

杭州地区生活垃圾焚烧飞灰基本特性分析

缪建冬¹, 郑浩¹, 陈萍¹, 徐辉^{1,2}, 高炎旭¹

(1. 浙江理工大学建筑工程学院, 杭州 310018; 2. 浙江大学软弱土与环境土工教育部重点实验室, 杭州 310058)

摘要: 对杭州两种典型生活垃圾焚烧工艺产生的飞灰 A(炉排炉)和飞灰 B(流化床)进行物化性质、自身胶结强度、土工性质和重金属总量及浸出毒性测试,并与其他地区的飞灰研究结果进行对比分析,为飞灰无害化处置提供技术支持。结果表明:飞灰 A 和飞灰 B 颗粒表面均疏松多孔,且均含有较多的 CaO 及一定量的 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 ,自身胶结后无侧限抗压强度(灰水比为 1 kg:300 mL)分别为 0.281 MPa 和 0.283 MPa。根据颗粒级配和液塑限测试结果,飞灰 A 属于粉土类,飞灰 B 属于黏土类。飞灰 A 和飞灰 B 的比重分别为 2.463 和 2.858。飞灰 A 和飞灰 B 的孔隙比分别为 2.81 和 2.68,相应的渗透系数分别为 5.211×10^{-7} cm/s 和 2.069×10^{-8} cm/s。飞灰 A 中重金属总量约占飞灰质量的 0.71%,其中 Cu、Zn 和 Pb 分别为杭州土壤背景值的 48、60 和 63 倍;飞灰 B 中重金属总量约占飞灰质量的 1.26%,其中 Cu、Zn 和 Pb 分别为杭州土壤背景值的 77、123 和 65 倍。根据重金属浸出毒性测试结果,两种飞灰均不满足危险废物填埋场直接入场填埋要求,必须进行安全处置后方可进行填埋或资源化利用。

关键词: 生活垃圾焚烧飞灰;物化性质;土工性质;自身胶结强度;重金属总量

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0642-09

0 引言

2015 年,我国生活垃圾焚烧量占无害化处理总量的 35%以上,日焚烧垃圾 21.9 万吨以上,且以每年 10%的速度增长^[1]。灰渣是垃圾焚烧的主要产物,包括焚烧炉中的底灰和烟气净化系统中收集的飞灰,灰渣约占垃圾总重量的 20%~30%,其中飞灰约占 3%~5%,按此计算,2020 年全国日产飞灰量约为 1.4 万吨^[2-3]。底灰属于一般固体废弃物,可直接进入卫生填埋场进行填埋处置,而飞灰因富含重金属、二噁英等有毒有害物质被列为危险废物,需进入专门的危险废物填埋场进行处置。

飞灰中重金属污染是全球亟待解决的问题^[4-7],国内外研究学者主要采取水泥固化处理、药剂螯合处理和热稳定处理等方法用于降低垃圾焚烧飞灰中重金属的浸出毒性^[8-10]。水泥固化工艺简单,但缺

点是水泥掺量高,增容比大,重金属长期稳定化效果难以保证^[11-15];药剂螯合处理的增容问题不明显,对部分重金属稳定化效果好,但难以找到普适性的螯合剂^[16-18];热稳定处理方法需要大量的热能,从而导致处理成本较高^[14,19]。有研究表明,飞灰自身的物理、化学等基本特性与处理效果密切相关^[20]。因此,有必要对飞灰的物化性质、土工性质、重金属浸出毒性等开展系统研究,从而为科学、合理地处置飞灰提供参考。

本文选取杭州地区典型的炉排炉焚烧工艺和循环流化床焚烧工艺产生的飞灰作为研究对象,采用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观测其表面微观形貌,能量色散 X 射线光谱仪(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)分析其化学组成,按《土工试验规程》(SL237—1999)测试其含水率、比重、颗粒级配、液塑限和渗透性等

收稿日期:2017-12-01 网络出版日期:2018-04-08

基金项目:国家自然科学基金项目(5157081460);住建部科技计划项目(2015R3002);软弱土与环境土工教育部重点实验室(浙江大学)开放基金项目(2017P03)

作者简介:缪建冬(1994—),男,浙江温州人,硕士研究生,主要从事环境岩土工程方面的研究。

通信作者:徐辉, E-mail: xuhui@zstu.edu.cn

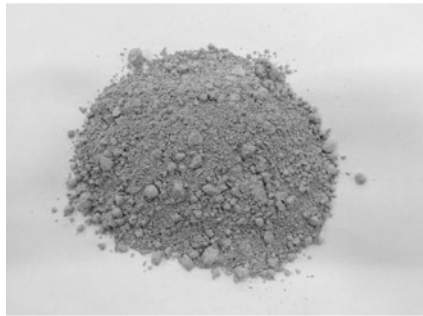
土工性质,按标准方法分析其重金属总含量及浸出毒性,为后续垃圾焚烧飞灰无害化处理及资源化利用提供必要基础数据和理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用垃圾焚烧飞灰分别取自杭州市滨江区某

生活垃圾焚烧厂(飞灰 A,机械炉排炉焚烧工艺,图 1(a))和杭州市萧山区某生活垃圾焚烧厂(飞灰 B,循环流化床焚烧工艺,图 1(b)),尾气净化装置都采用活性炭+石灰半干法尾气净化+布袋除尘组合工艺。在焚烧炉持续正常工作条件下,于布袋处多点采样混合密封保存,(105±5)℃烘 24 h 至恒重,备用。飞灰 A 呈灰白色,多球形散状颗粒;飞灰 B 呈暗黄色。



(a) 飞灰A



(b) 飞灰B

图1 焚烧飞灰试样照片

1.2 试验方法

1.2.1 物理结构及化学组成测定

飞灰表面微观形貌采用扫描电镜仪(JSM-5610LV)观察获得。取 1 g 左右飞灰颗粒于导电胶上并置于样品底座上,用洗耳球吹去未黏住的飞灰颗粒粉末,再渡一层 2~3 nm 的 Au 金属膜,即可用电镜观察。

飞灰化学成分组成测试仪器与扫描电镜仪联用,同一样品先利用 SEM 观察飞灰表面微观形貌,然后利用 EDX 分析其化学组成。

1.2.2 土力学特性测试

根据《土工试验规程》(SL237—1999)对飞灰开展了以下土工性质的测试:

a) 比重测定:采用比重瓶法,介质采用煤油,取 15 g 飞灰置于装有煤油的比重瓶中,用真空抽气法(-98 kPa)抽气 1 h,至无气泡冒出。

b) 颗粒级配测定:采用振筛法和甲种密度计法联合测定。振筛法测飞灰中 0.075 mm 以上颗粒级配,甲种密度计法测飞灰中 0.075 mm 以下颗粒级配,然后按加权法计算其颗粒级配。

c) 液塑限测定:采用液塑限联合测定仪(STGD-3)进行,配制不同含水率的飞灰试样,通过圆锥下沉深度与含水率关系,计算飞灰液塑限。

d) 渗透系数。采用变水头渗透试验测试飞灰的渗透系数。

1.2.3 重金属总量及浸出毒性测试

飞灰重金属总量测试:按《土壤环境监测技术规

范》(HJ/T166—2004)中四酸消解法得到消解液,用电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS(安捷伦 7700X)测试重金属总含量。消解液制备步骤如下:a) 取 0.5 g 烘干飞灰与 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加入 10 mL 浓度为 1.19 g/mL 的 HCl 溶液,砂浴 120℃加热 5 h,蒸发至约 5 mL;b) 加入 15 mL 浓度为 1.42 g/mL 的 HNO₃ 溶液,继续 120℃加热 3 h,蒸发至近黏稠状;c) 加入 10 mL 浓度为 1.15 g/mL 的 HF 溶液,继续 120℃加热 3 h,经常摇动坩埚以便更好除硅;d) 加入 5 mL 浓度为 1.67 g/mL 的 HClO₄ 溶液,180℃加热 8.5 h 至白烟冒尽,倾斜坩埚时,呈不流动黑色黏稠状;e) 用 1% HNO₃ 溶液冲洗坩埚内壁,温热溶解残渣,冷却定容至 100 mL,得到消解液。

飞灰重金属浸出毒性测试分别按《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010)和《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299—2007)得到浸出液,用 ICP-MS 测试重金属浸出含量。水平振荡法是模拟焚烧飞灰受环境水冲刷侵蚀条件下,重金属的浸出情况;硫酸硝酸法是模拟焚烧飞灰在复杂或恶劣的酸性环境下,重金属的浸出情况。

1.2.4 火山灰性能测定

a) 试件制作

将垃圾焚烧飞灰于(105±5)℃烘干后备用,与水按 1 kg:300 mL 的灰水比例人工混合搅拌均匀,分三次填入内径 36 mm,高 80 mm 的模具(见图 2)中,每填入一次用木槌振捣 15 次。置于温度(20±

2) $^{\circ}\text{C}$ 、湿度大于或等于 95% 的环境中养护, 24 h 后开模。每组试验制备 3 个平行样。

b) 强度测试

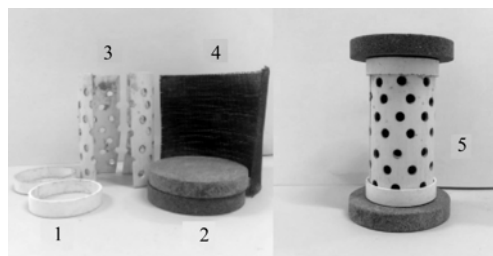
试样养护 7 d 后拆模进行无侧限抗压强度试验。试验仪器为万能伺服试验机(CMT4000), 压力计量程为 30 kN, 精度为 1 N。试验加载速率为 2 mm/min。

c) 颗粒级配测试

取无侧限抗压强度试验后试样, 在 $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 下烘干 24 h 后, 放在陶瓷研钵用木槌研碎, 按《土工试验规程》(SL237—1999) 采用筛分法和甲种密度计法联合测定颗粒级配曲线。振筛法测飞灰中 0.075 mm 以上颗粒级配, 甲种密度计法测飞灰中 0.075 mm 以下颗粒级配, 然后按加权法计算其颗粒级配。

d) 泡水试验

取无侧限抗压强度试验后试块, 用土工刀切取高约 2 cm 试块浸泡于水中, 液面高出试块顶部约 3 cm, 浸泡 10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、12 h、24 h 和 48 h 后分别观察试块状态。



1. 管箍; 2. 透水石; 3. 半管体; 4. 土工布; 5. 组装后的模具

图2 固体废弃物圆柱体试样制备模具

2 结果与讨论

2.1 飞灰物理结构及化学组成分析

2.1.1 表面微观形貌观察

飞灰 A 和飞灰 B 的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3 可以看出, 在 $2000\times$ 放大倍数下飞灰 A 多为团聚体, 随着放大倍数的增大, 可以看到团聚体表面比较疏松, 存在大量孔隙。形貌为多个细颗粒依附在较大的粗颗粒上, 各个颗粒的形状不同。在 $2000\times$ 放大倍数下飞灰 B 为散粒状, 随着放大倍数的增大, 可以看到由多个较细的不规则颗粒聚集而成, 颗粒之间结合紧密。

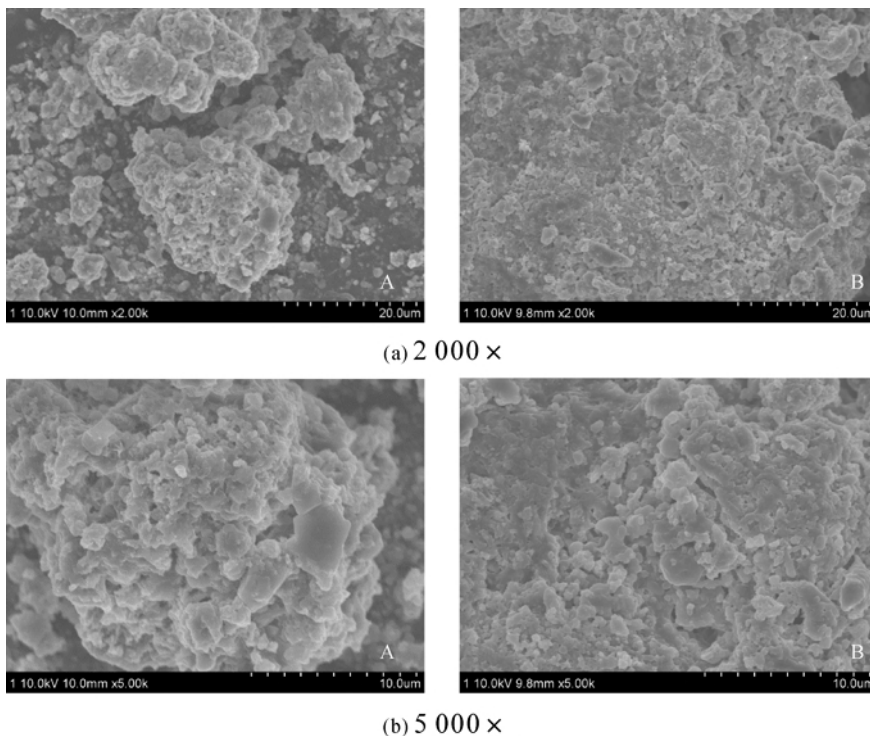


图3 不同放大倍数时飞灰 A 和飞灰 B 的 SEM 照片(A 为飞灰 A; B 为飞灰 B)

2.1.2 化学组成分析

对飞灰 A 和飞灰 B 的化学组成进行测定, 并与粉煤灰、高炉矿渣和水泥的化学组分进行对比, 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 两种飞灰在化学组成上有相似的规律, 主要成分为金属或非金属的氧

化物, CaO 和 Cl 的含量较高, 其它成分较低。飞灰 A 和飞灰 B 中 CaO 含量分别为 34.39% 和 44.07%, Cl 含量分别为 10.32% 和 24.32%。由于垃圾焚烧过程会产生大量二氧化硫和氯化氢等酸性气体, 需要在烟气回收系统中添加脱硫剂(主要成分为石灰),

导致飞灰中 CaO 含量较高。飞灰 B 中 CaO 含量高于飞灰 A,可能是由于飞灰 B 在烟气回收系统中脱硫剂的使用量大于飞灰 A。飞灰 A 中 Cl 的含量大于飞灰 B,产生差异的主要原因可能是飞灰 A 在焚烧过程中焚烧不充分,导致飞灰 A 中 Cl 的含量较大^[21]。飞灰 B 中的 SiO₂、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 含量大于

飞灰 A,造成这种现象的原因可能有:a) 飞灰 B 在焚烧过程中有流化现象,垃圾废料在炉膛中多次循环焚烧,垃圾中的 Si、Fe 和 Al 更容易随烟气排除富集在飞灰中;b) 循环流化床焚烧掺入煤作为燃料,增加飞灰中 Si 和 Al 的含量。

表 1 飞灰的化学组成

样品名称	各化学组成的含量/%									
	CaO	Cl	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
飞灰 A	34.39	24.31	3.42	1.85	2.58	2.34	11.38	7.71	5.33	3.37
飞灰 B	44.07	10.32	9.82	5.47	9.85	3.13	3.99	3.19	2.89	3.56
粉煤灰 ^[22]	4.63	—	44.84	4.22	32.36	—	—	0.82	—	—
矿渣 ^[23]	36.78	—	17.25	20.91	2.56	9.55	0.03	0.03	0.01	—
水泥 ^[24]	58.60	—	21.35	3.18	6.33	—	3.03	—	2.05	—

表 1 中对两种飞灰与粉煤灰、高炉矿渣和水泥的化学组分进行对比,可以看出,飞灰中 CaO 含量与高炉矿渣接近,高于粉煤灰,低于水泥;SiO₂ 含量都低于粉煤灰、高炉矿渣和水泥;Fe₂O₃ 含量与粉煤灰和水泥含量接近,但低于高炉矿渣含量;Al₂O₃ 含量与高炉矿渣和水泥接近,低于粉煤灰含量。粉煤灰、高炉矿渣、水泥因含有一定量 CaO、SiO₂、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 而具有胶凝性^[25-26],飞灰中主要成分也为 CaO、SiO₂、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃,由此可以猜测,飞灰具有潜在的火山灰活性,遇水反应可能会生成胶凝性物质。

表 2 为不同地区基于炉排炉和流化床工艺的生活垃圾焚烧飞灰的化学组成。由于现阶段我国城市生活垃圾焚烧厂的烟气净化工艺大多选择“半干

法—活性炭喷射—布袋除尘器”工艺,从而导致飞灰中钙化物的含量均较高^[27]。由于各地区使用的烟气除尘工艺相似,杭州地区炉排炉焚烧飞灰 CaO 含量与其他地区差异不大。杭州地区炉排炉焚烧飞灰中 Cl 含量为 24.31%,相对于其他地区 Cl 含量较高。杭州地区炉排炉焚烧飞灰中 MgO、Na₂O、K₂O 和 P₂O₅ 含量略高于其他地区, SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 SO₃ 含量略低于其他地区。杭州地区循环流化床焚烧飞灰中 CaO 和 Cl 含量高于台湾地区, SiO₂ 含量则相对较低,其他组成差异不大。造成生活垃圾焚烧飞灰化学组成差异的原因有很多,如进厂垃圾组成、焚烧条件以及烟气净化工艺等,其中进厂垃圾组成对飞灰组分有着极为重要的影响^[27]。

表 2 杭州与其他地区焚烧飞灰化学组成差异

炉型	地区	各化学组成的含量/%									
		CaO	Cl	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
炉排炉	杭州(飞灰 A)	34.39	24.31	3.42	1.85	2.58	2.34	11.38	7.71	5.33	3.37
	上海 1	41.10	17.90	4.51	1.27	1.76	—	5.18	5.89	6.42	—
	上海 2	35.80	—	20.50	3.20	5.80	2.10	3.70	4.00	—	—
	北京	29.10	10.10	8.12	1.38	3.75	9.76	3.62	2.55	6.19	0.51
	深圳 ^[28]	25.60	14.20	3.02	1.36	1.00	0.99	4.72	3.74	5.77	0.29
	重庆 ^[29]	26.24	11.25	11.2	6.87	3.72	2.28	8.26	3.52	6.92	1.36
流化床	杭州(飞灰 B)	44.07	10.32	9.82	5.47	9.85	3.13	3.99	3.19	2.89	3.56
	台湾 ^[30]	14.70	5.00	38.50	4.90	9.80	0.80	—	5.30	2.20	—

2.2 土力学特性分析

2.2.1 比重分析

飞灰 A 的比重为 2.463,小于黏土比重(2.740~2.760);飞灰 B 比重为 2.858,稍大于黏土比重。造成飞灰 A 的比重低于飞灰 B 的可能是由于飞灰

A 的表面微观形貌比飞灰 B 更加疏松多孔或飞灰 B 的重金属含量比飞灰 A 更高。

2.2.2 颗粒级配分析

颗粒级配曲线如图 4 所示。飞灰 A 砂粒(0.075 mm< d < 2.000 mm)比例为 56.4%,粉粒(0.005 mm<

$d<0.075\text{ mm}$) 比例为 28.4%,黏粒($d<0.005\text{ mm}$) 比例为 15.2%;飞灰 B 砂粒比例为 13.2%,粉粒比例为 63.5%,黏粒比例为 23.3%。可以看出,飞灰 B 的颗粒要比飞灰 A 更细,并且飞灰粒径的大小主要与焚烧炉燃烧状况和烟气净化设备有关。

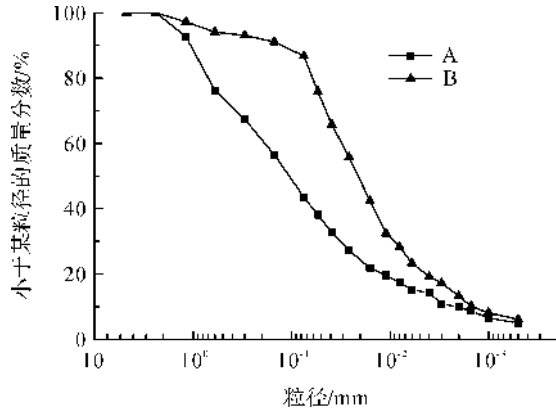


图4 飞灰颗分曲线

表3为飞灰 A、B 的粒径分布,不均匀系数 C_u 和曲率系数 C_c 。通过颗分数据计算飞灰 A、B 的不均匀系数 C_u 和曲率系数 C_c ,飞灰 A 平均粒径 d_{50} 为 0.112 mm,不均匀系数 C_u 为 90.00 ($C_u>5$),曲率系数 C_c 为 2.48 ($1<C_c<3$),属于级配良好土。飞灰 B 平均粒径 d_{50} 为 0.022 mm,不均匀系数 C_u 为 15.78 ($C_u>5$),曲率系数 C_c 为 1.35 ($1<C_c<3$),也属于级配良好土。

表3 飞灰 A、B 不均匀系数 C_u 和曲率系数 C_c

试样	d_{60}	d_{50}	d_{30}	d_{10}	C_u	C_c
飞灰 A	0.196	0.112	0.033	0.002	90.00	2.48
飞灰 B	0.032	0.022	0.009	0.002	15.78	1.35

2.2.4 液塑限分析

飞灰 A 的塑限 W_p 为 26.2%,液限 W_L 为 32.2%,塑性指数 I_p 为 6 ($I_p<10$);飞灰 B 的塑限 W_p 为 11.8%,液限 W_L 为 38.9%,塑性指数 I_p 为 27.2 ($I_p>17$)。按《岩土工程勘察规范》(GB 50021—2017) 分类,飞灰 A 属于粉土,飞灰 B 属于黏土。

2.2.5 渗透性分析

飞灰 A 孔隙比为 2.81 时,渗透系数为 $5.211\times 10^{-7}\text{ cm/s}$,与粉质黏土渗透系数 ($5.000\times 10^{-7}\sim 10^{-6}\text{ cm/s}$) 接近;飞灰 B 孔隙比为 2.68 时,渗透系数为 $2.069\times 10^{-8}\text{ cm/s}$,处于黏土渗透系数的变化范围内(小于 $5.000\times 10^{-7}\text{ cm/s}$)。

2.3 重金属总量及浸出毒性分析

垃圾焚烧飞灰中重金属总含量如表4所示,从表4中可以看出飞灰 A 重金属总量为 7118.1 mg/kg,约占飞灰质量的 0.71%,飞灰 B 重金属总量为 12606.9 mg/kg,约占飞灰质量为 1.26%。冯军会等^[31]在研究不同粒径飞灰重金属总量分布时指出,飞灰中重金属大多富集在小颗粒飞灰中。由于飞灰 B 的颗粒粒径小于飞灰 A,所以飞灰 B 更容易富集重金属。飞灰 A 和飞灰 B 中 Cu、Zn 和 Pb 含量均较高,这可能是由于生活垃圾中电子材料、防腐木材及油漆涂料等材料经高温焚烧所致。与杭州地区城市土壤背景值^[32]相比较,结果表明:飞灰中重金属含量远远高于当地土壤背景值,在飞灰 A 中 Cu、Zn 和 Pb 含量分别为背景值的 48、60、63 倍,在飞灰 B 中则分别为背景值的 77、123、65 倍。因此杭州市垃圾焚烧飞灰对生态环境存在潜在风险,必须经过无害化处置后方可进行填埋或资源化利用。

表4 样品中金属含量与土壤背景值对比

来源	金属含量/(mg·kg ⁻¹)						
	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
飞灰 A	147.70	46.00	901.20	4582.00	127.80	2.60	1310.80
飞灰 B	296.50	53.60	1438.90	9411.20	60.00	3.20	1343.50
土壤背景值	58.10	20.80	18.60	76.80	0.23	0.23	20.70

表5为杭州地区焚烧飞灰与其他地区焚烧飞灰重金属含量的对比。从表5结果显示,各地区垃圾焚烧飞灰中 Cu、Zn 和 Pb 含量均较高,而 Cd、Ni、Cd 和 Hg 含量则相对较低。不同地区的重金属含量差异较大。杭州地区炉排炉焚烧飞灰中 Zn 含量最高,与上海和常州相近;Pb 含量与常州相近,显著低

于上海、佛山和日本。杭州地区流化床焚烧飞灰 Zn 和 Pb 含量比江苏和台湾高,其它重金属则低于这两个地区。除了 Cd 以外,流化床焚烧飞灰中重金属含量均明显高于炉排炉焚烧飞灰。由此可见,造成各地区垃圾焚烧飞灰重金属含量差异的因素主要有生活垃圾组分和垃圾焚烧工艺等。

表 5 杭州与其他地区焚烧飞灰重金属含量差异

地区	金属含量/(mg·kg ⁻¹)						
	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
杭州(飞灰 A)	147.70	46.00	901.20	4582.00	127.80	2.60	1310.80
重庆 ^[35]	—	51.36	498.44	461.30	111.10	—	648.28
炉排炉	上海浦东 ^[36]	225.00~ 350.00	88.10~ 136.00	561.00~ 770.00	3610.00~ 4940.00	44.90~ 65.80	— 972.00~ 2480.00
	广东佛山 ^[37]	50.26	53.21	8082.42	—	—	3408.71
	江苏常州 ^[38]	118.00	60.80	313.00	4386.00	25.50	52.00 1496.00
	日本京都 ^[39]	—	100.00	1300.00	18000.00	290.00	— 6500.00
	杭州(飞灰 B)	296.50	53.60	1438.90	9411.20	60.00	3.20 1343.50
流化床	江苏 ^[40]	542.98	297.47	3900.61	4359.62	10.17	— 854.03
	台湾 ^[41]	811.60	—	1409.30	7115.80	80.20	— 1284.00

表 6 为分别使用水平震荡法和硫酸硝酸法测试的飞灰中重金属浸出毒性。从表 6 中可以看出,采用硫酸硝酸法测试得到的重金属浸出浓度均高于水平震荡法,这主要是因为浸出液 pH 值降低会加剧重金属的浸出^[33-35]。硫酸硝酸法浸出结果表明,飞灰 B 除了 Cu 和 Zn,其它重金属浸出浓度均低于飞灰 A。飞灰 A 和飞灰 B 中的重金属浸出浓度最高的是 Zn,其

次是 Cu 和 Pb。从表 6 中可以看出,飞灰 A 和 B 中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 均超出《危险废物填埋污染控制标准》(GB/T 18589—2001)中限值要求,即不能直接进入危险废物填埋场进行填埋,显然也不满足《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)的直接入场填埋要求。因此,飞灰在进行安全填埋处置或资源化利用前必须进行固化/稳定化处理。

表 6 垃圾焚烧飞灰重金属浸出浓度(水平震荡法/硫酸硝酸法)

来源	pH	重金属浸出浓度/(mg·L ⁻¹)						
		Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
飞灰 A	11.5/11.1	2.51/5.06	0.38/0.56	65.07/82.44	106.37/348.65	0.55/0.76	0.06/0.17	48.98/67.59
飞灰 B	11.6/11.3	0.03/8.11	0.11/0.50	71.29/140.01	195.79/407.84	0.14/1.34	0.02/0.03	10.29/42.16
限值*		12.00	15.00	75.00	75.00	0.50	0.25	5.00

注: * 表示《危险废物填埋污染控制标准》(GB/T 18589—2001)中的浓度限值。

2.4 火山灰性能

飞灰 A 和 B 自身胶结后的无侧限抗压强度分别为 0.281 MPa 和 0.283 MPa,两者差异较小。飞灰 A 和 B 自身胶结后的颗粒级配情况如图 5 和表 7 所示, A'和 B'分别表示与水胶结作用后的飞灰 A 和 B。飞灰 A 的平均粒径 d_{50} 由 0.112 mm 增大至 0.122 mm,提高 8.92%;飞灰 B 的 d_{50} 由 0.022 mm 增大至 0.025 mm,提高了 13.64%。飞灰 A'和 B'的不均匀系数 C_u 分别减小至 72.1 和 12.6,对应降低 8.78%和 20.28%。由此可见,飞灰经自身胶结作用后,粒径呈增大趋势,且粒径分布趋于均匀。

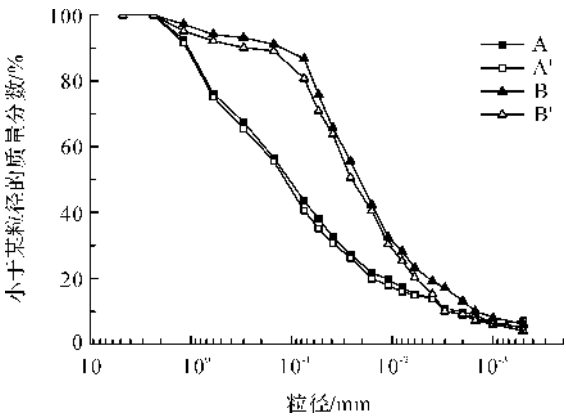


图 5 飞灰 A 和 B 自身胶结前后颗粒分布

表7 飞灰A和B颗粒级配参数

试样	d_{60}	d_{50}	d_{30}	d_{10}	C_u
A	0.196	0.112	0.033	0.002	90.000
A'	0.216	0.122	0.037	0.003	72.100
B	0.032	0.022	0.009	0.002	15.780
B'	0.035	0.025	0.011	0.003	12.580

飞灰A'和B'的水浸泡试验结果如表8所示。飞灰A'泡水10 min后即有少量碎屑剥落,12 h后开始有大量碎屑剥落,24 h后发生完全破坏;飞灰B'在泡水24 h内,除有少量气泡产生外,几乎没有碎屑剥落,2 d后仍保持有一定强度。以上结果表明,飞灰B自身胶结后的耐水性较飞灰A更好。

表8 自身胶结飞灰泡水过程溶液浑浊性及试件完整性变化

时间	自身胶结飞灰A	自身胶结飞灰B
10 min	表面少量气泡,轻敲后有少量碎屑	试件表面少量气泡,轻敲无碎屑剥落
30 min	溶液逐渐浑浊	溶液澄澈
1 h	溶液进一步浑浊,表面有小碎块	溶液澄澈
2 h	溶液十分浑浊,表面有碎块剥落	试件表面有大量气泡
4 h	溶液十分浑浊,试件结构开始松散	溶液澄澈
12 h	轻触,试件表面有大量碎块剥落	试件表面有少量碎屑,整体坚硬
24 h	试件完全破坏	无明显变化
48 h	无明显变化	无明显变化

3 结 论

对杭州地区两种典型生活垃圾焚烧飞灰进行物化性质、土工性质、重金属总量及浸出毒性、自身胶结强度等测试,得到如下结论:

a) 飞灰A表面疏松多孔状,颗粒呈团聚状;飞灰B表面疏松多孔,颗粒呈分散状。飞灰A和B均含有较多CaO、Al₂O₃、SiO₂和Fe₂O₃,与粉煤灰、高炉矿渣和水泥的化学组成较为接近,具有潜在的火山灰活性。

b) 飞灰A平均粒径 d_{50} 为0.112 mm,塑性指数 I_p 为6,属于粉土;飞灰B平均粒径 d_{50} 为0.022mm,塑性指数 I_p 为27.2,属于黏土。飞灰A和B的比重分别为2.463和2.858。当飞灰A和B孔隙比分别为2.81和2.68时,相应的渗透系数分别为 5.211×10^{-7} cm/s和 2.069×10^{-8} cm/s。

c) 飞灰A中重金属总量约占飞灰质量的0.71%,

其中Cu、Zn和Pb分别为杭州土壤背景值的48、60和63倍;飞灰B中重金属总量约占飞灰质量的1.26%,其中Cu、Zn和Pb分别为杭州土壤背景值的77、123和65倍。飞灰A和B的Cu、Zn、Cd和Pb浸出浓度均超出《危险废物填埋污染控制标准》(GB/T 18589—2001)的限值要求。飞灰对生态环境存在潜在风险,必须经过安全处置后方可进行填埋或资源化利用。

d) 在灰水比为1 kg:300 mL时,飞灰A和B自身胶结后的无侧限抗压强度分别为0.281 MPa和0.283 MPa。经自身胶结作用后,飞灰A和B的平均粒径 d_{50} 分别提高8.92%和13.64%,不均匀系数 C_u 分别降低8.78%和20.28%,飞灰B较飞灰A有更好的耐水性。

参考文献:

[1] 罗忠涛,肖宇领,杨久俊,等. 垃圾焚烧飞灰有毒重金属固化稳定技术研究综述[J]. 环境污染与防治,2012,34(8):58-62.

[2] 赵由才,宋立杰. 垃圾焚烧厂焚烧底灰的处理研究[J]. 环境污染与防治,2003,25(2):95-97.

[3] 许杭俊. 利用城市垃圾焚烧飞灰制备生态水泥熟料的研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2012:1.

[4] 高亮,周立,吴树桐,等. 赴欧洲垃圾焚烧厂考察报告[J]. 环境卫生工程,2001,9(2):84-88.

[5] 葛俊,徐旭,张若冰,等. 垃圾焚烧重金属污染物的控制现状[J]. 环境科学研究,2001,14(3):62-64.

[6] Kai H, Inoue K, Harada H, et al. Leaching behavior of heavy metals with hydrochloric acid from fly ash generated in municipal waste incineration plants[J]. 中国有色金属学报(英文版),2011,21(6):1422-1427.

[7] Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36(3):327-363.

[8] 施惠生,袁玲. 焚烧飞灰水泥固化体的安全性评价[J]. 同济大学学报(自然科学版),2005,33(3):326-329.

[9] 王军,蒋建国,隋继超,等. 垃圾焚烧飞灰H₃PO₄稳定化技术及机理研究[J]. 环境科学,2006,27(8):1692-1696.

[10] 钟山,冯经昆,陈阳,等. 垃圾焚烧飞灰中重金属的热稳定化条件及机理[J]. 燃料化学学报,2013,41(12):1532-1538.

[11] UbbriAco P, Calabrese D. Solidification and stabilization of cement paste containing fly ash from municipal solid waste[J]. Thermochimica Acta,1998,321(1-2):143-150.

[12] Roy A, Eaton H C, Cartledge F K, et al. The effect of sodium sulfate on solidification/stabilization of a synthetic electroplating sludge in cementitious binders[J]. Journal of Hazardous Materials,1992,30(3):297-316.

- [13] Jin M, Zheng Z, Sun Y, et al. Resistance of metakaolin-MSWI fly ash based geopolymer to acid and alkaline environments[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 450:116-122.
- [14] Qiu Q, Jiang X, Chen Z, et al. Microwave-Assisted Hydrothermal Treatment with Soluble Phosphate Added for Heavy Metals Solidification in MSWI Fly Ash[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(5):5222-5232.
- [15] Quina M J, Bordado J C, Quinta-Ferreira R M. Chemical stabilization of air pollution control residues from municipal solid waste incineration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1):382-392.
- [16] Sukandar, Padmi T, Tanaka M, et al. Chemical stabilization of medical waste fly ash using chelating agent and phosphates: Heavy metals and ecotoxicity evaluation[J]. *Waste Management*, 2009, 29(7):2065-2070.
- [17] Zacco A, Borgese L, Gianoncelli A, et al. Review of fly ash inertisation treatments and recycling [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12 (1): 153-175.
- [18] Hong K J, Tokunaga S, Kajiuchi T. Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ashes by chelating agents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, 75(1):57-73.
- [19] Sabbas T, Poletini A, Pomi R, et al. Management of municipal solid waste incineration residues[J]. *Waste Management*, 2003, 23(1):61-88.
- [20] Zacco A, Borgese L, Gianoncelli A, et al. Review of fly ash inertisation treatments and recycling[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12 (1): 153-175.
- [21] 金立梅. 垃圾焚烧发电厂飞灰热处理过程中重金属挥发特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015:21.
- [22] 姚志通, 夏枚生, 叶瑛, 等. 循环流化床锅炉脱硫灰和普通粉煤灰的特性研究[C]//2010 亚洲国际燃煤副产物-粉煤灰及脱硫石膏处理与利用技术大会论文集. 北京: 中国固体废弃物综合利用网, 2010:5-8.
- [23] 郭辉, 殷素红, 余其俊, 等. 仿水泥熟料化学组成重构钢渣研究[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(3):819-823.
- [24] 曹巨辉. 粉煤灰硅灰改善 GRC 加速老化条件下力学性能的研究[J]. *粉煤灰综合利用*, 2003(5):27-29.
- [25] 施惠生, 阚黎黎. 焚烧飞灰作复合胶凝组分资源化利用的安全性[J]. *环境工程*, 2008, 26(4):53-56.
- [26] Stocks-Fischer S, Galinat J K, Bang S S. Microbiological precipitation of CaCO_3 [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1999, 31(11):1563-1571.
- [27] 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):14-16.
- [28] 柴晓利, 王冬扬, 高桥史武, 等. 我国典型垃圾焚烧飞灰物化特性对比[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2012, 40(12):1857-1862.
- [29] 邝薇, 钟山, 陈孟林, 等. 垃圾焚烧飞灰中重金属的污染特性[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(8):143-148.
- [30] Lin K L. Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137 (3): 1810-1816.
- [31] 冯军会, 何品晶, 曹群科, 等. 不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属分布和浸出性质[J]. *环境科学研究*, 2005, 18(4):63-66.
- [32] 余世清, 杨强. 杭州城市土壤重金属污染研究进展及展望[J]. *环境科学与管理*, 2011, 36(4):44-49.
- [33] Ponnamperna F N. The chemistry of submerged soils [J]. *Advances in Agronomy*, 1972, 24:29-96.
- [34] 李鹏, 曾光明, 蒋敏, 等. pH 值对霞湾港沉积物重金属 Zn、Cu 释放的影响[J]. *环境工程学报*, 2010(11):2425-2428.
- [35] 刘思辰, 江长胜, 李庆玲, 等. 重庆市垃圾焚烧飞灰中重金属含量及浸出毒性分析[J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 38(1):101-107.
- [36] He P J, Zhang H, Zhang C G, et al. Characteristics of air pollution control residues of MSW incineration plant in Shanghai[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 116(3):229-237.
- [37] 祝建中, 钟雄, 梁好. 垃圾焚烧工况对重金属分布特性的研究[J]. *苏州大学学报: 自然科学版*, 2005, 21(1):66-70.
- [38] Youcai Z, Lijie S, Guojian L. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes[J]. *J Hazard Mater*, 2002, 95(1-2):47-63.
- [39] Takaoka M, Tanigaki N, Takeda N. Characterization of municipal solid waste incinerator fly ash by particle size [J]. *Environmental & Sanitary Engineering Research*, 2001, 15(1):30-42.
- [40] 王涛, 刘廷凤, 高占啟, 等. 城市垃圾焚烧飞灰的污染特性分析[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2008, 44(1):65-70.
- [41] Lin K L. Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137 (3): 1810-1816.

Basic characteristics of municipal solid waste incineration fly ash in Hangzhou, China

MIAO Jiandong¹, ZHENG Hao¹, CHEN Ping¹, XU Hui^{1,2}, GAO Yanxu¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. MOE Key Laboratory of Soft Soils and Geoenvironmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310058, China)

Abstract: For fly ash “A” (grate furnace) and “B” (fluidized bed) generated by two typical municipal solid waste incineration (MSWI) technologies, physicochemical characteristics, self-cementation strength, geotechnical properties, total amount of heavy metal and leaching toxicity were tested, and the contrastive analysis with the fly ash research results in other areas was conducted to provide technical support for harmless treatment of fly ash. The results show that both fly ash A and B are loose and porous on the particle surface and contain a great amount of CaO and certain amount of Al_2O_3 , SiO_2 and Fe_2O_3 . The unconfined compressive strength after self-cementation was 0.281 MPa and 0.283 MPa for fly ashes A and B, respectively (ratio of ash and water 1 kg : 300 mL). The fly ash A and B belong to silt and clay, respectively, based on the results of grain size distribution and liquid-plastic limit tests. The specific gravity of fly ashes A and B is 2.463 and 2.858, respectively. The permeability coefficients of fly ashes A and B are 5.211×10^{-7} cm/s and 2.069×10^{-8} cm/s, and the void ratios are 2.81 and 2.68, respectively. The total amount of heavy metals in fly ash A accounts for 0.71% of total mass of fly ash, where Cu, Zn and Pb are 48, 60 and 63 times of the background values of soil in Hangzhou. The total amount of heavy metals in fly ash B accounts for 1.26% of total mass of fly ash, where Cu, Zn and Pb are 77, 123 and 65 times of the background values of soil in Hangzhou. According to the results of heavy metal leaching toxicity test, both fly ashes are not satisfied with the standard of directly dumping at hazardous waste landfills. Hence, proper treatment of fly ash is necessary before they are going to be reused or stored in landfills.

Key words: MSWI fly ash; physicochemical characteristics; geotechnical properties; self-cementation strength; total amount of heavy metal

(责任编辑: 廖乾生)