

生活垃圾焚烧飞灰处理资源化利用价值分析

吴瑞萍（中蓝长化工程科技有限公司，湖南 长沙 410116）

摘要：当前社会水平的提升和经济的发展，生活和生产中制造出的垃圾越来越多，需要对其实施集中焚烧处理。飞灰为垃圾焚烧过程中产生的废弃物，随着飞灰量增加，其处置技术也得到发展。焚烧飞灰—水泥窑协同处理是资源化利用的有效方式，而湿法预处理是飞灰资源化利用的前置步骤。介绍了资源化利用飞灰面临的高氯、重金属及二噁英安全处置等问题，阐述了国内外飞灰湿法预处理的进展，提出飞灰湿法预处理要解决的主要问题：飞灰中氯含量需降至1%以下；实现飞灰中重金属的高温稳定化及湿法预处理废水的无害化处置。研究结果可为后续垃圾焚烧飞灰资源化利用提供参考。

关键词：垃圾焚烧飞灰；湿法预处理；资源化利用；利用价值

0 引言

随着垃圾资源化和多元化处理政策的实施，国内生活垃圾焚烧技术及配套设施建设日趋完善和成熟，原生垃圾的填埋量必然会减少，部分发达地区正逐步朝着原生垃圾零填埋的方向努力。垃圾焚烧量的急剧增加，随之而来便是生活垃圾焚烧飞灰的处理问题。生活垃圾焚烧飞灰含有大量较高浸出浓度的重金属和二噁英，被列为《国家危险废物名录》中危险废物（HW18），需要进一步稳定化处置，但垃圾焚烧飞灰中含有氧化钙、二氧化硅等成分，可以作为资源加以利用，因此也具有巨大的利用价值。

1 垃圾焚烧飞灰概述

垃圾焚烧技术凭借减量化、无害化和资源化已成为我国城市生活垃圾的主要处置方式，2020年全国生活垃圾清运量高达23511.7万t，其中焚烧处理14607.6万t，占当年生活垃圾无害化处理量的62.29%。

垃圾焚烧飞灰（简称飞灰）是指在垃圾焚烧发电厂烟气净化系统收集而得的残余物，飞灰的产量与垃圾及危险废物的种类、反应条件、炉型及烟气处理工艺有关，一般约占垃圾处理量的3%~5%左右。飞灰中因含有重金属、二噁英等有毒有害物质，被定义为危险废物。分析表明垃圾焚烧飞灰及危险废物处置产生的飞灰并不是化学惰性物质，其中有含量较高的能被水浸出的Cd、Pb、Zn、Cr等多种有害重金属物质和盐类。飞灰属于危险废物，具有产量大，毒性强、重金属含量高等特点。若不能安全处置，将成为垃圾焚烧发展的瓶颈。

2 垃圾焚烧飞灰产生及环境风险

2020年7月，国家发改委、住房城乡建设部、生态环境部联合印发《城镇生活垃圾分类和处理设施补

短板强弱项实施方案》中指出“生活垃圾日清运量超过300t的地区，垃圾处理方式以焚烧为主，2023年基本实现原生生活垃圾零填埋。”

2021年5月，《“十四五”城镇生活垃圾分类和处理设施发展规划》中总体目标中提出“垃圾焚烧处理能力：到2025年底，全国城镇生活垃圾焚烧处理能力达到80万t/d左右，城市生活垃圾焚烧处理能力占比65%左右。截至2021年11月24日，全国投运垃圾焚烧规模已达74.6万t/d，相比2020年末增加10.9万t/d（按焚烧炉投运时间统计），增幅17.2%。根据国家统计年鉴中2009~2020年我国生活垃圾清运量数据，由2009的15734万t增长到2019年的24206万t，并且自2015年开始生活垃圾清运量的增长率均在5%以上。2020年全国生活垃圾清运总量高达23511.7万t，生活垃圾焚烧量超过8500万t，生活垃圾焚烧率为40%，并且焚烧处理比例逐年上升。至2025年，预计飞灰产生量达1000万t。

我国生活垃圾焚烧炉型主要分为炉排炉和循环流化床，飞灰主要产生于焚烧炉的烟气净化过程，集中在烟气管道、除尘装置和净化装置，产生量分别占原生垃圾总量的2%~5%（炉排炉）和8%~15%（循环流化床）。以产生量占原生垃圾总量5%计算，目前多以填埋为主，危害巨大。飞灰的危害性在于含有Cu、Pb、Zn、Hg、Cd等重金属和二噁英类（PCDD/Fs）持久性有机污染物。

垃圾中的重金属主要以氧化物、盐类形式存在，焚烧过程经蒸发、凝聚、颗粒夹带和扬析等反应富集在飞灰中。通过研究某垃圾焚烧厂的烟气净化系统重金属分布发现，Hg、Cd、As、Pb和Zn主要经蒸发、冷凝和吸附作用进入飞灰，而Se和Cr则通过颗粒夹

带方式富集在飞灰中。燃烧环境的还原性气氛和高浓度氯有利于 Cu、Zn 和 Pb 的挥发。

研究发现飞灰粒径的改变影响着重金属含量和种类分布,在粒径 1~10 μm 范围内,飞灰的主要物相包括方解石、NaCl、KCl 和硅酸钙等,这些物相随着粒径的降低而逐渐减少,同时伴随着晶相的演化约有 87% Zn、76% Cu、62% Pb 和 75% Cd 富集在该粒径范围内的飞灰中,在健康风险评估实验中指出飞灰粒径在小于 1 μm 时,累积危害指数达到 2.64,远超过可接受阈值 1.0。以某垃圾焚烧厂的飞灰为原料,进行重金属在水溶液中的浸出性与粒度关系研究发现粒径在 25~500 μm 时,Pb、Zn 的浸出浓度在所有粒度分类中最高,其次是 Cu、Cr、Cd 和 Ni,且重金属浸出浓度随粒度减少而增加,并表示重金属浸出性受氯化物和硫酸盐的溶解、弱表面吸附和 Al/Fe 氧化物表面络合的综合影响。

二噁英化学稳定性强、低挥发性,是一种具有高毒性、长期残留性、易于生物沉积、具有较强脂溶性且难降解的有机污染物。飞灰中的二噁英形成不仅与生活垃圾中物质成分、焚烧炉内燃烧条件、烟气在炉内不同温度区域停留时间有关,还受烟气中的氯含量以及飞灰中含有的重金属、残留的碳等因素的影响。据报道,外部氯源和金属催化剂作用下飞灰中二噁英的生成机理,在添加 NaCl 后形成飞灰中二噁英质量浓度为 $1.66\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$,是水洗预处理后二噁英浓度的 7.5 倍, CuCl_2 催化作用促进二噁英从头合成反应,较未添加 CuCl_2 相比,二噁英浓度升高 21.84 倍。

3 常见垃圾焚烧飞灰处理方式

目前常见的生活垃圾焚烧飞灰处理方式为经稳定化预处理后填埋。稳定化方式有水泥固化、熔融固化和药剂稳定化,其中药剂稳定化又根据使用的药剂的不同,分为有机药剂稳定化和无机药剂稳定化。无机药剂一般为硫化物、硅酸盐、石灰和磷酸类药剂,有机药剂主要指有机高分子螯合物。药剂稳定化法具有无害化、少或不增容、成本相对低廉的优点。实践表明,使用有机高分子螯合剂相比无机化学药剂的稳定化效果更加显著,目前螯合物药剂稳定法逐渐成为处理生活垃圾焚烧飞灰的主流方法。

面对日益增加的生活垃圾焚烧飞灰填埋需求,业内对生活垃圾焚烧飞灰稳定化填埋过程中存在问题进行探讨,相关部门对生活垃圾焚烧稳定化飞灰填埋处置也愈来愈重视。焚烧飞灰填埋,各地有着不同做法。

早期因焚烧飞灰产生量剧增、焚烧飞灰填埋场建设滞后及填埋管理不规范等原因,部分地区存在生活垃圾焚烧稳定化飞灰与生活垃圾混合填埋的情况,实践发现两者混合填埋会带来诸如生活垃圾渗滤液引起稳定化飞灰中重金属的浸出、填埋管理混乱等问题,业内越来越倾向于有条件地区单独建立飞灰填埋库区,进行生活垃圾稳定化飞灰的独立填埋,一些地区也已开始探索实践并且不断总结经验,取得较好运行效果。

4 飞灰资源化利用面临的问题

虽然飞灰被定义为一种危险废物,但其中的硅、钙、铝、铁、镁等建材基材成分占 70~80%,是可资源化利用的有效成分。如水泥工业可以大量消纳利用这些固体废弃物,且无害化处理非常彻底,经济成本相对较低,因此是飞灰资源化处理的优先考虑方式。

生产水泥时,首先水泥窑中物料温度可达到 1400°C ,产生的烟气温度可达到 1700°C ,利用窑炉高温使飞灰中二噁英彻底分解,将难溶的重金属固化,蒸发不溶性的氯化物;其次水泥窑内反应充分,生料在水泥窑内停留时间长,且生产工艺中有不断翻滚、悬浮等步骤,大大促进熟料的制成;再次水泥窑生产工艺为负压系统,过程中产生粉尘、有毒有害气体被有效去除、收集,并集中处理。

为此,水泥工业消纳利用各种废物受到很多研究和应用。早在 21 世纪初,日本尝试将生活垃圾焚烧产生的废弃灰渣,掺入水泥生料中,制备生产出生态水泥,并得到产业化推广。

德国等发达国家将垃圾焚烧厂和水泥厂联建在一起,实行仿生共生,处理生活垃圾灰渣的同时解决水泥生料的来源问题,实现双赢。我国北京、上海、杭州等城市也出现利用预处理焚烧飞灰资源化制备生态水泥的产业示例,利用水洗脱氯飞灰进入水泥窑进行资源化利用。

垃圾焚烧飞灰作为水泥生料添加料从理论和实际角度均具有可行性,但存在以下问题:

①焚烧飞灰属于危险废物,含有大量重金属,必须确认重金属的稳态及污染控制;

②焚烧飞灰中含有 12%~18% 的氯和其他有害成分,如果直接进入水泥窑中,有害元素的大量存在容易造成水泥窑结皮。制成水泥熟料中氯含量高,使用后会引发水泥混凝土钢筋锈蚀,应首先去除或降低飞灰中的氯元素含量;

③焚烧飞灰在水泥窑中进行再利用处理时,应对

产生的二次污染物进行有效的后续安全处置。

因此,水泥行业在消纳垃圾焚烧飞灰作为添加料制备生态水泥过程中,重金属的稳定化、高氯处理及二噁英处理等成为关键性的瓶颈问题。

5 湿法预处理飞灰国内外应用进展

在解决水泥工业利用垃圾焚烧飞灰面临的问题时,国内外研究发现采用湿法预处理是一种有效方式。通过对垃圾焚烧飞灰组分的分析发现,其氯元素的质量分数一般为 100000mg/kg 左右,而水泥中氯元素的质量分数一般最大限制为 200mg/kg 左右。国家颁布的硅酸盐水泥标准中要求氯离子质量分数 $\leq 0.06\%$,在水泥窑 1450℃ 极高温度条件下,氯化物容易挥发,挥发的氯化物在回转窑的低温出口处冷凝,冷凝后容易造成堵塞,严重时会引起设备停产。在高温条件下,焚烧飞灰中富含的氯离子容易造成 Pb、Zn 等重金属熔点的降低,促进重金属的挥发,使高温烧结产品出现重金属浸出问题。如氯含量比较低则在水泥窑高温条件下,飞灰中重金属将处于“相对惰性”状态,重金属残留在高温烧结体中被固定下来,实现稳定化。焚烧飞灰中氯元素以 NaCl、KCl 等化合物形式存在,容易进入液相中。湿法预处理是利用自来水、废水、酸等与飞灰混合接触,通过如搅拌等机械步骤,使可溶性的重金属和盐类化合物进入液相中。湿法处理后的飞灰中氯化物大部分被去除,重金属(如 Pb、Zn、Cd 等)等也不容易浸出。

国内外对湿法预处理除氯已具有深入广泛研究,且大多集中在利用自来水和酸的湿法处理效果上。有研究发现水灰比是垃圾焚烧飞灰水洗脱氯处置经济性的关键因子。深度湿法预处理对水溶性氯的脱除率可达 99.17%。相关研究利用柠檬酸及柠檬酸铵电场强化水洗脱出飞灰中重金属。有学者利用热脱氯垃圾焚烧飞灰用作沥青混合路面的可能性。还有研究指出水热法是焚烧飞灰处置的一种极具潜力的技术。

6 湿法预处理飞灰需解决关键问题

湿法预处理是垃圾焚烧飞灰除氯的有效方法。目前国内外研究多数集中在湿法预处理对飞灰中氯盐的脱除效果,湿法预处理固液比、接触时间等对氯去除的影响。湿法预处理飞灰还需解决以下问题:

①飞灰中氯质量分数高达 12%~18%,需经湿法预处理降低至 1.0% 以下;

②飞灰中富含重金属 Pb、Zn 等,湿法预处理过程中需采取一定措施实现飞灰中重金属的高温稳定

化;

③湿法预处理飞灰产生的废水中,重金属 Pb 含量超标,pH 呈强碱性,因此需采取合适方法实现废水的无害化。

得出结论:

①水泥行业在大量消纳利用生活垃圾焚烧飞灰方面,对飞灰的无害化处理彻底,经济成本相对较低,是飞灰资源化利用的优先考虑方式;

②水泥行业在消纳垃圾焚烧飞灰作为添加料制备生态水泥过程中,重金属的稳定化、高氯处理是关键性因素;

③湿法预处理飞灰作为飞灰资源化利用的基础步骤,需解决以下关键问题:湿法预处理需将飞灰中高含量的氯降低至 1.0% 以下;湿法预处理过程中需采取一定措施实现飞灰中 Pb、Zn 等重金属的高温稳定化;湿法预处理飞灰产生的废水需无害化处置。生活垃圾焚烧飞灰—水泥窑协同处理,是一种资源化利用的有效方式,能实现以废治废、循环利用目标,可考虑扩大推广范围。

7 结束语

随着我国城市建设规模扩大,生活垃圾产生量也快速递增。2019 年,我国居民产生的生活垃圾年清运量已达到 2.42 亿 t,并且每年以 5% 以上速度递增。垃圾焚烧法凭借减容率高、节约土地和能源回收的优势,正在逐渐取代传统填埋法,通过本文对生活垃圾焚烧飞灰湿法预处理探讨,希望对飞灰的资源化利用起到一定借鉴作用。

参考文献:

- [1] 吴昊,刘宏博,田书磊等.城市生活垃圾焚烧飞灰利用处置现状及环境管理[J].环境工程技术学报,2021(5):10.
- [2] 王月香,邵兰燕,徐天男等.垃圾焚烧飞灰中氯元素存在形态及深度脱氯的研究[J].无机盐工业,2021,53(05):78.
- [3] 王旭,陆胜勇,陈志良等.生活垃圾焚烧飞灰水洗液中氯离子的去除研究[J].环境科学学报,2017,37(6): 22.

作者简介:

吴瑞萍(1990-),女,硕士,工程师,主要从事环境工程设计,矿山生态修复、固体废物治理、土壤修复等工作。