

# 生活垃圾焚烧飞灰处理技术研究进展

竹涛<sup>1</sup>, 种旭阳<sup>1</sup>, 王若男<sup>1</sup>, 薛泽宇<sup>1</sup>, 陈苗苗<sup>1</sup>, 叶泽甫<sup>2</sup>, 朱竹军<sup>2</sup>

(1. 中国矿业大学(北京) 大气环境管理与污染控制研究所, 北京 100083; 2. 山西格盟中美清洁能源研发中心有限公司, 山西 太原 030032)

**摘要:**生活垃圾焚烧飞灰中具有高重金属浸出毒性并含有二噁英类物质, 为危险废物, 对环境危害十分严重, 因此飞灰在填埋处理前须进行稳定化处理。通过介绍飞灰中重金属浸出毒性以及二噁英的污染特性, 针对二噁英和重金属的处理, 系统阐述了飞灰处理技术研究进展。根据工艺原理处理技术分为 3 类: 物化分离、高温处理、固化稳定处理。重点阐述高温处理工艺, 其中等离子体熔融技术可有效降解二噁英, 且重金属固化效果好, 产物具有良好的抗浸出性、环境稳定性, 在后续建材利用中展现出良好的性能, 等离子体技术也被认为是飞灰处理的有效技术, 具有较大发展潜力和工业化应用前景。总结了目前具有发展潜力的垃圾焚烧飞灰处置技术, 分析各个工艺的处置原理、研究现状和工业化发展前景, 最后对处理技术存在的问题提出了改进方向, 展望了发展前景。

**关键词:** 垃圾焚烧; 飞灰; 重金属; 二噁英; 等离子体熔融技术

**中图分类号:** X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2022)07-0189-13

## Research progress on the treatment technology of municipal solid waste incineration fly ash

ZHU Tao<sup>1</sup>, CHONG Xuyang<sup>1</sup>, WANG Ruonan<sup>1</sup>, XUE Zeyu<sup>1</sup>, CHEN Miaomiao<sup>1</sup>, YE Zefu<sup>2</sup>, ZHU Zhujun<sup>2</sup>

(1. Institute of Atmospheric Environmental Management and Pollution Control, China University of Mining & Technology-Beijing, Beijing 100083, China;

2. Shanxi Gemeng Sino US Clean Energy R & D Center Co.Ltd., Taiyuan 030032, China)

**Abstract:** Municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash has high leaching toxicity of heavy metal and contains dioxins, which is extremely harmful to the environment. It is designated as hazardous waste. Therefore, fly ash must be stabilized before landfill treatment. By introducing the leaching toxicity of heavy metals and the pollution characteristics of dioxins in fly ash, the research progress of the treatment technology of MSWI fly ash was systematically elaborated for the treatment of dioxins and heavy metals. According to the process principle, it is divided into three types of technologies: physical and chemical treatment, thermal treatment, and stabilization and solidification. The high-temperature treatment process was emphasized. Especially, the plasma melting technology can achieve high-efficiency degradation of dioxins, and the solidification effect of heavy metals is great. In addition, the product of the plasma melting technology has high leaching resistance and environmental stability, which makes it show a better performance in the subsequent use of building materials. Therefore, the plasma melting technology is considered as an effective technology for MSWI fly ash treatment with great development potential and industrial application prospects. The current treatment of MSIW fly ash with development potential was summarized, the disposal principle, research status and industrial prospects of each process were analyzed. Finally, the future improvements and development directions for existing problems were suggested.

**Key words:** MSWI; fly ash; heavy metals; dioxins; plasma melting technology

## 0 引言

城市生活垃圾的产生和处置已成为社会一大负

担,造成了严重的环境和经济问题。近年来我国经济发展迅速,人民生活水平日益提高。截至 2019 年末,我国城镇化率达 60.60%,而垃圾产量不断增加,

收稿日期:2021-08-02;责任编辑:张鑫 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.21080202

基金项目:山西省科技重大专项资助项目(201811002017)

作者简介:竹涛(1979—),男,山西运城人,教授,博士。E-mail:bamboozt@cumtb.edu.cn

引用格式:竹涛,种旭阳,王若男,等.生活垃圾焚烧飞灰处理技术研究进展[J].洁净煤技术,2022,28(7):189-201.

ZHU Tao, CHONG Xuyang, WANG Ruonan, et al. Research progress on the treatment technology of municipal solid waste incineration fly ash[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(7): 189-201.



移动阅读

我国城市生活垃圾的产生量每年增速 8%~10%，根据国家统计局统计，2019 年我国城市生活垃圾清运量已达 24 206.2 万 t<sup>[1]</sup>，庞大的垃圾产生量加重了垃圾处理系统压力。目前，垃圾分类未能在所有城市完全开展，市政垃圾混合堆放加大了毒性浸出风险，对环境造成严重危害。

焚烧是现代废物管理中广泛采用的一种处理方式，可有效对生活垃圾进行减容化处理。2016 年底国家发展改革委发布了《“十三五”全国城镇生活垃圾无害化处理设施建设规划》，其中明确要求截至 2020 年底，我国城市生活垃圾焚烧处理能力占无害化处理总能力的 50% 以上，其中东部地区须达 60% 以上，并继续减少原生垃圾填埋量。根据中国统计年鉴，2015 年我国垃圾焚烧处理量为 6 175.5 万 t，而 2019 年底处理量达 12 174.2 万 t，年均增长量约为 1 500 万 t<sup>[1]</sup>，焚烧逐渐成为我国生活垃圾处理的主要途径。

垃圾焚烧后产生的飞灰中含有较高浓度的重金属离子(如 Pb、Cr、Cd、Ni、Hg、Cu 和 Zn)和一些有毒有机化合物(如二噁英)，这些有机毒物和重金属的浸出是城市生活垃圾焚烧飞灰处理和回收的主要问题，城市生活垃圾焚烧飞灰也因其浸出毒性被列入《国家危险废物名录》。因此，在对飞灰进行填埋处理或资源化利用前，必须针对重金属和二噁英等有毒物质对飞灰进行稳定化处理。

一些欧美国家通常采用填埋法处理飞灰，飞灰经过稳定处理后被安全填埋在危废填埋场<sup>[2]</sup>。日本对飞灰的管理策略侧重于资源化利用，飞灰通过各种方法处置后可作为原料生产高质量建材<sup>[3]</sup>。我国目前主要采用“固化稳定-填埋”的方式处理垃圾焚烧飞灰，同时，飞灰高温处理在我国也已有工业化应用实例。近年来，对于垃圾焚烧飞灰的处理，相关人员已做出大量研究并提出许多可行的处理方法，按照处置原理可分为 3 类：物化分离、高温处理和固化稳定处理。其中，物化分离包含的水洗工艺通常作为其他处置工艺的预处理技术，因为水洗可去除飞灰中大部分氯化物和可溶性盐物质；电动修复已被证明是处理垃圾焚烧飞灰中重金属污染的有效技术，机械化学法因其可彻底降解二噁英，目前受到广泛关注。高温处理包括烧结法、水泥窑协同处置技术、高温熔融和等离子体熔融技术，已有研究表明，高温处理工艺是破坏飞灰中二噁英的最佳方法之一<sup>[4]</sup>，同时具有对重金属处理效率高、固化效果好等工艺特点。固化稳定处理中的化学药剂稳定化法是目前发展比较成熟的飞灰处理工艺，而水热固

化法是最具发展前景的处理技术之一。

水泥固化是目前国际上较常使用的飞灰处理技术，该技术成本低，材料来源广泛，且工艺简单，然而飞灰经水泥固化处理后增容较大，增大了填埋场库容压力，重金属在固化后易再次浸出，且无法处理飞灰中的二噁英等有机污染物<sup>[5]</sup>。因此从长远角度看，水泥固化技术不具有可持续发展潜力。但研究报道，水泥固化与化学药剂稳定化或水洗预处理技术协同处理飞灰，对飞灰中重金属具有更好的处理效果，有利于飞灰后续资源化处理或安全填埋<sup>[6]</sup>。因此，结合 2 种或 2 种以上的处置方法形成复合处置工艺可对飞灰具有更好的处理效果。笔者介绍了目前最具发展潜力的垃圾焚烧飞灰处置技术，针对重金属和二噁英的处理，分析各个工艺的处置原理、研究现状和工业化发展前景，提出结合不同工艺对飞灰进行协同处置的方案以达到最佳处理效果。

## 1 垃圾焚烧飞灰污染特性

### 1.1 重金属限值标准与浸出毒性

Hg、Pb、Zn、Cd、Cr、Cu 和 Ni 是飞灰中常见的几种重金属。上述重金属的存在，使飞灰具有一定浸出毒性，若未经稳定化处理就进行填埋，在某些情况下重金属会从飞灰中渗出，对周边环境中的水体、土壤等造成严重污染。根据 GB 18598—2019《危险废物填埋污染控制标准》总结危险废物允许填埋的重金属限值标准见表 1。另外，飞灰作为替代原料用于建筑材料生产过程时，重金属浸出浓度同样要满足规定限值，根据 GB 30760—2014《水泥窑协同处置固体废物技术规范》总结水泥熟料中可浸出重金属含量限值见表 2。

表 1 危险废物允许填埋的重金属限值标准  
Table 1 Heavy metal limit standards of hazardous wastes allowed to landfill

重金属	填埋控制限值/(mg·L <sup>-1</sup> )
Hg(以总 Hg 计)	0.12
Pb(以总 Pb 计)	1.20
Cd(以总 Cd 计)	0.60
总 Cd	15.00
Cd <sup>6+</sup>	6.00
Cu(以总 Cu 计)	120.00
Zn(以总 Zn 计)	120.00
Ni(以总 Ni 计)	2.00

重金属在飞灰中微量存在，只占飞灰质量的 0.5%，相比之下，飞灰中溶解有机物的质量分数在

表2 水泥熟料中可浸出重金属质量浓度限值

Table 2 Limit standards of heavy metals allowed to be leached in cement clinker

重金属	质量浓度限值/(mg · L <sup>-1</sup> )
Pb	0.30
Ni	0.20
Cd	0.03
Cr	0.20
Cu	1.00
Mn	1.00
Zn	1.00
As	0.10

1%~4%。然而,与溶解有机污染物相比,重金属备受关注,因为重金属具有更高的浸出毒性和污染潜力<sup>[7]</sup>。研究表明,飞灰中约30%的Cu分布在有机结合组分中;而Pb在水溶性组分中质量分数最高,约为7.5%,对环境威胁较大;Cr、Cd在飞灰中的浸出受溶解机制控制,Pb、Zn、Cu受沉淀/吸附控制;同时,飞灰中氯离子的大量存在也是Pb、Zn、Cd和Cu浸出的主要原因<sup>[8]</sup>。重金属在飞灰中的主要存在形态见表3。

表3 垃圾焚烧飞灰中重金属主要存在形态

Table 3 Main forms of heavy metals in MSWI fly ash

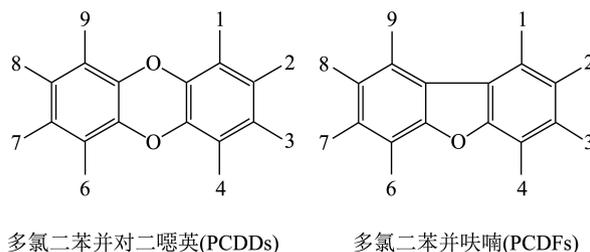
重金属	存在形态
Hg	HgCl <sub>2</sub>
Pb	PbCl <sub>2</sub> 、PbO、PbCO <sub>3</sub>
Zn	ZnO、ZnCl <sub>2</sub> 、2ZnCO <sub>3</sub> · 3Zn(OH) <sub>2</sub>
Cd	CdO、CdCl <sub>2</sub> 、Cd(OH) <sub>2</sub>
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CrO <sub>3</sub>
Cu	CuO、CuCO <sub>3</sub> 、Cu(OH) <sub>2</sub>
Ni	NiO

对于以飞灰为原料生产的材料中重金属的浸出行为已有较多研究,KEULEN等<sup>[9]</sup>考察了水泥和混凝土生产中重金属的浸出特性;CETIN等<sup>[10]</sup>针对道路修整材料进行了金属浸出试验与数值分析,研究了道路材料与石灰活性飞灰混合的毒性浸出潜力,并评估钡、硼、铜和锌的浸出对地下水的影响;SILVA等<sup>[11]</sup>对飞灰在玻璃和陶瓷生产中的应用进行了总结;LUO等<sup>[12]</sup>研究认为水热反应可以为固化飞灰中的重金属提供有效手段,大大减少重金属的浸出,同时,水热处理后的飞灰可用作废水处理的吸附剂,以去除有毒性风险的有机污染物。

### 1.2 二噁英限制标准与污染特性

二噁英的降解被认为是垃圾焚烧飞灰无害化处

理的必要条件。目前等离子体技术、水泥窑协同处置技术、水热固化、光催化和生物降解等技术均表现出良好的降解效果。二噁英主要指多氯二苯并对二噁英(PCDDs)和多氯二苯并呋喃(PCDFs),通常用PCDD/Fs表示。图1分别为PCDDs和PCDFs的一般结构,是2个被氧原子互连的苯环组成的三环芳香族有机化合物。GB 18485—2014《生活垃圾焚烧污染控制标准》中要求二噁英的排放标准为0.1 ng/m<sup>3</sup>以下(标准状况),是目前世界上最严格的标准之一。HJ 1134—2020《生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范(试行)》制定了生活垃圾焚烧飞灰收集、贮存、运输、处理和处置过程的污染控制技术要求,且明确规定飞灰处理产物中二噁英类残留总量应不超过50 ng/kg。

图1 二噁英结构<sup>[13]</sup>Fig.1 Structure of dioxins<sup>[13]</sup>

飞灰是PCDD/Fs的主要载体之一,研究表明飞灰来源、焚烧炉型、烟气处理工艺以及除尘设备的不同均会影响飞灰中PCDD/Fs浓度和毒性。早期研究指出,几乎所有的PCDD/Fs都是有机固体,具有高熔点、低蒸气压力、极低的水溶性等特点,且较易吸附在颗粒物表面,这也是飞灰成为PCDD/Fs主要载体的原因,另外,随氯含量增加,PCDD/Fs的水溶性降低,而在有机溶剂和脂肪中溶解度增加<sup>[14]</sup>。作为毒性最强的持久性有机污染物之一,PCDD/Fs具有良好的稳定性、低挥发性、耐酸碱性和低溶解度,极难在自然环境下有效降解。

## 2 飞灰处理技术研究进展

飞灰在填埋或资源化处理前必须经过各种技术稳定化处理。飞灰中的重金属对强酸环境非常敏感,尤其是在长期存在有机酸的垃圾填埋场,未经处理的飞灰中重金属极易浸出<sup>[15]</sup>。飞灰中PCDD/Fs等有机污染物难以有效降解,同时,目前我国针对二噁英等有机污染物的处置工艺大多处于实验室或中试阶段,其工业化应用还存在许多技术难题。对于重金属和二噁英的稳定化处理是当前垃圾焚烧飞灰处理技术的主要研究方向。各种处理工艺特点对比

见表4,总结了每个工艺的技术优缺点,按照处置原理可分为3类:物化分离、高温处理和固化稳定处理。

表4 垃圾焚烧飞灰处理技术优缺点

Table 4 Advantages and disadvantages of MSWI fly ash treatment technology

处理原理	处理技术	技术优缺点	
		优点	缺点
物化分离	洗涤处理	操作简单;针对氯元素的去除效果明显;通常作为其他工艺的预处理技术 <sup>[16]</sup>	水洗处理后会大量产生含有高浓度氯化物和重金属的废水,存在二次污染;无法处理二噁英;重金属脱除效果较差
	电动修复	修复周期短;工艺简单;能耗相对较低;设备维护管理简单	电解槽中pH分布不均匀会显著影响迁移重金属的化学形态;单独使用电动修复技术并不能有效去除飞灰中重金属;下游处理成本高 <sup>[17]</sup>
	机械化学	处理过程无须高温、高压等苛刻条件,工作条件温和,工艺流程简单;可实现二噁英的彻底降解	设备能耗高;处置量较低;规模化应用比较困难
高温处理	烧结法	与其他高温处理技术相比运行条件简单,成本更低	与其他高温处理技术相比,对重金属的固化效果较差;处理过程会产生含重金属烟气,且存在产生二次飞灰等问题
	水泥窑协同处置技术	国内技术相对成熟;环境安全风险小;标准体系比较完善;可彻底去除二噁英 <sup>[18]</sup>	受场地限制,没有水泥窑的城市无法实现协同处置;结合洗涤工艺还存在成本高的问题;增加水泥企业的用地和投资,增加产品成本,影响水泥产品正常生产
	高温熔融	减容效果好;固化效果好;能有效降低重金属浸出毒性;能充分分解二噁英	高温熔融技术能耗高;对耐材性能要求较高,工艺流程复杂;技术要求较高;熔融过程会产生烟气
	等离子体熔融	与高温熔融技术相比处理效率更高;占地面积小且处理量大;对耐材的性能影响小;后续烟气处理比其他工艺更简单,管理成本更低 <sup>[19]</sup>	等离子熔融设备处于研发阶段,设备能耗高,目前国内暂无工业化应用实例
固化稳定化	化学药剂稳定化	重金属固化效果好;成本低,效率高,可结合水泥固化等技术,有利于飞灰后续资源化利用	缺乏普遍适用性;产生滤液需二次处理
	水热固化	操作简单,占地面积小,能够有效处理二噁英	设备能耗高,存在废液再处理问题

## 2.1 物化分离

分离工艺主要有洗涤、电动修复、机械化学、离子交换技术等。大多分离工艺均可有效提取并回收飞灰中的重金属,但部分工艺操作过程复杂,部分存在处理成本较高、处理量有限及产生二次污染等问题<sup>[20]</sup>。笔者主要介绍洗涤处理、电动修复和机械化学法3种工艺,其中,洗涤处理操作简单,且针对氯元素的去除效果显著,通常作为其他飞灰处理工艺的预处理技术;电动修复具有工艺简单、修复周期短的优点,且能耗相对较低,设备维护管理简单,可结合水洗或酸洗工艺达到更好处理效果;机械化学法工作条件温和,工艺流程简单,可同时实现重金属固化和二噁英降解,但该技术仍面临大型设备能耗高、处置量较低等问题,目前无法达到工业化应用阶段。

### 2.1.1 洗涤处理

洗涤处理主要分为水洗处理和酸洗处理,通过使用水或酸作为浸出剂以减少飞灰中可溶性氯盐和重金属含量。飞灰中氯主要以可溶性氯盐的形式存在。我国城市生活垃圾的一大特点是氯含量较高,通过洗涤处理垃圾焚烧飞灰,可显著减少飞灰中氯离子质量分数。飞灰在经过水洗工艺处理后,大量可溶氯化物如NaCl、KCl、CaCl<sub>2</sub>和CaCl<sub>2</sub>·Ca(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O被去除,这证明水洗法是一种有效脱氯的工艺<sup>[21]</sup>。研究表明,当液固比为10:1时,Ca、Na、K和Cl的去除率可达72.8%,Cr最易被水洗浸出,去除率为12.3%<sup>[22]</sup>。周建国等<sup>[23]</sup>综合考虑了经济效益和可操作性等因素,确定飞灰水洗脱氯的最佳工艺参数为:常温、液固比8:1、水洗时间10 min。在此条件

下,氯去除率可达91.13%。

酸提取工艺能够从飞灰中提取重金属,并进一步从浸出液中回收重金属,该过程主要取决于提取溶剂的类型、酸碱度和液固比。与酸洗相比,水洗工艺具有材料简单和操作简单等优点,并且水洗可去除飞灰中大部分氯化物和可溶性盐物质,因此水洗也常作为其他处理飞灰方法的预处理技术。凌永生等<sup>[24]</sup>对垃圾焚烧飞灰进行水泥窑煅烧水洗预处理试验,研究表明液固比是影响氯盐洗脱效果的主要因素。截至2018年中,杭州地区已建成5个飞灰水洗项目(桐庐、富阳、建德、临安、萧山),累计飞灰水洗处置能力可达20万t/a。

### 2.1.2 电动修复

电动修复是近年应用于飞灰焚烧处置的一种新型技术,其原理是将阴阳电极插入待处理样品区中,在直流电场作用下,改变样品区pH分布状况,触发氧化还原反应,使重金属等污染物发生迁移,以达到去除样品中污染物的目的<sup>[25]</sup>。电动修复过程中,重金属通常有4种赋存方式:①吸附在颗粒表面;②吸附在悬浮态的胶粒表面;③溶解于电解液中;④以沉淀形式赋存在固体基质表面。只有在悬浮态胶粒表面上和电解质溶液中的重金属才能在电解作用下有效迁移<sup>[26]</sup>。垃圾焚烧飞灰电动修复示意如图2所示。研究表明,电动修复技术被广泛应用于修复有机、无机和混合污染物污染的土壤,也用于矿山尾矿和污水污泥等,目前,电动修复已被证明是处理垃圾焚烧飞灰中重金属污染的有效技术。

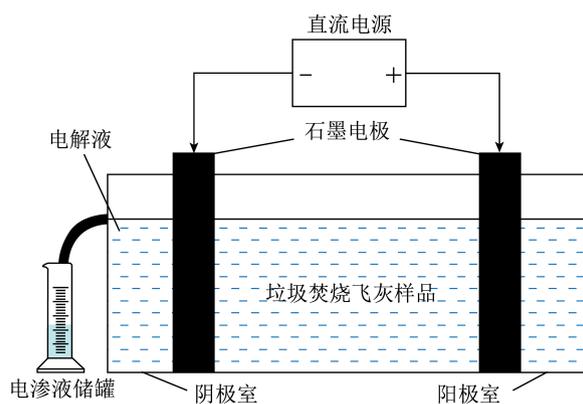


图2 垃圾焚烧飞灰电动修复示意

Fig.2 Schematic of electrokinetic remediation for MSWI fly ash

修复机制包括4个步骤:吸附、解吸、迁移和沉淀。JENSEN等<sup>[27]</sup>研究发现,飞灰在经过电动修复处理后,观察到目标元素(如碳、锰、铜、锌、镉、铅、硫酸根、氮、碳、碘)的浸出显著减少。TRAINA等<sup>[28]</sup>发现使用电动修复,飞灰渗滤液中的污染物浓

度可降低31%~83%。LI等<sup>[29]</sup>研究表明飞灰基体强化和硝酸强化能有效解决电动修复过程中电解槽出现的聚焦问题,而从土壤中硝酸盐的分布和毒性来看,硝酸强化可获得更好的修复效果。

同时,研究人员提出将电动修复与其他处理技术耦合用来强化电动修复技术,以提高重金属去除率,进一步降低能耗和修复时间,达到更好的处理效果。FERREIRA等<sup>[30]</sup>结合水洗和电动修复对飞灰进行处理,结果表明飞灰中的重金属浓度明显降低。LI等<sup>[31]</sup>研究表明,酸预处理和延长反应时间可结合电动修复技术增强重金属的去除。HUANG等<sup>[32]</sup>以活性炭为修复材料,研究了电动修复与渗透反应屏障相结合的飞灰修复系统的可行性,结果表明,上述组合方法可提高修复效率。

### 2.1.3 机械化学

机械化学处置飞灰工艺具有工作条件温和、工艺流程简单等特点,可实现飞灰中二噁英彻底降解。机械化学的处置原理为通过机械力的多种作用方式对固体样品进行改性,增加反应活性,诱导其发生化学反应。由于反应在极封闭的高能球磨机罐内进行,无气体污染,二噁英可有效降解。应用于降解持久性有机污染物的球磨机主要有行星式、振动式和搅拌式球磨反应器<sup>[33]</sup>。CHEN等<sup>[34-35]</sup>使用添加剂结合水洗对飞灰进行机械化学处理,结果表明,添加剂 $\text{SiO}_2\text{-Al}$ 体系和 $\text{CaO-Al}$ 体系均可促进二噁英降解。

目前,机械化学处置技术仅限于实验室阶段,其工业化应用还面临许多难题和挑战。日本RPRI公司利用大型行星式球磨机成功降解了飞灰和土壤中的二噁英类有机毒物;新西兰的EDL公司使用搅拌式球磨机对氯代农药污染土壤进行了修复工作;德国Tribochem公司已经开始机械化学的工业化应用,利用振动球磨机对二噁英、PCB等污染物进行了规模化降解<sup>[36]</sup>。

机械化学法作为一种新型改性方法,可对二噁英进行彻底降解,目前受到关注。但该技术还存在大型设备能耗高、处置量较低等问题,其工业化应用还需进一步研究与探索。

## 2.2 高温处理

高温处理的主要目标有:破坏有机污染物(如PCDD/Fs),浓缩无机污染物,降低总有机质含量,减少固废的体积和质量,生产可回收利用的材料。

高温处理中的各个工艺主要是根据工艺产品的特性和操作条件区分,包括烧结法、水泥窑协同处置工艺、高温熔融以及等离子体熔融技术等。高温处

理过程中,飞灰中的氯盐在高温环境下挥发,可能导致处置系统中仪器的腐蚀和损坏,因此高温处理通常将水洗工艺作为预处理技术,最终氯去除率可达90%。

已有研究表明,高温处理工艺是破坏飞灰中有毒有机化合物(如PCDD/Fs)的最佳方法之一,同时对重金属也有处理效率高、固化效果好等工艺特点。

水泥窑协同处置技术在我国已达到工业化应用水平,但该工艺受到场地限制;高温熔融以及等离子熔融技术处理效果好,能彻底分解二噁英并固化重金属,等离子熔融技术被认为是飞灰处理的有效技术,但该技术还存在能耗高和技术要求高等问题,要达到规模化处理还需进一步研究。4种高温处理工艺的运行条件和处置效果对比见表5。

表5 4种高温处理工艺的运行条件和处理效果

Table 5 Service conditions and treatment effects of four thermal treatments

处理工艺	运行条件	处置效果
烧结法	水洗预处理,700~1 200 °C	在相对较低的温度下形成孔隙率低、强度和密度高的产品,并可资源化利用
水泥窑协同处置	水洗预处理,1 600~2 200 °C	结合水洗生产出的水泥熟料氯含量低,重金属固化效果好,二噁英被彻底分解,在我国已达到工业化应用水平,标准体系较完善,环境安全风险小
高温熔融	水洗预处理,1 200~1 500 °C	重金属被固化在Si—O四面体晶格结构的玻璃体中,二噁英得到彻底分解,熔渣可做资源化利用,挥发至烟气中的重金属可进行资源化回收
等离子体熔融	水洗预处理,1 500~2 200 °C	熔融后玻璃体中重金属的固化效果与其他技术相比十分突出,二噁英分解率接近100%,处理效率超高,玻璃态熔渣可做高质量建材利用

### 2.2.1 烧结法

烧结工艺温度通常在700~1 200 °C,与其他高温处理工艺相比,烧结法的工艺成本相对较低。烧结工艺的原理是多孔固体颗粒通过高温诱导,在低于其主要成分熔点的情况下发生聚结和致密化,其产物与原始飞灰相比具有较低孔隙率以及较高强度和密度<sup>[37]</sup>。李润东等<sup>[38]</sup>在高温箱式电阻炉中对飞灰进行烧结试验,结果表明,烧结产物的抗压强度、烧失率、体积变化率和密度变化率随烧结温度的增加而明显增大,且随烧结时间的增加而增大;抗压强度和密度变化率随成型压力的增大而增大,而烧失率和体积变化率随成型压力的增大而减小。GAN等<sup>[39]</sup>利用铁矿石烧结协同高温处置飞灰,将飞灰预处理成球体,以加强二噁英的降解,并通过减少含氯物质的分散分布,抑制二噁英的挥发。

飞灰在烧结处理前通常经过水洗预处理,不同烧结温度下未水洗飞灰和水洗飞灰在毒性特征浸出(TCLP)试验中,Cr与Cu、Cd、Pb等其他重金属表现出较大差异。随烧结时间和温度的增加,飞灰中Cr更易浸出<sup>[40]</sup>。此外,烧结过程中的升温速率对产物影响较大。KARAMANOV等<sup>[41]</sup>研究发现采用较高的升温速率可提高微晶玻璃材料的烧结性能,同时对烧结产物的力学性能也有积极影响。

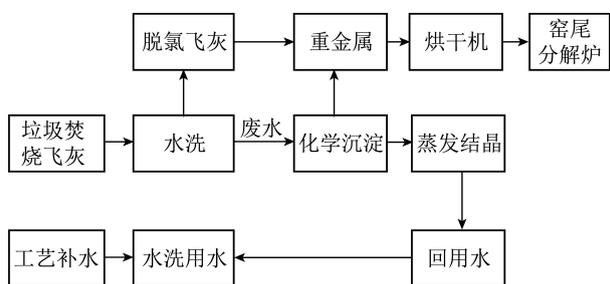
### 2.2.2 水泥窑协同处置

目前,我国水泥窑协同处置技术已基本达到工业化应用水平。生态环境保护部2018年1月8日印发的《国家先进污染防治技术目录(固体废物处

理处置领域)》将水泥窑协同处置技术列入垃圾焚烧飞灰推荐技术。该技术利用水泥窑中1 600~2 200 °C的高温 and 封闭环境将飞灰中的二噁英彻底分解,并将重金属固化在水泥熟料中。水泥窑在处理飞灰时会释放出部分PCDD/Fs,窑炉的设计和条件等因素影响PCDD/Fs排放量,但绝对排放率极低<sup>[42]</sup>。

我国垃圾焚烧飞灰中氯质量分数通常在5%~10%,部分地区高达20%以上。高氯飞灰入窑会导致窑尾分解炉下的烟室等设备发生结皮堵塞,严重时会影响水泥煅烧系统的正常运行。同时,水泥熟料中氯质量分数较高,对混凝土中的钢筋具有腐蚀性,进而影响建筑物的结构强度<sup>[43]</sup>。因此,水泥窑协同处置技术通常会结合水洗工艺对飞灰进行预处理,水洗后氯的去除率可达90%以上,实现了飞灰的高效脱氯。水泥窑协同处置水洗飞灰工艺由飞灰洗脱系统、水质净化系统、蒸发系统、烘干系统、入窑煅烧系统五大系统组成,水泥窑协同处理飞灰典型水洗工艺流程如图3所示。

自国家鼓励水泥窑协同处置固体废物及危险废物的相关政策陆续出台,水泥窑协同处置飞灰技术的关注度急剧增加,各省也陆续开展水泥窑协同处置飞灰项目。近几年,北京中丹科技有限公司和北京金隅疏水环保科技有限公司相继开展协同处置飞灰工程;2020年5月,北京中科国润环保科技有限公司承建的芜湖海创利用水泥窑协同处置飞灰项目安装工程正式开工,新建2条150 t/d飞灰水洗预处

图3 水泥窑协同处置水洗飞灰技术工艺流程<sup>[43]</sup>Fig.3 Cement kiln co-processing MSWI fly ash with washing<sup>[43]</sup>

理工艺线,依托现有的新型干法水泥窑生产线协同处置飞灰。北京市琉璃河水泥有限公司建设了国内首条水泥窑协同处置水洗飞灰生产线,飞灰处置能力可达3万t/a,于2014年底达产运行,2017年随北京飞灰处理需求的增加,增设了第2条飞灰水洗脱氯预处理生产线,处置能力为4万t/a,2018年底达产运行。生产实践证明,水泥窑协同处置水洗飞灰工艺系统设计合理,自动化程度高,运行稳定,处理效果稳定达标。

水泥窑协同处置飞灰技术相对成熟,环境安全风险小,标准体系比较完善。但我国一些飞灰产量较大的地区没有水泥窑,导致该技术受制于水泥窑场地限制,无法实现协同处置;而我国一些中小城市飞灰产量较少,考虑到水洗预处理投资费用高等经济因素,采用水泥窑协同处置技术存在成本高的问题。对于水泥窑协同处置工艺,目前较理想的处理方面是在垃圾焚烧发电厂和飞灰填埋厂附近建立飞灰预处理中心,对飞灰就近水洗脱氯,再将预处理后的飞灰运输到周边区域水泥厂协同处置<sup>[43]</sup>。

### 2.2.3 高温熔融

飞灰经过高温熔融会形成致密稳定的玻璃体,将重金属固化在Si—O四面体晶格结构中,同时高温环境下二噁英被彻底分解,最终产生的熔渣可作为建材综合利用,实现飞灰的无害化、资源化处理。该过程涉及的温度通常在1200~1500℃,当环境温度发生改变时,飞灰的热力学稳定条件发生改变,进而发生相变;当温度升高到一定程度后,固相自由能高于液相自由能,相态不稳定,固相易向液相转变,进而发生熔融相变<sup>[44]</sup>。XU等<sup>[45]</sup>对不同温度和时间下的焚烧飞灰进行高温处理,并测试了重金属浸出毒性,结果表明高温熔融是控制焚烧飞灰中重金属浸出的有效方法。

重金属主要以金属单质、氯化物和氧化物的形式存在于飞灰中,且沸点和熔点都不同,飞灰中常见的重金属及其化合物的熔点和沸点分布见表6、7。

在高温熔融过程中,一部分重金属单质或重金属化合物会随温度变化散布到烟气中,另一部分则会固化到熔渣中。另外,飞灰在进行高温熔融前需经过水洗工艺处理,以达到去除飞灰中氯化物的目的。CHIANG等<sup>[46]</sup>研究了水洗对垃圾焚烧飞灰高温熔融后产生的熔渣中重金属浸出的影响,结果表明,在1450℃条件下熔融飞灰时,按液固比为10及以上的条件对飞灰水洗预处理,生成的熔渣中铜和铅的玻璃化率相对较高。

表6 垃圾焚烧飞灰中重金属及其化合物熔点

Table 6 Melting point of heavy metals and their compounds in MSWI fly ash

重金属元素	熔点/℃		
	金属单质	氯化物	氧化物
Hg	-39	277	500
Pb	327	501	888
Zn	419	283	1 975
Cd	321	568	900
Cr	1 900	824	2 266
Cu	1 083	620	1 326
Ni	1 555	1 001	1 980

表7 垃圾焚烧飞灰中重金属及其化合物沸点

Table 7 Boiling point of heavy metals and their compounds in MSWI fly ash

重金属元素	沸点/℃		
	金属单质	氯化物	氧化物
Hg	356	302	—
Pb	1 740	950	1 535
Zn	907	732	2 360
Cd	765	960	1 385
Cr	2672	1 302	4 000
Cu	2 580	993	—
Ni	2 732	987	—

高温熔融过程中飞灰组分会对熔融效果产生较大影响,向飞灰中加入添加剂是提高熔融效果的有效手段。林丽<sup>[47]</sup>研究了CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>五种添加剂质量分数变化对于飞灰熔融特性的影响,结果表明,加入适当的添加剂可以促进飞灰熔融固化,在一定程度上抑制重金属挥发。熔融过程中,当CaO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等碱性氧化物含量较高时,导致熔融温度升高。随着SiO<sub>2</sub>含量的增加,飞灰碱度减小,熔融温度降低。王学涛等<sup>[48]</sup>研究发现,向飞

灰中加入  $\text{SiO}_2$  的熔融效果更好,加入  $\text{CaO}$  对熔融效果的影响不明显,加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可提高样品的硬度和致密性。添加  $\text{SiO}_2$  有助于玻璃体的形成,添加  $\text{CaO}$  可抑制飞灰中  $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Pb}$  等重金属的挥发<sup>[49]</sup>。然而,添加过多  $\text{CaO}$  并不利于重金属固化。李润东等<sup>[50]</sup>向飞灰中添加  $\text{CaO}$  使飞灰的碱度达1.8,研究发现  $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$  的固化率均下降,表明增大飞灰的碱度导致多种重金属的固化率降低。王雷等<sup>[51]</sup>研究发现  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  对焚烧飞灰熔融过程中重金属的挥发影响显著,随  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  降低, $\text{Pb}$  和  $\text{Cd}$  固定率总体呈上升趋势;且氯对重金属的挥发也有重要影响,当重金属以氯化物形式存在时,其挥发受到  $\text{SiO}_2$  的限制,随  $\text{SiO}_2$  含量增加,挥发率降低。

由表6和表7可知,重金属氯化物的熔沸点相对较低,飞灰中的氯离子会提高重金属的挥发性,导致飞灰熔融后的烟气中重金属含量增多,不利于重金属的固化。而有研究采用加入氯化剂的方法促进重金属的挥发,熔融产物中的重金属含量有所减少,毒性降低,而挥发至烟气中重金属可作为冶金原材料进行资源化回收。文娟等<sup>[52]</sup>研究了飞灰熔融过程金属元素在烟气中的迁移分布规律,研究发现烟气中的重金属元素主要有  $\text{Zn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cd}$  和  $\text{Hg}$ , $\text{Zn}$  主要以氧化物和硫化物存在烟气中, $\text{Pb}$  主要以氯化物存在烟气中,同时还有  $\text{KCl}$  和  $\text{NaCl}$ , $\text{Cd}$  以硅酸盐、磷酸盐形态存在,而  $\text{Hg}$  主要以氯氧化物、硫氯化物形态存在。刘敬勇等<sup>[53]</sup>选用  $\text{NaCl}$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$  作为添加剂,研究氯化剂对飞灰中重金属挥发行为的影响,结果表明,飞灰中添加氯化剂后,重金属挥发率呈增加趋势,且难挥发金属元素如  $\text{Cu}$  和  $\text{Zn}$  的挥发性显著提升。

高温熔融固化技术减容率高,固化效果好,能有效降低重金属浸出毒性,充分分解二噁英,已成为当今处理垃圾焚烧飞灰的研究热点。目前该技术在欧洲和日本已有少量应用,在国内尚未得到大规模推广应用,仍存在几个技术难题未解决:① 高温熔融技术能耗很高,工艺流程复杂,技术要求较高;② 对熔渣的资源化利用还停留在初级研究阶段;③ 熔融过程中会产生含有重金属氯化物的有毒烟气,造成二次污染,增加处理负担。此外,由于飞灰中氯化物含量高,熔融设备的耐材和防腐性能还需要进一步改进。

#### 2.2.4 等离子体熔融技术

等离子体熔融技术原理是利用高温环境对飞灰进行熔融,但不同于高温熔融,等离子体熔融技术采

用等离子炬产生  $1\ 500\ ^\circ\text{C}$  以上的等离子体处置飞灰,有机污染物彻底分解,重金属被固化在硅酸盐网络中,其浸出率远低于毒性特征浸出的标准限值<sup>[54]</sup>,并且熔渣可作为高质量建材利用。YANG等<sup>[55]</sup>研究了一种新型热等离子体熔融技术,通过等离子体将飞灰高温熔融转化为水淬玻璃渣,并以硅酸盐水泥和发泡剂为原料制备多孔材料,该多孔材料属于轻质保温材料,在建筑和装饰应用方面潜力巨大。

等离子体技术具有不同的电极结构,其中直流(DC)双电极等离子体电弧采用独特的双阳极设计,在飞灰处理过程中具有优异性能。与传统等离子体炬相比,直流双阳极等离子炬可有效提高等离子体的气动稳定性、发光强度和射流长度<sup>[56]</sup>。经玻璃化处理后,飞灰的微观结构和矿物特征发生变化,重金属的固化效果与其他技术相比十分突出,且通过毒性当量计算,PCDD/Fs的分解率接近  $100\%$ <sup>[57]</sup>。研究表明 PCDD/Fs 在  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$  以上能有效分解,运行中的等离子体熔融炉温度一般在  $1\ 500\ ^\circ\text{C}$  以上,甚至高达  $2\ 000\ ^\circ\text{C}$ 。因此,飞灰熔融过程中等离子体熔融炉产生的热量和活性颗粒将 PCDD/Fs 分解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ,从而去除有机污染物<sup>[58]</sup>。

与其他高温处理工艺相比,等离子体熔融技术具有其独特优势:① 热等离子体可提供高能密度、温度及快速的反应时间,处理效率更高;② 等离子炬的应用实现了以较小的反应器占地面积提供较大生产量的潜力;③ 化学键快速达到稳态条件的关键是高热通量密度,与烧结等其他高温处理方法相比,等离子体技术可快速启动和关闭,从而对耐性材料的性能影响达到最小;④ 等离子体技术反应过程中产生的气体体积比传统高温处理过程要小得多,因此后续烟气处理较简单,管理成本更低<sup>[59]</sup>。

目前该技术的热点主要集中在降低熔融过程能耗、高效熔融设备的研发、熔融过程重金属物质的迁移转化机制及高质量熔渣资源化利用等方面。由于熔融能耗高,设备研发难度大,许多技术难点亟需突破,国内暂无工业化稳定运行的报道,但已有公司和高校开展中试试验,并取得了一定成果。山西省太原市某电厂自主设计的热等离子体熔融炉试验系统如图4所示,该试验系统由布袋除尘器、料仓、螺旋给料机、热等离子体熔融炉、风机、水箱、换热器、冷渣机组成;采用功率为  $120\ \text{kW}$  的3套直流非转移弧等离子火炬进行升温,设计处理量为  $5\ \text{t/d}$ 。目前我国参与等离子体熔融技术试验研究的单位以及研究现状见表8。

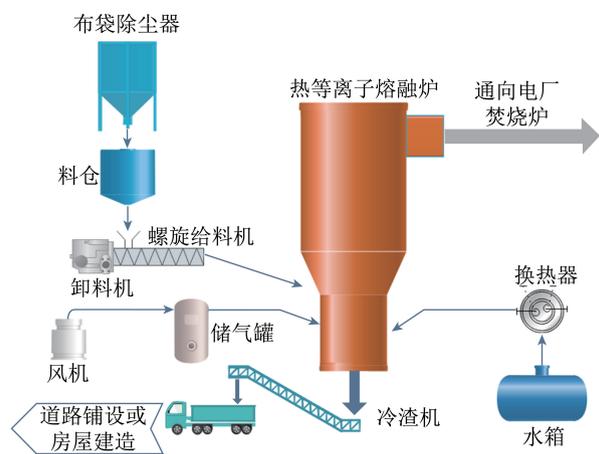


图4 热等离子体熔融试验系统

Fig.4 Experimental system of thermal plasma melting

部分欧美国家的热等离子体熔融技术发展较为成熟,如美国洛克希德公司旗下的 Retech 公司、德国 Bellwether 公司、加拿大 Plasco 公司、英国 Tetronics 公司及以色列 EER 公司等,上述企业热等离子体熔融技术均已达商业化运转水平。日本已经建立成多个等离子体垃圾处置中心,并对等离子体熔融飞灰及产生的熔渣和金属产品进行再利用研究<sup>[60]</sup>,在直流转移电弧等离子体炉运行 28 个月后,检测经水冷的炉渣,结果表明 Pb 质量浓度不超过 0.01 mg/L,且未检测到二噁英。同时,炉渣具有优质的物理性能,可与其他材料结合作为建材使用。

飞灰经等离子体熔融技术处理后产生的熔渣结构致密且性质稳定,重金属的固化效果好,其良好的

表8 国内等离子体熔融技术研究现状

Table 8 Domestic research status of plasma melting technology

参与单位	研究现状
中国科学院等离子体研究所、中科华炬环保科技有限公司	在马鞍山建立等离子体热解处理危险废物,处理能力为 10 t/d
上海固体废弃物处置中心、吉天师能源科技(上海)有限公司	共同建设了一条危险废物等离子体气化科研生产线,处理能力为 30 t/d
中国天楹集团	建设等离子熔融技术示范线,处理垃圾焚烧飞灰
光大环保	2018年,在镇江投资建设飞灰等离子熔融科研示范项目,处理其中一台 400 t/d 垃圾焚烧炉产生的飞灰(约 12 t/d)
中国航天科技集团六院十一所原动力公司	江苏盐城等离子体炉渣气化熔融固废处理示范工程项目连续稳定运行超过 30 d,有机污染物焚毁率可达 99.9%
复旦大学、广州能源研究所、核工业西南物理研究院	对等离子体气化技术进行了大量卓有成效的试验工作
山西普皓环保科技有限公司、中国矿业大学(北京)	建立 5 t/d 热等离子体气化熔融固废处理工艺,利用热等离子体气化技术对飞灰进行高温气化熔融

抗浸出性、环境稳定性,使其在后续的建材利用中展现出良好性能<sup>[61]</sup>。由于该技术处理范围广,对废物处理无害化程度高,已成为当今危废处理研究的热点,等离子体熔融技术也被认为是危废处理的终极技术。

### 2.3 固化稳定处理

固化稳定化工艺包括化学药剂稳定化、水热固化和加速碳化等。其中化学药剂稳定化是目前发展比较成熟的飞灰处理工艺,成本低,处理效率高,可结合水泥固化等技术,有利于飞灰后续资源化利用,但对于重金属缺乏普遍适用性。而水热固化是最具发展前景的处理技术之一,其温度要求相对较低,二噁英分解率可达 90% 以上,但设备要求高以及废液二次污染等问题亟待解决。

#### 2.3.1 化学药剂稳定化

目前,化学稳定化工艺在垃圾焚烧飞灰处理方

面效果显著。飞灰经化学药剂稳定化处理,再进入垃圾填埋场处置,是目前飞灰管理最常用的工艺之一。其原理是利用添加药剂中某种离子或官能团与飞灰中重金属反应,生成化学性质稳定的重金属沉淀或重金属络合物、螯合物,从而降低飞灰中重金属浸出,根据选用药剂不同,其固化效果存在差异。常用有机化学药剂包括氨基甲酸酯、有机磷酸盐和乙二胺四乙酸二钠盐等螯合剂;无机药剂有硫酸亚铁、绿矾、磷酸盐等,硫化钠和硫脲也是有效处理飞灰的无机添加剂<sup>[62]</sup>。此外,向飞灰中加入一定量 NaOH 和 HNO<sub>3</sub> 调节溶液 pH,减少飞灰重金属浸出<sup>[63]</sup>。相关研究表明,经化学药剂稳定化处理后的垃圾焚烧飞灰重金属浸出浓度符合填埋标准。VAVVA 等<sup>[64]</sup>采用磷酸与水洗相结合的方法,以 7% 的酸灰比采用磷酸进行水洗处理对飞灰中重金属的稳定效果好。

此外,部分相关人员研究了复合药剂添加剂,王金波等<sup>[65]</sup>采用有机无机复合药剂螯合垃圾焚烧飞灰中的重金属,系统研究了无机螯合剂、有机螯合剂、复合螯合剂、浸出 pH、固化温度、浸出方法对飞灰重金属螯合效果的影响,复合药剂具有低成本、稳定化效果好等优点,在 3.0% 复合药剂用量的条件下,可使 Cd、Pb 的螯合率达 98.7% 和 99.0%。周斌等<sup>[66]</sup>利用绿矾、碳酰二氢钠、TMT-18 和碳酰肼对飞灰进行稳定化研究,结果表明配合使用无机药剂和有机螯合剂,比单独使用对重金属的稳定化效果更加突出。

化学药剂稳定法具有无害化和处理成本低等优点,但不同药剂对不同有害物质的效果也不同,因此该方法不具有普遍适用性。另外,大多数药剂对二噁英类物质处理效果较差,为了防止造成二次污染,处理过程中产生的滤液还需二次处理,这也是该技术规模化应用所面临的难题。

### 2.3.2 水热固化

水热处理工艺一般是将飞灰与碱性溶液按照一定固液比混合,利用反应釜提供高温高压的环境进行水热反应。水热处理法通过添加碱性添加剂合成硅铝酸盐矿物固化重金属,降低体系中二噁英等有机污染物溶解度,最终实现飞灰无害化处理。碱性添加剂通常选用 NaOH、KOH、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等<sup>[67-68]</sup>。浸出试验表明,飞灰经过水热固化处理后重金属浸出毒性大幅降低<sup>[69]</sup>。日本一些学者率先开展了对水热固化处理飞灰中二噁英的研究,YAMAGUCHI 等<sup>[70]</sup>将飞灰置于质量分数 10% 的甲醇和 1% NaOH 的溶液中,在 573 K 下水热反应 20 min,检测产物发现二噁英和多氯二苯并呋喃等有机污染物几乎完全分解。XIE 等<sup>[67]</sup>以碳酰肼为辅助剂,用水热法处理垃圾焚烧飞灰,试验结果表明,在 518 和 533 K 条件下,二噁英的分解率分别在 80% 和 90% 以上,处理过程中,飞灰中大多数重金属固化效果良好。

与高温处理的一些工艺相比,水热固化法可在一个相对较低的温度(100~200℃)下处理飞灰,作为最具发展前景的飞灰处理技术之一,水热法引起了广泛关注。但目前水热处理停留在实验室研究阶段,其产业化应用仍需大量研究工作,设备要求高以及废液二次污染等问题亟待解决。

## 3 结 语

1) 物化分离中水洗可去除飞灰中大部分氯化物和可溶性盐物质,因此水洗工艺常作为其他处置

工艺的预处理技术;电动修复已被证明是处理垃圾焚烧飞灰中重金属污染的有效技术,而机械化学法因其可对二噁英进行彻底降解,受到关注。但除了洗涤处理工艺,电动修复与机械化学处理技术在我国仅处于实验室或中试阶段,还未有工业化应用实例。

2) 对于高温处理,已有研究表明,大多数高温处理工艺都能够有效降解飞灰中二噁英,且对重金属也有处理效率高、固化效果好等工艺特点,尤其是等离子熔融技术,被认为是危废处理的终极技术。但高温熔融与等离子熔融技术涉及到的高能耗、成本大等问题,是限制该技术大规模推广的主要原因。同时,水泥窑协同处置技术受制于水泥窑场地限制,导致我国有些城市无法利用水泥窑实现协同处置飞灰。

3) 固化稳定处理中的化学药剂稳定化是目前发展比较成熟的飞灰处理工艺,但该技术缺乏普遍适用性;水热固化能够彻底降解飞灰中二噁英,是最具发展前景的处理技术之一,但在我国实现产业化应用仍需大量研究工作,设备要求高以及废液二次污染等问题亟待解决。

4) 以上技术各有利弊,随着垃圾焚烧飞灰日益增长、土地稀缺性不断加剧,飞灰及其固化产物资源化利用将成为今后飞灰处理的必然要求和趋势,而将来飞灰处理技术必然向适用普遍、稳定性强、成本低和可资源化再生的方向发展。从长远角度看,同时实现飞灰的减量化、无害化和高价值化应成为垃圾焚烧飞灰处理技术的主要研究方向。

### 参考文献(References):

- [1] 国家统计局. 中国统计年鉴 2019[M]. 北京: 中国统计出版社, 2019.
- [2] ZHANG Y, MA Z, FANG Z, et al. Review of harmless treatment of municipal solid waste incineration fly ash[J]. Waste Disposal & Sustainable Energy, 2020, 2(1): 1-25.
- [3] XIONG Y, TAKAOKA M, KUSAKABE T, et al. Mass balance of heavy metals in a non-operational incinerator residue landfill site in Japan[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2020, 22(2): 354-364.
- [4] SABBAS T, POLETTINI A, POMI R, et al. Management of municipal solid waste incineration residues[J]. Waste Management, 2003, 23(1): 61-88.
- [5] MA W, CHEN D, PAN M, et al. Performance of chemical chelating agent stabilization and cement solidification on heavy metals in MSWI fly ash: A comparative study[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 247: 169-177.
- [6] 宋言, 张雪, 刘梦瑾, 等. 垃圾焚烧飞灰中重金属的固化/稳定化处理研究[J]. 广东化工, 2019, 46(14): 24-25.

- SONG Yan, ZHANG Xue, LIU Mengjin, et al. Research on the stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(14): 24-25.
- [7] DOU X, REN F, NGUYEN M Q, et al. Review of MSWI bottom ash utilization from perspectives of collective characterization, treatment and existing application[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 79: 24-38.
- [8] JIAO F, ZHANG L, DONG Z, et al. Study on the species of heavy metals in MSW incineration fly ash and their leaching behavior[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 152: 108-115.
- [9] KEULEN A, VAN ZOMEREN A, HARPE P, et al. High performance of treated and washed MSWI bottom ash granulates as natural aggregate replacement within earth - moist concrete [J]. *Waste Management*, 2016, 49: 83-95.
- [10] CETIN B, AYDILEK A H, LI L. Experimental and numerical analysis of metal leaching from fly ash-amended highway bases [J]. *Waste Management*, 2012, 32(5): 965-978.
- [11] SILVA R V, de BRITO J, LYNN C J, et al. Use of municipal solid waste incineration bottom ashes in alkali-activated materials, ceramics and granular applications: A review [J]. *Waste Management*, 2017, 68: 207-220.
- [12] LUO H, WU Y, ZHAO A, et al. Hydrothermally synthesized porous materials from municipal solid waste incineration bottom ash and their interfacial interactions with chloroaromatic compounds [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 162: 411-419.
- [13] 陈怀俊, 牛芳, 王乃继. 垃圾焚烧处置中二噁英和重金属污染的控制技术[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(6): 59-75.
- CHEN Huaijun, NIU Fang, WANG Naiji. Control technology of dioxins and heavy metal pollution in MSWI[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(6): 59-75.
- [14] MCKAY G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: Review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 86(3): 343-368.
- [15] ZHAN X, WANG L, HU C, et al. Co-disposal of MSWI fly ash and electrolytic manganese residue based on geopolymeric system [J]. *Waste Management*, 2018, 82: 62-70.
- [16] ZHU F, TAKAOKA M, OSHITA K, et al. Chlorides behavior in raw fly ash washing experiments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/3): 547-552.
- [17] XU Y, ZHANG C, ZHAO M, et al. Comparison of bioleaching and electrokinetic remediation processes for removal of heavy metals from wastewater treatment sludge [J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 1152-1157.
- [18] KOSAJAN V, WEN Z, ZHENG K, et al. Municipal solid waste (MSW) co-processing in cement kiln to relieve China's MSW treatment capacity pressure [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 167: 105384.
- [19] 杨凤玲, 李鹏飞, 叶泽甫, 等. 城市生活垃圾焚烧飞灰组成特性及重金属熔融固化处理技术研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(1): 169-180.
- YANG Fengling, LI Pengfei, YE Zefu, et al. Study on composition characteristics of fly ash from municipal solid waste incineration and treatment technology of heavy metal melting and solidification [J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(1): 169-180.
- [20] FERRARO A, FARINA I, RACE M, et al. Pre-treatments of MSWI fly - ashes: A comprehensive review to determine optimal conditions for their reuse and/or environmentally sustainable disposal [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2019, 18(3): 453-471.
- [21] CHEN X, BI Y, ZHANG H, et al. Chlorides removal and control through water-washing process on MSWI fly ash [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, 31: 560-566.
- [22] JIANG Y, XI B, LI X, et al. Effect of water-extraction on characteristics of melting and solidification of fly ash from municipal solid waste incinerator [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 871-877.
- [23] 周建国, 张曙光, 李萍, 等. 城市生活垃圾焚烧飞灰水洗脱氯实验研究 [J]. *天津城建大学学报*, 2015, 21(6): 417-422.
- ZHOU Jianguo, ZHANG Shuguang, LI Ping, et al. Experimental study of removal of soluble chlorides by water-washing pretreatment of municipal solid waste incineration fly ash [J]. *Journal of Tianjin Chengjian University*, 2015, 21(6): 417-422.
- [24] 凌永生, 金宜英, 聂永丰. 焚烧飞灰水泥窑煅烧资源化水洗预处理实验研究 [J]. *环境保护科学*, 2012, 38(4): 1-5.
- LING Yongsheng, JIN Yiyi, NIE Yongfeng. Experimental study on washing pretreatment process for calcinations of incinerator fly ash in cement kiln for reuse [J]. *Environmental Protection Science*, 2012, 38(4): 1-5.
- [25] 黄涛. 城市生活垃圾焚烧飞灰残留重金属电动去除强化技术研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [26] YANG J, KWON M J, CHOI J, et al. The transport behavior of As, Cu, Pb, and Zn during electrokinetic remediation of a contaminated soil using electrolyte conditioning [J]. *Chemosphere*, 2014, 117: 79-86.
- [27] JENSEN P E, KIRKELUND G M, PEDERSEN K B, et al. Electrolytic upgrading of three different municipal solid waste incineration residue types with focus on Cr, Pb, Zn, Mn, Mo, Sb, Se, V, Cl and SO<sub>4</sub> [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 181: 167-178.
- [28] TRAINA G, MORSELLI L, ADORNO G P. Electrokinetic remediation of bottom ash from municipal solid waste incinerator [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(10): 3380-3385.
- [29] LI D, HUANG T, LIU K. Near-anode focusing phenomenon caused by the coupling effect of early precipitation and backward electromigration in electrokinetic remediation of MSWI fly ashes [J]. *Environmental Technology*, 2015, 37(2): 216-227.
- [30] FERREIRA C D, JENSEN P, OTTOSEN L, et al. Preliminary treatment of MSW fly ash as a way of improving electrolytic remediation [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2008, 43(8): 837-843.
- [31] LI H, MUHAMMAD F, YAN Y, et al. Electrokinetic remediation of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash pretreated by nitric acid [J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(8): 180372.
- [32] HUANG T, LI D, KEXIANG L, et al. Heavy metal removal from MSWI fly ash by electrokinetic remediation coupled with a permeable activated charcoal reactive barrier [J]. *Scientific Reports*,

- 2015,5(1):15412.
- [33] 盛守祥,刘海生,王曼曼,等.机械化学法处置 POPs 废物的影响因素及发展趋势[J].环境工程,2019,37(2):148-152.  
SHENG Shouxian, LIU Haisheng, WANG Manman, et al. Analysis of the influence factors and development trend of mechanochemical disposal of POPs wastes[J]. Environmental Engineering, 2019, 37(2): 148-152.
- [34] CHEN Z, MAO Q, LU S, et al. Dioxins degradation and reformation during mechanochemical treatment[J]. Chemosphere, 2017, 180: 130-140.
- [35] CHEN Zhiliang, TAN Minghui, LU Shengyong, et al. Mechanochemical degradation of PCDD/Fs in fly ash within different milling systems[J]. Chemosphere, 2019, 223: 188-195.
- [36] 陈志良.机械化学法降解垃圾焚烧飞灰中二噁英及协同稳定化重金属的机理研究[D].杭州:浙江大学,2019.
- [37] LINDBERG D, MOLIN C, HUPA M. Thermal treatment of solid residues from WtE units: A review [J]. Waste Management, 2015, 37: 82-94.
- [38] 李润东,于清航,李彦龙,等.烧结条件对焚烧飞灰烧结特性的影响研究[J].安全与环境学报,2008(3):60-63.  
LI Rundong, YU Qinghang, LI Yanlong, et al. Effect of experimental condition on sintering characteristics of MSWI fly ashes [J]. Journal of Safety and Environment, 2008(3): 60-63.
- [39] GAN M, WONG G, FAN X, et al. Enhancing the degradation of dioxins during the process of iron ore sintering co-disposing municipal solid waste incineration fly ash [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 291: 125286.
- [40] LIU Y, ZHENG L, LI X, et al. SEM/EDS and XRD characterization of raw and washed MSWI fly ash sintered at different temperatures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162 ( 1 ): 161-173.
- [41] KARAMANOV A, ALOISI M, PELINO M. Sintering behaviour of a glass obtained from MSWI ash [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(9): 1531-1540.
- [42] AMES M, ZEMBA S, GREEN L, et al. Polychlorinated dibenzo ( p ) dioxin and furan ( PCDD/F ) congener profiles in cement kiln emissions and impacts [J]. Science of the Total Environment, 2012, 419: 37-43.
- [43] 张冬冬,王朝雄,方明.水泥窑协同处置垃圾焚烧飞灰的技术途径[J].水泥技术,2020(6):17-22.  
ZHANG Dongdong, WANG Chaixiong, FANG Ming. Technology approach of cement kiln co-processing fly ash from waste incineration [J]. Cement Technology, 2020(6): 17-22.
- [44] 关键,田书磊,郭斌.焚烧飞灰熔融特性与渣渣利用技术研究进展[J].河北工业科技,2013,30(6):466-471.  
GUAN Jian, TIAN Shulei, GUO Bin. Research progress of melting characteristics of MSWI fly ash and slag utilization [J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2013, 30 ( 6 ): 466-471.
- [45] XU T, WANG L A, ZENG Y, et al. Characterization of typical heavy metals in pyrolysis MSWI fly ash [J]. Environmental Technology, 2019, 40(26): 3502-3511.
- [46] CHIANG K, HU Y. Water washing effects on metals emission reduction during municipal solid waste incinerator ( MSWI ) fly ash melting process [ J ]. Waste Management, 2010, 30 ( 5 ): 831-838.
- [47] 林丽.水洗预处理及添加剂对飞灰高温熔融的影响研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2020.
- [48] 王学涛,金保升,仲兆平,等.添加剂对垃圾焚烧炉飞灰熔融特性的影响[J].锅炉技术,2005(3):72-76.  
WANG Xuetao, JIN Baosheng, ZHONG Zhaoping, et al. Influence of additives on melting characteristics of fly ashes from municipal solid waste incinerator [J]. Boiler Technology, 2005(3): 72-76.
- [49] CAO Y, LIU R, XU Y, et al. Effect of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO on characteristics of lightweight aggregates produced from MSWI bottom ash sludge ( MSWI-BAS ) [ J ]. Construction and Building Materials, 2019, 205: 368-376.
- [50] 李润东,聂永丰,王雷,等.成分对垃圾飞灰熔融过程重金属迁移的影响[J].清华大学学报(自然科学版),2004(9):1180-1183.  
LI Rundong, NIE Yongfeng, WANG Lei, et al. Heavy metal migration during vitrification of municipal solid waste incinerator fly ash [J]. Journal of Tsinghua University ( Science and Technology ), 2004(9): 1180-1183.
- [51] 王雷,金宜英,李润东. CaO/SiO<sub>2</sub> 对流化床焚烧飞灰熔融过程中重金属挥发的影响[J].环境污染与防治,2009,31(8):16-19.  
WANG Lei, JIN Yiyi, LI Rundong. Effect of CaO/SiO<sub>2</sub> on heavy metals volatilization during melting treatment of fluidized bed incinerator fly ash [J]. Environmental Pollution & Control, 2009, 31(8): 16-19.
- [52] 文娟,刘清才,杨剑.垃圾焚烧飞灰熔融过程烟气中重金属的迁移分布规律[J].环境科学学报,2010,30(1):148-152.  
WEN Juan, LIU Qingcai, YANG Jian. The migration and distribution of heavy metals in melting flue gas during the melting process of MSWI fly ash [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30 ( 1 ): 148-152.
- [53] 刘敬勇,孙水裕.焚烧飞灰高温过程中重金属的挥发及其氯转化特征[J].环境科学,2012,33(9):3279-3287.  
LIU Jingyong, SUN Shuiyu. Chlorination transformation and volatilization of heavy metals in fly ash from the incineration during the disposal process with higher temperature [J]. Environmental Science, 2012, 33(9): 3279-3287.
- [54] MA W, FANG Y, CHEN D, et al. Volatilization and leaching behavior of heavy metals in MSW incineration fly ash in a DC arc plasma furnace [J]. Fuel, 2017, 210: 145-153.
- [55] YANG S, CHIU W, WANG T, et al. Porous materials produced from incineration ash using thermal plasma technology [ J ]. Waste Management, 2014, 34(6): 1079-1084.
- [56] WANG Q, YAN J, 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.
- [57] WANG Q, YAN J, CHI Y, et al. Application of thermal plasma to vitrify fly ash from municipal solid waste incinerators [J]. Chemosphere, 2010, 78(5): 626-630.
- [58] ZHANG J, ZHANG S, LIU B. Degradation technologies and me-

- chanisms of dioxins in municipal solid waste incineration fly ash: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 250: 119507.
- [59] GOMEZ E, RANI D A, CHEESEMAN C R, et al. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 614-626.
- [60] KATOU K, ASOU T, KURAUCHI Y, et al. Melting municipal solid waste incineration residue by plasma melting furnace with a graphite electrode [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 386(2): 183-188.
- [61] ČARNOGURSKÁ M, LÁZÁR M, PUŠKÁR M, et al. Measurement and evaluation of properties of MSW fly ash treated by plasma [J]. *Measurement*, 2015, 62: 155-161.
- [62] YOUCAI Z, LIJIE S, GUOJIAN L. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 95(1/2): 47-63.
- [63] 刘元元, 王里奥, 林祥, 等. 城市垃圾焚烧飞灰重金属药剂配伍稳定化实验研究[J]. *环境工程学报*, 2007(10): 94-99.  
LIU Yuanyuan, WANG Li'ao, LIN Xiang, et al. Experimental study of the stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash by chemical agent matching [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007(10): 94-99.
- [64] VAVVA C, VOUSAS E, MAGOULAS K. Process development for chemical stabilization of fly ash from municipal solid waste incineration [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 125: 57-71.
- [65] 王金波, 秦瑞香, 袁茂林, 等. 复合化学螯合药剂稳定垃圾焚烧飞灰中的重金属 [J]. *化学研究与应用*, 2013, 25(10): 1397-1402.
- WANG Jinbo, QIN Ruixiang, YUAN Maolin, et al. Complex chelators for the stabilization of heavy metals in MSW incineration fly ash [J]. *Chemical Research and Application*, 2013, 25(10): 1397-1402.
- [66] 周斌, 胡雨燕, 陈德珍. 新标准下垃圾焚烧飞灰化学稳定技术的比选和研究 [J]. *环境科学学报*, 2009, 29(11): 2372-2377.  
ZHOU Bin, HU Yuyan, CHEN Dezhen. Selection of chemical stabilization technologies for treatment of fly ash from municipal solid waste incineration (MSWI) to meet the new landfill standard [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(11): 2372-2377.
- [67] XIE J, HU Y, CHEN D, et al. Hydrothermal treatment of MSWI fly ash for simultaneous dioxins decomposition and heavy metal stabilization [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2010, 4(1): 108-115.
- [68] BAYUSENO A P, SCHMAHL W W, MÜLLEJANS T. Hydrothermal processing of MSWI fly ash—towards new stable minerals and fixation of heavy metals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/3): 250-259.
- [69] JING Z, MATSUOKA N, JIN F, et al. Municipal incineration bottom ash treatment using hydrothermal solidification [J]. *Waste Management*, 2007, 27(2): 287-293.
- [70] YAMAGUCHI H, SHIBUYA E, KANAMARU Y, et al. Hydrothermal decomposition of PCDDs/PCDFs in MSWI fly ash [J]. *Chemosphere*, 1996, 32(1): 203-208.