

文章编号:1000-582X(2006)09-0056-04

城市垃圾焚烧飞灰理化性质及处理技术*

杨福云¹, 吴国防², 刘清才¹, 刘 艺¹, 黄本生³

(1 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400030; 2. 重庆三峡水务有限责任公司, 重庆 400020;

3. 西南石油学院 材料科学与工程学院, 四川 成都 610500)

摘 要:焚烧法处理城市垃圾已在世界先进发达国家广泛采用,而城市垃圾焚烧处理引起的二次污染问题已引起人们的高度关注,特别是垃圾焚烧飞灰的安全有效处置成为急需解决的环境和社会问题。通过分析垃圾焚烧飞灰的物理化学性质,对目前国内外城市垃圾焚烧飞灰处理技术进行了系统分析和讨论;归纳出目前国内垃圾焚烧飞灰处理的主要方式为安全填埋、固化稳定化和重金属提取,提出适合于中国垃圾焚烧飞灰无害化处理的途径和方式:开发先进的焚烧炉,加强对入炉垃圾的控制;研究稳定效果好、处理成本低的化学稳定剂以及有效的重金属分离提取方法,以减少垃圾焚烧飞灰中重金属造成的二次污染。

关键词:城市垃圾;焚烧;飞灰;重金属

中图分类号:X705

文献标识码:A

随着社会和经济的发展,垃圾的排放量急剧增加,严重影响人类生存环境和城市持续发展,因此迫切要求对垃圾处理达到无害化、减量化、资源化的三化标准。目前城市生活垃圾的处理方式主要有:填埋、堆肥和焚烧三种。填埋或露天堆弃方式,占用大量土地,同时垃圾中有害成分对大气、土壤及水源造成严重污染,不仅破坏生态环境,也严重危害人体健康。堆肥处理对垃圾要进行分拣、分类,要求垃圾的有机含量要高而且不能减量化,仍需占用大量土地。焚烧处理处理量大,减容性好,且可回收热能,是非常有发展前景的垃圾处理方式^[1],但成本很高,焚烧过程中会产生SO₂、NO_x、CO等气体、粉尘和残渣等固体废弃物,并且二噁啉、呋喃等二次污染问题严重^[2]。因此,如何安全有效地处置垃圾焚烧飞灰成为急需解决的环境和社会问题。

国外许多国家如瑞士等,均已颁布法律,取消城市垃圾的卫生填埋处理。焚烧是目前世界各国广泛采用的城市垃圾处理技术。国外工业发达国家,特别是日本和西欧,普遍致力于推进垃圾焚烧技术的应用。中国对垃圾的处理目前基本上仍采用露天堆放和填埋法,而在垃圾焚烧技术的研究、开发和应用方面起步较晚。近几年各地根据实际情况,从对策和规划着手,对城市垃圾处理技术进行了有益的探索,一些城市如深圳、上

海、乐山、沈阳等开发了各种小型垃圾燃烧炉及一批医院垃圾专用焚烧炉^[3]。2005年重庆市同兴垃圾焚烧厂投产,自动化程度很高,日处理能力达千吨以上。

随着焚烧处理的迅猛发展,焚烧飞灰产量巨大。到2003年底,全国运行和在建的焚烧装置处理量超过千万吨,每年垃圾焚烧将产生飞灰数十万吨,近几年国内焚烧处理规模以5%的速度递增,预计在2005年中国涉及垃圾焚烧处理比例将达到5%,将导致垃圾焚烧飞灰的产量快速增加,开发焚烧飞灰处理技术将成为近年来环保领域研究的热点之一^[4]。

1 焚烧飞灰的理化性质

垃圾焚烧飞灰是指在垃圾焚烧厂的烟气净化系统(APC)中收集而得的残余物,一般包括除尘器飞灰和吸收塔飞灰或洗涤塔污水污泥。飞灰中含有烟道灰、加入的化学药剂及化学反应产物^[5]。

焚烧飞灰比表面积很高,不但富集大量的Hg、Pb、Cd等有毒重金属,还富集大量的二噁啉类物质,是一种同时具有重金属危害特性和环境持久有机毒性危害特性的双料危险废物,对人体健康和生态环境具有极大的危害性^[4]。

* 收稿日期:2006-05-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50474026);重庆市科委基金资助项目(8018)

作者简介:杨福云(1979-),女,河北秦皇岛人,重庆大学硕士,主要从事城市垃圾焚烧飞灰无害化处理的研究。

1.1 飞灰物理性质

飞灰是含水率很低的细小尘粒, 呈浅灰色粉末状。一般所取灰样的含水率为 10% ~ 23%, 热灼减率为 34% ~ 51%。飞灰的粒径大小不均, 是由颗粒物、反应产物、未反应产物和冷凝产物聚集而成的不规则物体, 但总的来说, 粒径较小, 基本在 100 μm 以下, 表面粗

糙, 呈多角质状, 孔隙率较高, 比表面积较大, 这使 Pb 和 Cd 等易挥发性金属易在其表面凝结富集^[6]。

1.2 飞灰化学组成

焚烧飞灰的主要化学成分见表 1 (上海浦东御桥垃圾焚烧厂飞灰)。从表 1 可以看出, 焚烧飞灰中的主要化学成分是 CaO, SiO₂, Al₂O₃ 和 Fe₂O₃^[7]。

表 1 焚烧飞灰的主要化学成分

成分	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	f - CaO	Loss
飞灰	24.50	4.01	7.42	0.62	33.37	2.72	12.03	0.50	22.04

表 2 列出了国内某垃圾焚烧发电厂和国外一些采用类似烟气净化工艺的焚烧厂飞灰的元素组成。由表 2 可以看出, 国内垃圾焚烧发电厂飞灰的元素含量基本与国外的数据相似。Si, Al, Ca, Cl, Na, K, Mg, Fe, C 和 S 是飞灰的主要组成元素 (含量大于 1%)。国内生活垃圾中 S 的干基质量分数可达 0.1% ~ 0.24%^[8], 焚烧后以 SO_x 等形式逸出。由于重金属硫化物和硫酸

盐的溶解度一般都很小, 飞灰中 S 的含量高对抑制重金属的浸出是有利的^[9]。由表 2 还可以看出, 垃圾焚烧发电厂飞灰中的 Pb, Cd 和 Zn 总量都很低。这一方面可能与烟气净化效率有关, 另一方面也可能是因为进料生活垃圾中本身含 Pb, Cd 和 Zn 的量比较低。Pb, Cd 和 Zn 总量低, 使飞灰中这些重金属在相同浸出率下的最大可能浸出量减小, 有利于其处理和处置^[10]。

表 2 国内外垃圾焚烧厂飞灰的元素组成

主要元素/%	Ca	Cl	Na	K	Mg	Fe
半干法 ¹⁾	13.40 ~ 36.80	8.40 ~ 11.30	2.56 ~ 5.62	2.31 ~ 3.96	1.36 ~ 3.54	1.54 ~ 2.86
干法/半干法 ²⁾	11.00 ~ 35.00	6.20 ~ 38.00	0.76 ~ 2.90	0.59 ~ 4.00	0.51 ~ 1.40	0.26 ~ 7.10
微量元素/mg · kg ⁻¹	Zn	Pb	Mn	Cu	Cr	Ni
半干法 ¹⁾	3 334 ~ 5 179	878 ~ 2 594	806 ~ 1 119	555 ~ 793	253 ~ 384	85 ~ 147
干法/半干法 ²⁾	7 000 ~ 20 000	2 500 ~ 10 000	200 ~ 900	16 ~ 1 700	73 ~ 570	19 ~ 710
微量元素/mg · kg ⁻¹	As	Cd	Co	Ag	Hg	
半干法 ¹⁾	27.9 ~ 89.2	44.2 ~ 79.6	35.8 ~ 48.5	14.2 ~ 27.4	4.6 ~ 24.8	
干法/半干法 ²⁾	18.0 ~ 530.0	140.0 ~ 300.0	4.0 ~ 300.0	0.9 ~ 60.0	0.1 ~ 51.0	

说明: 1) 国内某垃圾焚烧发电厂; 2) 加拿大 (3 个厂, 1986 - 1991 年)、丹麦 (4 个厂, 1989 - 1992 年)、德国 (1 个厂, 1982 年)、荷兰 (1 个厂, 1992 年)、瑞典 (4 个厂, 1985 - 1988 年) 和美国 (5 个厂, 1988 - 1989 年)。

1.3 飞灰矿物组成

飞灰的矿物组成较复杂, 主要为 SiO₂, Al₂SiO₅, NaCl, KCl, CaAl₂Si₂O₈, Zn₂SiO₄, CaCO₃ 和 CaSO₄, 还有少量的 CaO, Ca₂Al₂, SiO₇, PbO, Cu₂CrO₄ 等物质, 飞灰的活性较强^[6]。

1.4 水溶性盐

飞灰中溶解盐的含量高达 17.9% ~ 22.1%, 主要为 Ca, Na 和 K 的氯化物 (溶解性氯离子占 8.36% ~ 11.0%), 处置时不仅有可能污染地下水和附近水体, 氯化物的大量存在还会增加其它某些污染物的溶解性, 如 Pb 和 Zn, 而且不利于飞灰的固化或熔融处理^[6]。

1.5 重金属含量及浸出毒性

固体废物的浸出毒性是判别废物是否有害的重要

依据。国内某垃圾焚烧厂重金属浸出毒性见表 3, 从表 3 中可以看出焚烧飞灰浸出液中 Zn、Pb、Cd、Cr 的浓度高于固体废物浸出毒性鉴别标准。正是因为这一点使焚烧飞灰普遍认为是一种危险废物, 必须对此进行稳定化处理^[11]。

从表 3 中可以看出, 焚烧飞灰中各种重金属的含量大不相同, 其中 Zn, Pb, Cu, Cr, Cd 等有害物质浓度较高。这与焚烧温度和各种重金属物质的蒸发点有关^[12], 蒸发点低于焚烧温度的重金属物质全部能蒸发出来, 进入烟气。烟气中的重金属物质, 随烟气温度的降低凝结成均匀的小颗粒并凝结于烟气中的烟尘上, 最后一同被烟气除尘设备捕集下来形成焚烧飞灰^[13]。

表3 焚烧飞灰的浸出毒性与重金属含量

金属名称	重金属含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	浸出液浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	浸出率/%	固体废物浸出毒性鉴别标准/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Zn	3 269.00	56.11	1.72	50.00
Pb	1 515.00	16.47	1.75	3.00
Cu	563.20	8.17	1.45	50.00
Cd	36.71	1.62	4.41	0.03
Cr	157.00	2.47	1.57	1.50
Hg	35.78	0.02	0.06	0.05

飞灰中水溶态的重金属含量较少,可浸出的Pb和Zn主要以酸溶态形式存在,而Cd主要以酸溶态和离子交换态形式存在,说明在酸性条件下,飞灰的重金属浸出毒性会大大增加^[14]。

因为能够被水浸出的重金属都是以可溶性盐(如氯化盐和硫酸盐)的形式存在的,所以从表3可知,焚烧飞灰中的重金属大部分是以难溶的金属物的形式存在的。以Zn为例,ZnCl₂,ZnSO₄等可溶性盐约占焚烧飞灰中Zn含量的17.2%左右,绝大部分是ZnO,Zn(OH)₂等难溶化合物^[15]。

2 焚烧飞灰的处理技术现状

生活垃圾经过焚烧,其中的33%的Pb、92%的Cd和45%的Zn迁移到飞灰当中。如直接填埋,经雨水渗透等作用,一些易溶性有害成分有进入地下水层的危险,故焚烧灰渣的处理难点也主要集中在飞灰的稳定化处理上^[16]。

欧美发达国家生活垃圾焚烧飞灰中碱金属氯化物含量较低,研究主要集中在利用水泥窑煅烧将飞灰固化作为建筑材料。而日本、韩国等亚洲国家由于生活垃圾中塑料类物质含量较高,焚烧飞灰中氯化物,尤其是碱金属氯化物含量较高,水泥固化法得到的固化体强度与浸水持久性较差,重金属的长期固定效果差,因此,在日韩国家,研究主要集中在高温处理,尤其是熔融玻璃化方面^[17-19]。

目前中国对垃圾焚烧飞灰通常采用的处理方法有:1)安全填埋法;2)固化稳定化。包括水泥固化、沥青固化、熔融固化、化学药剂固化稳定化等,经过固化稳定化处理后的产物,如满足浸出毒性标准或者资源化利用标准,可以进入普通填埋场进行填埋处置或进行资源化利用;3)将飞灰中的重金属提取。酸提取、碱提取、生物及生物制剂提取等,经过重金属提取后的飞灰和重金属可以分别进行资源化利用^[20-22]。

安全填埋法是指将垃圾焚烧飞灰在现场进行简单的处理后,送入安全填埋场填埋。这是目前垃圾焚烧飞灰处理最安全可靠的手段之一。但安全填埋场的建设和运行费用居高不下,垃圾焚烧处理厂难以承受,同时也不能达到减容化和资源化的目的,因此今后会逐渐

减少这种方法的应用。

水泥固化处理飞灰具有工艺成熟、操作简单、处理成本低等优点,但固化后仍存在重金属浸出等问题,这样就会大大提高对飞灰处置场建设和运行的标准,增加了成本,即限制了该法的应用。熔融固化减容率高、熔渣性质稳定、无重金属等溶出,玻璃态熔渣可以作为建筑材料达到资源化利用,高温处理可以分解破坏绝大部分二噁啉类有机污染物并将大部分重金属固化在固体中而实现稳定化。但采用高温熔融工艺需要消耗大量的能源,熔融后还要考虑废气的处理,故处理成本很高,只能在经济发达国家应用^[23]。药剂稳定化处理飞灰时只需消耗少量的化学药剂,对重金属的稳定化效果好,具有长期的稳定性,但操作管理较复杂,投资和运行费用较高,对二噁啉和溶解盐的稳定作用较小。

重金属提取技术主要具有以下优点:1)灰渣中的可溶盐溶解于水中,提高了处理效果,增加了处理物的稳定性;2)处理物中的可溶盐较少,且形态为脱水滤饼状,易于进行操作、搬运、填埋;3)工艺简单,可操作性强。但同时也存在着需要对可溶盐和排水进行处理的弊端,一般只用于重金属浓度较高、有必要进行回收的情况下^[24]。

经过以上几种焚烧飞灰处理方法处理后的产物均显示不同程度的解毒效应,但各有其特殊的物理、化学特性及适用对象。固化实际上是一种暂时稳定的过程,属于浓度控制技术,而不是总量控制技术。因此,选择合理的处理方法以使重金属溶出量尽可能小^[25]。

3 结束语

城市生活垃圾的处理有多种方式,焚烧技术是发展迅速的垃圾处理方法之一,是当今城市垃圾减量化、资源化、无害化处理的一种有效方式,在我国具有较好的推广应用前景。随着我国经济水平的提高,垃圾焚烧处理必然会被越来越多的城市采用,将成为我国处理城市垃圾的一个主要发展方向。随着经济的发展和人们环境意识的提高,对于未来垃圾焚烧飞灰的处理应该是随污染物排放标准的提高,无害化程度要进一步提高。结合我国实际,垃圾焚烧飞灰处理的发展方向应该包括以下两方面:1)开发先进的焚烧炉,加强对人

炉垃圾的控制;2) 研究稳定效果好、处理成本低的化学稳定剂以及有效的重金属分离提取方法,以减少垃圾焚烧飞灰中重金属造成的二次污染。

参考文献:

- [1] 高文武,任建锋.城市生活垃圾处理处置方法的比较[J].黑龙江环境通报,2003,24(4):90-92.
- [2] PIETRO U, DOMENI C O. Solidification and Stabilization of Cement Paste Containing Fly Ash from Municipal Solid Waste[J]. *Thermochimica Acta*, 1998, 32(1):143-150.
- [3] 常万林,刘丽萍.垃圾焚烧处理技术的现状及趋势[J].煤炭工程,2004,(12):52-54.
- [4] 赵由才,龙燕.固体废物处理技术进展[J].有色冶金设计与研究,2003,24(3):10-14.
- [5] 章骅,何晶晶.城市生活垃圾焚烧灰渣的资源化利用[J].环境科学,2002,10(1):6-10.
- [6] 章骅,何晶晶.上海浦东垃圾焚烧发电厂飞灰性质研究[J].环境科学,2004,23(1):38-42.
- [7] GOUGAR M L D, SCHEETZ B Z, ROY D M. Ettingite and C-S-H Portland Cement Phases for Waste Ion Immobilization: a Review [J]. *Waste Manage*, 1996, 16(4): 295-303.
- [8] 何晶晶,冯肃伟,邵立明.城市固体废物管理[M].北京:科学出版社,2003.135.
- [9] LIA S L, CROSS W H, CHIAN B S K, et al. Stabilization and Solidification of Lead in Contaminated Soils[J]. *Journal of Hazardous Material*, 1996, 48(1-3):95-110.
- [10] MA T. Processing Measures of Urban Refuse[J]. *Hailongjiang Environmental*, 2003, (2):39-40.
- [11] 宋立杰.城市垃圾焚烧灰渣的稳定化处理研究[J].同济大学学报,2000,10(3):34-40.
- [12] 武汉大学,吉林大学合编.无机化学[M].第3版,北京:高等教育出版社,1994.85-86.
- [13] 施惠生,袁玲.垃圾焚烧飞灰胶凝活性和水泥对其固化效果的研究[J].硅酸盐学报,2003,31(11):1021-1025.
- [14] 蒋建国.重金属废物稳定化处理技术现状及发展[J].新疆环境保护,2000,22(1):6-10.
- [15] 张颖.固体废物的资源化和综合利用技术[J].环境科学研究,1998,11(3):49-52.
- [16] 罗春晖.新型重金属固定剂处理垃圾焚烧飞灰[J].化工新型材料,2003,31(12):38.
- [17] 张沛君.垃圾焚烧飞灰污染特性及其控制对策[J].环境卫生工程,2004,12(1):3-5.
- [18] CARLO C, SABRINA S. Reuse of Municipal Solid Wastes Incineration Fly Ashes in Concrete Mixtures [J]. *Waste Management*, 2002, (22):909-912.
- [19] 赵由才.危险废物处理技术[M].北京:化学工业出版社,2003.152-160.
- [20] SUNA A. An Overview on Treatment of Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash[J]. *Journal of Science and Technology*, 2003, (1):51-54.
- [21] 朱红兵.城市生活垃圾无害化处理工艺[J].环境科学与技术,2002,25(5):8-10.
- [22] MA X Q. Producing and Control Pollutant by Refuse Incineration[J]. *Power System Engineering*, 1998, 14(3):38-40.
- [23] 罗宇,石英.垃圾焚烧发电厂飞灰稳定化处理技术研究进展与展望[J].热力发电,2004,(2):69-72.
- [24] 金重阳.垃圾焚烧炉残渣处理技术探讨[J].环境保护科学,2003,29(总116):32-34.
- [25] 罗春晖,刘振鸿,何琛,等.城市生活垃圾焚烧飞灰的稳定化技术[J].东华大学学报(自然科学版),2004,30(2):99.

Properties and Disposal of Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash

YANG Fu-yun¹, WU Guo-fang², LIU Qing-cai¹, LIU Yi¹, HUANG Ben-sheng³

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Three Gorges Water Works Co. Ltd., Chongqing 400020, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum Institute, Chengdu 610500, China)

Abstract: Incineration has been used to dispose municipal solid waste (MSW) in the world. Attention is paid to the secondary pollution from municipal solid waste incineration (MSWI). Especially the safe and effective disposal of MSWI fly ash becomes an environmental and social problem which should be urgently resolved. The paper focuses on the properties of MSW fly ash. The different kinds of technology of MSW fly ash are analysed in details. The main disposals of MSWI fly ash are filling, solidification and stabilization, and distilling heavy metals. The innocuous disposal of MSW fly ash which is compatible in China is impoldering advanced incinerator controlling the MSW and research effective and inexpensive stabilization chemicals and effective technique of distilling heavy metals to reduce the secondary pollution caused by the heavy metal of MSWI fly ash.

Key words: municipal solid waste; incineration; fly ash; heavy metal