以看出,反应平衡时亚甲基蓝吸附量 Q_e 随平衡浓度 C_e 的增加而增加,但增长幅度逐渐降低。单位吸附量随着底灰粒径的减小而增大,但0.1~0.25 mm的粒径组变化不明显,其原因将在后面的部分进行讨论。选用Langmuir模型、Freundlich模型及Sips模型对等温吸附线进行拟合。

Langmuir模型为:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

式中, Q_e (mg·g⁻¹)为反应平衡时的单位吸附量; Q_m (mg·g⁻¹)为饱和吸附量; C_e (mg·g⁻¹)为吸附平衡后的浓度; k_L (g·mg⁻¹)为Langmuir吸附特征常数。

Freundlich模型为:

$$Q_e = K_F C_e^{(1/n)} \quad (5)$$

表3 吸附动力学模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of adsorption kinetic models

粒径/ mm	准一级动力学模型			准二级动力学模型			颗粒内扩散模型		
	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_1/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2	$k_{in}/(mg \cdot (g \cdot min^{1/2})^{-1})$	$C/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
<0.075	5.75	0.026	0.983	6.57	0.005	0.996	0.344	0.745	0.889
0.075~0.1	4.29	0.010	0.982	5.55	0.0018	0.981	0.250	0.033	0.965
0.1~0.25	2.38	0.0087	0.910	3.25	0.0022	0.978	0.135	0.05	0.957
0.25~1	3.75	0.015	0.983	4.66	0.060	0.975	0.230	0.129	0.900
1~2	1.725	0.095	0.991	1.8	0.101	0.973	0.097	0.407	0.723
2~5	1.309	0.079	0.954	1.35	0.014	0.999	0.069	0.373	0.596

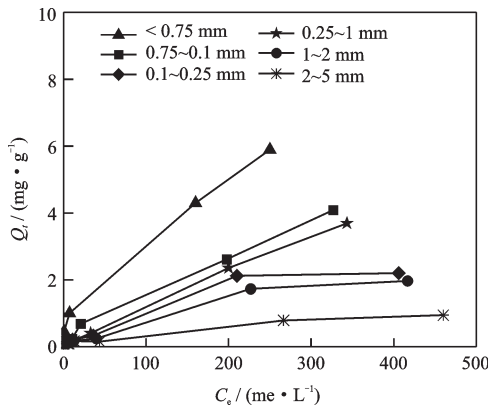


图3 不同粒径的等温吸附曲线

Fig.3 Isothermal adsorption lines of different particle size

式中, $Q_e(mg \cdot g^{-1})$ 为反应平衡时的单位吸附量; $C_e(mg \cdot g^{-1})$ 为吸附平衡后的浓度; $K_F(mg \cdot g^{-1})$ 为 Freundlich 吸附特征常数; $1/n$ 为吸附效率。

Sips 模型为:

$$Q_e = \frac{Q_m (K_s C_e)^\gamma}{1 + (K_s C_e)^\gamma} \quad (6)$$

式中, $Q_e(mg \cdot g^{-1})$ 为反应平衡时的单位吸附量; C_e

$(mg \cdot g^{-1})$ 为吸附平衡后的浓度; $K_s(mg \cdot g^{-1})$ 为 Sips 吸附特征常数; γ 为非均匀系数。

根据等温吸附模型进行的拟合结果见表4。可以看出,所有模型拟合结果的相关指数均接近1。其中 Langmuir 模型和 Sips 模型具有最佳拟合效果。Langmuir 模型假设为单分子层吸附,模拟的相关性很好,因此可以认为焚烧炉渣的吸附为单分子层吸附^[16]。Sips 模型在 Langmuir 模型的基础上进行了改进,考虑了吸附剂表面非均匀性的影响。由于拟合得到的非均匀系数 γ 明显小于1,约为0.75,因此可以认为吸附为非均匀的。这可能是由于表面可溶性盐在水中溶解,从而增加了吸附位点。

一般粒径较小就意味着比表面积较大,因此物理吸附量和吸附效率更高,达到反应平衡时单位吸附量较大。但在本次试验中,相比于0.1~0.25 mm 粒径组,0.25~1.0 mm 粒径组的底灰对亚甲基蓝有更强的吸附能力。这可能是因为钠盐等可溶性盐遇水溶解,内部的孔隙和裂缝能够更充分接触反应溶液,增大了表面积,从而增加了反应的吸附点,并最终提高其吸附能力。

表4 等温吸附曲线拟合参数

Table 4 Fitting parameters of isothermal adsorption models

粒径/ mm	Langmuir模型			Freundlich模型			Sips模型			
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$k_L/(g \cdot mg^{-1})$	R^2	$K_F/(mg \cdot g^{-1})$	$1/n$	R^2	$Q_{ms}/(mg \cdot g^{-1})$	$K_s/(g \cdot mg^{-1})$	γ	R^2
<0.075	18.01	0.0047	0.971	0.022	0.5	0.950	274.4379	0.0001	0.5203	0.993
0.075~0.1	13.32	0.0013	0.987	0.038	0.625	0.982	127.1576	0.0001	0.7532	0.950
0.1~0.25	4.03	0.0059	0.961	0.073	0.7	0.918	56.6551	0.0001	0.7533	0.993
0.25~1	12.13	0.0007	0.999	0.020	0.63	0.992	16.4318	0.0007	1.0206	0.999
1~2	3.31	0.0039	0.974	0.041	0.74	0.948	2.150	0.0002	0.4707	0.986
2~5	1.48	0.039	0.976	0.025	0.9	0.971	1.8889	0.0055	0.8555	0.959

根据 Langmuir 模型的拟合结果,当底灰颗粒小于 0.075 mm 时,其吸附能力最强,为 18.01 mg/g。MSWI 底灰的吸附能力约为 5.44 mg/g,是粉土吸附能力的两倍以上。因此,MSWI 底灰具有较为优异的吸附亚甲基蓝的能力,能够有效吸附有机污染物。

由于透水路面的面层和土壤也具有一定的吸附能力,在实际使用中全透式路面对于雨水中污染物的吸附效果会更好^[17-18]。因此,MSWI 底灰透水路基能够大大减少雨水中有机污染物含量,从而起到提高地下水质量,保护生态环境的作用。

2.3 SEM 分析

图 4 为 MSWI 底灰吸附反应前后的扫描电镜图。如图所示,MSWI 底灰为球状颗粒结构,其结构类似于砂性土,颗粒之间形成骨架以承受荷载,因此具有较高的强度。此外,颗粒之间存在一定的孔隙,可以形成排水通道。由于经过高温焚烧,重金属被牢牢固定在 MSWI 底灰颗粒内部,因此很难浸出。

球状颗粒结构相较于其他结构,比表面积更大,因此,MSWI 底灰具有很好的吸附能力。此外,颗粒内部若存有裂缝或孔隙,也会增加比表面积,从而增大吸附能力。

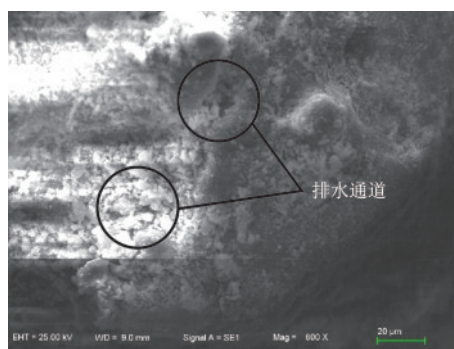
对比图 4(a)、(b),不难发现,吸附反应后的底灰颗粒表面变得更加光滑,这是由于表面可溶性盐溶解所致。图 4(b)中,底灰颗粒在吸附反应后,其表面的细小结晶物质可能是部分亚甲基蓝被吸附在颗粒表面所形成的结晶。

3 结 论

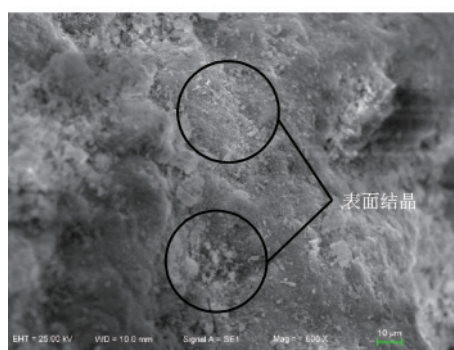
(1)MSWI 底灰具有良好的吸附能力,约为 5.44 mg/g,可以有效吸附雨水中的有机污染物。

(2)MSWI 底灰的吸附主要为单分子层吸附。但由于表面含有可溶性盐,在可溶性盐溶解后会增加吸附位点,因此具有一定的非均匀性。

(3)MSWI 底灰的微观结构与砂性土类似,为球状结构,可以形成骨架和排水孔隙。并且,底灰拥有较大的表面积,有利于表面吸附更多污染物。



(a) 吸附前



(b) 吸附后

图 4 SEM 图

Fig.4 Results of SEM

参考文献:

- [1] 张英民,尚晓博,李开明,等.城市生活垃圾处理技术现状与管理对策[J].生态环境学报,2011,20(2):389-396.
Zhang Y M, Shang X B, Li K M, et al. Technologies status and management strategies of municipal solid waste disposal in China[J]. Ecology and Environment Sciences, 2011, 20(2):389-396. (in Chinese)
- [2] Manaf L A, Samah M A A, Zukki N I M. Municipal solid waste management in Malaysia: Practices and challenges [J]. Waste Management, 2009, 29 (11) : 2902-2906.
- [3] 唐强,潘玲玲,高玉峰,等.飞灰固化工程材料在碳化条件下的强度及环境特性研究[J].岩土工程学报,2018,40(4):645-654.
Tang Q, Pan L L, Gao Y F, et al. Strength and environmental behaviors of solidified fly ash under carbonation effect [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2018, 40(4): 645-654. (in Chinese)
- [4] Tang Q, Liu Y, Gu F, et al. Solidification/stabilization of fly ash from a municipal solid waste incineration facility using portland cement [J]. Advances in Materi-

- als Science & Engineering, 2016, 2016:1-10.
- [5] Tang Q, Zhang Y, Gao Y, et al. Use of cement-chelated solidified mswi fly ash for pavement material: mechanical and environmental evaluations [J]. Canadian Geotechnical Journal, 2017, 54(11):1553-1566.
- [6] Tang P, Florea M V A, Spiesz P, et al. Characteristics and application potential of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ashes from two waste-to-energy plants [J]. Construction and Building Materials, 2015, 83(15): 77-94.
- [7] Tang Q, Gu F, Chen H, et al. Mechanical evaluation of bottom ash from municipal solid waste incineration used in roadbase [J]. Advances in Civil Engineering, 2018, 2018(2):1-8.
- [8] Lynn C J, Ghataora G S, OBE R K D. Municipal incinerated bottom ash (MIBA) characteristics and potential for use in road pavements [J]. International Journal of Pavement Research and Technology, 2017, 10 (2) : 185-201.
- [9] Ahmad K A, Abdullah M E, Abdul Hassan N, et al. A review of using porous asphalt pavement as an alternative to conventional pavement in stormwater treatment [J]. World Journal of Engineering, 2017, 14 (5) : 355-362.
- [10] Niu Z G, Lyu Z W, Zhang Y, et al. Stormwater infiltration and surface runoff pollution reduction performance of permeable pavement layers [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23 (3) : 2576-2587.
- [11] Wu K H, Zhang X N. Design of dense gap-graded friction course mixture [J]. Journal of Southeast University (English Edition), 2006, 22(1):101-105.
- [12] Hu M, Zhang X, Siu Y, et al. Flood mitigation by permeable pavements in Chinese sponge city construction [J]. Water, 2018, 10(2): 172.
- [13] Cioffi R, Colangelo F, Montagnaro F, et al. Manufacture of artificial aggregate using MSWI bottom ash [J]. Waste Management, 2011, 31(2):281-288.
- [14] Wen L, Feng Q, Chen W, et al. Stormwater runoff and pollution retention performances of permeable pavements and the effects of structural factors [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020 (3) : 30831-30843.
- [15] Latifi N, Marto A, Rashid A S A, et al. Strength and physico-chemical characteristics of fly ash-bottom ash mixture [J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2015, 40(9): 2447-2455.
- [16] Jiang W, Sha A, Xiao J, et al. Experimental study on filtration effect and mechanism of pavement runoff in permeable asphalt pavement [J]. Construction and Building Materials, 2015, 100(15): 102-110.
- [17] 王俊岭, 聂练桃, 王雪明, 等. 透水铺装改性基层对典型径流污染物动态除污实验研究 [J]. 科学技术与工程, 2017, 17(34):347-352.
- Wang J L, Nie L T, Wang X M, et al. Experimental investigation on dynamic adsorption of typical run off pollutants on modified permeable pavement base layer [J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17 (34):347-352. (in Chinese)
- [18] 吕淑清, 田双超, 刘宵, 等. 土壤砂粒对水体中铜离子的吸附研究 [J]. 东北电力大学学报, 2019, 39(1) : 62-66.
- Lyu Sh Q, Tian Sh Ch, Liu X, et al. Adsorption properties of soil sand on copper ion [J]. Journal of Northeast Electric Power University, 2019, 39(1):62-66. (in Chinese)

(本文责编:池营营)