

焚烧飞灰资源化利用与经济性分析

吕赛君 郦逸祺 戚水法 章增雅 (绍兴市上虞众联环保有限公司, 浙江 绍兴 312300)

摘要: 本文深入探讨焚烧飞灰的现状资源化利用的必要性, 详细介绍了国内外焚烧飞灰资源化利用的研究结果, 并阐明了高温熔融与烧结技术是当前飞灰资源化利用较为先进的技术。结合目前国内外研究探讨飞灰资源化经济性分析。

关键词: 焚烧飞灰; 处置技术; 资源化利用; 经济分析

随着我国工业化和城市化的发展, 人民生活水平日益提高, 工业垃圾的数量急剧增多。焚烧法处理工业垃圾由于具有减量化程度高, 占用土地面积小, 资源利用率高等特点, 被世界各国广泛应用^[1]。从英国建成第一台垃圾焚烧装置开始, 垃圾焚烧的技术至今已经发展了 100 多年。垃圾焚烧技术已成为处理工业和生活垃圾的一种重要技术手段。垃圾焚烧时被烟气净化 (APC) 捕集到的残余物统称为垃圾焚烧飞灰 (以下简称飞灰)。通常, 飞灰的产生量为垃圾处理量的 2%-5%^[2]。如何处置好生活垃圾焚烧产生的次生废物飞灰是“十四五”时期的重要工作内容。

1 飞灰资源化背景

经焚烧处置的垃圾飞灰的主要成分列于表 1^[3-4], 飞灰中还包含重金属和痕量的二噁英 (PCDDs, 11-110ng/g)、呋喃 (PCDFs, 22-140ng/g)、多环芳烃 (PAHs, 0.6-7.13ng/g) 等有机物^[5]。飞灰中含有的重金属和二噁英等有害物质, 可通过食物链、空气或水体的接触, 对人类的健康造成影响^[6], 也可通过焚烧厂烟气净化系统逸散到大气中, 或经由灰渣溶出进而污染土壤与水源, 将会对环境造成很大的威胁。

表 1 焚烧飞灰主要组成

组分	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Cl	Na ₂ O	K ₂ O
含量	15%-40%	10%-30%	4%-6%	1%-3%	8%-10%	10%-25%	3%-5%	1%-3%

随着人们认识的提高和科学研究的深入, 许多传统的固体废物正逐步变成资源。但是, 目前我国对焚烧飞灰综合利用的能力和水平仍处于起步阶段, 其资源化利用主要受限于: 第一, 焚烧飞灰组分复杂, 现有的综合利用更多的从企业自身角度考虑问题, 使焚烧飞灰被利用的综合性和全面性本身存在一定欠缺; 第二, 现有对焚烧飞灰综合利用的研究深度和利用程度有待提高; 第三, 现行的危险废物处置和利用的法律、法规要求不够健全, 缺乏可操作性, 使焚烧飞灰

综合利用水平缺乏不断提高的驱动力。固体废物是放错地方的资源, 国内有关焚烧飞灰资源化利用的研究才刚刚起步。为了减少对于环境污染和缓解危废填埋场地的紧张状况, 同时减少资源的浪费。

2 飞灰处置技术概述

目前, 国内对焚烧飞灰处置技术主要为固化稳定化后进行安全填埋, 飞灰的固化稳定化主要采用水泥固定、沥青固化、石灰固化、化学药剂等不同的稳定化, 经过固化稳定化处理后的产物, 如满足浸出毒性标准, 可以进入普通填埋场进行填埋处置。固化稳定化是国内外关于垃圾焚烧焚烧飞灰重金属处理的研究热点, 它包括:

2.1 水泥 / 沥青固化法

水泥固化法是以水泥作为固化材料, 加入水泥量约为焚烧飞灰质量的 10%~20%, 将水泥和焚烧飞灰用水混合均匀, 通过水合反应, 使重金属等有害成分封闭在硬化的氢氧化物中, 同时重金属与 Ca、Al 进行置换反应形成固溶体, 使重金属固定在稳定的矿物结构当中, 从而减小重金属的渗滤, 达到稳定性、无害性的目的。对于难以利用氢氧化物的难溶特性处理的汞、铅以及需要还原处理的 Cr⁶⁺ 等重金属, 水泥 / 沥青固化无法实现有效稳定化处理, 对环境存在着长期的、潜在的威胁。另外, 水泥和沥青固化技术由于固化剂的添加在一定程度上增加了废物最终处理量, 加重了填埋厂的负荷。

2.2 化学药剂稳定化

化学药剂稳定化是利用药剂通过化学反应使有毒有害物质转变为低溶解性、低迁移性及低毒性物质的过程。固化重金属的常用化学药剂有重金属螯合剂、Na₂S、石灰、磷酸盐及铁酸盐等。化学药剂处理法具有处理过程简单、设备投资费用低、最终处理量少等优点。但化学药剂处理法的高分子螯合剂价格很高, 且雨水会溶出大部分盐类, 在 pH 值较低时还会产生

有害气体,同时会产生高浓度无机盐的废水,需要进一步处理。另外,一般每种化学药剂只能对焚烧飞灰中一种或几种重金属有稳定作用,很难找到一种药剂对焚烧飞灰中所有的重金属都有较好的稳定效果。

3 飞灰资源化技术概述

国内对飞灰资源化利用刚刚起步,各项技术正在探索中完善,但随着国家“无废城市”的创建及“趋零填埋”的逐步推广,焚烧飞灰资源化利用是必走之路。目前,飞灰资源化利用技术是国内研究的热点,主要有以下几个研究方向:

3.1 湿式化学提取处理法

提取焚烧飞灰中的重金属,如酸提取、碱提取、生物提取等。经过重金属提取后的焚烧飞灰和重金属可以分别进行资源化利用。提取分离法中最简单的方法是水洗,水洗可以除去飞灰中大部分氯化物(如NaCl, KCl 和 CaCl_2 等),可浸出的盐和一些两性重金属,使得洗涤后的灰分氯含量有效降低。马保国等^[7]研究了不同水洗条件对飞灰的洗涤效果的影响,发现10:1的液固比水洗10min时,飞灰中主要成分基本保持稳定,而且重金属含量基本不再变化。飞灰的化学洗涤方法通常采用无机酸进行处理,例如 H_3PO_4 , HCl 和 H_2SO_4 ,其目的是回收有价值资源并对飞灰进行无害化处理。在酸洗涤方法中,采用 H_3PO_4 会导致钙质流失;HCl 会将Cl离子引入到飞灰中; H_2SO_4 会引入 CaSO_4 。因此,上述方法不能有效的解决飞灰处置问题。而且飞灰中含有大量的碱性金属氧化物,会导致酸洗时的酸消耗量大增,因此酸洗前的预处理也是必不可少的。综合来看,提取和分离法在处理过程中使固相中大量的有害物质转移到液相中,产生的大量废水,需要进一步无害化处理,而且飞灰无害化处理不彻底,仍需结合其他方法进一步无害化处理。

3.2 高温熔融

是在高温(1300℃以上)状况下,焚烧飞灰中有有机物发生热分解、燃烧及气化,而无机物则熔融形成玻璃质熔渣。熔渣作为建筑材料,实现焚烧飞灰一无害化、稳定化、资源化。Yang等^[8]使用飞灰、铁渣和硅砂为主要原料,碳酸钠和硼砂作为助熔剂,添加 TiO_2 作为成核剂制备出了微晶玻璃。微晶玻璃的重金属浸出浓度小于飞灰制备成水泥样品的浸出浓度。Wang等人^[9]用热等离子技术熔融飞灰,产生玻璃体中的重金属浸出浓度很低,而且飞灰中PCDD/Fs的分解率达到了99.95%。张晓萱等^[10]研究了中国垃圾焚烧飞灰中主要重金属在熔融过程的固定化机理,采用

了中国和美国的危险废物浸出毒性鉴别方法来判别焚烧飞灰熔融渣的浸出毒性表明,焚烧飞灰熔融处理后的熔渣不属于危险废物,具备资源化利用的条件,且玻璃体粉碎后可做为水泥、沥青的混合材料,或制成透水砖,具有相当好的实用价值。熔融处理能使焚烧飞灰中的二噁英等有机污染物受热分解破坏,焚烧飞灰中所含的沸点较低的重金属盐类,少部分发生气化现象,大部分则转移到玻璃态熔渣中,有效地固溶焚烧飞灰中的重金属,大大降低了浸出可能性。熔融固化需要将大量物料加温到熔点以上,无论采用电力或是其他燃料,需要的能源和费用都相当高。相对于其他处理技术,熔融固化的最大优点是可以得到高质量的建筑材料。

3.3 烧结固化

烧结法是在高温熔融下(1000℃左右),利用烧结体颗粒间表面能量的不同,使烧结过程颗粒中的原子向颗粒间接触点移动、聚集,以降低能量,因而使颗粒间的颈部熔化,颗粒之间产生碰撞同时颈部快速成长,并产生致密化现象,形成具有一定强度的稳定烧成体。烧成处理技术具有重金属稳定化处理效果,因此可改变重金属溶出情况。刘俊鹏等^[11]通过添加膨润土和玻璃粉调节垃圾焚烧飞灰中Ca/Si比例的方法,研究了飞灰陶粒的形成条件,结果发现添加10%的玻璃粉,于1000℃下煅烧30min可以得到筒压强度为6.5MPa,单颗粒强度为315N的陶粒,满足轻集料相对应堆密度的强度标准,并且降低了成本。刘娟^[12]采用高温管式炉对垃圾焚烧飞灰和污泥进行烧结实验,然后使用原子吸收光谱仪对烧结前后试样中重金属含量进行测试,考察了烧结过程中5种金属(Cd, Pb, Cu, Zn 和 Ni)的迁移情况,并分析烧结温度、时间、添加剂等因素对各种金属迁移特性的影响,以确定垃圾焚烧飞灰与污泥混合烧结的最佳条件。实验结果表明,焚烧飞灰与污泥比例为7:3,加入1%的添加剂时,在1080℃下烧结90min可以得到最佳的烧结产物性能。Zhang等^[13]通过实验研究,分别发现垃圾焚烧飞灰作为一种替代主要原料生产陶瓷砖或烧结粘土砖,并通过调节烧结参数使重金属浸出毒性大幅降低以满足相关环境标准,同时可以达到相关产品的使用性能。从环境的角度来看,烧结法处置飞灰对环境最友好,既消除有机物对环境的隐患,又极大的降低了重金属浸出的风险。飞灰的热处理在技术上是可行的解决方案,相比较于高温熔融,高温烧结需要的温度较低,成本也较低。

4 飞灰资源化经济性分析

上述飞灰处置技术因其都需要在飞灰中加入不同的物质,造成飞灰处置费用或处置数量的增加,飞灰处置价格也非常高,使得垃圾焚烧的经济负担较大,再加上国家“无废城市”建设与“趋零填埋”理念的推行,飞灰处置技术会逐渐被资源化利用技术代替。

上述飞灰资源化利用技术中,湿式化学提取处理法仅将飞灰中的盐含量与飞灰进行分离,实现了盐的资源化再利用,飞灰仍然要进行水泥窑无害化处置,而且分离出来的盐利用价值较差,此技术的经济性较差,随着飞灰资源化研究的不断深入,此技术将会被替代。飞灰高温熔融烧结技术对飞灰的预处理工艺都是相同的,即对飞灰进行水洗,若水洗水需要经过蒸发结晶分盐,得到品质不高的工业盐,会增加此两项技术的成本,若水洗水处理后可以排入城市污水厂,将大大降低此两项技术的成本,提高飞灰资源化的经济性。水洗后飞灰高温熔融技术因其运行成本适中,实现了飞灰的全部资源化,并且得到了高质量建筑材料,目前正在不断被推广运用,运行成本主要为燃料、熔融辅助原材料及电能等,其中燃料成本是占总成本的二分之一,运行成本与飞灰处置价格基本持平,高温熔融的高质量建筑材料有较大的应用市场,有不错的经济收益;若飞灰高温熔融与固废中的金属冶炼相结合,在处置飞灰过程中又可以得到金属产品,那么飞灰资源化利用的经济性将会翻倍增加。水洗后飞灰烧结技术运行成本主要为燃料、膨润土/河沙/玻璃、电能等,其中膨润土/河沙/玻璃成本占总成本的三分之二,飞灰烧结中可以利用的飞灰量较少,相对于飞灰自身资源化而言烧结技术处置成本较高,但产生的陶粒销售价格较高,市场需求也比较大,如何增加飞灰烧结技术中飞灰的占比量,是将来研究的重难点,若是能提高烧结技术中飞灰的占比量,飞灰烧结技术是飞灰资源化技术中经济性最佳的方案。从经济性方面分析,飞灰高温熔融与烧结技术都有各自的经济效应,都能产生的经济收益。

5 结论

综上所述,焚烧飞灰安全填埋处置技术因其较差的经济性及社会效应将会逐渐被取消,而焚烧飞灰资源化利用技术因其变废为宝,将放错的资源进行再利用,会逐渐被推广。目前,国内飞灰主要的资源化技术是高温熔融与烧结,两者在技术上和经济性上存在各自的优势与劣势,技术上需要不断的优化研究工艺,在经济性上要不断提高资源化产物经济价值。因目前

飞灰资源化技术正在探索的道路上,各地政府也在思索出台各类鼓励政策,帮扶正在飞灰资源化利用的企业,让其愿意在飞灰资源化技术上投入资本,并产生不错的经济效益,这样不断经济循环促进,最终会开发出适合我国国情的焚烧飞灰资源化利用技术,对于城市基础设施的健康发展及环境保护有着重大意义。

参考文献:

- [1] 张晓明,王颖.垃圾焚烧技术的发展状况[J].建筑与预算,2017(4):31-33.
- [2] 石德智.基于新型分类收集系统的生活垃圾焚烧过程污染物控制及其机理研究[D].杭州:浙江大学,2009.
- [3] 张刚.城市固体废物焚烧过程二噁英与重金属排放特征及控制技术研究[D].广州:华南理工大学,2013.
- [4] 罗阿群,刘少光,林文松,等.二噁英生成机理及减排方法研究进展[J].化工进展,2016,35(3):910-916.
- [5] 彭政.垃圾焚烧飞灰二噁英的控制技术研究[D].杭州:浙江大学,2007.
- [6] 岑可法.可燃固体废弃物资源化利用技术[M].北京:化学工业出版社,2016.
- [7] 马保国,苏华伟,李相国,等.城市垃圾焚烧飞灰预处理技术研究[J].武汉理工大学学报,2013,04:22-26.
- [8] Yangi,Xiao B,Boccaccini A R.Preparation of low melting temperature glass-ceramics from municipal waste incineration fly ash[J].Fuel,2009,88(7):1275-1280.
- [9] Wang Q,Yanj,Tu X,et al.Thermal treatment of municipal solid waste incinerator fly ash using DC double arc argon plasma[J].Fuel,2009,88(5):955-958.
- [10] 张晓萱,席北斗,王琪,王京刚,姜永海.垃圾焚烧飞灰熔融过程中重金属的固化机理以及熔渣浸出特性的研究[J].环境污染与防治,2005(5):330-332.
- [11] 刘俊鹏,张曙光,周建国,等.不同烧结助剂对垃圾焚烧飞灰形成陶粒和玻璃化的影响[J].环境工程,2016(34):753-768.
- [12] 刘娟.焚烧飞灰与污泥混合烧结制取轻骨料基础研究[D].沈阳:沈阳航空航天大学,2007.
- [13] Zhang L,Guo L,Zhao Y,Li M.Properties of Unburned Brick Produced by Entirely Waste-Stream Binder Activated by Desulfurization Gypsum[J].METALS,2023(12):2130.

作者简介:

吕赛君(1989-),女,汉族,浙江绍兴人,本科,中级工程师,研究方向:危险废物处置及资源化利用。