

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020092301

李鑫, 秦纪洪, 孙辉, 等. 炼油行业废催化剂中重金属源释放特征及其影响因素[J]. 环境化学, 2021, 40(4): 1147-1156.

LI Xin, QIN Jihong, SUN Hui, et al. Leaching of heavy metals and their impacting factors from a spent catalyst in the refinery industry[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(4): 1147-1156.

## 炼油行业废催化剂中重金属源释放特征及其影响因素\*

李鑫<sup>1</sup> 秦纪洪<sup>2</sup> 孙辉<sup>1</sup> 干志伟<sup>1</sup> 陈文清<sup>1</sup> 李智<sup>1\*\*</sup>

(1. 四川大学环境科学与工程系, 成都, 610065; 2. 成都大学建筑与土木工程学院环境系, 成都, 610106)

**摘要** 采用连续分批浸出和柱淋溶方法研究废催化剂中重金属在环境暴露下的源释放特征, 其中连续分批浸出实验设置液固比为 5:1、10:1 和 20:1, 浸提液 pH 值为 4.5, 柱淋溶实验浸提液为 pH 4.5、pH 7.0 及 pH 7.0 的浓度 20 mg·L<sup>-1</sup> 的 DOM 溶液. 结果表明, 连续分批浸出中, 酸性条件下废催化剂中重金属浸出率随液固比增大先上升后降低, 液固比小时, 浸出体系处于饱和状态, 随着液固比增大, 浸出体系逐渐变为非饱和状态, 浸出率逐渐增加, 但当液固比对废催化剂中重金属元素的浸出不起控制作用时, 浸出率不受液固比影响. 浸出机理受浸出体系饱和状态、重金属元素赋存状态和液固比多重控制作用影响; 柱淋溶中, 酸性条件促进了废催化剂中重金属元素的浸出, 累积释放率增加, 相较于中性条件, 酸性条件下的平均浸出率增加了 13.4%, 酸性条件未改变废催化剂中重金属元素的释放机理; 溶解性有机质条件促进了废催化剂中重金属元素的浸出, 累积释放率显著增加, 相较于中性条件, 溶解性有机质条件下的平均浸出率增加了 19.6%, 溶解性有机质条件未改变废催化剂中重金属元素的释放机理; 连续分批浸出中最大重金属释放率均高于柱淋溶中的最大重金属释放率, 且连续分批浸出中重金属浸出机理更易受外界条件影响, 环境风险更大. 因此在废催化剂的堆存、运输和处置过程中应注意避雨、防渗、隔离等措施, 避免废催化剂中的重金属向地表水、地下水和土壤等环境介质中转移, 造成更大的环境损害.

**关键词** 废催化剂, 重金属, 柱淋溶, 连续分批浸出.

### Leaching of heavy metals and their impacting factors from a spent catalyst in the refinery industry

LI Xin<sup>1</sup> QIN Jihong<sup>2</sup> SUN Hui<sup>1</sup> GAN Zhiwei<sup>1</sup> CHEN Wenqing<sup>1</sup> LI Zhi<sup>1\*\*</sup>

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, 610065, China;

2. Department of Environmental Engineering, Chengdu University, Chengdu, 610106, China)

**Abstract:** Serial batch leaching and column leaching were used to study the release characteristics of heavy metals in spent catalysts exposed to the environment. The extraction solutions used in the column leaching was pH 4.5, pH 7.0, and a concentration of 20 mg·L<sup>-1</sup> of the DOM solution at pH 7.0, the liquid-solid ratio of the serial batch leaching was 5:1, 10:1, and 20:1, and the pH value of the extraction solutions was 4.5. The results show that, in serial batch leaching, under acidic conditions, the leaching rate of heavy metals in the spent catalyst first increases then decreases as the liquid-solid ratio increases. The leaching system is a saturated state when the liquid-solid ratio is small, the leaching system gradually becomes unsaturated and the leaching rate gradually increases as the liquid-solid ratio increases. The leaching rate is not affected by the liquid-solid ratio when the liquid-solid ratio's controlling effect on the leaching of heavy metal elements in the spent catalyst

2020年9月23日收稿 (Received: September 23, 2020).

\* 国家重点研发计划 (2018YFC1900103) 资助.

Supported by the National Key Technology R&D Program of China (2018YFC1900103).

\*\* 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 13808053987, E-mail: lizhi\_scu@scu.edu.cn

exceeds the threshold. The leaching mechanism is affected by the multiple control effects of the saturation state of the leaching system, the occurrence state of heavy metal elements, and the liquid-solid ratio. In column leaching, acidic solution promoted the leaching of heavy metal in spent catalysts, and the cumulative release rate increased. Compared with neutral conditions, the average leaching rate under acidic conditions increased by 13.4%, acidic conditions did not change the leaching mechanism of heavy metal in spent catalysts. Dissolved organic matter solution promote the leaching, and the cumulative release rate is significantly increased. Compared with neutral conditions, the average leaching rate under dissolved organic matter conditions has increased by 19.6%, and the dissolved organic matter conditions have not Change the leaching mechanism of heavy metal in spent catalysts. The maximum release rate of heavy metals in serial batch leaching is greater than column leaching, and the leaching mechanism of heavy metals in serial batch leaching is more susceptible to external conditions and their has greater environmental risks. Therefore, measures should be taken to rain protection and leakage prevention during the storage, transportation and disposal of spent catalysts to avoid the transfer of heavy metals in the spent catalysts to environmental media such as surface water, groundwater and soil, and prevent greater environmental damage.

**Keywords:** spent catalyst, heavy metals, column leaching, serial batch leaching.

催化剂是重要的化工原料<sup>[1]</sup>,在使用过程中因中毒、烧结、堵塞等导致催化剂活性下降或失活,产生大量的废催化剂<sup>[2]</sup>.据统计全球每年因使用固体催化剂而产生废催化剂 50—70 万 t,其中炼油行业废催化剂约占 52%,化工行业废催化剂占 42%,环保行业废催化剂约占 6%<sup>[3]</sup>,我国每年废催化剂产量也达数十万吨<sup>[4]</sup>.《国家危险废物名录》(2016)中将含镍废物(HW46)、含钡废物(HW47)、有色金属冶炼废物(HW48)、废催化剂(HW50)等列为危险废物<sup>[5]</sup>.实际生产中废催化剂是连续产生且累积堆存的,然后运输到有处置能力的场地按照规定集中处理.废催化剂堆存、运输、处置等过程中的意外事故,是导致废催化剂环境暴露的主要途径,而淋溶和浸没是废催化剂环境暴露两种最主要的场景.

固体废物浸出毒性评价以浸出实验为主,根据是否更新浸提剂分为单级提取实验、多级提取实验.单级提取实验是在一定时间内将定量浸提剂和定量废物混合提取的实验,不更新浸提剂,主要用于模拟固废中重金属等无机物短期浸出行为<sup>[6]</sup>,我国 4 种固体废物浸出毒性浸出方法(水平振荡法、翻转法、硫酸硝酸法、醋酸缓冲溶液法)均采用单级提取实验.多级提取实验通过连续或间歇地更新浸提剂来保持浸出趋势,典型的多级提取实验主要有连续分批实验(Multiple Extraction Procedure, MEP)<sup>[7]</sup>、柱淋溶实验(EA NEN 7343)<sup>[8]</sup>,连续分批实验适用于模拟废物长期浸出特性,柱淋溶实验适用于模拟废物短、中、长期浸出特性.连续分批实验、柱淋溶实验以及我国 4 种固体废物浸出毒性浸出方法均可用于评价粒径小于 10 mm 的颗粒状废弃物中无机组分的浸出行为<sup>[9]</sup>.废催化剂中金属元素含量高,目前对废催化剂的研究主要集中在金属元素资源化利用上,废催化剂中重金属源释放及环境影响的研究较少.高浓度的重金属对环境危害大,进行废催化剂重金属源释放特征研究具有重要的环境意义,同时对废催化的管理具有指导意义.

本研究设置连续分批浸出和柱淋溶两种实验,利用重金属离子浓度分析、X 射线光电子能谱分析表明废催化剂中金属元素总量和表面金属元素特征,并根据典型动力学模型拟合废催化剂中金属元素的释放.通过以上实验及分析研究炼油行业废催化剂中重金属在环境暴露下的源释放特征,探究不同环境暴露因素对炼油行业废催化剂中重金属释放的影响效应.

## 1 材料和方法(Materials and methods)

### 1.1 实验材料

以炼油厂产生的废催化剂作为实验材料,依据“危险废物鉴别技术规范”(HJ/T 298—2007)采样,

自然阴干.材料呈黑色条状颗粒,粒径小于 4 mm.根据“危险废物鉴别标准-腐蚀性鉴别”(GB 5085.1)<sup>[10]</sup>,废催化剂呈酸性,pH 值为 2.57.

实验设备,恒温双层水平摇床,精密分析天平,台式 pH 测定仪(PHS-3C,中国 REX),双光束紫外可见光光度计(UV-6100S,中国 MAPADA),电感耦合等离子体质谱仪(NexION 300X,美国 PerkinElmer),X 射线光电子能谱仪(Axis Supra,英国 Kratos),微波消解仪(GT-400,中国 Preekem)等.

## 1.2 实验设计

柱淋溶实验 自制有机玻璃试验柱( $\phi 50 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$ )<sup>[11]</sup>,玻璃柱外壁标有刻度,用来控制装填条件一致性.在玻璃柱底部放置一层玻璃纤维,再均匀铺撒厚度约为 20 mm 惰性石英砂,将过 100 目筛的废催化剂缓慢分批装填 250 mm 高淋溶柱,废催化剂淋溶柱装填好后,铺 20 mm 厚惰性石英砂.

废催化剂柱淋溶实验参照改进后的 EA NEN 7343<sup>[8]</sup>标准方法进行,pH4.5 弱酸溶液模拟酸性降水、pH7 去离子水模拟中性环境、pH7.0 的浓度为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 DOM 溶液模拟有机质影响的淋溶释放过程,其中 pH4.5 弱酸溶液由质量比为 2:1 的  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  溶液配制.淋溶液通量为  $500 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ ,自淋溶液流出玻璃柱下端开始计时.

连续分批 废催化剂连续分批实验参照美国多级提取实验(MEP)<sup>[7]</sup>和“固体废物浸出毒性浸出方法-水平振荡法”(HJ 557—2010)<sup>[12]</sup>、“固体废物浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法”(HJ 299—2007)<sup>[13]</sup>.连续分批实验以 pH 值为 4.5 的弱酸溶液为浸提液,液固比分别设 5:1、10:1、20:1.分别准确称取 25、50、100 g 废催化剂于 1 L 锥形瓶中,各加入 500 mL 浸提液连续振荡 8 h,静置 16 h 后取样.

## 1.3 样品采集

柱淋溶和连续分批实验的周期均为 12 d,柱淋溶实验中,每天淋溶实验结束后取样.连续分批实验中,每次取样后将锥形瓶中剩余浸提液倒入废液缸,再缓慢加入与前一天同样的 500 mL 浸提液,重复前一天步骤.实验得到的淋溶液和浸提液过  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜后收集于特氟龙采样瓶中,保存在  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  的冷藏室中,或立即进行实验分析.

## 1.4 样品分析

重金属离子浓度分析、废催化剂固体样品消解及金属元素总量分析参照“危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别”(GB 5085.3—1996)<sup>[14]</sup>、“固体废物中 22 种金属元素的测定-电感耦合等离子体发射光谱法”(HJ 781—2016)<sup>[15]</sup>,采用电感耦合等离子体光谱法(ICP-MS)测定,仪器参数:射频功率 1200 W,等离子体气体(氩气)流速  $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,雾化器气体流速  $0.94 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,检测器模拟级电压  $-1900 \text{ V}$ ,检测器脉冲级电压  $950 \text{ V}$ ,扫描模式为跳峰,峰通道数为 1,停留时间 50 ms,积分时间 1000 ms,读数重复次数为 3 次;废催化剂 X 射线光电子能谱分析及材料预处理参照“X 射线光电子能谱分析方法通则”(GB/T19500—2004)<sup>[16]</sup>.

## 1.5 数据处理

采样时间段单位质量废催化剂实时释放重金属元素的浓度( $c_m$ )公式如下<sup>[11]</sup>:

$$c_m = \frac{c_1 \times V_1}{M_m} \quad (1)$$

单位质量废催化剂累积释放重金属元素浓度( $C$ ):

$$C = \sum_{i=1}^{12} c_{mi} \quad (2)$$

$$\text{单位质量废催化剂实时浸出率}(\%) = \frac{c_m}{c_0} \quad (3)$$

$$\text{单位质量废催化剂累积浸出率}(\%) = \frac{C}{c_0} \quad (4)$$

式中, $c_m$ 为单位废催化剂实时释放重金属元素的浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $c_1$ 为实验中每天淋溶液或浸提液中重金属元素的浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V_1$ 为实验中每天淋溶液或浸取液体积,L;  $M_m$ 为实验所用的废催化剂质量,kg;  $C$ 为单位废催化剂累积释放重金属元素浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $c_{mi}$ 第  $i$  天单位废催化剂实时释放重金属元素浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $c_0$ 为单位质量废催化剂全量分析中重金属元素的含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 废催化剂特征分析

(1) 表面特征. 催化剂一般由催化剂活性组分、助剂和载体 3 个部分组成<sup>[17]</sup>, X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 得到废催化剂的 XPS 光电子能谱 (图 1).

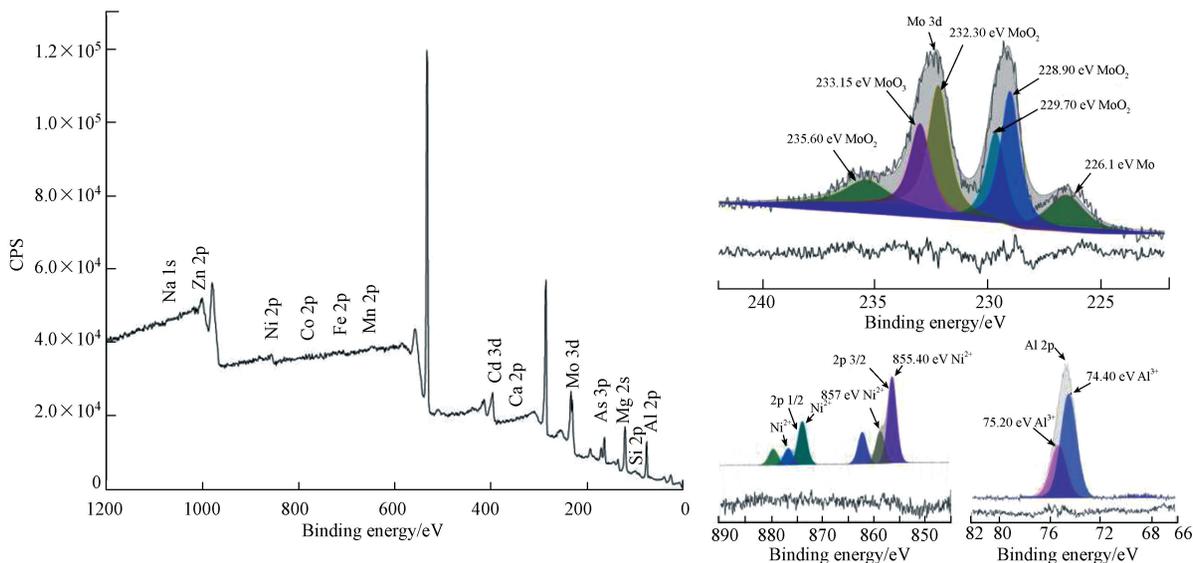


图 1 废催化剂的 XPS 光电子能谱及 Mo 3d 核心能级, Ni 2P 核心能级和 Al 2P 核心能级

Fig.1 XPS photoelectron spectrum of spent catalyst and Mo 3d core energy level; Ni 2P core energy level; Al 2P core energy level

矫正光电子能谱后对各元素光电子能谱进行分峰拟合, 并根据 NIST XPS Database 及文献确定各元素存在形式, 结果见表 1. 该催化剂为含钼镍废催化剂, 元素组成复杂, 作为载体的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  分别为 50.26%、19.89%、14%, 活性组分中  $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Mo}$  分别占 6.83%、1.33%、1.33%,  $\text{NiO}$  及  $\text{Ni}$  含量较少, 另外还存在  $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Zn}$  等元素. 元素组成与炼油行业废催化剂的研究结果相似<sup>[4]</sup>.

表 1 废催化剂表面重金属元素组成及含量

Table 1 The composition and content of heavy metal elements on the surface of spent catalysts

元素及化合物 Elements and compounds	NiO	Ni	$\text{MoO}_2$	$\text{MoO}_3$	Mo	Co	Cd
废催化剂表面重金属相对含量/% Surface heavy metal elements content	0.24	0.03	6.83	1.33	1.33	0.11	2.22

(2) 全量分析. 废催化剂元素全量分析中, 主要元素是  $\text{Al}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ , 同时含有相对微量的  $\text{Li}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Pb}$  等元素. 根据“危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别”(GB 5085.3—1996)<sup>[14]</sup> 判定该废催化剂属于危险废弃物. 该废催化剂全量和表面重金属元素主要为  $\text{Co}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mo}$ , 本研究以分析这 4 种重金属元素来揭示废催化剂中重金属的析出规律 (表 2).

表 2 全量分析废催化剂中重金属元素组成及含量

Table 2 The composition and content of heavy metal elements of spent catalyst on total content analysis

重金属元素 Heavy metal elements	Ni	Mo	Co	Cd
废催化剂元素含量/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Element composition	40556.00	62577.31	216.92	18.61

## 2.2 重金属连续分批浸出特征

Ni、Co、Cd、Mo 等 4 种重金属元素在 5:1、10:1、20:1 的 3 种液固比条件下,12 d 的累积浸出率具有差异,Ni、Co、Mo 在液固比为 10:1 的浸出条件下累积浸出率最高,达到 75.8%、25.08%、21.72%,而在液固比为 20:1 和 5:1 时累积浸出率差值低于 1%,随液固比增大呈先增大后减小趋势.Cd 累积浸出率随液固比增大而减小,分别是 41.17%、35.60%、25.49%。可以看出重金属元素在不同液固比条件下的累积浸出率并不呈单一变化趋势,这与废催化剂中重金属元素含量有关。废催化剂全量分析结果中,Cd 元素含量仅为  $18.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,浓度较低,液固比的变化对连续分批浸出体系浸提液饱和状态影响不大,因此未对累积释放率造成较大影响,而 Ni、Co、Mo 元素在全量分析结果中分别是 40556.00、216.92、62577.31  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,含量较高,液固比的变化对浸提液饱和状态影响大,因此对累积释放量造成较大影响。另外 Ni、Co、Cd、Mo 等 4 种重金属元素累积浸出率分别在不同浸出条件下的最大值为 75.8%、25.08%、41.17%、21.72%,Ni 累积浸出率最高,Cd 其次,Co、Mo 最低,可以看出累积浸出率与废催化剂中重金属含量并非呈线性相关性,这与各元素赋存形态有关(图 2)。

液固比对重金属 Co、Ni 和 Mo 的释放规律有明显影响,随着液固比的增加,Mo、Co、Ni 的实时浸出率先增大后减小,这说明固液接触面积起主要控制作用,在较小的液固比条件下,体系处于过饱和状态<sup>[6]</sup>,因吸附和共离子效应限制浸出组分的数量,当液固比增加体系则转变为不饱和状态。液固比低,浸出体系处于过度饱和状态,污染物的单位浸出率低,液固比高,浸出体系不饱和,污染物的浸出浓度变化不大且浸出率变高<sup>[18]</sup>。Hans A. van der Sloot 也指出在 L/S 比值高的情况下污染物更容易从固体中分离<sup>[19]</sup>。Holger Ecke 等<sup>[20]</sup>的研究表明液固比对浸出物浓度的影响仅限于一定范围。可能废催化剂中重金属元素总量对连续浸出源释放具有较大影响,Cd 元素在废催化剂中总量为  $18.608 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,相较于 Co、Ni 和 Mo 而言含量较低,浸出环境为未饱和状态,故 Cd 在 3 种液固比下的释放规律一致,累积释放浓度差别也不大。

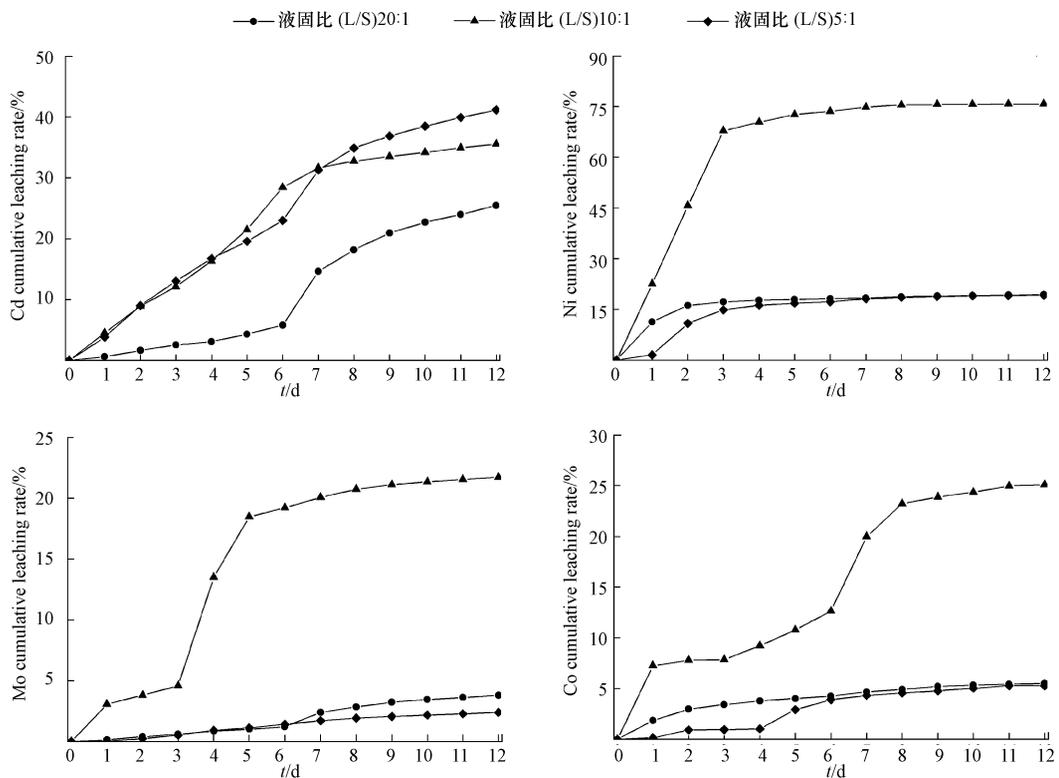


图 2 连续分批浸出中单位质量废催化剂重金属累积浸出率

Fig.2 Cumulative leaching ratio of heavy metals per unit spent catalysts in serial batch leaching

Ni、Co、Cd、Mo 实时浸出率变化见图 3,可知浸提液中 Cd 和 Mo 重金属浓度呈现“双峰”,即实时浸出率在先后时间点上出现峰值,且在峰值后快速降低并第二个峰值后呈拖尾状下降并最后趋稳;Ni 实

时浸出率在浸出初期达到最大值后快速降低,然后趋于稳定;Cd 实时浸出率随着浸出时间延长而增加,在第 6 天和第 7 天时达到最大值后快速下降.总体上,当实验进行至 12 d 时,Ni、Co、Cd、Mo 的 4 种重金属元素实时浸出率趋于稳定.可以看出,随着浸出时间的增加,废催化剂中可浸出重金属含量最终将降低并趋于稳定,不同元素实时浸出率出现峰值的时间不同,这与废催化剂中重金属元素赋存形态有关.废催化剂中重金属释放率随着浸出时间增加而降低,原因可能是重金属以酸提取态、可还原态、可氧化态、残渣态等多种形态存在于废催化剂中,其中酸提取态最易浸出,而残渣态能较为稳定存在于环境中<sup>[21]</sup>,后期可能废催化剂表面可浸出物质减少加之生成晶体覆盖于表面,阻碍废催化剂内重金属进一步释放.可以看出,所有重金属元素均包括快速浸出释放和慢速浸出释放两个过程.初始阶段,弱吸附态的金属元素快速溶解在浸提液中,导致浸出液中重金属浓度快速增大;浸出后期,淋溶液中的  $H^+$  与废催化剂内部各元素离子间发生相对较缓慢的置换反应,金属离子则保持一个相对较平稳的缓慢释放阶段<sup>[22]</sup>.

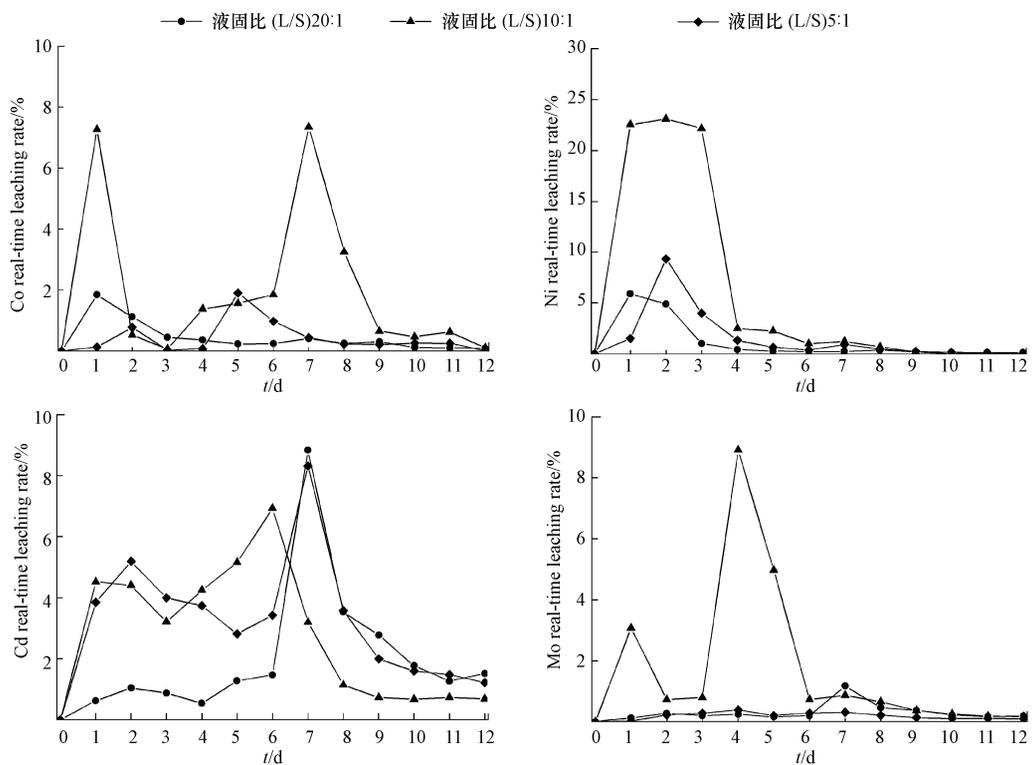


图3 连续分批浸出中单位质量废催化剂中重金属实时浸出率

Fig.3 Real-time leaching ratio of heavy metals per unit spent catalysts in serial batch leaching

### 2.3 柱淋溶释放特征

Ni、Co、Cd、Mo 4 种重金属元素在 pH4.5、pH7.0 及 pH7.0 的浓度  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 DOM 溶液 3 种浸提液中,12 d 的累积浸出率具有明显差异,且差异具有一致性,重金属元素在 pH7.0 的浓度  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 DOM 溶液中累积释放量最高,其次是 pH4.5 的浸提液,最低是 pH7.0 的浸提液,Cd 元素未在 pH7.0 的浸提液中检出,表明 Cd 元素在 pH7.0 的浸提液中没有被释放(图 4).可看出溶解性有机质溶液和酸溶液能促进废催化剂中重金属元素的释放,相较于 pH7.0 的浸提液,其重金属累积释放率分别平均增加 19.6%、13.4%.另外图 4 中重金属元素在不同浸提液条件下的累积释放率曲线一致,说明重金属元素的释放机理并未改变,可看出溶解性有机质溶液和酸溶液虽然促进了重金属元素释放,但并未改变释放机理.

Ni、Co、Cd、Mo 的 4 种重金属元素在柱淋溶初期均快速被释放,Co、Ni、Mo 的实时浸出率在淋溶初期快速达到最大值,然后逐渐降低并趋于稳定,Cd 的实时浸出率在初期快速增加后保持稳定,并在淋溶中期逐渐增加达到最大值,淋溶末期逐渐降低至淋溶初期浸出速率持续释放(图 5).

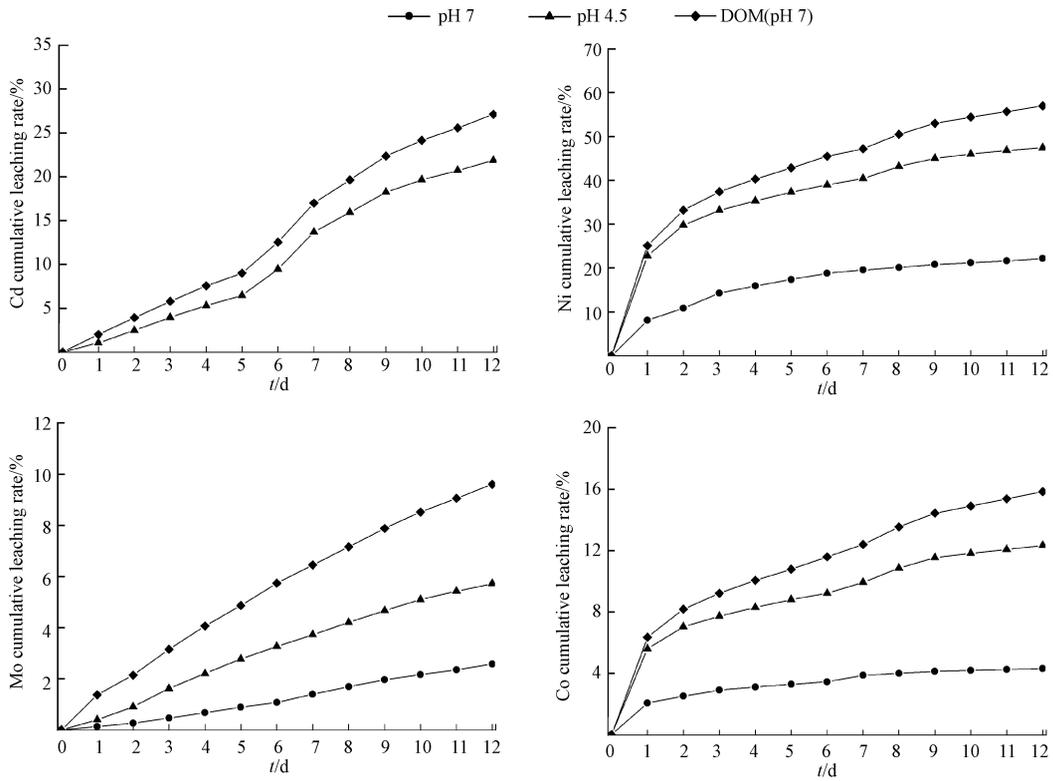


图 4 柱淋溶中单位质量废催化剂中重金属累积浸出率

Fig.4 Cumulative leaching ratio of heavy metals per unit spent catalysts in column leaching

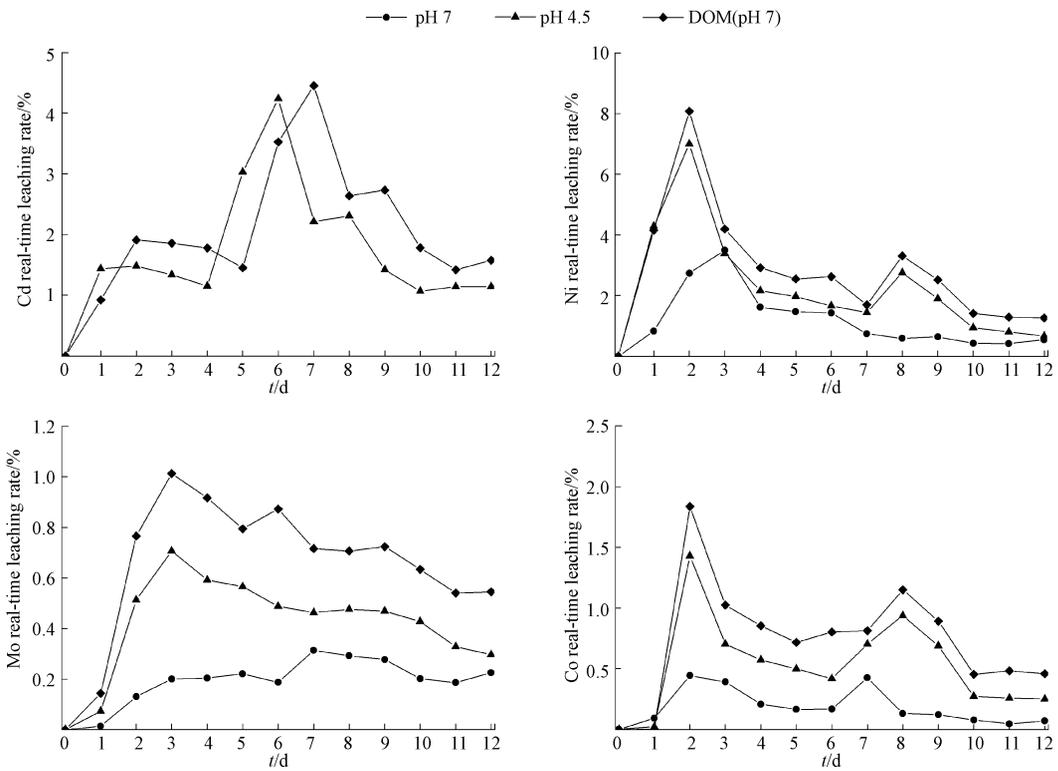


图 5 柱淋溶中单位质量废催化剂中重金属实时浸出率

Fig.5 Real-time leaching ratio of heavy metals per unit spent catalysts in column leaching

废催化剂中可浸出重金属元素含量随着柱淋溶实验时间延长最终将下降至某一平衡点并趋于稳定<sup>[23]</sup>,其平衡点的位置与高度受废催化剂中重金属元素含量及赋存形态影响,与浸提液种类相关性较弱.废催化剂中各重金属元素在不同 pH 值淋溶液下的释放规律一致,呈累积释放浓度随淋溶液 pH 值的减小而增高<sup>[24]</sup>,这是因为环境体系中 pH 值降低导致氧化态和其它结合态的重金属溶解增加,诸如 NiO、MoO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、Co、Cd 等易溶于酸,微溶或不溶于水<sup>[25]</sup>,这可能是 Cd 在 pH 7.0 的浸提液中未被释放的原因.当淋溶液 pH 降低时,释放出来的重金属量也就相应增加,这与废催化剂资源化利用时酸浸实验规律类似.溶解性有机质广泛存在于自然界中,是生态系统中较活跃的有机组分<sup>[26]</sup>,有机质中疏水性酸性基团和亲水性酸性基团是微量金属结合中最具活性的部分<sup>[27]</sup>,通过非还原配体促进溶解、非生物还原溶解以及质子促进溶解,增加了废催化剂中重金属元素在淋溶液中的溶解度<sup>[28-30]</sup>.另外,金属元素与溶解性有机质之间的配位交换机制、静电作用也促进了废催化剂中重金属元素向淋溶液中转移<sup>[31]</sup>.柱淋溶末期,由于废催化剂中重金属元素总量降低,可浸出物质减少,加之可能废催化剂表面元素与酸或溶解性有机质溶液反应生成晶体覆盖于表面,阻碍废催化剂内的重金属进一步释放.

#### 2.4 废催化剂重金属释放参数拟合

将废催化剂中 Ni、Co、Cd、Mo 的 4 种重金属元素在不同条件下的浸出时间曲线与 4 种典型动力学模型: Elovich 释放模型 ( $C = a + blnt$ )、二阶动力学释放模型 ( $C = t/(a + bt)$ )、双常数释放模型 ( $C = a + t^b$ )、抛物线扩散释放模型 ( $C = a + bt^{1/2}$ ) 拟合.从表 3 可以看出,在连续分批浸出实验中 Ni 的释放在 3 种液固比下都可用 Elovich 释放模型描述,而 Co、Cd、Mo 在不同液固比下的释放需要不同的模型去描述,说明不同的液固比影响了废催化剂中重金属元素的释放机理.柱淋溶实验中, Ni、Co、Cd、Mo 的 4 种重金属元素在 3 种浸提液条件下的释放都可用同一模型描述,说明溶解性有机质溶液和酸溶液并未改变废催化剂中重金属元素的释放机理,结论与上文一致.

表 3 污染物释放模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of pollutant release model

浸出实验 Leaching	重金属 Heavy metals	浸提液 Extraction solutions	释放模型 Release model	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	
连续分批浸出 Serial batch leaching	Ni	液固比 20:1	$C = a + blnt$	5321	1105	0.98	
		液固比 10:1		13963	7965	0.93	
		液固比 5:1		2155	2564	0.93	
	Co	液固比 20:1	$C = a + blnt$	3.90	3.23	0.99	
		液固比 10:1	$C = a + bt^{1/2}$	4.95	9.31	0.93	
		液固比 5:1		-0.2	2.24	0.92	
		Cd	液固比 20:1	$C = a + bt^{1/2}$	-0.69	0.92	0.93
			液固比 10:1	$C = a + blnt$	0.05	2.71	0.96
			液固比 5:1	$C = a + t^b$	-0.06	0.85	0.98
	Mo	液固比 20:1		-219	452	0.96	
		液固比 10:1	$C = a + bt^{1/2}$	119	585	0.91	
		液固比 5:1	$C = a + blnt$	-28	279	0.97	
柱淋溶 Column leaching	Ni	pH 7.0	$C = a + blnt$	3117	2405	0.99	
		pH 4.5		9006	4051	0.99	
		DOM (pH 7.0)		9593	5237	0.99	
	Co	pH 7.0	$C = a + blnt$	4.1	2.1	0.99	
		pH 4.5		10.6	6.1	0.98	
		DOM (pH 7.0)		11.6	8.5	0.98	
	Cd	pH 7.0	$C = a + bt^{1/2}$	-	-	-	
		pH 4.5		-0.28	0.75	0.98	
		DOM (pH 7.0)		-0.19	0.91	0.99	
		Mo		pH 7.0	-95	282	0.99
				pH 4.5	611	621	0.99
				DOM (pH 7.0)	409	986	0.99

注: *t*, 时间(d); *C*, 累积释放浓度(mg·kg<sup>-1</sup>); *t*, Time (d); *C*, Cumulative leaching concentration(mg·kg<sup>-1</sup>).

连续分批浸出和柱淋溶两种实验均模拟废催化剂长期浸出状况<sup>[6]</sup>,对比两种实验,连续分批浸出中 Ni、Co、Cd、Mo 4 种重金属元素最大释放率,均高于柱淋溶中这 4 种重金属元素最大释放率.连续分批浸出中最大释放率出现在液固比为 10:1 时,这与我国固体废物浸出毒性浸出方法中水平振荡法、翻转法、硫酸硝酸法要求液固比为 10:1 相符<sup>[12-13]</sup>,对更高标准保护环境具有指导意义.连续分批浸出中液固比为 5:1、20:1 时,废催化剂中 4 种重金属元素的释放率与柱淋溶实验中释放率无明显差异,这表明连续分批浸出和柱淋溶两种浸出实验在一定条件下浸出效果一致.实验结果表明,废催化剂中重金属浸出浓度高,重金属释放受到液固比、酸性溶液、溶解性有机质溶液等影响,因此在废催化剂的堆存、运输和处置过程中,应将废催化剂与酸性、溶解性有机质溶液等物料隔离,并注意避雨、防渗等措施.废催化剂暴露于环境后,土壤或水体中酸性物质及溶解性有机质会促进重金属元素的释放,应及时将废催化剂和其接触过的液、固等介质收集并隔离处置,防止重金属长时间浸出对环境造成更大的损害.

### 3 结论 (Conclusion)

(1) 连续分批浸出中,酸性条件下废催化剂中重金属浸出率随液固比增大先上升后降低,液固比小时,浸出体系处于饱和状态,随着液固比增大,浸出体系逐渐变为非饱和状态,浸出率逐渐增加,但当液固比对废催化剂中重金属元素的浸出不起控制作用时,浸出率不受液固比影响.浸出机理受浸出体系饱和状态、重金属元素赋存状态和液固比多重控制作用影响.

(2) 柱淋溶中,酸性条件促进了废催化剂中重金属元素的浸出,累积释放率增加,相较于中性条件,酸性条件下的平均浸出率增加了 13.4%,酸性条件未改变废催化剂中重金属元素的释放机理;溶解性有机质条件促进了废催化剂中重金属元素的浸出,累积释放率显著增加,相较于中性条件,溶解性有机质条件下的平均浸出率增加了 19.6%,溶解性有机质条件未改变废催化剂中重金属元素的释放机理.

(3) 连续分批浸出中最大重金属释放率均高于柱淋溶中的最大重金属释放率,且连续分批浸出中重金属浸出机理更易受外界条件影响,环境风险更大,因此在废催化剂的堆存、运输和处置过程中应注意避雨、防渗、隔离等措施,避免废催化剂中的重金属向地表水、地下水和土壤等环境介质中转移,造成更大的环境损害.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] MARAFI M, STANISLAUS A. Spent catalyst waste management: A review part I—Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2008, 52: 859-873.
- [ 2 ] ROJASRODRIGUEZ A D, FLORESFAJARDO O, GONZALEZ F S, et al. Chemical treatment to recover molybdenum and vanadium from spent heavy gasoil hydrodesulfurization catalyst[J]. Advances in Chemical Engineering and Science, 2012, 2(3): 408-412.
- [ 3 ] AKCIL A, VEGLIO F, FERELLA F, et al. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash[J]. Waste Management, 2015, 45(11): 420-433.
- [ 4 ] 刘健, 邱兆富, 杨骥, 等. 我国石油化工废催化剂的综合利用[J]. 中国资源综合利用, 2015, 33(6): 38-42.  
LIU J, QIU Z F, YANG J, et al. The Comprehensive utilization of spent petrochemical catalysts in China[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2015, 33(6): 38-42(in Chinese).
- [ 5 ] 生态环境部.《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》附件: 国家危险废物名录[Z]. 2016.  
Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China. Law of the People's Republic of China on the Prevention and Control of Solid Waste Pollution; National Catalogue of Hazardous Wastes[Z]. 2016(in Chinese).
- [ 6 ] 周德杰. 危险废弃物中毒性组分浸出特性和浸出方法研究[D]. 济南: 山东大学, 2006.  
ZHOU D J, Study on leaching characteristics and leaching method of toxic compounds in hazardous waste[D]. Jinan: Shandong University, 2006(in Chinese).
- [ 7 ] EPA Method 1320, Multiple extraction procedure[S]. U.S Environmental Protection Agency, 1986.
- [ 8 ] NEN 7343, Leaching characteristics of solid (earth and stony) building and waste materials. Leaching tests[S]. Determination of the leaching of inorganic constituents from granular materials with the column test, First edition, Netherlands Normalization Institute, 1995.
- [ 9 ] 王希尹. 固废生产建材中重金属浸出方法研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2018.  
WANG X Y. Study on leaching methods of heavy metals in solid waste production building materials[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2018(in Chinese).
- [ 10 ] HJ/T 298-2007, 危险废物鉴别技术规范[S]. 国家环境保护总局, 2007.

- HJ/T 298-2007, Technical specifications on identification for hazardous waste[S]. Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China, 2007(in Chinese).
- [11] GALVIN A P, AYUSO J, JIMENEZ J R, et al. Comparison of batch leaching tests and influence of pH on the release of metals from construction and demolition wastes[J]. *Waste Management*, 2012, 32(1): 88-95.
- [12] HJ 557-2010, 固体废物浸出毒性浸出方法-水平振荡法[S]. 生态环境保护部, 2010.  
HJ 557-2010, Solid waste-extraction procedure for leaching toxicity-horizontal vibration method[S]. Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China, 2010(in Chinese).
- [13] HJ 299-2007, 固体废物浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法[S]. 生态环境保护部, 2007.  
HJ 299-2007, Solid waste-extraction procedure for leaching toxicity sulphuric acid and nitric acid method[S]. Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China, 2007(in Chinese).
- [14] GB 5085.3-1996, 危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别[S]. 生态环境保护部, 1996.  
GB 5085.3-1996, Identification standard of hazardous waste-identification of extraction toxicity[S]. Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China, 1996(in Chinese).
- [15] HJ 781-2016, 固体废物中 22 种金属元素的测定-电感耦合等离子体发射光谱法[S]. 生态环境保护部, 2016.  
HJ 781-2016, Solid waste-determination of 22 metal elements-Inductively coupled optical emission spectrometry[S]. Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China, 2016(in Chinese).
- [16] GB/T19500-2004, X 射线光电子能谱分析方法通则[S]. 中国国家标准化管理委员会, 2004.  
GB/T19500-2004, General rules for x-ray photoelectron spectroscopic analysis method[S]. Standardization administration, 2004(in Chinese).
- [17] COURSON C, MAKAGA E, PETIT C, et al. Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam-and dry-reforming[J]. *Catalysis Today*, 2000, 63(2): 427-437.
- [18] TOWNSEND T, JANG Y. C, TOLAYMAT T. A guide to the use of leaching tests in solid waste management decision making[R]. 2011.
- [19] TRIBOUT C, HUSSON B, NZIHOU A. Use of treated dredged sediments as road base materials: Environmental assessment[J]. *Waste & Biomass Valorization*, 2011, 2(3): 337-346.
- [20] ECKE H, ABERG A. Quantification of the effects of environmental leaching factors on emissions from bottom ash in road construction[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 362(1-3): 42-9.
- [21] LOMBARDI F, MANGIALARDI T, PIGA L, et al. Mechanical and leaching properties of cement solid wasted hospital solid waste incinerator fly ash [J]. *Waste Management*, 1998, 18: 99-106.
- [22] 苏光明, 胡恭任, 毛平平, 等. 模拟酸雨对泉州市交通区表层土壤重金属淋溶的累积释放特征[J]. *地球与环境*, 2013, 41(5): 512-517.  
SU G M, HU G R, MAO P P, et al. Release characteristics of heavy metals in the traffic-area topsoil leached by simulated acid rain[J]. *Earth and Environment*, 2013, 41(5): 512-517(in Chinese).
- [23] 何晶晶, 吴长淋, 章骅, 等. 生活垃圾焚烧飞灰及其稳定化产物的长期浸出行为[J]. *环境化学*, 2008, 27(6): 786-790.  
HE P J, WU C L, ZHANG Y, et al. Long-term leaching behavior of fly ash from domestic waste incineration and its stabilized products[J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(6): 786-790(in Chinese).
- [24] GUO Y, HUANG P, ZHANG W, et al. Leaching of heavy metals from dexing copper mine tailings pond[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(10): 3068-3075.
- [25] 赵述华, 陈志良, 张太平, 等. 稳定化处理对矿渣中重金属迁移转化的影响研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(4): 1548-1554.  
ZHAO S H, CHEN Z L, ZHANG T P, et al. Effects of stabilization treatment on migration and transformation of heavy metals in mineral waste residues[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(4): 1548-1554(in Chinese).
- [26] KALBITZ K, SOLINGER S, PARK J H, et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review [J]. *Soil Science*, 2000, 165(4): 277-304.
- [27] AIKEN G R, MCNIGHT D M, WERSHAW R L, et al. Humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, isolation, and characterization [M]. New York; Wiley, 1985.
- [28] BENNETT G F, MICHAEL E. Soil and water chemistry: An integrative approach[M]. Boca Raton; CRC press, 2015.
- [29] STUMM W. Aquatic surface chemistry: Chemical processes at the particle-water interface[M]. New York; Wiley, 1987.
- [30] BI Y Q. Production of co-siderophore complexes by ligand-promoted dissolution [D]. Raleigh; North Carolina State University, 2009.
- [31] GU B H, SCHMITT J, CHEN Z, et al. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models[J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28(1): 38-46.