

DOI:10.13205/j.hjgc.202504025

李斌,龙吉生,刘军. 不同烟气脱酸工艺条件下飞灰成分特性分析及资源化利用技术展望[J]. 环境工程,2025,43(4):251-257.

LI B, LONG J S, LIU J. Analysis of fly ash composition from different flue gas desulfurization processes and prospects for resource utilization technology[J]. Environmental Engineering, 2025, 43(4): 251-257.

# 不同烟气脱酸工艺条件下飞灰成分特性分析及资源化利用技术展望

李斌<sup>2</sup> 龙吉生<sup>1,2\*</sup> 刘军<sup>1</sup>

(1. 华北水利水电大学 能源与动力学院, 郑州 450045; 2. 上海康恒环境股份有限公司, 上海 201703)

**摘要:**生活垃圾焚烧飞灰成分及化学性质受焚烧炉型及烟气净化工艺影响,脱酸工艺及脱酸药剂改变会引发飞灰成分差异,这对未来飞灰资源化利用带来了挑战。随着国家垃圾焚烧发电烟气污染物排放标准日益严格,小苏打干法脱酸烟气处理工艺逐步得到应用,然而针对小苏打干法脱酸产生的飞灰成分特性缺乏研究,其资源化利用前景需要进一步探索。基于此,对浙江某垃圾焚烧电厂原有SDA半干法脱酸烟气净化系统产生的飞灰,及小苏打干法脱酸烟气净化工艺中试装置产生的飞灰进行取样对比,并模拟飞灰梯级逆流水洗脱盐工艺进行了试验研究,分析了2种垃圾焚烧飞灰水洗前后成分差异,并对水洗液成分进行检测,分析2种飞灰水洗脱盐处置成本差异及资源化利用前景。研究结果表明:相对于原有烟气净化工艺产生的钙基飞灰,小苏打干法脱酸烟气净化工艺产生的飞灰成分以钠基为主,可溶性氯盐包括NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等,CaCl<sub>2</sub>、CaClOH含量显著降低。小苏打干法脱酸烟气净化工艺产生的飞灰经过水洗后可减量达79%以上,更具备资源化利用前景,有利于实现飞灰深度减量资源化利用。

**关键词:**飞灰;钠基反应物;水洗;氯盐;废水处理

## Analysis of fly ash composition from different flue gas desulfurization processes and prospects for resource utilization technology

LI Bin<sup>2</sup>, LONG Jisheng<sup>1,2\*</sup>, LIU Jun<sup>1</sup>

(1. College of Energy and Power Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China; 2. Shanghai SUS Environment Co., Ltd., Shanghai 201703, China)

**Abstract:** The composition and chemical properties of MSWI fly ash are influenced by the type of incinerator and flue gas treatment process. Changes in acid removal processes and agents can cause variations in fly ash composition, posing challenges for future fly ash resource utilization. As the national WtE flue gas pollutants emissions standards become increasingly stringent, the application of sodium bicarbonate dry flue gas treatment (FGT) technology for acid removal is gradually increasing. However, there is a lack of research on the characteristics of fly ash produced by sodium bicarbonate dry acid removal process, and the prospects for the potential of fly ash resource utilization require further exploration. We compared fly ash samples from the existing SDA semi-dry process flue gas treatment system and the pilot-scale flue gas treatment system using the sodium bicarbonate dry method at a WtE plant in Zhejiang. Additionally, we also conducted fly ash desalination tests by water washing, analyzed the components and mass differences of two types of fly ash before and after

收稿日期:2024-12-10; 修改日期:2025-01-15; 接收日期:2025-02-21

第一作者:李斌(1989—),硕士,一级建造师,工艺工程师,主要从事固废处理及烟气净化工艺技术研究。E-mail:libin@shsus.com

通讯作者:龙吉生(1966—),博士,正高级工程师,主要从事固废处理和垃圾焚烧相关研究。long@shsus.com

water washing, tested the components of the washed water, and analyzed the cost differences and prospects for resource utilization of salts removal by water washing for the two types of fly ash. The results showed that, compared with the calcium-based fly ash from the original flue gas treatment process, the fly ash from the sodium bicarbonate dry method flue gas treatment process was primarily sodium-based. It contained soluble chloride salts, such as NaCl and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , with a significant reduction in the content of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{CaClOH}$ . After water washing, the fly ash produced by the sodium bicarbonate dry method flue gas treatment process can be reduced by more than 79%, making it more promising for resource recovery. This is conducive for achieving deep reduction and resource recovery for fly ash.

**Keywords:** fly ash; residual sodium chemicals; water washing; chlorides; waste water treatment

## 0 引言

垃圾焚烧飞灰是垃圾焚烧设施的烟气净化系统捕集物和烟道及烟囱底部沉降的底灰,其成分及化学性质主要受焚烧炉型及烟气净化工艺影响<sup>[1]</sup>。目前,中国垃圾焚烧电厂多采用半干脱酸塔(SDA)脱除烟气中的酸性气体,其工作原理为经螺旋形蜗壳进口流入的烟气与旋转雾化器物化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆液混合发生脱酸反应,净化后烟气从脱酸塔下部的出口烟道排出。烟气中夹带的颗粒物及脱酸反应产物进入布袋除尘器,被捕集下来作为垃圾焚烧飞灰。以国内主流垃圾焚烧炉型机械炉排炉“SNCR脱硝+半干法脱酸+活性炭吸附+袋式除尘”烟气净化工艺产生的飞灰为研究对象,Ca和Cl元素是焚烧飞灰的主要组成元素,Ca主要来源于半干脱酸塔脱酸过程中喷入的过量的生石灰,Cl主要来源于厨余垃圾及废塑料。因此,脱酸工艺及脱酸药剂的选择将对垃圾焚烧飞灰成分特性带来较大影响。

大量研究表明,垃圾焚烧飞灰中赋存的大量钙基氯盐是飞灰资源化利用过程中面临的主要难题<sup>[2-4]</sup>。我国炉排炉垃圾焚烧飞灰氯盐含量普遍超过15%<sup>[5]</sup>。飞灰中的高氯盐含量,不仅增加了重金属的浸出毒性,还严重限制了飞灰的无害化与资源化利用,因此需要对飞灰进行脱氯预处理再进行资源化利用。2020年生态环境部发布的HJ 1134—2020《生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范》规定,飞灰处理产物中的Cl含量应满足水泥熟料生产工艺控制的要求,用于其他利用方式时,应控制飞灰处理产物的可溶性氯含量低于2%。因此,采用高效低成本预处理技术,脱除飞灰中可溶性氯盐含量,成为飞灰无害化处置资源化利用必要途径。

近年来,随着污染防治技术的进步,垃圾焚烧发电烟气污染物排放标准日益严格,河北<sup>[11]</sup>、江苏<sup>[12]</sup>、浙江<sup>[13]</sup>等省份已陆续发布了一系列烟气污染物超低

排放控制标准, $\text{SO}_2$ 、HCl排放浓度限值分别下降到30、10  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ,半干法脱酸工艺已经难以满足污染物排放要求,必须对垃圾焚烧电厂烟气净化工艺进行升级。小苏打干法脱酸烟气净化工艺可以实现HCl、 $\text{SO}_2$ 酸性气体深度脱除,满足更高要求烟气污染物排放限值要求,同时具备投资成本低、脱酸效率高、可实现烟气余热深度利用等优点,是一种极具应用前景的垃圾焚烧烟气净化处理工艺<sup>[14]</sup>,已经在国内垃圾焚烧电厂得到应用。然而,脱酸药剂的改变引发生活垃圾焚烧飞灰成分的变化,对飞灰资源化利用带来了新的挑战,水洗预处理工艺能否适用于小苏打干法脱酸产生飞灰正在引发新的思考,但小苏打干法脱酸产生的飞灰成分性质差异及水洗处理工艺研究鲜有报道。

本文以浙江省某生活垃圾焚烧厂原有烟气净化系统产生的飞灰,及小苏打干法脱酸+催化陶瓷滤管新型烟气净化工艺中试试验装置产生的飞灰为研究对象,对其物理化学性质组成及重金属污染成分进行分析,并基于两级逆流水洗试验,分析水洗前后飞灰成分变化、水洗液成分组成及污染物去除方案,最后对小苏打干法脱酸工艺产生的飞灰资源化利用前景进行了展望。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验原料

本试验所用飞灰来源于浙江省某生活垃圾焚烧电厂,该焚烧电厂采用机械炉排炉焚烧系统,原有烟气净化工艺系统采用“SNCR(氨水)+半干反应塔+干法 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ +活性炭喷射+袋式除尘器+SCR(氨水)+湿法(NaOH)”工艺。在垃圾焚烧炉烟气净化系统旁建设1套新型烟气净化工艺中试装置,采用“烟气引出(余热锅炉段)+烟气升温电加热器+小苏打干法脱酸+氨水喷射+催化陶瓷滤管”工艺方案,装置烟气处理量为2400  $\text{Nm}^3/\text{h}$ 。分别对原有烟气净化系统及小苏打干法脱酸烟气净化工艺中试系统产生的飞

灰进行取样,所有样品均经破碎、四分法混匀预处理,并在 105 °C 下干燥 24 h 至恒重,装袋备用。

1.2 仪器与试剂

分别采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)、X 射线衍射仪(XRD)对生活垃圾焚烧飞灰的化学组成及矿物组成进行测定。飞灰中重金属总量采用 HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF 混合酸消解法对飞灰样品进行消解,溶液中 As、Ba、Be、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Se、Zn 等重金属含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定。采用离子色谱仪检测飞灰水洗溶液中的 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等阴离子含量,采用电感耦合等离子体光谱仪及电感耦合等离子体质谱仪测定飞灰水洗溶液中的 K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 等阳离子含量。

1.3 飞灰水洗试验

为了提高洗涤效率,降低用水量,工程上通常采用逆流漂洗手段脱除垃圾焚烧飞灰中可溶性氯盐<sup>[15]</sup>。本试验采用两级逆流漂洗法模拟飞灰水洗工艺应用,工艺流程如图 1 所示。飞灰洗涤搅拌装置结构如图 2 所示。

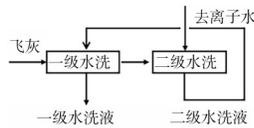


图 1 水洗工艺流程

Figure 1 Washing process flow chart

将飞灰和水按照水灰比 3 L:1 kg 倒入洗涤搅拌装置中,采用搅拌器控制转速为 2500 r/min 搅拌 30 min 后,采用布氏漏斗+真空抽滤机抽滤,采用去离子水洗第 1 级水洗抽滤后飞灰,两级洗涤后的飞灰作为水洗飞灰产物,分离后烘干测量质量及成分。第 2 级水洗过程产生的水洗液循环用于第一级原灰洗涤,将第 1 级水洗过程产生的水洗液作为水洗废水后续检测分析。



图 2 飞灰洗涤搅拌装置

Figure 2 Fly ash washing and mixing test apparatus

2 结果与讨论

2.1 飞灰化学组成

2.1.1 XRF 分析

将垃圾焚烧电厂原有烟气净化工艺系统产生的

飞灰编号为 FA1,新型烟气净化工艺中试系统产生的飞灰编号为 FA2,对 2 类飞灰采用 XRF 进行化学组成半定量分析,其结果如表 1 所示。可知:FA1 飞灰中 Ca 含量高达 36.26%,Cl 含量高达 27.81%,是飞灰的主要元素成分。而 FA2 飞灰中 Ca 含量显著下降至 4.67%,其主要组成为 Na 及 Cl 元素,以 Na<sub>2</sub>O 及 Cl 计分别为 41.52%、29.38%。2 种飞灰中 Cl 含量及 S 含量差异不大,Cl 主要来源于塑料和厨余垃圾,S 则主要来源于工业固废与厨余垃圾,在烟气污染物含量相同的前提下,脱酸药剂的选择对飞灰化学成分影响较大,当脱酸药剂选用石灰浆液时,飞灰成分主要为钙基氧化物,本文将其定义为钙基飞灰,而当脱酸药剂选用小苏打时,飞灰成分主要表现为钠基氧化物,本文将其定义为钠基飞灰。

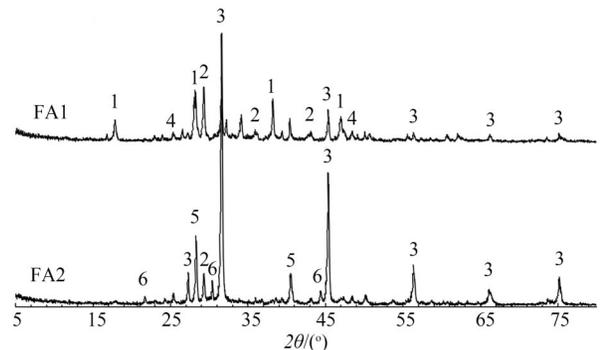
表 1 垃圾焚烧飞灰主要元素组成(质量分数)

Table 1 Chemical components of MSWI fly ash %

飞灰样品	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Cl
FA1	36.26	0.79	0.87	3.91	13.00	0.20	8.57	7.10	27.81
FA2	4.67	0.69	0.36	3.71	40.52	0.24	9.36	9.20	29.38

2.1.2 XRD 分析

2 种垃圾焚烧飞灰矿物相组成如图 3 所示。可知:FA1 飞灰主要由 CaClOH、CaCO<sub>3</sub>、NaCl、CaSO<sub>4</sub> 等晶体矿相组成,结合 XRD 图谱对晶相峰形函数进行分析拟合,进而定量分析 FA1 飞灰中 CaClOH 占比 24%,CaCO<sub>3</sub> 占比 23.6%,CaSO<sub>4</sub> 占比 7.4%。FA2 飞灰主要由 NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KCl 等晶体矿相组成,其中 NaCl 含量 58.7%,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 含量 15.3%,KCl 含量 10.8%。两者飞灰中钙质矿相、钠质矿相含量差异与 XRF 检测结果相符。

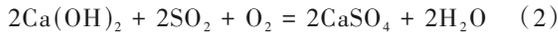


1—CaClOH 2—CaCO<sub>3</sub> 3—NaCl 4—CaSO<sub>4</sub> 5—KCl 6—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

图 3 焚烧飞灰 XRD 图谱

Figure 3 XRD patterns of incineration of fly ash

对2种垃圾焚烧飞灰组成来源进行分析,FA1飞灰烟气净化工艺采用“半干反应塔+干法[Ca(OH)<sub>2</sub>]+活性炭喷射+袋式除尘器”脱酸工艺,其中半干法烟气净化工艺需要喷入大量的石灰浆液,在烟气净化工艺中,石灰浆液可与HCl等酸性污染物发生反应,进而构成了FA1飞灰中CaClOH、CaCO<sub>3</sub>、NaCl、CaSO<sub>4</sub>产物的主要来源,推测飞灰产生机理见式(1)~(3):



FA1飞灰的主要组分为烟气中夹带的颗粒物、喷入的过量未反应的Ca(OH)<sub>2</sub>以及脱酸反应生成产物等。而在FA2烟气净化工艺采用“小苏打干法脱酸+氨水喷射+催化陶瓷滤管”,采用小苏打干法脱酸工艺同烟气中HCl等酸性污染物进行反应,最终进入催化陶瓷滤管被过滤拦截为飞灰,从而构成FA2飞灰中NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>主要成分来源。推测FA2飞灰产生机理见式(4)~(5):



FA2飞灰的主要组分为烟气中夹带的颗粒物、喷入的过量未反应NaHCO<sub>3</sub>及脱酸反应产物,FA2钠基飞灰中可溶性结晶盐含量显著高于FA1钙基飞灰,化学成分的差异将对飞灰资源化利用技术工艺的选择产生影响,常规水洗工艺能否将钠基飞灰可溶性氯盐高效去除有待进一步研究。

## 2.2 飞灰重金属含量

飞灰中富集多种重金属物质,这是将飞灰作为危险废物管理的主要原因之一。飞灰中的重金属主要来源于生活垃圾中的废旧电池、废旧电子元件、各种重金属废料及其化合物在焚烧过程中的蒸发,受焚烧原料的影响较大。本试验取同周期不同烟气净化工艺产生的飞灰进行分析化验,飞灰重金属含量结果如表2所示。

由表2可知:FA1与FA2飞灰重金属含量排序为

表2 垃圾焚烧飞灰重金属含量

飞灰样品	mg/kg									
	Pb	Cu	Zn	Ba	Cd	Cr	Ni	As	Hg	Se
FA1	1115	585	5159	123	137	55	9	71	12	1
FA2	2274	630	8324	205	251	84	12	120	4	16

Zn>Pb>Cu>Cd>Ba>As>Cr>Ni(Se、Hg),Zn、Pb重金属含量均超过1000 mg/kg,高出其他重金属1~2个数量级,说明在同样焚烧炉型、焚烧物料来源条件下飞灰重金属分布呈现一致的规律,飞灰中重金属含量主要受重金属单质及其化合物熔沸点影响<sup>[16]</sup>,Zn、Pb等重金属化合物溶沸点相对于Cr、Ni偏低,易挥发至烟气中被大比表面积的细小飞灰颗粒捕获。同时,采用新型烟气净化工艺方案产生的飞灰重金属含量(除Hg外)均明显高于原有电厂烟气净化工艺产生飞灰。分析其原因主要有:1)小苏打干法脱酸工艺中,为增加反应活性,小苏打需要研磨至一定粒径后喷入脱酸反应器或烟道,在本试验中,小苏打研磨粒径为600目,而原有电厂烟气净化工艺采用半干法脱酸工艺,脱酸药剂石灰浆液中石灰粉的粒径为200目,小苏打比表面积高于石灰浆液,更有利于吸附烟气中重金属细小颗粒;2)小苏打脱酸效率较高,本试验中小苏打化学过量系数为1.2,而半干法脱酸工艺石灰化学过量系数为2.0,较大的过量系数增加了飞灰产率,进而稀释了飞灰中重金属含量,造成FA1飞灰重金属含量低于FA2。

## 2.3 飞灰水洗预处理

对2种飞灰各取200 g进行两级水洗试验,飞灰经过水洗后收集烘干,其中FA1飞灰经水洗烘干后尚残余97.22g,水洗后减重率51.14%,其余102.28g原灰夹带的水分及可溶性氯盐迁移至液相中。而FA2飞灰经过水洗烘干后残余41.28g,经过水洗后减重率达到79.36%。相比于FA1钙基飞灰,FA2钠基飞灰可溶性氯盐含量更高,与飞灰XRD分析数据吻合。采用水洗工艺可以显著降低钠基飞灰质量,将可溶性氯盐迁移至液相中。

由FA1钙基飞灰与FA2钠基飞灰在水洗前后化学组成变化计算变化率,计算方法见式(6)。

$$\text{变化率} = (\omega_1 - \omega_0) / \omega_0 \times 100\% \quad (6)$$

式中: $\omega_1$ 为飞灰水洗后化合物质量分数; $\omega_0$ 为飞灰水洗前化合物质量分数。

对水洗后飞灰化学组成进行XDF分析,结果见图4。可知:FA1钙基飞灰和FA2钠基飞灰经过水洗后化合物Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O及Cl均显著降低,而MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaO等化合物含量相应增加,这是由于飞灰中NaCl、KCl等可溶性氯盐易溶于水,在水洗过程中均不同程度溶解进洗灰水中,CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等难溶于水化合物相应得到富集。FA1中SO<sub>3</sub>化合物质量分数在水

洗过程中由 8.57% 增加至 9.88%, 而 FA2 飞灰中 SO<sub>3</sub> 化合物质量分数则从 9.36% 下降至 3.14%, 这是由于在 FA1 钙基飞灰中, S 元素主要以 CaSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>3</sub> 等成分存在, 在水洗过程中难溶于水, 随着 FA1 其他可溶性氯盐溶出, SO<sub>3</sub> 化合物得到富集。而在 FA2 钠基飞灰中, S 元素主要以 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 等形式存在, 硫酸盐随着水洗过程迁移至液相, 进而降低了 SO<sub>3</sub> 化合物质量分数。

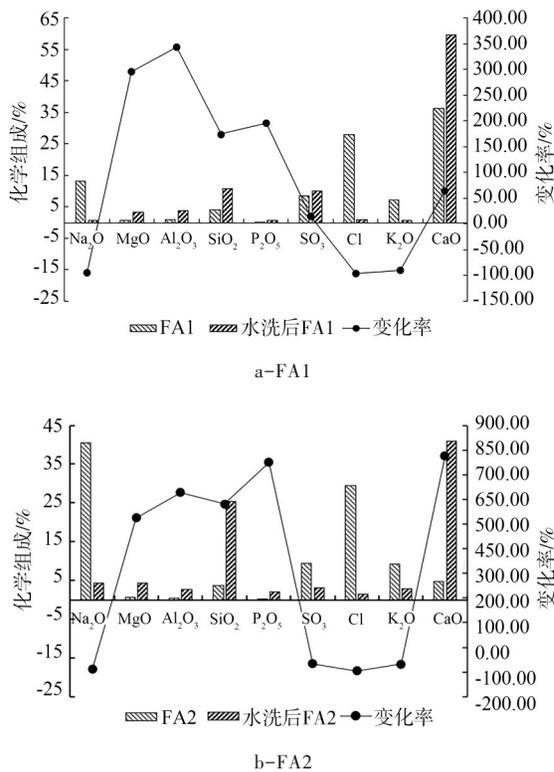


图 4 垃圾焚烧飞灰水洗前后成分变化对比

Figure 4 Comparison of the compositions of MSWI fly ash samples after washing

FA1 飞灰经水洗后, Cl 含量由 27.81% 降低至 1.03%, FA2 飞灰经过水洗后 Cl 含量由 29.38% 降低至 1.35%, 两者水洗后飞灰中 Cl 含量均能满足 HJ1134—2020 中“飞灰处理产物用于生产水泥熟料之外的其他利用方式, 可溶性氯的含量应低于 2%, 以不高于 1% 为宜”的相关要求, 水洗工艺同样适用于

钠基飞灰, 但钠基飞灰可溶性氯盐含量更高。后续工程应用中需要考虑增加水灰比等预处理手段, 进一步提高钠基飞灰脱氯效率。

此外, A2 钠基飞灰经过水洗后化学组成前后差异增大, 其中, CaO 质量分数由 4.67% 增加至 40.92%, SiO<sub>2</sub> 质量分数由 3.71% 增加至 25.28%。结合飞灰水洗前后的成分变化分析: FA2 钠基飞灰水洗减重 79.36%, 脱酸药剂 NaHCO<sub>3</sub> 以及 NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等脱酸产物均迁移至液相中, 残余的不溶物主要为烟气中夹带的颗粒物, 水洗后飞灰与炉渣成分更为接近; 而 FA1 钙剂飞灰喷入的石灰浆液反应生成的主要为 CaSO<sub>4</sub>、CaClOH 等难溶于水的反应产物, 水洗后飞灰主要成分为 CaO, 占比达到 59.1%, 飞灰水洗前后化学组成变化及减重率偏低。

2.4 飞灰水洗液

飞灰水洗过程会产生大量高盐废水, 含有高浓度氯盐及微量重金属, 直接排放存在严重的环境风险。因此, 通常采用调节 pH、脱除重金属、脱钙除硬、精密过滤等预处理手段脱除飞灰水洗液中重金属、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、颗粒物等杂质, 最后采用蒸发结晶分盐手段分离 NaCl、KCl 结晶盐, 实现飞灰资源化利用<sup>[17]</sup>。

本试验对 2 种飞灰水洗液进行检测分析, 飞灰水洗液主要离子成分如表 3 所示。可知: 2 种飞灰水洗液含有高浓度氯盐及硫酸盐, FA1 飞灰水洗液主要为 NaCl、KCl、CaCl<sub>2</sub> 等混盐溶液, 而 FA2 飞灰水洗液主要为 NaCl、KCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等混盐溶液。FA1 飞灰水洗液盐浓度为 12.6%, 低于 FA2 飞灰水洗液的 18.5%, 这是由于 FA2 飞灰可溶性氯盐含量更高, 在相同水灰比条件下, 可溶性氯盐溶解于液相中。除了浓度不同, FA1 与 FA2 飞灰水洗液成分主要差异在于 Ca<sup>2+</sup> 及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量, 在 FA1 飞灰水洗液中, Ca<sup>2+</sup> 达到 21700 mg/L, 由于 CaSO<sub>4</sub> 微溶于水, 过量的 Ca<sup>2+</sup> 会抑制 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的析出, FA1 飞灰水洗液 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度仅为 1200 mg/L。而 FA2 钠基飞灰呈现相反特征, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度达到 25400 mg/L, Ca<sup>2+</sup> 浓度仅为 33.5 mg/L。

表 3 垃圾焚烧飞灰水洗液主要成分

Table 3 The main components of the washing leachate of MSWI fly ash

成分	$\rho(\text{Ca}^{2+})$	$\rho(\text{Na}^+)$	$\rho(\text{K}^+)$	$\rho(\text{Cl}^-)$	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$	$\rho(\text{NO}_3^-)$	$\rho(\text{Pb}^{2+})$	$\rho(\text{Zn}^{2+})$	pH	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	盐浓度/%
FA1	21700	22800	16500	79300	1200	1100	190	16	12.5	1.12	12.6
FA2	33.5	70600	27700	93200	25400	ND	2	0.4	7.6	1.17	18.5

此外,由表3可知FA1钙基飞灰水洗液pH值为12.5,呈强碱性。这是由于在烟气净化工艺中,消石灰的脱酸效率通常较低,为了满足烟气达标排放,焚烧电厂通常采用喷入过量消石灰来满足脱酸效率,未反应完全的消石灰成为了飞灰的组成部分,并在水洗过程中使水洗液呈强碱性。而飞灰浸出液pH是控制飞灰重金属浸出浓度的主要因素<sup>[18]</sup>。在碱性条件下,飞灰中的两性重金属Pb、Zn等易浸出,FA1水洗液中 $Pb^{2+}$ 浓度约190 mg/L, $Zn^{2+}$ 浓度约16 mg/L,对后端水洗结晶盐资源化利用带来环境风险,需要进一步脱除水洗液中重金属。而在FA2钠基飞灰中,水洗液pH为7.6,分析原因为小苏打脱酸效率高,本试验中小苏打化学计量比为1.2,小苏打基本与酸性气体完全反应,使水洗液呈现中性或弱碱性。在水洗液呈中性条件下,虽然FA2钠基飞灰重金属含量显著高于FA1,但是重金属难以浸出,更有利于后端结晶盐的资源化利用。

### 2.5 经济分析测算

飞灰水洗工艺处置成本通常由运行能耗、药剂、水泥窑协同处置费用等组成,飞灰水洗液处理过程需要除去水中的 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ ,实际生产过程中,通常采用投加一定量的 $Na_2CO_3$ 产生化学沉淀的方式将水洗液 $Ca^{2+}$ 降低至50 mg/L以下,这是飞灰水洗过程主要的药剂成本<sup>[10]</sup>。对钙基飞灰处置成本和钠基飞灰处置成本进行分析,其差异主要体现在脱钙药剂的耗量及需要水泥窑协同处置量,详见表4。经理论计算,FA1钙基飞灰吨灰产生水洗液脱钙预计消耗 $Na_2CO_3$ 0.143元/t,按照2200元/t的单价计算,吨灰运行费用仅脱钙药剂一项的成本约为316元/t,且脱钙产生的 $Na_2CO_3$ 会补充至飞灰水洗残余物中,增加了后续处置压力。而FA2钠基飞灰水洗液则无需消耗脱钙药剂费用,同时不产生脱钙残渣,送入水泥窑协同处置的费用可进一步降低。综上,相比钙剂飞灰,钠基飞灰水洗工艺的应用处置费用更低,有利于实现飞灰减重,进而降低飞灰预处理产物后续处置压力,钠基飞灰更具备资源化利用前景。

### 3 结论

1)在焚烧垃圾原料及工艺相同的条件下,飞灰成分特性与脱酸药剂选择密切相关。半干脱酸塔采用消石灰脱酸产生的钙基飞灰呈现高钙(36.26%)、高氯(27.81%)特性,主要包括 $CaCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 等含钙物质和NaCl、KCl等可溶性氯盐。而小苏打干法脱

表4 飞灰水洗运行成本测算对比

Table 4 Cost comparison of estimations for fly ash water

项目	washing		备注
	FA1钙基飞灰	FA2钠基飞灰	
脱钙药剂	316	0	按照 $Na_2CO_3$ 价格2200元/t,根据试验检测数据折算 $Na_2CO_3$ 消耗量
水泥窑协同处置	170	60	按照水泥窑协同处置飞灰200元/t测算,钙基飞灰水洗后干基重量约占原灰的85%,钠基飞灰水洗后干基重量约占原灰的30%
合计	486	60	不包含电费,蒸汽及人工成本

酸产生的飞灰则富含NaCl、 $Na_2SO_4$ 等钠基成分,呈现高钠高氯特性,可溶性钠盐含量高达74.0%。

2)小苏打干法脱酸产生的飞灰更易富集烟气中重金属。Zn、Pb含量分别高达8324,2274 mg/kg,是半干脱酸塔产生的钙基飞灰重金属含量的1.61,2.04倍。但由于脱酸药剂反应完全,钠基飞灰水洗液呈现中性,重金属难以浸出,而钙基飞灰由于脱酸药剂消石灰的过量喷入,水洗液呈强碱性,水洗液中 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 含量分别高达190,16 mg/L,不利于水洗结晶盐资源化利用。

3)采用水洗脱氯工艺均可有效脱除钙基飞灰及钠基飞灰可溶性盐含量。钠基飞灰经水洗后,减重率达到79.36%,而钙基飞灰水洗后减重率为51.14%,考虑到后续工艺水洗液由于 $Ca^{2+}$ 化学沉淀增加的重量,钠基飞灰经过水洗脱盐更有利于实现飞灰减量化资源化利用。

4)钙基飞灰与钠基飞灰水洗液 $Ca^{2+}$ 与 $SO_4^{2-}$ 浓度呈现相反的浓度特征。钙基飞灰水洗液 $Ca^{2+}$ 高(21700 mg/L) $SO_4^{2-}$ 低(1200 mg/L),水洗液需要考虑脱钙处理,脱钙药剂成本较高。而钠基飞灰水洗液呈现 $Ca^{2+}$ 低(33.5 mg/L) $SO_4^{2-}$ 高(25400 mg/L)的特点,水洗液处理成本相对更低。钠基飞灰水洗脱盐工艺运行成本更低,水洗预处理产物减量化高,更具备资源化利用处置前景。

因此,在未来焚烧电厂烟气净化工艺选择中,综合考虑烟气净化工艺升级及飞灰资源化利用处置要求,小苏打脱酸工艺的应用将具备更高的竞争优势。对小苏打脱酸工艺产生的飞灰应更需关注氯盐含量增加对水洗脱氯工艺带来的影响。

### 参考文献

- [1] 章骅,于思源,邵立明,等.烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧飞灰性质的影响.[J].环境科学,2018,39(1):

- 467-476.
- ZHANG H, YU S Y, SHAO L M, et al. Influence of air pollution control (APC) systems and furnace type on the characteristics of APC residues from municipal solid waste incinerators [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(1):467-476.
- [2] Ma X D, He T S, Da Y Q, et al. Physical properties, chemical composition, and toxicity leaching of incineration fly ash by multistage water washing [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(2023):80978-80989.
- [3] 栗博, 高蕾, 茹春云, 等. 垃圾焚烧飞灰水洗过程模拟及洗失率计算. [J]. *环境卫生工程*, 2023, 31(6):80-84
- LI B, GAO L, RU C Y, et al. Simulation of MSWI fly ash washing process and calculation of washing loss rate [J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2023, 31(6):80-84.
- [4] Chen W F, Wang Y G, Sun Y M, et al. Release of soluble ions and heavy metal during fly ash washing by deionized water and sodium carbonate solution[J]. *Chemosphere* 307 (2022) 135860.
- [5] 周海, 陈敏, 彭亚旗, 等. 垃圾焚烧飞灰特性及其重金属固化/稳定化研究进展[J]. *应用化工*, 2024, 53(6):1398-1405.
- ZHOU H, CHEN M, PENG Y Q, et al. Research progress on the characteristics of waste incineration fly ash and its heavy metal solidification/stabilization [J]. *Applied Chemical Industry*, 2024, 53(6):1398-1405.
- [6] 龙吉生, 姚挺. 生活垃圾焚烧飞灰水洗过程中理化特性及二噁英分布规律研究[J]. *环境卫生工程*, 2022, 30(3):41-45.
- LONG J S, YAO T. Investigation on migration pattern of chlorides, heavy metals, and PCDD/Fs during MSWI fly ash water washing process [J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2022, 30(3):41-45.
- [7] 王旭, 陆胜勇, 陈志良, 等. 生活垃圾焚烧飞灰水洗液中氯离子的去除研究[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(6):2218-2222.
- WANG X, LU S Y, CHEN Z L, et al. The removal of chloride from washing leachate of MSWI fly ash [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(6):2218-2222.
- [8] 吕烨佳, 张佳, 岳阳, 等. 焚烧飞灰深度资源化技术进展及展望[J]. *环境卫生工程*, 2024, 32(4):1-8.
- LYU Y J, ZHANG J, YUE Y, et al. Progress and prospect of deep recycling technology for incineration fly ash [J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2024, 32(4):1-8.
- [9] 魏云梅, 姚瑞轩, 刘思捷, 等. 生活垃圾焚烧飞灰差异性特征对脱氯除盐效果影响研究:以重庆和天津飞灰为例[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(12):4986-4994.
- WEI Y M, YAO R X, LIU S J, et al. Effect of intrinsic property of MSWI fly ash on dechlorination: Illustrated by two ash samples from Chongqing and Tianjin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(12):4986-4994.
- [10] 位百勇, 张国亮, 黄岚, 等. 北京地区生活垃圾焚烧飞灰理化和水洗特性分析[J]. *环境工程*, 2019, 37(4):163-166.
- WEI B Y, ZHANG G L, HUANG L, et al. Experimental study on physical & chemical characteristics and washing characteristics of municipal solid waste incineration fly ash in Beijing [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(4):163-166.
- [11] 河北省生态环境厅, 河北省市场监督管理局. 生活垃圾焚烧大气污染控制标准:DB 13/5325—2021[S]. 北京:中国标准出版社, 2021.
- Department of Ecology and Environment of Hebei Province, Hebei Administration for Market Regulation. Integrated emission standard of air pollutants for municipal solid waste incineration: DB 13/5325—2021[S]. Beijing: China Standards Press, 2021.
- [12] 江苏省生态环境厅. 江苏省生活垃圾焚烧大气污染物排放标准(二次征求意见稿)[S]. 2019.
- Department of Ecology and Environment of Jiangsu Province. Emission standard of air pollutants for municipal solid waste incineration (Second draft for soliciting opinions)[S]. 2019.
- [13] 浙江省生态环境厅, 浙江省发展和改革委员会, 浙江省住房和城乡建设厅. 浙江省生活垃圾焚烧厂超低排放改造实施方案(ZJSP64-2024-005)[S]. 2024.
- Department of Ecology and Environment of Zhejiang Province, Zhejiang Provincial Development and Reform Commission, Department of Housing and Urban-Rural Development of Zhejiang Province. Implementation plan for ultra-low emission upgrade of MSW Incineration Plants in Zhejiang Province (ZJSP64-2024-005)[S]. 2024.
- [14] Song Y, Zhang Y, Wu Q, et al. Experimental study on the desulfurization, denitration, and dust removal characteristics of ceramic fiber filter tubes[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36:3715-3726.
- [15] Li M, Chen J, Lin X, et al. Study on three-stage counter-current water washing desalination characteristics and mechanism of high chlorine waste incineration fly ash [J]. *Processes*, 2022, 10:25-40.
- [16] 范程程, 王宝民, 王晓军. 生活垃圾焚烧飞灰理化特性与污染毒性研究 [J]. *中国环境科学*, 2023, 43(增刊1):149-159.
- FAN C C, WANG B M, Wang X J. Study on physical and chemical characteristics and heavy metal leaching behavior of MSWI fly ash [J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(S1):149-159.
- [17] 何玉清, 张佳, 岳阳, 等. 飞灰水洗液处理工艺及其资源化利用研究进展[J]. *环境保护科学*, 2025, 45(2):1-10.
- HE Y Q, ZHANG J, YUE Y, et al. Research progress on treatment technology and resource utilization of waste solution used in fly ash washing [J]. *Environmental Protection Science*, 2025, 45(2):1-10.
- [18] 穆小占, 郭涛, 李萍, 等. 复合脱酸剂用于垃圾焚烧烟气脱酸的可行性分析[J]. *环境卫生工程*, 2023, 31(2):82-87.
- MU X Z, GUO T, LI P, et al. Feasibility analysis on mixed deacidifying agent for the deacidification of MSW incineration flue gas [J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2023, 31(2):82-87.