

垃圾焚烧飞灰绿色低碳处理技术研究进展

何怡航¹ 张艺钟² 王君妍² 贾丽霞² 谭欣^{1,2*}

1. 西藏大学理学院 西藏拉萨 850000;

2. 天津大学环境学院 天津 300350

摘要: 垃圾焚烧过程中产生的飞灰属于危险废物, 飞灰的处理成为了普遍关注的问题。目前, 我国垃圾清运量与日俱增, 垃圾焚烧处理技术备受青睐, 如何实现垃圾处理相关行业的绿色低碳发展, 是当前亟待解决的课题。通过对处理飞灰常用的固化稳定化处理技术进行综述, 主要介绍飞灰的物理化学特征, 化学试剂处理技术, 水泥固化/稳定化处理技术, 热处理技术, 分析其机理以及优缺点, 并对每个技术的方向进行展望。

关键词: 飞灰; 固化稳定化; 绿色低碳; 机理

Research progress of gray green and low carbon treatment technology of waste incineration

Yihang He¹, Yizhong Zhang², Junyan Wang², Lixia Jia², Xin Tan^{1,2*}

(1.School of Science, Tibet University, Lahsa 850000, China; 2.School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: The fly ash produced in the process of garbage incineration is a hazardous waste, and the treatment of fly ash has become a common concern. At present, the amount of garbage removal is increasing with each passing day in our country, and waste incineration treatment technology is favored. How to realize the green and low-carbon development of waste treatment-related industries is an urgent issue to be solved. In this paper, the physical and chemical characteristics of fly ash, chemical reagent treatment technology, cement curing/stabilizing treatment technology, and heat treatment technology are mainly introduced. It analyzes the mechanism, advantages and disadvantages, and prospects for the direction of each technology.

Keywords: fly ash; solidification; green and low-carbon; mechanism

随着城市化, 工业化速度的加快, 全球每年产生超过 200 亿吨城市固体废物, 据估计, 到 2050 年将产生约 340 亿吨的生活垃圾^[1]。我国垃圾清运量也呈现爆发式的增长模式, 2019 年我国垃圾清运量已经达到 2.4 亿吨, 如果城市垃圾得不到很好的管理, 它将会占用宝贵的城市用地, 浪费土地资源, 产生有害细菌、病毒和其他微生物, 污染环境。甚至有毒污染物质能够通过空气或者雨水传播到大气或地下水, 对整体的生态系统造成巨大影响。

在相关的探索方面, 国内外相关研究单位已经进行了许多实验研究, 一般来说, 处理飞灰中的污染物可分为三类^[2]。1. 分离提取; 2. 热处理; 3. 固化稳定化, 通过物理固化和化学稳定化来调节潜在有毒重金属的浸出和迁移。其中水泥固化/稳定化处理技术, 化学试剂处理技术, 热处理技术最常见, 且处理效果显著。本文将对这三项技术展开讨论, 分析其优缺点和各自的适用条件。

一、化学试剂处理技术

化学试剂处理技术是一种高效的处理方式, 通过添加化学试剂与有毒有害物质发生化学反应, 以及通过调整飞灰体系的 pH 环境, 改善飞灰结构和特性, 从而转变为低

溶解性, 低迁移性或低毒性物质并减少重金属的浸出, 达到良好的稳定效果。它因成本低廉、管理模式简单、稳定效果好, 同时在处理过程中不增容或少增容, 因此广受欢迎。

1. 化学试剂处理技术反应原理

化学试剂处理主要是稳定飞灰中的重金属, 重点是研究添加试剂后飞灰体系中重金属的浸出特性。飞灰中重金属的浸出特性在一定程度上取决于重金属本身的组成和化学状态, 与浸出环境相关的因素包括 pH 值、离子强度、溶剂的氧化还原电位和液固比。无论是添加有机试剂还是无机试剂, 都会造成飞灰基体的溶解, 可溶性离子的移动和二次矿物的形成。化学试剂具有一定的选择性, 由于不同类型的飞灰特性存在明显的差异, 所以一种化学试剂很难实现对所有类型的飞灰达到良好的稳定效果。

有机螯合试剂是指含有螯合功能且溶于水的高分子试剂, 这些试剂一般包含有 S、N、P 等原子的螯合基团, 易和重金属离子形成稳定的配位键从而使飞灰中的重金属稳定化。由于有机螯合剂合成方法多样, 价格低廉, 对室温的要求低, 不需要多余的预处理(如 pH 的控制), 因

此近几年来受到了广泛的关注。有机螯合剂,如乙二胺四乙酸(EDTA)、巯基乙酸(TGA)已经被用于稳定飞灰中的重金属,此外,巯基类螯合剂如二乙基二硫代氨基甲酸钠(简称乙硫氮),乙基黄原酸钾(乙基黄药)等可以和重金属形成不溶或者溶解度非常小的稳定螯合产物,是一类稳定效果优异的螯合剂。巯基类的螯合剂含有硫代基团,很容易与重金属发生螯合反应,比如乙基黄药可以和 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} 都具有良好的螯合能力。反应生成乙基黄酸盐沉淀,生成的盐少部分以离子键和极性键结合,大部分都是以配位键结合,巯基类螯合剂和重金属的螯合产物在碱性条件下比较稳定,但在酸性条件下会发生部分溶解,所以我们应该提高螯合剂的抗酸反应的能力。

无机固化剂种类多样,包括石膏、磷酸盐、漂白粉、硫化物(硫代硫酸钠,硫化钠)、硫酸亚铁、氧化铁、氢氧化物、碳酸盐等,反应机理因试剂类型的不同而不同。比如硫化物和磷酸盐一般和重金属生成沉淀物来稳定飞灰中的重金属。硫化钠和硫代硫酸钠是最有效的飞灰处理试剂之一, Na_2S 含有 S^{2-} 可以和 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 反应生成 PbS 和 CdS 沉淀,将这些可溶性的有毒重金属转化为不可浸出的形式,生成的 PbS 和 CdS 不溶于碱,但易溶于酸,在酸性条件下 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 依然会再次浸出。

2.化学试剂处理技术优缺点

一般来说,有机螯合剂受环境pH影响较小,具有长期的稳定性。随着有机化学研究事业的蓬勃发展,人工合成有机螯合剂也越来越多,被更多的应用在垃圾焚烧飞灰中重金属的处理。有机螯合剂所需要的用量远比无机试剂要少的多,一般有机螯合剂的用量占飞灰重量的2~5%左右,而无机试剂的用量一般超过10%,因此有机螯合剂得到了更广泛的研究。无机试剂在生活中来源广泛、具有制备工艺简单、成本低廉,因此也具有一定优势。

化学试剂处理法也存在一些缺点,它无法真实评估化学试剂在不同处置方案中的对环境的潜在影响,同时优异的处理效果仅限于在实验室取得,当应用在实际的情况中,处理效果可能会与实验结果存在偏差。此外,化学试剂处理法具有一定的时效性,处理后的飞灰基体在当时会满足处理标准,但经过长期的环境影响,重金属会再次浸出,污染环境^[3]。

二、水泥固化/稳定化处理技术

水泥固化/稳定化处理技术(以下简称水泥处理技术)是一种经济成本低廉,操作简单,并且可以显著降低填埋场中重金属离子渗滤量的技术,从而达到生活垃圾填埋场污染控制标准和监督管理标准。很多研究已经表明可以将飞灰掺杂到水泥基体中,用水泥基体包裹重金属,不仅可

以有效降低飞灰的毒性污染,飞灰也可以当作二次资源被再次利用。

水泥处理技术是一种化学处理工艺,它是指在水泥水化过程中,重金属以氢氧化物或配合物的形式,通过物理固化,化学吸附与水泥作用,形成稳定的沉淀或将有有害物质固定在胶凝基质中。垃圾焚烧飞灰的主要成分是 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 和 Fe_2O_3 等,和水泥的成分十分相似。因此同样可以用垃圾焚烧飞灰作为水泥矿物的掺和用料,不仅可以降低飞灰中重金属固化/稳定化处理成本,还可以解决垃圾焚烧飞灰处理难的问题^[4]。

1. 水泥固化/稳定化处理技术机理

水泥处理技术是通过改善物理特性(固化)和降低污染物毒性和流动性(稳定性)来处理各种废物的。当污染物通过沉淀、吸附或替代等反应从溶解相(流动态)转换为固态相(稳定态)时,就会发生稳定。水泥处理技术在处理飞灰的过程中会同时发生了两个相互关联的过程^[5]。第一个过程称为凝固,它是产生物理性能更好的固体产品的过程,主要是强度。凝固主要导致飞灰物理性质的变化,这样凝固好的飞灰将不再含有游离液体,并且强度将会提高。另一个过程是稳定,它是将污染物转化为流动性较低和毒性较低形式的过程。这些反应通常受到pH的强烈影响,因此控制pH对废物成分的稳定至关重要,水泥固化产生的高pH导致许多重金属污染物形成氢氧化物或混合氢氧化物固体。

水泥处理技术是通过将飞灰固定在水化产物中,如化合物钙凝胶和钙矾石,来减少飞灰中有毒污染物(无机污染物和有机污染物)的浸出。飞灰中的无机污染物和有机污染物会影响水泥的水化作用,从而影响其孔隙结构和最终强度,因此需要对无机污染物和有机污染物进行固定化处理。无机污染物主要是重金属,重金属的稳定是通过将金属转化为不溶的沉淀,或通过金属离子与水泥水化产物钙矾石和水化硅酸钙凝胶之间的相互作用(如吸附和离子替代)来实现稳定。有机污染物在飞灰中的含量虽然非常少,但这些有机污染物一般都是持久性难降解的。有机污染物的固定化可分为三类:1.直接固定化有机污染物;2.吸附后固定化有机污染物;3.使用氧化剂和还原剂固定化有机污染物。

2.水泥固化/稳定化处理技术优缺点

首先,水泥处理技术具有成本低,易于使用和处理,长期稳定性好,化学成分无毒性,高抗生物降解性和低透水性等优点。其次,飞灰是一种可以二次资源利用的副产品,由于建筑施工技术加快,水泥厂生产速度提高,大量二氧化碳的排放导致了全球气候变暖。因此,寻找替代水

泥的环保材料至关重要。飞灰中的石灰,硅酸盐和硅酸铝等成分与水泥的元素组成相似,因此可以作为水泥的替代品。

水泥处理技术也存在很多缺点,比如其固定化受铅含量和特殊的盐影响,稳定化受水溶性硫酸盐,有机酸和垃圾中有机物分解产生的二氧化碳气体

影响。如果垃圾焚烧飞灰中含有特殊的盐,这些盐类会阻碍水泥硬化的过程,削弱其机械强度,导致重金属有更高的浸出率。飞灰的水泥基体属于时间浓度控制,不能保证其长期的安全性和稳定性。同时水泥基体中能够固定的焚烧飞灰是少量的,随着飞灰量的增加,水泥固化体的抗压性能很难达到国家垃圾填埋场标准。

三、热处理技术

热处理技术是比较先进的垃圾焚烧飞灰处理技术,是近代在工业中广泛应用的新技术,被认为是稳定飞灰最有希望的一种方法,是当前飞灰安全处置研究技术的热门课题之一^[6]。

1. 热处理技术反应机理

在对飞灰进行热处理之前,飞灰脱氯是必不可少的环节,一般是将飞灰进行水洗,水洗工艺可以去除飞灰中的大量的可溶性氯化物及盐,降低飞灰中的氯含量。可以减少熔融过程中挥发性重金属氯化物的形成,有利于飞灰在高温处理过程中重金属的固化/稳定化。热处理过程产生的高温和长时间燃烧还可以导致有机污染物被完全破坏。对于无机污染物,在热处理过程中,飞灰的矿物相会发生变化,生成玻璃状硅酸盐形态,将易溶成分包裹其中让其不易浸出。飞灰颗粒之间会相互粘附,聚合,所发生的物理反应以及化学反应可以稳定飞灰中绝大部分的重金属。不同重金属在不同温度下,变化及挥发程度都不同。热处理技术主要利用两种方式处理重金属:热分离和热固化。热分离是指在高温下通过蒸发对飞灰中重金属进行分离;热固化是指飞灰经过高温形成稳定的产品,使重金属或者其它无机物在产品中固定。玻璃化是飞灰热处理转化过程中的一种状态,这个过程主要是将飞灰在大约 1400℃的高温炉中融化挥发性重金属(如 Cd 和 Pb)通过蒸发转化为废气,从而减少重金属对环境的污染^[3]。而非挥发性重金属,比如 Cr 和 Ni 会以废物残渣的形式残留,需要单独处理。

2. 热处理技术优缺点

热处理技术在日本和欧美等发达国家已经被广泛应用并得到了很好的发展,具有很大的发展潜力。热处理技术可以将有害的有机化合物热分解成简单的,良性的物质。飞灰经过热处理后可以形成非常稳定的玻璃化产品,重金

属被固化在玻璃化产品中,形成的玻璃化产品可以被二次利用,可以做为建筑材料,路基材料等。

热处理技术在我国目前仅处于小规模处置阶段,由于其处置成本远高于其它处置技术,实现大规模产业化推广需要更长的时间。热处理技术不仅处置设备的费用高,而且还要使用大量的电能。较高的温度还会产生挥发性金属与尾气中的卤素和其它酸性气体结合,形成新的气体污染物质,造成二次污染。

四、结论与展望

化学试剂处理法是最普遍的处置飞灰的方法之一,它的处理成本低于热处理技术和水泥处理法,并且处理工艺简单,适用性强。未来,我们应将探索环境条件对飞灰稳定化后的长期影响,来验证化学试剂的长期有效性,减少对环境的二次污染。研究开发低碳环保高效的化学试剂,不仅符合社会发展的需要而且还可以实现危险废物中重金属的稳定。

水泥固化/稳定化处理技术具有操作简单、较低成本、效率高、可以有效的将飞灰固定在水泥基体中等优点。对于飞灰使用水泥处理技术,我们可以选择更多类型的水泥去固化/稳定化飞灰中的污染物质,比如有研究发现铝酸钙水泥有更强的抗压强度和抗酸性;磷酸镁水泥具有更优异的吸附性能,固化时间短,水泥基体稳定性好等优点。或者将处理后的无毒性飞灰进行回收,作为二次资源再次利用,比如有研究发现飞灰可以回收成为低碳无机凝胶材料(例如石灰、硅灰等);还可以做可控性低强度材料(CLSM)替代传统的回填材料等。

热处理技术可以减小飞灰的体积和重量,产生紧密且坚固的玻璃化产品可以大幅降低飞灰中重金属的浸出,并且飞灰中的有机污染物会因高温而分解。热处理技术未来的发展方向是提高有机污染物和无机污染物向气体转移的效率,以获得含有少量有毒元素或无毒元素的玻璃化产品。热处理技术,与传统的飞灰处置方法相比,污染气体的排放会更多,投资以及运营成本会更高。所以,在相关技术研究方面,应该鼓励研发更加先进的热处理技术,来降低运营成本,减少污染气体的排放。

参考文献:

[1] WONG S, MAH A X Y, NORDIN A H, et al. Emerging trends in municipal solid waste incineration ashes research: a bibliometric analysis from 1994 to 2018 [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(8): 7757-84.

[2] LI W, SUN Y, HUANG Y, et al. Evaluation of chemical speciation and environmental risk levels of heavy

metals during varied acid corrosion conditions for raw and solidified/stabilized MSWI fly ash [J]. Waste Management, 2019, 87: 407-16.

[3] ZHANG Y, WANG L, CHEN L, et al. Treatment of municipal solid waste incineration fly ash: State-of-the-art technologies and future perspectives [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 411.

[4] QUINA M J, BORDADO J C M, QUINTA-FERREIRA R M. Percolation and batch leaching tests to assess release of inorganic pollutants from municipal solid

waste incinerator residues [J]. Waste Management, 2011, 31(2): 236-45.

[5] FERNANDES A, PACHECO M J, CIRIACO L, et al. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2015, 176: 183-200.

[6] CHEN W, WANG F, LI Z, et al. A comprehensive evaluation of the treatment of lead in MSWI fly ash by the combined cement solidification and phosphate stabilization process [J]. Waste Management, 2020, 114: 107-14.