

我国典型垃圾焚烧飞灰物化特性对比

柴晓利^{1,2}, 王冬扬^{1,2}, 高桥史武³, 岛冈隆行³

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;
3. 九州大学 都市环境工程系, 福岡 812-8581, 日本)

摘要: 对我国不同地区生活垃圾焚烧厂焚烧飞灰的物理、化学特性进行了分析研究, 探讨了飞灰中总氯、可溶氯含量以及重金属分布与原始垃圾组分的相关性, 结果表明, 飞灰中重金属的含量与进厂原始垃圾的组成及垃圾收集方式密切相关; 飞灰中所含氯的质量分数高达 5.21%~14.49%, 其中可溶氯占总氯质量的 40.60%~83.96%; 不同城市焚烧飞灰中氯的含量差异较大, 经济发展水平较高的城市焚烧飞灰中氯的含量也相对较高, 厨余垃圾所占比例是影响飞灰中氯(特别是可溶氯)含量的重要因素。

关键词: 总氯; 可溶氯; 飞灰; 垃圾组分; 厨余垃圾; 生活垃圾焚烧

中图分类号: X 705

文献标识码: A

Physicochemical Characteristics of Typical Fly Ashes of Solid Waste Incineration Plants in China

CHAI Xiaoli^{1,2}, WANG Dongyang^{1,2}, FUMITAKE Takahashi³, SHIMAOKA Takayuki³

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse Research, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Department of Urban and Environmental Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan)

Abstract: An analysis was made of the physicochemical characteristics of fly ashes from seven municipal solid waste incinerators (MSWIs) in China. Based on the analysis of these characteristics, the relationship between the components of raw refuse and total/soluble chlorine content, heavy metals distribution of fly ashes was discussed. The results show that heavy metal contents of fly ashes have close correlation with the components of raw refuse and refuse collection mode. Fly ashes have a high chlorine level (5.21%~14.49%) and soluble chlorine contributed 40.60%~83.96% to the total chlorine. Chlorine shows wide range content in different

incineration plant, the fly ash of incineration plant from city on a comparatively developed economic level tends to have higher level of chlorine. The chlorine (especially soluble chlorine) in fly ash is mainly from kitchen wastes.

Key words: total chlorine; soluble chlorine; fly ash; refuse components; kitchen wastes; municipal solid waste incineration

生活垃圾焚烧飞灰中重金属、二噁英含量高, 属于危险废物, 若处理不当将严重危害人类健康和环境安全. 目前常规处理方法是将飞灰经水泥固化后进行安全填埋, 该方法处理和处置费用极高, 以上海市为例, 飞灰的处理处置成本约为 2000 元·t⁻¹. 因而如何安全有效和低成本地利用焚烧飞灰是垃圾焚烧需要解决的关键问题之一。

焚烧飞灰主要成分与水泥工业普遍利用的粉煤灰、矿渣等废物非常接近, 均属 CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ 体系, 可以作为水泥原料的一部分得到充分利用^[1-3]. 同时, 水泥窑中较高的温度和较长的停留时间可以有效破坏二噁英等有毒有机化合物, 而飞灰中的重金属会固溶或置换进入水泥熟料矿物中, 从而降低了重金属的浸出毒性^[4-6], 因此利用飞灰替代部分水泥原料成为国内外的研究热点。

我国垃圾焚烧飞灰中氯的质量分数高达 15%, 远超过水泥中氯的控制标准(0.1%). 如果直接利用原始飞灰生产水泥, 残留在钢筋混凝土中的氯会导致严重的电化学腐蚀^[7], 并与水泥中的 Ca(OH)₂ 等成分发生反应, 从而降低钢筋混凝土的强度. 因而, 飞灰中氯的存在限制了飞灰作为水泥生产原料的应用范围, 如何有效地去除焚烧飞灰的氯、消减由于氯引起的钢筋混凝土腐蚀, 是飞灰资源化利用的一个瓶颈问题。

国内学者在飞灰水洗脱氯方面开展了大量的研究^[8-9],并取得了阶段性研究成果.飞灰中的氯分为可溶氯与不可溶氯,一般以碱金属氯盐存在的可溶氯可以通过传统的水洗工艺去除,而以 Friedel's 盐($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)等存在的不可溶氯难以通过水洗方法去除,不可溶氯的存在限制了飞灰作为水泥原料的使用量.因此进一步考察飞灰中氯(尤其是不可溶氯)的组成和形态结构对于开发高效的不可溶氯去除工艺、实现飞灰资源化利用具有重要的理论意义.

Zhu 等^[10-11]研究了日本焚烧厂飞灰中氯的各种存在形态及其质量分数,其研究结果表明,日本飞灰中的氯 10% 为 KCl, 15% 为 NaCl, 50% 为 CaCl_2 , 而其余的氯则主要以不可溶 Friedel's 盐($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)的形式存在. Ito 等^[12]考察了飞灰中不可溶氯的性质,并进一步研究了利用酸洗去除不可溶氯的方法,研究发现硫酸可有效去除飞灰中的 Friedel's 盐及其他不可溶氯,保持较酸条件($\text{pH} < 4$)可使飞灰中的氯降低至 $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

由于垃圾组成的差异以及焚烧工艺不同,焚烧飞灰的物理、化学特性差异较大,国外对焚烧飞灰的研究结论并不完全适合中国的垃圾焚烧飞灰.国内学者主要对飞灰中的可溶氯的形态结构开展了一些研究.李小东等^[9]通过 XRD(X 射线粉末衍射)分析出飞灰中存在可溶性氯盐,如 NaCl, KCl, CaCl_2 等;张海英等^[13]同样利用 XRD 分析方法,通过对不同角度范围的慢扫描发现飞灰中存在 MgCl_2 , AlCl_3 等.然而到目前为止国内对飞灰中不可溶氯的形态结构缺乏系统研究.飞灰中的氯的形态结构与焚烧厂进料垃圾组分以及焚烧工艺有着密切的关系.因此本研究在系统分析我国典型焚烧飞灰物化特性的基础上探讨焚烧厂飞灰原始化学成分、重金属分布、氯的含量及形态结构与焚烧厂进料垃圾组分之间的相关性,为开发飞灰中氯的高效去除工艺提供理论基础.

1 实验材料和方法

1.1 飞灰样品

飞灰样品采自北京高安桥、重庆同兴、成都洛带、福建晋江、上海江桥及御桥、深圳南山等我国不同城市生活垃圾焚烧厂.所有飞灰样品采集时间均为夏季,为确保样品具有代表性,在焚烧炉正常运行

状态下连续 3 d 于布袋除尘器集灰斗处采样,并采取四分法以获得均匀样品.将所需样品于 $105\ ^\circ\text{C}$ 下烘干 24 h 至恒重,研磨过 120 目标准筛,于常温下密闭保存.

1.2 可溶氯的测定方法

用电子天平准确称量 2 g 飞灰样品,按照去离子水 20 ml、样品 1 g 的比例配成混合液,以适当转速于 $50\ ^\circ\text{C}$ 下恒温搅拌 30 min,用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜真空抽滤,收集滤液并采用美国 DIONEX 公司生产的 ISC-1000 离子色谱仪进行氯离子浓度的测定,滤饼干燥均匀后得到水洗飞灰.

1.3 总氯的测定方法^[14-15]

1.3.1 自动快速燃烧炉-离子色谱联用仪

燃烧裂解系统: Mitsubishi AQF-100 型自动快速燃烧炉,由自动进样器装置(ABC)、自动快速燃烧炉(AQF)和气体吸收装置(GA-100)组成.

离子色谱系统: ICS-90 型离子色谱仪(美国戴安公司), Chromeleon 色谱工作站, AM MS III 型化学再生抑制器.

1.3.2 分析条件

离子色谱系统: Dionex IonPac AS 14A 分离柱和 IonPac AG14A 保护柱, $8.0\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $1.0\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{NaHCO}_3$ 等度淋洗,外接硫酸化学抑制,流速为 $1.0\ \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$,分析时间为 15 min.

高温燃烧系统: 氧气流速为 $400\ \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 氯气流速为 $200\ \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 进口温度为 $800\ ^\circ\text{C}$, 出口温度为 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$.

1.4 重金属测定方法

重金属含量测定采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 法(三种液体体积比为 6 : 2 : 2)消解样品,采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Optima 2100 DV 电感耦合等离子发射光谱仪测定消解液中重金属含量;汞含量采用意大利 Milestone Srl 公司生产的 DMA-80 直接汞测定仪进行测定.

1.5 矿物相及微观表面形态分析方法

飞灰矿物相分析采用 D8 Advance X 射线衍射仪(德国 Bruker-AXS 公司生产), Cu 靶, 加速电压 40 kV, 加速电流 40 mA, 步进角度 0.02° , 每步测试时间为 0.1 s. 采用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)分析样品的微观表面形态.

1.6 原始组分分析方法

采用 Bruker-AXS 公司生产的 S4 EXPLORER 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析样品的原始成分.

荧光光谱仪参数为:最大功率 1 kW,最大工作电压与电流分别为 50 kV 和 50 mA,Rh 靶 X 光管,Pro 4 封闭正比计数器和闪烁计数器。

2 实验结果及讨论

2.1 飞灰基本化学性质对比

表 1 为各焚烧厂基本工艺参数,由于炉排炉比较适应我国城市生活垃圾高水分、低热值的特点,因而我国垃圾焚烧厂采用的主要炉型。表 2 为不同

焚烧厂飞灰原始化学组成,飞灰中的主要成分为 CaO 、 SiO_2 、 Na_2O 、 SO_3 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO ,其中 CaO 的质量分数最高,为 20.4%~37.9%,其次为 SO_3 、 SiO_2 。“半干法—活性炭喷射—布袋除尘器”的烟气处理工艺是现阶段我国城市生活垃圾焚烧厂烟气净化工艺的主流选择^[16]。在半干法脱酸工艺中利用喷嘴或旋转喷雾器将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液喷入反应器中,与酸性气体进行反应,反应后的颗粒被后续布袋除尘器捕进飞灰中,从而导致飞灰中钙的化合物含量高。

表 1 不同焚烧厂工艺参数

Tab.1 Incineration process parameters of different MSWIs

| 焚烧厂 | 焚烧炉型 | 焚烧能力/ ($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$) | 含水质量 分数/% | 燃烧温 度/ $^{\circ}\text{C}$ | 停留时 间/h | 热值/ ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 飞灰产量/ ($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$) |
|-----|-----------------|---|--------------|------------------------------|------------|---|---|
| 高安屯 | 日本田熊炉排炉 | 1 600 | 40~60 | 800~900 | 1.5 | 5 032~6 153 | 40 |
| 同兴 | SITY 2000 炉排炉 | 1 200~1 500 | 40~60 | > 850 | 2.0 | 4 520~10 046 | 55 |
| 洛带 | 日立造船炉排炉 | 1 300~1 350 | 50 | > 850 | 2.0 | 4 186 | 60 |
| 晋江 | SLC400-4.0/400 | 2 000~2 200 | 37~52 | 850-1 050 | 2.0 | 4 605 | 70 |
| 江桥 | Steinmuller 炉排炉 | 1 800~1 900 | < 35 | 850-1100 | 2.0 | 4 605 | 30 |
| 御桥 | SITY 2000 炉排炉 | 1 200 | < 60 | > 850 | 1.2 | 5 232 | 26 |
| 南山 | 比利时西格斯炉排炉 | 822 | 44~52 | 1046 | 1.2 | 5 860 | 20 |

表 2 各焚烧厂飞灰的基本化学组成及质量分数

Tab.2 Chemical composition of fly ashes from different MSWIs

| 焚烧厂 | Na_2O | MgO | Al_2O_3 | SiO_2 | P_2O_5 | SO_3 | K_2O | CaO | TiO_2 | MnO | Fe_2O_3 | CuO | ZnO | PbO |
|--------|-----------------------|--------------|-------------------------|----------------|------------------------|---------------|----------------------|--------------|----------------|--------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 高安屯 | 3.62 | 9.67 | 3.75 | 8.12 | 0.507 | 6.19 | 2.55 | 29.1 | 0.392 | 0.034 1 | 1.38 | 0.038 5 | 0.133 | 0.076 |
| 同兴 | 8.26 | 2.28 | 3.72 | 11.2 | 1.360 | 6.92 | 3.88 | 21.5 | 0.638 | 0.088 4 | 3.56 | 0.087 1 | 0.492 | 0.250 |
| 洛带 | 3.46 | 1.58 | 1.54 | 5.05 | 0.332 | 9.02 | 2.39 | 37.9 | 0.248 | 0.034 2 | 1.47 | 0.048 7 | 0.452 | 0.222 |
| 晋江 | 1.61 | 1.84 | 4.20 | 11.9 | 0.548 | 3.04 | 1.38 | 20.4 | 0.581 | 0.081 1 | 4.07 | 0.056 2 | 0.374 | 0.091 |
| 御桥 | 6.08 | 1.70 | 2.39 | 8.06 | 1.250 | 6.51 | 3.21 | 28.8 | 0.706 | 0.051 5 | 1.94 | 0.154 0 | 0.301 | 0.141 |
| 南山 | 4.72 | 0.99 | 1.00 | 3.02 | 0.293 | 5.77 | 3.74 | 25.6 | 0.226 | 0.027 3 | 1.36 | 0.256 0 | 1.390 | 0.365 |
| 江桥 | 8.59 | 1.68 | 2.11 | 6.04 | 1.290 | 7.03 | 4.57 | 33.5 | 0.472 | 0.049 5 | 1.33 | 0.050 4 | 0.395 | 0.161 |
| 江桥(水洗) | 1.03 | 3.56 | 3.99 | 11.3 | 2.420 | 7.48 | 0.62 | 45.1 | 0.822 | 0.073 3 | 2.12 | 0.083 8 | 0.579 | 0.132 |

表 3 列出了各焚烧厂所在城市的原始生活垃圾组成,各城市焚烧厂飞灰主要成分比较类似,但不同焚烧厂飞灰的化学组成仍存在一定的差异性,这与焚烧厂进料垃圾的组成密切相关。通过表 2 可见,江桥、同兴、御桥焚烧厂飞灰中 Na、K 元素含量较高,而晋江焚烧厂飞灰中 Na、K 元素含量均为最低。城市生活垃圾中 Na、K 元素主要来源于餐饮中食盐等调料的添加,上海、重庆的餐饮业比较发达,因而厨

表 3 不同城市生活垃圾各组分离质量分数

Tab.3 Raw refuses components of different cities %

| 城市 | 厨余、 果皮类 | 纸类 | 橡塑 类 | 纺织 类 | 木竹 类 | 渣石、 灰土类 | 玻璃、 砖瓦类 | 金属 类 |
|----|------------|------|---------|---------|---------|------------|------------|---------|
| 成都 | 69.0 | 9.8 | 9.1 | 1.8 | 2.7 | 1.8 | 2.6 | 0.7 |
| 晋江 | 18.7 | 6.3 | 26.2 | 4.6 | 3.4 | 37.8 | 2.1 | 0.9 |
| 重庆 | 55.8 | 7.6 | 15.1 | 3.0 | 2.6 | 13.2 | 1.5 | 0.2 |
| 上海 | 66.6 | 9.4 | 13.5 | 2.8 | 1.5 | 1.1 | 4.3 | 0.9 |
| 北京 | 55.2 | 14.3 | 14.8 | 4.3 | 0.5 | 6.4 | 4.3 | 0.2 |
| 深圳 | 47.8 | 13.7 | 13.9 | 10.3 | 2.9 | 5.8 | 5.1 | 0.7 |

余垃圾在生活垃圾中的比重较高(均在 55%以上),而晋江焚烧厂原始垃圾中煤渣灰土等工业废弃物较多,厨余垃圾仅占垃圾总质量的 20%左右,因而进厂焚烧垃圾成分的不同导致了 Na、K 元素在不同焚烧厂飞灰中的分布特征的差异性。

由图 1a,1b 可见原始飞灰颗粒多以不规则颗粒形态存在,表面粗糙,大颗粒上吸附了粒径更小的颗粒物,大小颗粒物附着结合较为紧密,堆积成团,因而颗粒性并不明显;而由图 1c,1d 可见水洗之后的飞灰出现了较多的表面光滑的大块晶体,结合 XRD 的分析可以推断其主要成分可能为 SiO_2 等难溶无机物,由于小颗粒物被洗脱掉,因而颗粒间出现较大的孔隙,颗粒性变得较为明显。对比飞灰水洗前后 SEM 图谱可以推断飞灰中可溶物质往往以更小的颗粒存在,且吸附在难溶的较大无机颗粒物表面。

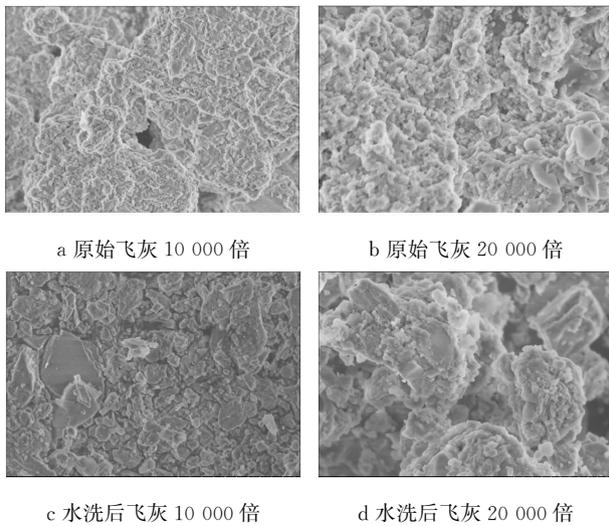


图 1 江桥飞灰扫描电子显微镜图谱

Fig.1 SEM micrographs of Jiangqiao fly ash

重金属含量进行 3 次测定并计算其平均值和标准偏差,结果如表 4 所示.不同垃圾焚烧厂的重金属分布差异性明显,深圳南山焚烧厂飞灰中 Zn, Pb, Cu

的质量分数很高,可能与深圳城市生活垃圾中这些重金属来源广泛有关,尤其是电子产业在深圳经济结构中占有重要比重,而且小规模的企业较多,这些企业产生的工业垃圾部分混入生活垃圾中(厨余垃圾质量分数小于 50%),因此造成垃圾中金属含量的增加.此外,南山焚烧飞灰中 3 种重金属含量高可能与深圳生活垃圾含有较高的氯(飞灰中氯的质量分数高达 14%以上)有关,飞灰中大量氯离子的存在明显降低重金属的熔点和汽化温度^[17-18],导致其挥发性增强.研究表明氯化物(CaCl₂, MgCl₂·6H₂O, AlCl₃, FeCl₃·6H₂O)可以显著促进飞灰中重金属的挥发,而水洗飞灰中重金属的挥发率受氯化剂的影响更明显,添加氯化剂后,水洗灰中 Zn, Cu, Pb, Cd 等 4 种重金属的挥发率最高可达到 95%以上^[19].因此可以推断,焚烧高氯垃圾会促进焚烧过程中重金属氯化物的形成,从而导致重金属汽化温度降低,使重金属以气体形式存在于烟气,进而迁移并积累于飞灰中.

表 4 不同焚烧厂飞灰中重金属质量分数

| 焚烧厂 | Tab.4 Heavy metal contents of fly ashes from different MSWIS (mg·kg ⁻¹) | | | | | | | | | |
|-----|---|----------------|--------------|-----------|-------------|------------|--------------|-----------|----------|--|
| | As | Zn | Pb | Ni | Mn | Cr | Cu | Cd | Hg | |
| 高安屯 | 54.8±18.5 | 1438.2±14.1 | 606.5±12.6 | 3.7±6.9 | 343.7±9.4 | 88.2±13.3 | 258.0±10.8 | 19.8±6.8 | 20.8±0.7 | |
| 同兴 | 81.7±9.9 | 4 400.8±81.9 | 2 054.3±58.6 | 43.2±9.8 | 1057.5±45.4 | 350.8±22.0 | 778.8±42.6 | 88.3±6.4 | 13.2±0.2 | |
| 洛带 | 89.5±16.4 | 3 760.0±125.0 | 1 768.0±36.8 | 13.5±10.0 | 416.3±11.5 | 151.0±12.1 | 374.5±21.4 | 120.0±6.3 | 2.8±0.2 | |
| 晋江 | 73.3±5.0 | 3 360.7±114.5 | 724.2±38.9 | 58.8±6.3 | 944.5±23.9 | 851.0±90.2 | 470.5±22.8 | 21.8±5.5 | 5.5±0.2 | |
| 江桥 | 116.5±4.4 | 3 022.3±25.1 | 1 294.0±63.6 | 23.8±10.5 | 485.2±14.5 | 151.7±32.1 | 417.7±29.8 | 57.5±5.6 | 25.7±1.2 | |
| 御桥 | 108.5±17.4 | 2 644.0±30.5 | 1 095.0±65.1 | 104.3±9.5 | 593.7±25.5 | 286.2±10.6 | 1 294.0±68.0 | 115.5±3.5 | 4.2±0.4 | |
| 南山 | 70.2±3.4 | 10 791.7±222.3 | 2 845.7±87.3 | 78.7±3.9 | 303.8±15.2 | 239.3±8.4 | 2 074.7±66.7 | 27.3±6.0 | 18.6±0.6 | |

晋江焚烧飞灰中 Cr 的质量分数最高,其生活垃圾中灰土类质量分数为 37%左右、橡塑类为 26.2%,其中混合了较多的制革工业垃圾.皮革、纺织类废物是重金属 Cr 的重要来源,而晋江是中国最大的旅游运动鞋产地和世界运动鞋的重要生产基地,拥有鞋业生产经营企业达 3000 多家,大量制鞋原材料的下脚料掺入混合垃圾中并最终焚烧,必然造成焚烧飞灰和灰渣中的 Cr 的质量分数高于其他焚烧厂.通过表 4 可以看出,飞灰中 Hg 质量分数较高的焚烧厂来源于上海、深圳和北京 3 个城市化水平高而人口密集的城市.生活垃圾中的汞主要来源于废弃电池、荧光灯管、温度计等日常用品,因而在人口密集的地区含 Hg 废弃物的来源会更加广泛.重庆生活垃圾组分中灰土类质量分数较高(13.2%),灰土中富集了较多的重金属,是生活垃圾中重金属的重要来源,因此同兴焚烧飞灰中 Zn, Pb, Mn, Cr, Cu 等重金属含量也处于较高水平.除 Hg 外,高安屯焚烧厂飞灰

中其他重金属质量分数均为各厂最低水平,其原因可能在于朝阳区作为试点在垃圾分类回收方面取得了初步成效,由此可以看出源头分类是控制重金属二次污染的最有效和最直接的途径.

2.2 飞灰中氯的基本化学特性

图 2 列出了不同焚烧厂飞灰中总氯以及可溶氯的质量分数.影响飞灰中氯质量分数的因素很多,比如进厂垃圾的组成、焚烧条件以及烟气净化工艺等,其中进厂垃圾的组成对飞灰组分有着极为重要的影响.生活垃圾中的氯主要来源于废塑料(主要为 PVC 塑料)、厨余垃圾、废橡胶制品等,其中 PVC 塑料以有机氯为主,而厨余类废物则以无机氯盐为主^[20].另外,生活垃圾的组成特征又与城市居民生活水平息息相关,因而城市经济发展水平与飞灰中氯的含量也可能存在间接的联系.对比图 2 中各焚烧厂飞灰中氯的分布可以看出经济发展水平高的城市其焚烧厂飞灰中氯的含量也相对较高.我国处在城市化快

速发展的阶段,应该采取有效的措施(如垃圾分类回收、减少一次性塑料袋的使用等)降低生活垃圾中氯的含量,进而避免由焚烧高氯垃圾引起的一系列环境问题。

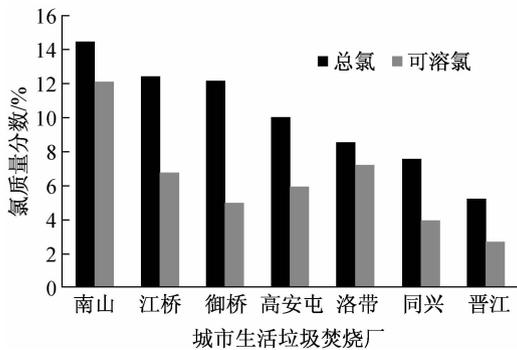
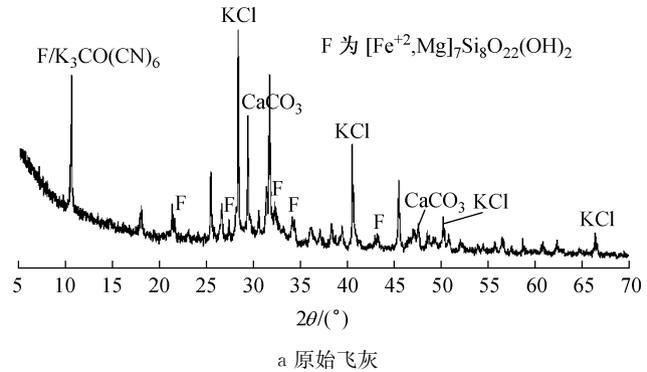


图 2 各焚烧厂飞灰总氯和可溶氯的质量分数
Fig.2 Total and soluble chlorine contents of fly ashes from different MSWIs

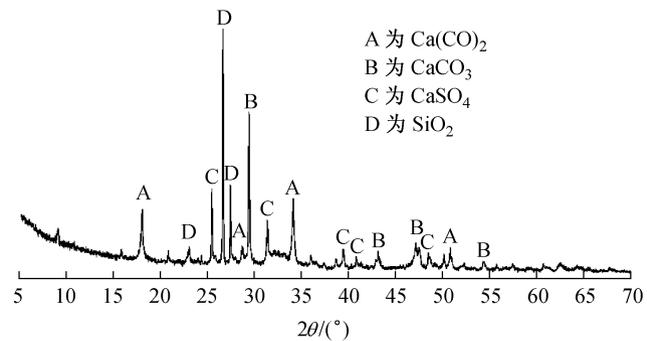
由图 2 可以进一步看出,飞灰中的氯更多地以可溶氯形态存在,但不同城市焚烧飞灰中可溶氯占总氯的质量分数不同.洛带焚烧飞灰可溶氯占总氯的质量分数高达 84.0%,该焚烧厂原始垃圾中厨余垃圾质量分数高达 69.0%,而橡塑类仅为 9.1%,因此该厂焚烧飞灰中氯主要来源于厨余垃圾,而厨余垃圾中的氯主要为可溶氯,导致该厂焚烧飞灰中的氯以可溶氯为主.晋江焚烧飞灰含氯较低,其原因在于原始垃圾各组分中厨余类质量分数较低,仅为 18.7%.上海江桥、御桥 2 个焚烧厂飞灰的可溶氯占总氯的质量分数也不同(江桥为 53.9%,御桥为 40.6%),御桥位于浦东新区,相比于江桥焚烧厂,该焚烧厂进料垃圾中可能混入了部分工业垃圾.综上所述可以推断厨余垃圾与飞灰中氯(尤其是可溶氯)的含量密切相关,因而将厨余垃圾分类回收,通过厌氧发酵、堆肥等生物处理技术进行资源化利用不仅可以得到 CH_4 、有机肥料等资源化产品,还可以有效减少焚烧垃圾中氯的含量。

为了研究水洗过程对氯的脱除机理,分别对水洗前的原始飞灰以及水洗后的残渣利用 XRD 进行了分析.由图 3a 可见,原始飞灰化学成分复杂,峰强较高的组分有可溶性的 $[\text{Fe}^{+2}, \text{Mg}]_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, 以及不可溶的碳酸盐类,而能够检测到的含量较高的氯盐以 KCl 的形态存在.图 3b 为水洗飞灰的 XRD 图谱,对比原始飞灰 XRD 图谱可以明显看出可溶化合物(尤其是 KCl)的特征峰已经消失或变得不明显,而不可溶的 CaCO_3 , CaSO_4 以及 SiO_2 的特征峰开始凸显出来.前面通过对比江桥焚烧飞灰的

化学成分看出 K 元素的质量分数急剧降低,而 Ca 、 Si 元素的质量分数相对增加,其结果与 XRD 图谱的分析结果可以很好地吻合。



a 原始飞灰



b 水洗后飞灰

图 3 江桥焚烧厂原始飞灰和水洗飞灰的 X 射线衍射图谱
Fig.3 XRD analysis of raw fly ash and washed fly ash of Jiangqiao MSWI

通过上述分析可以看出,水洗工艺对飞灰中的可溶氯有较好的去除效果,但是,飞灰中大量不可溶氯的存在限制了飞灰作为水泥原料的添加量.对生活垃圾进行分类回收、严格控制和管理工业垃圾的排放以及对厨余垃圾进行资源化利用是降低飞灰中氯含量的最有效的手段;而开发低成本、高效的脱氯技术,降低飞灰中不可溶氯的含量,能够实现焚烧飞灰真正意义上的处理和消纳。

3 结论

(1)飞灰的主要成分为 CaO , SiO_2 , Na_2O , SO_3 , K_2O , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , 其中 CaO 的质量分数最高,为 20.4%~37.9%,飞灰结构成分表明其可以作为水泥生产潜在的原材料。

(2)飞灰中重金属的含量与进厂原始垃圾的组成直接相关.对生活垃圾进行分类回收以及严格控制和管理工业垃圾的排放是降低垃圾中重金属来源的有效手段。

(3)我国不同城市焚烧飞灰中氯的含量差异较大,经济发展水平较高的城市焚烧飞灰中氯的含量也相对较高。我国在城市化快速发展阶段须采取有效措施最大限度减少焚烧高氯垃圾所带来的环境问题。

(4)我国城市焚烧飞灰中可溶氯占总氯的比例为40.60%~83.96%。厨余垃圾与飞灰中的氯(尤其是可溶氯)的含量有一定的相关性。传统水洗工艺只能脱除飞灰中的绝大部分可溶氯,但仍不能满足水泥工业对氯的浓度要求,不可溶氯的存在是制约飞灰资源化利用的瓶颈因素。

参考文献:

- [1] Pan J R, Huang C P, Kuo J J, et al. Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement [J]. Waste Management, 2008, 28(7):1113.
- [2] 施惠生, 邓恺, 郭晓璐, 等. 处置利用垃圾焚烧飞灰共研制硫酸盐水泥 [J]. 同济大学学报:自然科学版, 2010, 38(3):407.
- SHI Huisheng, DENG Kai, GUO Xiaolu, et al. Preparation of sulphoaluminate cement from MSWI fly ash [J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2010, 38(3):407.
- [3] 施惠生, 吴凯, 邓恺, 等. 利用城市垃圾焚烧飞灰研制阿利尼特水泥熟料 [J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(7):1092.
- SHI Huisheng, WU Kai, DENG Kai, et al. Preparation of alinite cement clinker from municipal solid waste incinerator fly ash [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2009, 37(7):1092.
- [4] WANG Lei, JIN Yiyang, NIE Yongfeng, 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.
- [5] Saikia N, Kato S, Kojima T. Production of cement clinkers from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash [J]. Waste Management, 2007, 27(9):1178.
- [6] Ito T. Vitrification of fly ash by swirling-flow furnace [J]. Waste Management, 1996, 16(5-6):453.
- [7] Glasser F P, Kindness A, Stronach S A. Stability and solubility relationships in AFm phases—part I. chloride, sulfate and hydroxide [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(6):861.
- [8] 罗智宇, 张云月, 张清, 等. 垃圾焚烧飞灰水洗去氯的实验研究 [J]. 环境卫生工程, 2008, 16(37):16.
- LUO Zhiyu, ZHANG Yunyue, ZHANG Qing, et al. Experimentation study on removal chlorine from incineration fly ash by washing process [J]. Environmental Sanitation Engineering, 2008, 16(37):16.
- [9] 李小东, 刘阳生. 飞灰水洗脱氯及其烧结稳定化的试验研究 [J]. 北京大学学报:自然科学版, 2007, 43(6):752.
- LI Xiaodong, LIU Yangsheng. A study on chloride extraction and sintering stabilization of MSWI fly ash [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2007, 43(6):752.
- [10] Zhu F F, Takaoka M, Oshita K, et al. Chlorides behavior in raw fly ash washing experiments [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1-3):547.
- [11] Zhu F F, Takaoka M, Shiota K, et al. Chloride chemical form in various types of fly ash [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(11):3932.
- [12] Ito R, Dodbiba G, Fujita T, et al. Removal of insoluble chloride from bottom ash for recycling [J]. Waste Management, 2008, 28(8):1317.
- [13] 张海英, 赵由才, 刘常青. 生活垃圾焚烧飞灰的物理化学特性研究 [J]. 上海环境科学, 2007, 26(1):2.
- ZHANG Haiying, ZHAO Youcai, LIU Changqing. A study on physicochemical characteristics of fly ash from MSW incineration [J]. Shanghai Environmental Sciences, 2007, 26(1):2.
- [14] 王碗, 刘肖, 蔡亚岐, 等. 自动快速燃烧炉—离子色谱联用技术检测水泥等建材中的氯 [J]. 分析实验室, 2006, 26(12):10.
- WANG Wan, LIU Xiao, CAI Yaqi, et al. Determination of chloride in some building materials by automatic quick furnace-ion chromatography [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 26(12):10.
- [15] 何晶晶, 庞蕾, 余光辉, 等. 污水厂污泥卤素含量及水解酸化对总溴的影响 [J]. 同济大学学报:自然科学版, 2010, 38(11):1615.
- HE Pinjing, PANG Lei, YU Guanghui, et al. Total chlorides and bromines in sewage sludge and variation of total bromines in hydrolysis and acidification processes [J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2010, 38(11):1615.
- [16] 陈善平, 刘开成, 孙向军, 等. 城市生活垃圾焚烧厂烟气净化系统及标准分析 [J]. 环境卫生工程, 2009, 17(6):14.
- CHEN Shanping, LIU Kaicheng, SUN Xiangjun, et al. Flue gas cleaning system and relevant standards of MSW incineration plants [J]. Environmental Sanitation Engineering, 2009, 17(6):14.
- [17] Jakob A, Stucki S, Struis R P W J. Complete heavy metal removal from fly ash by heat treatment: Influence of chlorides on evaporation rates [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(11):3275.
- [18] ZHAO Youcai, SONG Lijie, LI Guojian. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 95(1-2):47.
- [19] 胡小英, 田书磊, 闫大海, 等. 氯化剂对垃圾焚烧飞灰中重金属挥发特性的影响 [J]. 中国环境科学, 2008, 28(7):614.
- HU Xiaoying, TIAN Shulei, YAN Dahai, et al. The effect of chlorination agents on the volatilization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incinerator [J]. China Environmental Science, 2008, 28(7):614.
- [20] 李诗媛, 别如山. 城市生活垃圾焚烧过程中二次污染物的生成与控制 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(3):63.
- LI Shiyuan, BIE Rushan. Formation and control method of secondary pollutants from incineration of municipal solid waste [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, 4(3):63.