

城市生活垃圾焚烧飞灰处理研究进展

海景¹, 张刚², 程江²

(1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广东 广州 510655;
2. 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要: 垃圾焚烧飞灰已被明确规定为危险废物, 必须经过合理的处理才能填埋。介绍了近年来国内外对飞灰处理的研究进展, 重点从水泥固化、玻璃化/熔融固化、化学药剂稳定法 3 个方面对飞灰的处理进行论述, 并对比分析了各项技术的优缺点, 突出阐述了飞灰的资源化利用, 最后对飞灰处理的发展前景进行了展望。

关键词: 城市生活垃圾; 焚烧; 飞灰; 固化/稳定化; 资源化

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)08-0031-04

Progress on treatment of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash

HAI Jing¹, ZHANG Gang², CHENG Jiang²

(1. South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou 510655, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Disposal of MSWI fly ashes into ordinary landfill sites poses serious environmental problems. MSWI fly ashes are considered as hazardous in accordance with the stringent regulations and should be properly treated before landfilling. Current treatment technologies for MSWI fly ashes are introduced. Three kinds of fly ash disposal methods including cement solidification, melting/vitrification and chemical stabilization processes are highlighted. The merits and drawbacks of three methods are compared. The reuse of MSWI fly ashes is distinctly presented. Finally, the prospects of the treatment of fly ashes are put forwards.

Key words: MSWI; incineration; fly ashes; solidification/stabilization; reuse

随着我国社会经济的发展 and 人们物质生活水平的提高, 城市生活垃圾数量以每年 8% ~ 10% 的速度持续增长。由于垃圾成分的复杂性、差异性及其有限的可利用性^[1], 给处理带来了很大困难。城市生活垃圾的基本处理方式有填埋、焚烧和堆肥。其中, 焚烧法^[2]可使垃圾减容 90%, 减量 75%, 产生的热能可以回收利用, 能够最大限度地实现生活垃圾的减量化、无害化、资源化, 而且占用土地资源最少。但是, 生活垃圾焚烧过程中产生大量的飞灰(约占焚烧垃圾总量的 3% ~ 5%, 飞灰中含有大量的有毒重金属, 还有二噁英等剧毒有机物。在特定的条件下飞灰中的重金属和二噁英等会渗滤出来, 造成水体和土壤的污染, 对环境和人们的生活造成严重的影响。

GB 18485—2001 明确规定焚烧飞灰应按危险废物处理。2008 年 7 月 1 日起实行的 GB 16889—2008 生活垃圾填埋污染控制标准中明确规定: 生活垃圾焚烧飞灰和医疗废物焚烧残渣(包括飞灰底渣)经处理后满足下列条件, 可以进入生活垃圾填埋场单独分区填埋处置: ①含水质量分数小于

30%; ②二噁英含量低于 3 μg/kg (国际毒性当量值); ③按照 HJ/T 300 制备的浸出液中危害成分浓度低于国家规定的限值, 即可送入生活垃圾填埋场进行分区填埋。

本文对常用的飞灰处理技术以及各项技术的优缺点进行了系统的归纳和综述。重点介绍了水泥固化技术、玻璃化/熔融固化技术、化学药剂稳定法。阐明了飞灰的资源化利用是未来飞灰处理的发展趋势。

1 飞灰的产生与特性

垃圾焚烧所产生的焚烧飞灰是在烟气净化系统(APC)和热回收利用系统(如节热器、锅炉等)中收集而得到的残余物, 一般呈灰白色或深灰色, 粒径一般小于 300 μm, 颗粒形态多样化^[3]。从元素组成来看, 飞灰的主要成分是 Si、Ca、Al。此外, 还含有少量的 K、Na、Cl、Fe、Ti、Mg 及微量元素 Pb、Cr、Cd、Zn、Hg、Cu、Ni、As 等。飞灰的成分会随着原料和焚烧方式的不同有较大差异。

飞灰给环境带来的污染主要有重金属污染、

收稿日期: 2011-03-29

基金项目: 国际科技合作项目(2010DFB94130); 环保公益性行业科研专项基金(201109001)

作者简介: 海景(1971-), 女, 博士, 副研究员, 从事固体废弃物处置与资源化研究; 张刚(1987-), 男, 博士生, 从事固体废弃物处置与资源化利用, 通讯联系人, 020-87114639, z.gang02@mail.scut.edu.cn。

二噁英污染和溶解盐污染。飞灰中的主要重金属污染元素为 Pb、Cd、Hg 和 Zn 等,在酸性环境条件下这些元素较易浸出。飞灰的溶解盐质量分数可高达 22.1%,主要为氯化物,它的存在会影响飞灰的固化和稳定化效果。飞灰中的二噁英和呋喃等剧毒有机污染物会对环境和人类健康带来严重危害^[4]。飞灰处理将是今后环保领域的热点课题。

2 处理技术

2.1 水泥固化技术

水泥固化飞灰的机理:在水泥的水化过程中,金属可以通过吸附化学、吸收沉降、离子交换、钝化等多种方式与水泥发生反应,最终以氢氧化物或络合物的形式停留在水泥水化形成的水化硅酸盐中。近年来,大部分的研究是关于水泥固化法与其他方法的联合使用,譬如水洗预处理,与螯合剂综合使用等。张清等^[5]采用水泥混合固化的方法来处理飞灰,经过不同方式的预处理,分别是水洗预处理、绿矾溶液处理、飞灰与水泥直接混合。结果表明,在飞灰与水泥的质量比相同的条件下,采用先用绿矾处理飞灰再进行固化的处理方式,不但稳定重金属的效果好,而且试件强度最高。Lampris 等^[6]将波特兰水泥与炉石粉共混作为固化剂固化飞灰,固化剂的添加量质量分数 10%~50%,水固比 0.4~0.8。浸出测试结果表明,当添加质量分数为 50%的固化剂时,对于 Pb 和 Zn,可以达到英国废物可接受标准。刘彦博等^[7]探讨了水泥固化和药剂稳定化相结合处理垃圾焚烧飞灰的可行性,单独采用普通硅酸盐水泥固化处理垃圾焚烧飞灰,水泥掺量需控制在质量分数 35%左右;若药剂稳定化与水泥固化联合使用,则药剂添加为质量分数 3.0%、水泥掺量为质量分数 15%时,飞灰固化体即可达到垃圾填埋场入场控制标准。

水泥固化技术是目前国际上最常用的危险废物固化技术,原材料来源丰富,在常温下操作处理费用低廉,被固化的废渣不要求脱水。但处理后固化体增容比较大,水泥耗费量大,产生更多的二氧化碳;固化体易受酸性介质浸蚀;飞灰中的二噁英依然存在;飞灰中含有特殊的盐类会造成固化体破裂,增加渗透性,降低结构强度。

2.2 玻璃化/熔融固化技术

飞灰熔融的主要原理是:在高温 1 200~1 400℃ 状况下,飞灰中有机物发生热分解、燃烧及气化,而无机物则熔融形成玻璃态熔渣。玻璃化就

是在熔融过程中加入其他添加剂,形成了均一的玻璃体。飞灰经熔融处理后,其中的二噁英等有机物受热分解被破坏;飞灰中所含的沸点较低的重金属盐类转移到气体中并以熔融飞灰的形式捕集下来;其余的金属则转移到玻璃熔渣中,大大降低了重金属的浸出特性。

近年来,国内外使用旋风炉和等离子体炉熔融固化飞灰的研究比较多。别如山^[8]提出了一种已获得国家发明专利的垃圾焚烧飞灰旋风炉高温熔融处理及再生利用新技术。在一台 75 t/h 旋风炉上的试验结果证明,该项技术能够分解飞灰中 99.9% 以上的二噁英,急冷熔渣及静电除尘器捕集灰中的重金属,浸出毒性远低于国家环保标准。王学涛等^[9]也在自行设计的旋风炉实验台上对焚烧飞灰进行熔融实验,熔融后的玻璃态熔渣重金属浸出率明显低于熔融前的焚烧飞灰,且均低于美国 EPA 的标准限值。浙江大学能源清洁利用国家重点实验室^[10-11]利用热等离子体发生器装置对垃圾焚烧飞灰进行熔融固化处理,并对熔融得到的产品的重金属浸出特性进行实验研究。各种重金属浸出浓度远远低于国家标准的规定值,也低于飞灰水泥固化体的浸出浓度。Zhao 等^[12]在缺氧条件下采用新型的坩埚等离子炉处理城市生活垃圾焚烧飞灰,得到的玻璃熔渣与原飞灰相比,处理后的体积小于原体积的 2/3,质量减少了约 36%,对玻璃熔渣进行了重金属毒性浸出测试,完全符合标准,这种材料可以作为建筑材料使用。Rani 等^[13]对飞灰、硅石和矾土的混合物使用等离子电弧技术,得到了完全无定形均一的玻璃体。有一些研究^[14-16]是在玻璃固化中添加添加剂(SiO_2 、 B_2O_3 、 CaF_2 、硼砂、焦炭等),改变了飞灰的物理和化学状态,然后降温使之形成玻璃固化体,该固化体对重金属具有较好的固化效果,并且完全可以资源化利用。

玻璃化/熔融固化技术具有高的减容率、稳定的熔渣、重金属浸出率低、能分解二噁英等优点,但是采用这种高温处理需要消耗大量的能源,同时由于其中的 Pb、Cd、Zn 等重金属元素高温易挥发,还需进行严格的后续烟气处理,故处理成本很高。

2.3 化学药剂稳定法

化学药剂稳定法是利用化学药剂将重金属离子变成不溶于水的高分子络合物或者无机矿物质,把飞灰中的有毒物质转变成低毒性、低迁移性物质的过程。药剂一般分为有机药剂和无机药剂,有机药剂主要以螯合剂为主,它与重金属离子反应形成

不溶于水的高分子络合物,使重金属固定下来。目前各国都在寻找具有通用性、稳定效果好、处理费用低的化学试剂。

Bontempi 等^[17]提出了一种固化城市生活垃圾焚烧飞灰的新方法,即使用硅胶作为金属的化学稳定剂,得到了一种新的惰性材料 COSMOS (colloidal silica medium to obtain safe inert),由碳酸钙、硫酸钙、二氧化硅以及一系列不溶的无定型化合物组成。Margarida 等^[18]研究了使用 $\text{NaHS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 、 Na_2CO_3 、 $\text{C}_5\text{H}_1\text{ONNaS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 作为化学试剂对烟气净化系统飞灰的固化稳定。这几种添加剂都能够改善几种有毒重金属的稳定性。相关的浸出测试表明,经过化学试剂稳定之后,垃圾飞灰成为了无危险物质。张瑞娜等^[19]对同种飞灰使用重金属螯合剂、磷酸盐和铁酸盐 3 种不同的方法进行处理,研究发现,重金属螯合处理后的飞灰有很强的抗酸、碱性冲击的能力;磷酸盐处理后的飞灰重金属的浸出率很小;铁酸盐处理后的飞灰 pH 在 5 ~ 12 的范围内,具有很好的抗浸出能力。蒋建国等^[20]用实验室合成的多胺类螯合剂对垃圾焚烧飞灰的稳定化工艺及处理效果进行了实验研究。结果表明,添加螯合剂质量分数为 0.6% 时,飞灰中重金属的捕集效率高达 97% 以上,且处理后的飞灰能达到重金属废物的填埋控制标准,其效果显著优于无机稳定化药剂 Na_2S 和石灰。

化学药剂稳定化处理焚烧飞灰具有无害化、少增容或不增容、处理成本比高温处理技术低廉等优点,还可以通过改进螯合剂的结构和性能,强化其与重金属之间的化学螯和作用,进而提高固化产物的长期稳定性。但由于城市生活垃圾焚烧飞灰组分及重金属形态的复杂多样性以及缺乏对螯合反应机理足够的认识,故很难找到一种普遍适用的化学稳定剂,导致该技术很难进行规模化应用;该技术对二噁英的稳定作用也很小;飞灰处理后的脱水滤液中含溶解性盐类及悬浮状重金属类,还需要进行二次处理,不然会造成二次污染。

3 资源化利用

虽然上面介绍的处理技术对飞灰中各种有害物质的固定起到了一定的效果,但另外一个问题引起了国内外学者的高度重视,即怎样解决日益增多的处理后飞灰^[21]。现在对于飞灰处置的要求是,通过无害化、稳定化处置,使得飞灰中浸出液毒性符合国家标准后,予以填埋。但是,焚烧飞灰仍采用填埋方

式,占用大量土地资源,且其重金属溶出和剧毒有机物二噁英对环境和人类健康的危害的长期效应需要考证研究,导致几乎所有城市在安全填埋场的选址上具有很大阻碍。因此,固体废弃物的资源化利用显得尤为重要。当前飞灰的资源化利用采用的技术主要是水泥固化和熔融/玻璃化,但得到的固化体和玻璃体大部分还是进行填埋。所以,目前国内外的研究是以达到资源化为目的而展开的。Yang 等^[22]通过热等离子体技术得到了一种人造玻璃化纤维 (MMVF),实验研究了这种玻璃纤维在混凝土中的应用,结果表明它能够增强混凝土的机械性能。还有许多研究^[10-12]采用热等离子体技术处理飞灰得到可以资源化利用的产品。有的研究^[14-16]是在玻璃固化中添加一些添加剂(如 SiO_2 、 B_2O_3 与石灰等),得到的固化体对重金属具有较好的固化效果,并且完全可以资源化利用。Wang 等^[23]探讨了把经过水洗预处理的焚烧飞灰添加到波特兰水泥中作为水泥原材料资源化利用的可行性,并进行了实际规模的测试,得到的水泥能有效地应用到实际中。

飞灰的资源化利用必须从资源利用、工艺成本与环境影响 3 方面予以考虑。Ferreir 等^[24]认为垃圾燃烧飞灰的资源化利用需考虑以下 3 个因素:(1)加工适应性。取决于飞灰的物理化学性质(如颗粒尺寸和化学性质),这些性质可能会对产品的加工造成限制。(2)使用性能和成本。良好的使用性能和低成本是资源化利用和市场化推广的必要条件^[25]。(3)符合环境标准且具有长期稳定性。在飞灰产品的长期使用过程中毒性不一定会消失,必须仔细评估可能造成的新污染。

由于我国城市人口密集,附近又缺乏合适的垃圾废物填埋场^[26],为缓解城市生活垃圾焚烧飞灰产量的持续增长与日益紧张的填埋场容量之间的矛盾,飞灰的资源化利用是今后我国飞灰处理研究方向的重中之重。

4 展望

本文介绍了 3 种城市生活垃圾焚烧飞灰处理方法,但上述几种方法都存在一定的缺陷和不足之处,符合环境安全要求的飞灰处置技术尚未进行系统研究,因此,对飞灰的处理技术展开进一步深入的研究有着重要的现实意义和广阔的应用前景。未来飞灰处理的发展方向应该包括以下几个方面:

(1)研究发展新型的飞灰处理技术,比如开发具有通用性、稳定效果好、处理费用低的螯合剂;开

发低温度的熔融处理技术等。

(2) 飞灰的资源化利用是今后飞灰处理的必然趋势。为了合理地处置日益增加的焚烧飞灰、减少对环境的污染、减轻填埋场地紧张的压力或省去昂贵的填埋费用,应该寻求适合我国国情的飞灰资源化利用途径。

(3) 加大立法和管理制度,从环境、技术和经济的角度对飞灰的综合处理进行研究,保障垃圾焚烧处理的污染零排放。

参考文献

- [1] 曹青,吕永康,鲍卫仁,等. 抑制焚烧衍生垃圾燃料过程中产生二噁英的途径[J]. 现代化工,2006,26(11):67-69.
- [2] 陈平,程建光,陈俊,等. 垃圾焚烧过程中的烟气污染及其控制[J]. 环境科学与管理,2006,31(5):116-119.
- [3] 章骅,何晶晶. 城市生活垃圾焚烧灰渣的资源化利用[J]. 环境卫生工程,2002,10(1):6-10.
- [4] 何晶晶,章骅,王正达,等. 生活垃圾焚烧飞灰的污染特性[J]. 同济大学学报,2003,31(8):972-976.
- [5] 张清,陈德珍,王正宇,等. 垃圾焚烧飞灰预处理后水泥固化实验研究[J]. 有色冶金设计与研究,2007,28(2/3):113-116.
- [6] Lamprisa C, Stegemann J A, Pellizon-Birelli M. Metal leaching from monolithic stabilised/solidified air pollution control residues[J]. Journal of Hazardous Materials,2011,185(2/3):1115-1123.
- [7] 刘彦博,商平,刘汉桥,等. 垃圾焚烧飞灰固化/稳定化实验研究[J]. 环境卫生工程,2010,18(2):15-18.
- [8] 别如山. 垃圾焚烧飞灰旋风炉高温熔融处理技术[J]. 电站系统工程,2010,26(4):9-12.
- [9] 王学涛,金保升,徐斌,等. 利用旋风炉玻璃化处理垃圾焚烧飞灰实验研究[J]. 燃料化学学报,2010,38(5):621-625.
- [10] 潘新潮,严建华,马增益,等. 垃圾焚烧飞灰的熔融固化实验[J]. 动力工程,2008,28(2):284-287.
- [11] 高飞,马增益,王勤,等. 热等离子体喷枪在垃圾焚烧飞灰处理中的应用[J]. 环境污染与防治,2010,32(7):10-14.
- [12] Zhao P, Ni G H, Jiang Y M, et al. Destruction of inorganic municipal solid waste incinerator fly ash in a DC arc plasma furnace[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,181(1/2/3):580-585.
- [13] Amutha Rani D, Gomez E, Boccaccini A R. Plasma treatment of air pollution control residues[J]. Waste Management,2008,28(3):1254-1262.
- [14] Young J P, Jong H. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator[J]. Journal of Hazardous Materials,2002,91(1/2/3):83-93.
- [15] 陈德珍,张鹤声,龚佰勋,等. 垃圾焚烧炉飞灰的低温玻璃固化初步研究[J]. 上海环境科学,2002,21(6):344-350.
- [16] Yi-Ming Kuo, Ta-Chang Lin, Perng-Jy Tsai. Metal behavior during vitrification of incinerator ash in a coke bed furnace[J]. Journal of Hazardous Materials,2004,109(1/2/3):79-84.
- [17] Bontempi E, Zacco A, Borgese L. A new method for municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash inertization, based on colloidal silica[J]. Journal of Environmental Monitoring,2010,12(3):2093-2099.
- [18] Margarida J Quina, João C M Bordado, Rosa M Quinta-Ferreira. Chemical stabilization of air pollution control residues from municipal solid waste incineration[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,179(1/2/3):382-392.
- [19] 张瑞娜,赵由才,许实,等. 生活垃圾焚烧飞灰的处理处置方法[J]. 动力工程,2008,28(2):284-287.
- [20] 蒋建国,王伟,李国鼎,等. 重金属螯合剂处理焚烧飞灰的稳定性实验研究[J]. 上海环境科学,2001,20(3):134-137.
- [21] Margarida J Quina, Joao C Bordado, Rosa M Quinta-Ferreira. Quinta-Ferreira. Chemical stabilization of air Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview[J]. Waste Management,2008,28(11):2097-2121.
- [22] Yang S F, Wang T M, Lee W C, et al. Man-made vitreous fiber produced from incinerator ash using the thermal plasma technique and application as reinforcement in concrete[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,182(1/2/3):191-196.
- [23] Wang L, Jinb Y Y, Nie Y F, et al. Recycling of municipal solid waste incineration fly ash for ordinary Portland cement production: A real-scale test[J]. Resources, Conservation and Recycling,2010,54(12):1428-1435.
- [24] Ferreira C, Ribeiro A, Ottosen L. Possible applications for municipal solid waste fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials,2003,96(2/3):201-216.
- [25] 李新明,王士革,乐金朝,等. 城市垃圾焚烧飞灰资源化利用研究进展[J]. 热力发电,2010,39(5):1-5.
- [26] 薛祖源. 国外若干城市垃圾的处理现状和动向[J]. 现代化工,2003,23(5):57-59. ■

欢迎浏览《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近 10 年,已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。