

杨浩, 徐宇鹏, 王棣, 等. 城镇生活污水焚烧炉渣和飞灰特性对比及分析[J]. 净水技术, 2024, 43(5):92-99,117.

YANG H, XU Y P, WANG D, et al. Comparison and analysis of the characteristics of urban sewage sludge incineration slag and fly ash[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(5):92-99,117.

城镇生活污水焚烧炉渣和飞灰特性对比及分析

杨浩¹, 徐宇鹏¹, 王棣^{1,2,*}, 李杰飞¹, 蒯洪永¹, 张玲敏³

(1. 中原环保股份有限公司, 河南郑州 450000; 2. 郑州市污水净化有限公司, 河南郑州 450000; 3. 郑州市郑东新区水务有限公司, 河南郑州 450000)

摘要 以郑州某城镇生活污水焚烧处置项目焚烧炉渣及飞灰为研究对象, 对其组成成分、微观形貌、物相组成、重金属含量进行了深入探究。结果表明: 炉渣和飞灰的主要组成成分相近, SiO_2 和 Fe_2O_3 质量分数之和均达到样品的 50% 左右, 炉渣中 Al_2O_3 和 P_2O_5 分别是飞灰的 4.28 倍和 2.93 倍; 飞灰中 SO_3 约为炉渣的 9.75 倍; 炉渣部分表面发生烧结, 飞灰表面蓬松粗糙, 两者的比表面积(BET)分别为 $0.45 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $26.49 \text{ m}^2/\text{g}$; 炉渣 X 射线衍射(XRD)强度低, 元素多以非晶相或无定型态存在, 炉渣和飞灰 XRD 图谱中均未检测出重金属晶相; 飞灰中重金属含量及重金属浸出毒性均高于炉渣, 且飞灰部分重金属浸出毒性也高于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)中的标准限值, 因此飞灰属于危废, 而炉渣则属于一般固废。

关键词 城镇生活污水 焚烧 飞灰 炉渣 理化特性

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)05-0092-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.05.010

Comparison and Analysis of the Characteristics of Urban Sewage Sludge Incineration Slag and Fly Ash

YANG Hao¹, XU Yupeng¹, WANG Di^{1,2,*}, LI Jiefei¹, LIN Hongyong¹, ZHANG Lingmin³

(1. Central Plains Environmental Protection Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China;

2. Zhengzhou Sewage Purification Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China;

3. Zhengdong New Area Water Affairs Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract The study focuses on the fly ash and bottom slag from a municipal sludge incineration project in Zhengzhou, detailed analysis was conducted on its composition, microstructure, phase composition and heavy metal content. Results indicated that, the main components of bottom slag and fly ash were similar, the sum of mass contents of SiO_2 and Fe_2O_3 reaches about 50% of the sample, and Al_2O_3 and P_2O_5 in bottom slag were 4.28 and 2.93 times higher than those in fly ash, respectively; SO_3 in fly ash was approximately 9.75 times that of bottom slag. Sintering occurs on the surface of the bottom slag, the surface of fly ash is fluffy and rough, the BET specific surface areas of both were $0.45 \text{ m}^2/\text{g}$ and $26.49 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. The XRD diffraction intensity of slag was low, and the elements mostly exist in amorphous or amorphous phases. No heavy metal crystal phases were detected in the XRD spectra of bottom slag and fly ash. The heavy metal content and leaching toxicity of fly ash were higher than those of bottom slag, and the leaching toxicity of some heavy metals in fly ash was also higher than the standard limits in the *Identification Standard for Hazardous Wastes-Identification for Extraction Toxicity* (GB 5085.3—2007). Therefore, fly ash belongs to hazardous waste, while bottom slag

[收稿日期] 2023-06-28

[基金项目] 郑州市重大科技创新专项项目(2020CXZX0078)

[作者简介] 杨浩(1994—), 男, 硕士, 研究方向为城镇生活污水焚烧处理处置技术, E-mail: yanghao07@cpepgc.com。

[通信作者] 王棣, 男, 博士, 研究方向为固体废弃物处理处置技术, E-mail: wangdi@cpepgc.com。

belongs to general solid waste.

Keywords urban sewage sludge incineration fly ash slag physical and chemical characteristics

近年来,随着城镇生活污水污泥产量的急剧增长,污泥处置问题受到环保行业的广泛关注。污泥焚烧技术具有减容减重大、能源回收率高、环境影响小和杀灭病菌彻底等优点^[1-4],在污泥处置领域得到了快速应用和发展。污泥焚烧后,其含有的无机组分几乎全部存在于焚烧灰渣中。据估计,全球每年至少产生 170 万 t 污泥焚烧灰渣,主要来自于广泛采用焚烧方式处置污泥的美国、欧盟和日本^[5]。目前,我国采用焚烧方式处置的污泥占比较低,仅有不足 5%^[6],远低于美国的 20%、欧盟的 25% 和日本的 70%^[7-8],但是我国污泥中灰分含量较高,通常达到 50%~70%^[9],而欧美等国家仅为 30%~40%^[10]。此外,我国陆续出台了多个鼓励污泥焚烧的政策文件^[11-13],未来污泥焚烧处置占比将迅速增加,由此产生的污泥焚烧灰渣也将急剧增长。大量的污泥焚烧灰渣属于固体废弃物,其中包含了污泥自身含有的重金属^[14],必须进行合理处置。目前污泥灰渣处理处置技术主要包括填埋、土地利用、建材利用、磷回收等^[7,15-17],全面深入了解污泥焚烧灰渣特性是选择合理方式进行处理处置的前提。

相关研究^[10,18]表明,污泥灰渣是一种由多种晶体矿物和玻璃相组成的多相材料,主要元素组成包括 Si、Al、Ca、Fe、P 等,不同来源的污泥焚烧灰渣化学成分和晶相组成具有较大差异。污泥灰渣主要晶相组成通常包括石英(SiO_2)和赤铁矿(Fe_2O_3)等^[19-22],一些研究中还发现了白磷钙石($\text{Ca}_7\text{Mg}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$ 或 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 等)、钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)、块磷铝石(AlPO_4)等^[10,23-24],未经处理的污泥灰渣结晶度较差^[24]。微观上,污泥灰渣通常呈不规则形状,表面粗糙,孔隙率较高,具有一定的吸附性能,可用作吸附材料,去除污水中的重金属^[25]。研究^[15]显示,污泥灰渣中含有植物生长需要的营养成分,其中 P_2O_5 和 K_2O 的质量分数分别为 13.6%和 2.7%,除此之外还含有丰富的 Ca、Mg 等微量元素,为污泥灰渣农业利用提供了可能,但是污泥灰渣直接进行农业利用往往面临重金属超标的风险。因此,对污泥灰渣进行处理处置和资源化利用需要重点关注其重金属问题。

虽然国内外对污泥灰渣已经进行了大量研究,但是现有研究使用的灰渣主要来源于流化床焚烧

炉,甚至直接由实验室焚烧制取,对采用炉排式焚烧炉产生的灰渣特性研究还鲜有报道,且污泥灰渣特性与污泥来源、调理剂类型、焚烧炉类型、焚烧温度等多个因素有关^[7,16]。此外,现有研究大多将污泥焚烧渣笼统地称作“灰渣”,却没有明确区分是飞灰还是炉渣。然而,焚烧后的飞灰和炉渣性质有着显著的差别,通常需要分类处理^[6]。针对现有研究存在的问题,本研究以郑州市某炉排式污泥焚烧炉产生的炉渣和飞灰为研究对象,分别对其化学成分、微观形貌、物相组成和重金属进行全面详细分析,以期完善污泥焚烧灰渣特性研究,并为污泥灰渣处理处置和资源化利用提供参考和依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用的污泥焚烧炉渣和飞灰样品来自于郑州市某炉排式污泥焚烧炉焚烧所产生。项目采用“污泥深度脱水+余热干化+独立焚烧”工艺,设计规模为 33 t/d(以含水率为 80%计)。焚烧炉采用机械炉排炉,焚烧温度为 900~1 000 °C,烟气处理采用“炉内选择性非催化还原(SNCR)脱硝+沉降室+烟气急冷+活性炭喷射+布袋除尘器+次氯酸钠脱硝+碱法脱硫、脱酸+脱白除雾处理”的组合工艺。本项目污泥焚烧后的残渣中,炉渣占比达到 90%~95%。试验用炉渣为焚烧后经过水冷降温的底渣,由于炉渣产生过程中有部分结焦渣块,将炉渣烘干后,用破碎机破碎并研磨,过 80 目筛后密封备用。飞灰从布袋除尘器取出,由于飞灰颗粒极细,烘干后直接密封备用,不再研磨。

1.2 表征方法

炉渣和飞灰的成分分析采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, ARL Advant' X Intellipower™ 3600 型,美国赛默飞),靶材为 Rh,激发电压为 60 kV,激发电流为 140 mA。微观形貌分析采用扫描电子显微镜(SEM, SIGMA300, 德国蔡司)。物相组成分析采用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab SE, 日本理学),靶材为 Cu,电压为 40 kV,电流为 40 mA,测试范围 2θ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。测试得到的衍射图谱通过 Jade 6.5 分析软件进行物相检索分析。比表面积(BET)分析采用全自动比表面及孔隙度分析仪

(ASAP2460,美国麦克), N₂ 吸附,测试模式为 BET 加孔径分布,全孔测试。炉渣及飞灰的 pH 测定参照标准《土壤 pH 值测定 电位法》(HJ 926—2018),以水为浸提剂,水土比为 2.5 : 1.0,磁力搅拌 2 min 后,使用 pH 计测定悬浊液。

炉渣和飞灰中重金属总量和重金属浸出毒性按照标准^[26-28]方法检测,其中 Cu、Zn、Cd、Pb、Cr、Ni 总量采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 5110 VDV,美国安捷伦)测定,Hg、As 浓度采用原子荧光光谱仪(AFS,8500 型,北京海光)测定,Cu、Zn、Cr、Ni 浸出毒性采用电感耦合等离子体发射光谱仪(同上)测定,Cd、Pb 浸出毒性采用原子吸收光谱仪(AAS,AA240FS,美国安捷伦)测定,Hg、As 浸出毒性采用原子荧光光谱仪(同上)测定。

炉渣含水率、密度和容重的测定参照标准《绿化用有机基质》(GB/T 33891—2017),含水率采用烘干称重法测定,密度和容重采用环刀法测定。炉渣中的营养成分测定参照标准《土壤检测 第 6 部分:土壤有机质的测定》(NY/T 1121.6—2006)、《森林土壤氮的测定》(LY/T 1228—2015)、《森林土壤磷的测定》(LY/T 1232—2015)、《土壤全钾测定法》(NY/T 87—1988)、《土壤速效氮测定》(DB13/T 843—2007)及《森林土壤钾的测定》(LY/T 1234—2015)进行。

2 结果与分析

2.1 成分分析

污泥焚烧炉渣和飞灰的 XRF 检测结果如表 1 中所示。由表 1 可知,炉渣和飞灰的主要组成成分有一定的相近性,均含有较高的 SiO₂ 和 Fe₂O₃,二者质量分数之和均达到样品的 50% 左右^[19]。较高的

Fe₂O₃ 含量使炉渣呈现橙红色,因此污泥炉渣可以作为一种黏土砖着色添加剂,减少黏土资源消耗^[21]。虽然飞灰也含有较高的 Fe₂O₃,但根据元素分析结果,飞灰中 C 质量分数达到了 11.15%,说明其中还含有一些未燃尽的炭黑颗粒物等,因此呈深黑色粉末状。炉渣和飞灰化学成分也有着明显的差别,除 SiO₂ 和 Fe₂O₃ 外,炉渣中还含有较高的 Al₂O₃ 和 P₂O₅,分别占炉渣质量的 21.85% 和 12.3%,是飞灰中含量的 4.28 倍和 2.93 倍;飞灰中则含有较高的 SO₃,达到飞灰质量的 24.85%,含量仅次于 SiO₂,约为炉渣中含量的 9.75 倍。Al₂O₃、P₂O₅ 和 SO₃ 在炉渣和飞灰中的分布差异在于污泥焚烧后,Al 元素和 P 元素主要以热稳定性较好的氧化物和酸盐的形式存在,相对不易分解或挥发,容易在炉渣中富集,而 S 元素则更多转化为硫氧化物气体,随烟气一起排出,在除尘过程中附着于飞灰表面,进而在飞灰中富集。飞灰中较高的 SO₃ 含量使其呈现强酸性,经测定 pH 值为 1.96,而炉渣则呈现近中性,经测定 pH 值为 6.88,这也证实了 S 元素在飞灰中主要以酸性氧化物形式存在,而在炉渣中主要以硫酸盐形式存在。酸性程度的差异也是炉渣作为一般固废处置,而飞灰按照危废处置的重要原因。为了降低飞灰的酸性程度,可以考虑在污泥焚烧过程中加入少量生石灰,中和酸性气体,强化脱酸效果。污泥炉渣和飞灰中除含有 P₂O₅ 这种植物生长需要的营养成分外,还含有一定量的 K₂O,分别占 2.49% 和 1.54%,因此炉渣和飞灰具有农业利用或提取磷肥和钾肥的潜力。炉渣中 P₂O₅ 和 K₂O 含量与文献结果^[15]较为一致,且均高于飞灰中的含量,因此与飞灰相比,炉渣具有更高的资源化利用潜力。

表 1 污泥焚烧炉渣和飞灰成分分析

Tab. 1 Composition Analysis of Sludge Incineration Slag and Fly Ash

| 样品 | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | CaO | SO ₃ | K ₂ O | MgO | TiO ₂ | ZnO | PbO | Bi ₂ O ₃ | Cl |
|--------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------|-----------------|------------------|-------|------------------|-------|-------|--------------------------------|--------|
| 炉渣 | 28.36% | 24.78% | 21.85% | 12.3% | 3.23% | 2.55% | 2.49% | 2.05% | 0.99% | 0.23% | 0.01% | 0 | 0.017% |
| 飞灰 | 33.95% | 15.84% | 5.10% | 4.20% | 2.94% | 24.85% | 1.54% | 0.53% | 0.45% | 5.24% | 2.30% | 1.38% | 0.030% |
| 生活垃圾焚烧灰渣 ^[29] | 32.83% | 3.39% | 4.37% | 5.03% | 27.93% | 5.97% | 2.42% | 5.40% | 0.78% | / | / | / | 2.800% |

与生活垃圾焚烧灰渣成分相比,污泥焚烧炉渣和飞灰中 SiO₂ 含量较为相近,但 Fe₂O₃、Al₂O₃ 含量较高,CaO 和 Cl 含量较低。污泥炉渣和飞灰中 Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 含量较高,主要是因为污水处理及污泥处置过程中加入了含 Fe、Al 元素的药剂。

Fe₂O₃ 含量的增加会降低污泥灰熔点^[22],这也是污泥与煤和垃圾掺烧容易造成炉膛结焦的重要原因之一。为了提高污泥灰熔点,应尽量采用不含铁盐等含有酸性氧化物的调理剂,建议开发有机调理剂,有助于减少污泥焚烧炉膛结焦现象且能够提高污泥热

值。污泥炉渣和飞灰中 CaO 含量较低主要是烟气处理中脱酸过程采用方法不同导致的,本试验采样的污泥焚烧项目采用液碱脱酸,而非生石灰,因此炉渣和飞灰中 CaO 含量大大减少。污泥炉渣和飞灰中的 Cl 含量远低于生活垃圾焚烧灰渣,这主要是焚烧原料特性不同导致的,生活垃圾中含有较多的聚氯乙烯(PVC)塑料等高氯含量物质,因此焚烧灰渣中 Cl 元素含量较高^[30]。污泥中较低的 Cl 元素含量从根本上减少了焚烧烟气中二噁英和重金属的产生^[31],因此,污泥焚烧的烟气质量通常优于生活垃圾焚烧。

2.2 微观形貌分析

通过扫描电子显微镜对污泥焚烧炉渣和飞灰进行微观形貌特征分析,结果如图 1 所示。由图 1 可知,炉渣和飞灰微观形貌特征有着显著的区别。当放大 2 000 倍时,由图 1(a)、图 1(c)可知,炉渣多呈现不规则形状,棱角分明,颗粒表面存在较多孔隙结构;而飞灰形状相对规则,多呈现短棒状、球状或团块状,无明显棱角,颗粒表面为蓬松的絮状结构,颗粒之间间距较大。该结果与文献中相关研究^[32]—

致。炉渣不规则的外形使得其用于胶砂或混凝土中时,会导致胶砂或混凝土流动性降低,需水量增加^[10]。炉渣表面的多孔结构使其具有一定的吸附性,具有用作吸附材料的潜力^[25]。另外还可以看出,炉渣表面的孔隙为 1~10 μm 的近似球状孔结构,这是大量液相烧结和部分玻璃相软化,以及一些产生气相的分解反应发生造成的。试验炉渣与文献^[21]中烧结污泥灰渣具有相似的微观形貌结构,表明试验炉渣烧结的发生,污泥灰渣的烧结有利于减少灰渣中重金属的浸出^[20]。

当进一步放大至 10 000 倍时,观察颗粒表面,由图 1(b)、图 1(d)可知,炉渣表面呈现烧结的熔融状态,表面相对致密、光滑;飞灰表面由大量球形结构构成,具有较大的比表面积。通过氮气吸附法对飞灰和炉渣的孔隙度特征进行测定,结果表明,两者的 BET 分别为 26.49 m^2/g 和 0.45 m^2/g ,飞灰 BET 远高于炉渣,是一种孔隙度极高的多孔材料。飞灰蓬松粗糙的表面结构及较大的 BET 使其十分容易吸收烟气中的重金属、二噁英等有害物质,导致有毒有害物质含量超标,因此飞灰一般按照危废处置。

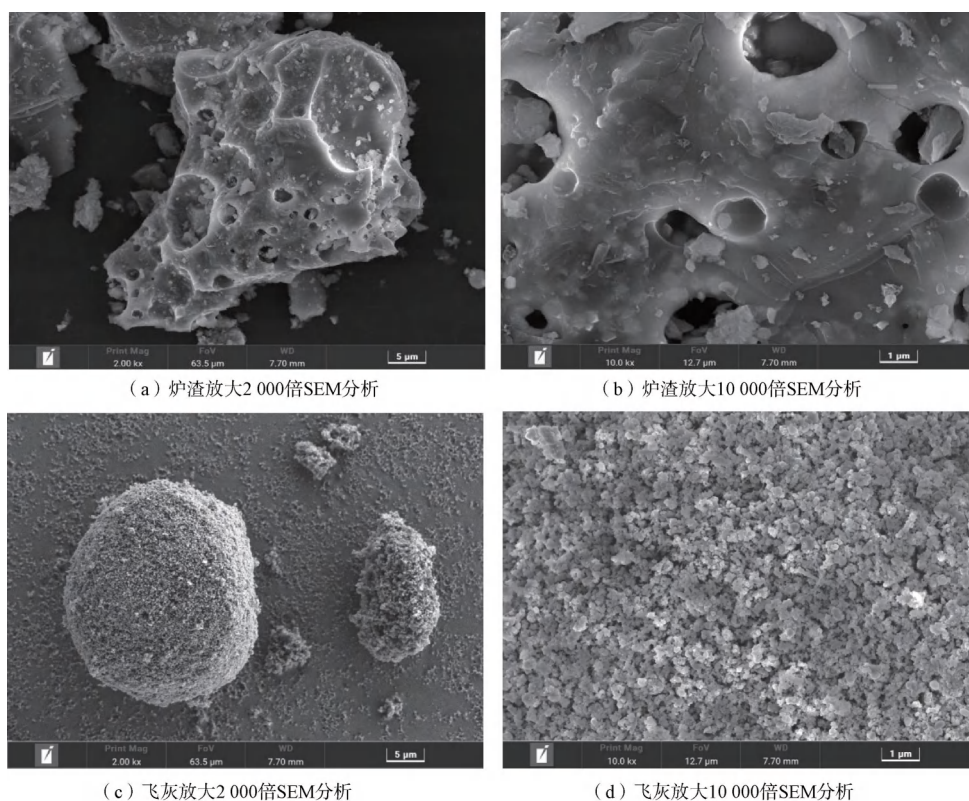


图 1 污泥焚烧炉渣和飞灰微观形貌分析

Fig. 1 Microscopic Morphology Analysis of Sludge Incineration Slag and Fly Ash

焚烧灰渣的微观形貌特征与其重金属的渗沥特性有明显关系^[33],飞灰表面较为蓬松粗糙,粒径小,BET大,因此浸出液更容易浸入内部,导致重金属溶出。而炉渣由于发生烧结,表面相对致密、光滑,呈现烧结的熔融状态,其中的大部分重金属被固化,被浸出液溶出的可能性大大降低。由此可知,炉渣相比于飞灰更容易实现无害化处置和资源化利用。

2.3 物相分析

对污泥焚烧炉渣和飞灰进行 XRD 测试,并根据测试结果分析炉渣和飞灰的物相组成,结果如图 2 所示。由图 2 可知,炉渣的矿物组成主要包括 SiO₂、Al₂O₃、AlPO₄、Fe₂SiO₄、Ca₂Fe₂O₅、Ca₂FeAlO₅ 等,飞灰的矿物组成主要包括 SiO₂、Fe₂O₃、Fe₃O₄、Al₂O₃、CaSO₄ 和 Fe₅Al₄Si₆O₂₂(OH)₂ 等。两者晶相组成和衍射强度存在明显差异,炉渣 XRD 图谱衍射强度较低、杂峰明显,而飞灰则衍射强度相对较强。与文献

报道结果^[19,21,24]不同的是,除炉渣中发现少量 AlPO₄ 外,两者几乎均未检测到明显的磷酸盐晶相,说明 P 元素在本试验炉渣和飞灰中主要是以非晶相或无定型态存在。此外,虽然炉渣 XRF 结果中显示有较高的 Fe₂O₃ 含量,但 XRD 图谱中未发现明显的 Fe₂O₃ 晶相,说明 Fe 元素在炉渣中也主要是以非晶相或无定型态存在。出现这些现象主要是因为采用的焚烧技术不同,本试验采用炉排式焚烧炉,焚烧温度较高,且炉渣在高温下的停留时间较长,受热较为充分,炉渣多经历过高温熔融状态,最终呈现为非晶相或烧结的无定型态,炉渣熔融或烧结的发生在 SEM 分析中也得到了印证[图 1(a)、图 1(b)],炉渣 XRD 图谱中,在 2θ 为 20°~40° 时出现馒头峰,进一步证实了炉渣中生成了非晶玻璃相^[19]。飞灰则是因为在高温区停留时间较短,且其中存在部分未燃尽颗粒,因此衍射强度较高。

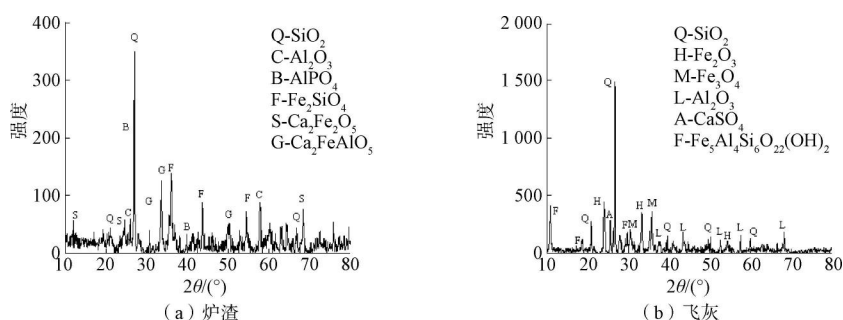


图 2 污泥焚烧炉渣和飞灰 XRD

Fig. 2 XRD of Sludge Incineration Slag and Fly Ash

在污泥焚烧炉渣和飞灰的 XRD 检测结果中,除少量铁的氧化物和铁盐外,均未检测出重金属物相,这主要是因为炉渣和飞灰中重金属含量较低,且多被硅铝酸盐或硅酸盐包裹,以复合化合物或以无定形态存在,即使存在少量重金属结晶,也由于结构细小,低于检出限而无法被检出^[34]。与生活垃圾焚烧灰渣相比,污泥焚烧炉渣和飞灰 XRD 图谱中均未发现明显的氯化物晶体,这主要是因为污泥本身氯含量较低,该结果与 XRF 检测结果一致。

2.4 重金属分析

对污泥焚烧灰渣中几种常见重金属的含量进行分析,结果如表 2 所示。由表 2 可知,飞灰中 8 种重金属的浓度均高于炉渣中的浓度,除 Cu 在两者中的含量相当外,其他重金属均有数倍乃至数量级的差异,该结果与文献报道^[4,14]较为相似。本研究结果中飞灰和炉渣的重金属浓度差异更为显著,主要

是原料特性、炉型和温度等差异造成的。研究^[29]表明,Cd、Pb、Hg、As 属于易挥发重金属,容易在飞灰中聚集;Zn、Cu、Cr 挥发性较弱,在炉渣和飞灰中均无明显富集;Ni 相对不易挥发,容易在炉渣中富集。本研究中,Zn、Cu、Cr、Ni 在飞灰中的浓度均高于炉渣,主要有 3 个方面原因:一是污泥焚烧炉温度较高,达到 1 000 °C 左右,加重了这些难挥发重金属的挥发量^[9];二是难挥发的重金属与污泥中少量的 Cl 元素(污泥本身含有的 Cl 元素和污泥脱水调理剂引入的 Cl 元素)生成了沸点较低的氯化物,挥发性增强^[9];三是污泥焚烧过程中,含有重金属的颗粒随焚烧烟气被夹带出来,在除尘系统被拦截,增加了飞灰中的重金属含量^[30]。因此,为了尽量减少飞灰中的重金属浓度,应尽量减少含 Cl 元素污泥调理剂的使用。另外,虽然在以上检测中飞灰重金属浓度高于炉渣,但是炉渣在焚烧废渣

中占比较高(本研究所涉及焚烧炉为 90%~95%),因此污泥中的难挥发重金属仍是较多地富

集于炉渣中,这与流化床炉灰渣重金属分布情况不同^[14]。

表 2 污泥焚烧炉渣和飞灰中的重金属 (单位:mg/kg)

Tab. 2 Heavy Metals in Sludge Incineration Slag and Fly Ash (Unit: mg/kg)

| 项目 | Cu | Zn | Cd | Pb | Cr | Hg | Ni | As |
|----|-------|-------|------|-------|-----|-------|-------|------|
| 炉渣 | 110.0 | 349 | 0.34 | 57.8 | 280 | 0.096 | 64.5 | 18.6 |
| 飞灰 | 150 | 4 900 | 98.8 | 1 780 | 709 | 56.4 | 177.3 | 546 |

对污泥焚烧炉渣和飞灰中几种常见重金属进行浸出毒性试验,结果如表 3 所示。由表 3 可知,污泥焚烧飞灰中重金属浸出毒性远高于炉渣,且倍数差大于两者本身重金属含量的倍数差,说明飞灰中的重金属相比于炉渣更容易被浸出,这主要是由重金属在两者中的存在形态以及两者的 BET 等特性差异造成的,同时也一定程度上证实了文献^[20]中的结论,污泥炉渣的烧结有利于减少炉渣中重金属的浸

出。与《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)中的标准限值相比,炉渣中所有重金属浸出毒性均低于标准限值,因此炉渣属于一般固体废弃物;飞灰中 Zn、Cd、Pb、Ni、As 浸出毒性高于标准限值,尤其是 Zn 和 Cd 超出标准 10 倍以上,因此飞灰属于危险废弃物,必须进行合理处置。从重金属总量和浸出毒性角度来看,炉渣比飞灰有更高的资源化利用价值和更低的环境风险。

表 3 污泥焚烧炉渣和飞灰重金属浸出毒性 (单位:mg/L)

Tab. 3 Toxicity of Heavy Metal Leaching from Sludge Incineration Slag and Fly Ash (Unit: mg/L)

| 项目 | Cu | Zn | Cd | Pb | Cr | Hg | Ni | As |
|----------------|-------|-------|----------|--------|-------|----------|-------|---------|
| 炉渣 | <0.01 | 0.025 | <0.000 2 | <0.001 | <0.01 | <0.000 2 | 0.020 | 0.037 9 |
| 飞灰 | 2.78 | 1 160 | 16.7 | 6.92 | 7.910 | <0.000 2 | 7.680 | 8.68 |
| GB 5085.3—2007 | 100 | 100 | 1 | 5 | 15 | 0.1 | 5 | 5 |

2.5 保水性能分析

根据上述分析结果可知,飞灰属于危险废弃物,而污泥焚烧炉渣属于一般固体废弃物,因此污泥焚烧炉渣可以作为绿化种植土壤进行处置。为了探究焚烧炉渣作为绿化种植土壤的优势,对焚烧炉渣的含水率及密度进行了测量,结果如表 4 所示。由表 4 可知,污泥焚烧炉渣的含水率达到了 21.56%,这是由于焚烧炉渣出炉时要经过渣池降温,携带大量水分。污泥焚烧炉渣的饱和含水率达到 39%,远高于生活垃圾焚烧炉渣的 16.61%,这是因为在两者密度相当的情况下,污泥焚烧炉渣容重更低,说明污泥焚烧炉渣的结构空隙更多,因此能够保有更多的水分。综上,以污泥焚烧炉渣作为绿化种植土壤能够拥有很好的保水性能。

表 4 污泥焚烧炉渣含水率及密度

Tab. 4 Moisture Content and Density of Sludge Incineration Slag

| 项目 | 含水率 | 饱和含水率 | 干容重/(g·cm ⁻³) | 密度/(g·cm ⁻³) |
|--------------------------|--------|--------|---------------------------|--------------------------|
| 污泥焚烧炉渣 | 21.56% | 39% | 0.79 | 1.18 |
| 生活垃圾焚烧炉渣 ^[35] | 1.86% | 16.61% | 1.273 | 1.13 |

2.6 营养成分分析

为了探究焚烧炉渣作为土壤利用原材料的潜力,对焚烧炉渣中的营养成分进行了测量,结果如表 5 所示。由表 5 可知,污泥焚烧炉渣中营养成分丰富,含有较高的有机质、N、P、K 等营养物质含量,与生活垃圾焚烧炉渣相比,有机质、全氮及速效氮也具有明显优势。此外,根据《绿化种植土壤》(CJ/T 340—2016)中对绿化种植土壤营养成分的要求,污泥焚烧炉渣除有机质含量略低外,其余成分均达到甚至高于绿化种植土壤标准要求。因此,污泥焚烧炉渣作为种植土壤用于土地利用具有较高潜力,并且土地利用市场广阔、消纳能力强,所以土壤利用可以作为污泥焚烧炉渣资源化利用的有效出路之一。

3 结论

本研究通过对城镇生活污泥焚烧炉渣和飞灰分别进行成分分析、微观形貌分析、物相组成分析和重金属分析,深入探究了污泥炉渣和飞灰特性及形成原因,得出结论如下。

(1)炉渣和飞灰的主要组成成分相近,SiO₂和Fe₂O₃质量分数之和均达到样品的50%左右。炉渣中Al₂O₃和P₂O₅分别是飞灰的4.28倍和2.93倍;

表 5 污泥焚烧炉渣营养成分含量
Tab. 5 Nutrient Content in Sludge Incineration Slag

| 项目 | 有机质/ (g·kg ⁻¹) | 全氮/ (g·kg ⁻¹) | 全磷/ (g·kg ⁻¹) | 全钾/ (g·kg ⁻¹) | 速效氮/ (mg·kg ⁻¹) | 有效磷/ (mg·kg ⁻¹) | 速效钾/ (mg·kg ⁻¹) |
|--------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 炉渣 | 14.6 | 2.63 | 44.6 | 8.4 | 46.7 | 80.5 | 410 |
| 生活垃圾焚烧炉渣 ^[35] | 12.16 | 0.38 | / | / | <20 | 88.7 | 3 216 |
| CJ/T 340—2016 | 20~80 | / | / | / | 40~200 | 5~60 | 60~300 |

飞灰中 SO₃ 约为炉渣的 9.75 倍。从组成成分来看,炉渣具有比飞灰更高的资源化利用潜力。

(2) 炉渣表面存在较多孔隙结构,部分炉渣发生烧结;飞灰表面蓬松粗糙,两者的 BET 分别为 0.45 m²/g 和 26.49 m²/g,飞灰比表面积大,更容易吸附烟气中的有毒有害物质。

(3) 炉渣 XRD 图谱衍射强度低,元素多以非晶相或无定形态存在;飞灰 XRD 图谱衍射强度较强,但两者 XRD 图谱中均未检测出重金属晶相。

(4) 飞灰中重金属含量及重金属浸出毒性均高于炉渣,且飞灰部分重金属浸出毒性也高于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)中的标准限值,因此飞灰属于危废,而炉渣则属于一般固废。从重金属总量和浸出毒性角度来看,炉渣比飞灰有更高的资源化利用价值和更低的环境风险。

参考文献

- [1] CHEN G, WANG X, LI J, et al. Environmental, energy, and economic analysis of integrated treatment of municipal solid waste and sewage sludge: A case study in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 647: 1433-1443. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.104.
- [2] XU C, CHEN W T, HONG J. Life-cycle environmental and economic assessment of sewage sludge treatment in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 67: 79 - 87. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.12.002.
- [3] ZHANG J H, SUN G, LIU J Y, et al. Co-combustion of textile dyeing sludge with cattle manure: Assessment of thermal behavior, gaseous products, and ash characteristics[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 253: 119950. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119950.
- [4] LIN W Y, WEI C N, WONG B S E, et al. Evaluation of sewage sludge incineration ash as a potential land reclamation material [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 357: 63-72. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.05.047.
- [5] DONATELLO S, CHEESEMAN C R. Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review[J]. *Waste Management*, 2013, 33(11): 2328-2340.
- [6] ZHANG S, WANG F, MEI Z Y, et al. Status and development of sludge incineration in China [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2021, 12(7): 3541-3574.
- [7] MA P, ROSEN C. Land application of sewage sludge incinerator ash for phosphorus recovery: A review [J]. *Chemosphere*, 2021, 274: 129609. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129609.
- [8] MURAKAMI T, SUZUKI Y, NAGASAWA H, et al. Combustion characteristics of sewage sludge in an incineration plant for energy recovery[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(6): 778-783.
- [9] LIANG Y, XU D H, FENG P, et al. Municipal sewage sludge incineration and its air pollution control [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 295(3): 126456. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126456.
- [10] MONIKA K, KINGA J. Chemical and microbiological techniques for recovery and/or removal of elements from incinerated sewage sludge ash—A review of basic methods[J]. *Energies*, 2023, 16(6): 2840. DOI: 10.3390/en16062840.
- [11] 国家发展改革委, 住房城乡建设部. 城镇生活污水处理设施补短板强弱项实施方案 [EB/OL]. (2020-07-28) [2022-11-28]. <https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2020-08/06/5532768/files/cc6d7d5aff9e43c682a0a4cc3d94356e.pdf>. National Development and Reform Commission, Ministry of Housing and Urban-Rural Development. The implementation plan for strengthening and weaknesses of urban domestic sewage treatment facilities [EB/OL]. (2020-07-28) [2022-11-28]. <https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2020-08/06/5532768/files/cc6d7d5aff9e43c682a0a4cc3d94356e.pdf>.
- [12] 新华社. 中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要 [EB/OL]. (2021-03-13) [2022-11-28]. https://www.gov.cn/xinwen/2021-03/13/content_5592681.htm. The Xinhua News Agency. Outline of the 14th five-year plan for national economic and social development and vision 2035 of the People's Republic of China [EB/OL]. (2021-03-13) [2023-06-28]. https://www.gov.cn/xinwen/2021-03/13/content_5592681.htm.
- [13] 国家发展改革委, 住房城乡建设部, 生态环境部. 污泥无害化处理和资源化利用实施方案 [EB/OL]. (2022-09-22)

- [2022-11-28]. <https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2022-09/28/5713319/files/7fd85b106b3e4104b2b2125071beb d85.pdf>.
- National Development and Reform Commission, Ministry of Housing and Urban-Rural Development, Ministry of Ecology and Environment. The implementation plan for harmless treatment and resource utilization of sludge [EB/OL]. (2022-09-22) [2022-11-28]. <https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2022-09/28/5713319/files/7fd85b106b3e4104b2b2125071beb d85.pdf>.
- [14] ZHENG X, LIU T, GUO M H, et al. Impact of heavy metals on the formation and properties of solvable microbiological products released from activated sludge in biological wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2020, 179(14): 115895. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115895.
- [15] SINGH V, PHULERIA H C, CHANDEL M K. Unlocking the nutrient value of sewage sludge [J]. *Water and Environment Journal*, 2022, 36(2): 321-331.
- [16] GU C P, JI Y J, ZHENG Y R, et al. Recycling use of sulfate-rich sewage sludge ash (SR-SSA) in cement-based materials: Assessment on the basic properties, volume deformation and microstructure of SR-SSA blended cement pastes [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 282: 124511. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124511.
- [17] LIU H, HU G, BASAR I A, et al. Phosphorus recovery from municipal sludge-derived ash and hydrochar through wet-chemical technology: A review towards sustainable waste management [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129300. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129300.
- [18] 张瑞娜. 生活垃圾焚烧炉排炉掺烧污泥对灰渣特性的影响 [J]. *燃烧科学与技术*, 2021, 27(3): 297-302.
- ZHANG R N. Impacts of co-burning sewage sludge on ash formation characteristics in incineration grate furnace of municipal solid waste [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2021, 27(3): 297-302.
- [19] DONATELLO S, TYRER M, CHEESEMAN C R. EU landfill waste acceptance criteria and EU hazardous waste directive compliance testing of incinerated sewage sludge ash [J]. *Waste Management*, 2010, 30(1): 63-71.
- [20] CHEESEMAN C R, SOLLARS C J, MCENTEE S. Properties, microstructure and leaching of sintered sewage sludge ash [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2003, 40(1): 13-25.
- [21] OTTOSEN L M, BERTELSEN I, JENSEN P E, et al. Sewage sludge ash as resource for phosphorous and material for clay brick manufacturing [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 249: 118684. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118684.
- [22] 冯修平, 韩小蒙. 面向道路利用的污泥焚烧灰渣性质测试与分析 [J]. *净水技术*, 2022, 41(s1): 133-137, 284.
- FENG X P, HAN X M. Test and analysis of sludge incineration ash properties for road utilization [J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(s1): 133-137, 284.
- [23] WANG X Y, SHI C, HAO X D, et al. Synergy of phosphate recovery from sludge-incinerated ash and coagulant production by desalinated brine [J]. *Water Research*, 2023, 231: 119658. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119658.
- [24] LI J S, CHEN Z, WANG Q M, et al. Change in re-use value of incinerated sewage sludge ash due to chemical extraction of phosphorus [J]. *Waste Management*, 2018, 74: 404-412. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.01.007.
- [25] PAN S C, LIN C C, TSENG D H. Reusing sewage sludge ash as adsorbent for copper removal from wastewater [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2003, 39(1): 79-90.
- [26] 中华人民共和国环境保护部. 固体废物 22 种金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法: HJ 781—2016 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- Ministry of Environmental Protection of the Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Solid waste determination of 22 metal elements inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: HJ 781—2016 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016.
- [27] 中华人民共和国环境保护总局. 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别: GB 5085.3—2007 [S]. 北京: 中国环境出版社, 2007.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Identification standard for hazardous waste-Identification of leaching toxicity: GB 5085.3—2007 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007.
- [28] 中华人民共和国环境保护部. 固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法: HJ 702—2014 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- Ministry of Environmental Protection of the Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Solid waste-determination of mercury, arsenic, selenium, bismuth, and antimony-microwave digestion/atomic fluorescence method: HJ 702—2014 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2014.
- [29] 孙路石, 李敏, 向军, 等. 城市生活垃圾焚烧灰渣的特征 [J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2009, 37(8): 77-79.
- SUN L S, LI M, XIANG J, et al. Characteristics of the ash deposits from incinerated municipal solid waste [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2009, 37(8): 77-79.
- [30] 范晓平, 邢介明, 童琳, 等. 生活垃圾焚烧灰渣的物理化学特性 [J]. *环境卫生工程*, 2009, 17(3): 4-6.
- FAN X P, XING J M, TONG L, et al. Physic-chemical properties of ash residue from domestic waste incineration [J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2009, 17(3): 4-6.

(下转第 117 页)

- Safety and Environmental Protection, 2021, 154: 372–383. DOI: 10.1016/j.psep.2021.08.021.
- [19] 郝晓峰. 人工林杉木干燥过程传热传质数值模拟[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.
HAO X F. Numerical simulation study on heat and mass transfer during drying process of Chinese fir plantation wood [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2013.
- [20] HALDER A, DHALL A, DATTA A K. Modeling transport in porous media with phase change: Applications to food processing [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2011, 133(3): 31010. DOI: 10.1115/1.4002463.
- [21] DATTA A K. Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food processes. I: Problem formulations [J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 80(1): 80–95.
- [22] KUMAR C, JOARDDER M U H, FARRELL T W, et al. A porous media transport model for apple drying[J]. *Biosystems Engineering*, 2018, 176: 12–25. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2018.06.021.
- [23] 刘相东, 杨彬彬. 多孔介质干燥理论的回顾与展望[J]. *中国农业大学学报*, 2005(4): 81–92.
LIU X D, YANG B B. Review and vista on drying theories of porous medium [J]. *Journal of China Agricultural University*, 2005(4): 81–92.
- [24] DATTA A K. Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food processes. II: Property data and representative results [J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 80(1): 96–110.
- [25] 杨世铭, 陶文铨. 传热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
YANG S M, TAO W Q. Heat transfer [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- [26] VAXELAIRE J. Moisture sorption characteristics of waste activated sludge [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2001, 76(4): 377–382.
- [27] LING W, XING Y, HONG C, et al. Methods, mechanisms, models and tail gas emissions of convective drying in sludge: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 845: 157376. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.157376.
- [28] VAXELAIRE J, CÉZAC P. Moisture distribution in activated sludges: A review [J]. *Water Research*. 2004, 38(9): 2215–2230.
- [29] 马学文. 城市污泥干燥特性及工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
MA X W. Research on drying characteristics and technology of sewage sludge [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.
- [30] DENG W, LI X, YAN J, et al. Moisture distribution in sludges based on different testing methods [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011(5): 875–880. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.157376.
- [31] 毛华臻. 市政污泥水分分布特性和物理化学调理脱水的机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
MAO H Z. Study on the moisture distribution of sewage sludge and the mechanism of physical and chemical pre-treatment [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [32] ZHANG J, DATTA A K. Some considerations in modeling of moisture transport in heating of hygroscopic materials [J]. *Drying Technology*, 2004, 22(8): 1983–2008.
- [33] FARID M. The moving boundary problems from melting and freezing to drying and frying of food [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2002, 41(1): 1–10.
- [34] ZANONI M A B, WANG J, TORERO J L, et al. Multiphase modelling of water evaporation and condensation in an air-heated porous medium [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2022, 212: 118516. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2022.118516.

(上接第 99 页)

- [31] 郝晓地, 陈奇, 李季, 等. 污泥焚烧无须顾虑尾气污染物 [J]. *中国给水排水*, 2019, 35(10): 8–14.
HAO X D, CHEN Q, LI J, et al. Unnecessary worry about pollutants in off-gases of sludge incineration [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(10): 8–14.
- [32] 周法. 污泥焚烧污染物排放及灰渣理化特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
ZHOU F. Study on pollutant emission from Sludge combustion and physico-chemical properties of ash and slag [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [33] 刘汉桥, 蔡九菊, 齐鹏飞, 等. 两种医疗垃圾焚烧炉的灰渣特性研究[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(12): 2026–2032.
LIU H Q, CAI J J, QI P F, et al. Study on characteristics of ash and slag from two kinds of hospital waste incinerations [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(12): 2026–2032.
- [34] 张建铭, 胡敏云, 许四法. 两种典型垃圾焚烧灰渣特性的试验研究[J]. *环境污染与防治*, 2008, 30(12): 50–54, 59.
ZHANG J M, HU M Y, XU S F. Characterization of two typical incineration residues of municipal solid wastes [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2008, 30(12): 50–54, 59.
- [35] 王妍, 张成梁, 苏昭辉, 等. 城市生活垃圾焚烧炉渣的特性分析[J]. *环境工程*, 2019, 37(7): 172–177.
WANG Y, ZHANG C L, SU Z H, et al. Analysis on characteristics of municipal solid waste incineration bottom ashes [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(7): 172–177.