

黄本生, 李西萍, 刘清才, 等. 2009. 垃圾焚烧飞灰冶金性能研究 [J]. 环境科学学报, 29(6): 1233-1239

Huang B S, Li X P, Liu Q C, et al. 2009. Metallurgical characteristics of fly ash from municipal solid waste incineration [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(6): 1233-1239

垃圾焚烧飞灰冶金性能研究

黄本生¹, 李西萍², 刘清才^{3,*}, 魏春梅³

1. 西南石油大学材料科学与工程学院, 成都 610500

2. 西南石油大学图书馆, 成都 610500

3. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030

收稿日期: 2008-07-30 修回日期: 2008-12-04 录用日期: 2009-04-03

摘要: 垃圾焚烧飞灰是危险废物因而必须进行处理. 用冶金高温熔融分离来处理飞灰是一个新的无害化处理方法. 在了解飞灰特性的基础上, 研究了飞灰的冶金性能. 对飞灰进行冷团造球, 并分析了球团的强度和浸出毒性; 测试了球团的粘度和融化性温度; 进行了飞灰球团高温熔融分离实验, 分析了熔渣中的重金属和浸出毒性. 实验结果表明, 飞灰的矿物组成主要是 CaO 、 SiO_2 等氧化物; 选择 7% 消石灰, 添加 1% 糖浆进行飞灰冷团造球, 并养护 18d 单个球团平均抗压强度可达到 1005 N, 球团的浸出毒性没有超标. 飞灰的融化性温度范围为 1250~1290°C, 此时的熔渣粘度较低; 飞灰高温熔融分离的适宜工艺参数为: 熔融温度 1400°C, 熔融时间 10min, 球团碱度 1.8, 金属熔池与飞灰球团配比为 5:4. 金属熔融分离效果很好; 飞灰经过 1300°C 以上的高温熔融, 熔渣远远低于浸出毒性标准.

关键词: 生活垃圾焚烧; 飞灰; 重金属; 熔融分离; 冶金性能

文章编号: 0253-2468(2009)06-1233-07 中图分类号: X705 文献标识码: A

Metallurgical characteristics of fly ash from municipal solid waste incineration

HUANG Bensheng¹, LIXiping², LIU Qingcai^{3,*}, WEI Chunmei³

1. Department of Materials Science and Engineering of Southwest Petroleum University, Chengdu 610500

2. Library of Southwest Petroleum University, Chengdu 610500

3. Department of Materials Science and Engineering of Chongqing University, Chongqing 400030

Received 30 July 2008 received in revised form 4 December 2008 accepted 3 April 2009

Abstract Fly ash from municipal solid wastes incineration (MSWI) must be disposed of effectively as hazardous waste. A new harmless disposal method is melting separation of heavy metals. Based on the characteristics of the known MSWI fly ash, the metallurgical characteristics of the fly ash were studied. The MSWI fly ash was made into pellets by cold agglomeration and analyzed for its compressive strength and leaching properties, as well as tested for its viscosity and melting temperature. The pellets were smelted at high temperatures to separate metals, and the slag was tested for heavy metal content and leaching properties. The results indicated that the mineral component of fly ash was mostly oxides such as CaO , SiO_2 . The optimal technology to make cold agglomerated pellets of fly ash was to add 7% hydrated lime and 1% industrial syrup, then cure for about 18 days. The mean compressive strength of a single pellet was up to 1005 N, and the leaching concentration of pellets did not exceed the Leaching Character Standard. The melting temperature range of the fly ash was from 1250°C to 1290°C, while the viscosity of the fly ash was comparatively low. The optimal conditions for melting separation were a melting temperature of 1400°C, melting period of 10 min, pellet basicity of 1.8 and ratio of metal melting bath to pellets of 5:4. The melting separation was highly efficient under these conditions. Furthermore, the heavy metal leaching concentration of fly ash slag was lower than the leaching standard when melted above 1300°C.

Keywords municipal solid wastes incineration (MSWI); fly ash; heavy metal; melting separation; metallurgy character

1 引言 (Introduction)

城市生活垃圾焚烧可以有效地破坏有机毒性

物质,降低垃圾的体积,而且可以回收能源,是生活垃圾资源化、无害化和减量化的主要处理技术,已成为当今世界上垃圾处理的主要方式之一. 与此同

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 50774107)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50774107)

作者简介: 黄本生 (1969-), 男, 副教授 (博士), E-mail: hbs2298@swpu.edu.cn * 通讯作者 (责任作者), E-mail: liuq@cqu.edu.cn

Biography HUANG Bensheng (1969-), male, associate professor (Ph. D.), E-mail: hbs2298@swpu.edu.cn * **Corresponding author**, E-mail: liuq@cqu.edu.cn

时,垃圾焚烧产生的飞灰含有较高浸出浓度的 Pb、Zn、Cd等重金属物质而成为危险废物,必须对其进行处置(黄本生等, 2003)。飞灰的处理方法有固化稳定化[水泥固化(蒋建国等, 2006; Choon, 2000)、沥青固化(陆鲁等, 2005)、熔融固化(陈德珍等, 2002; 赵光杰等, 2005)、化学药剂固化稳定化(蒋建国等, 2001; 叶墩旻等, 2008)]和重金属提取(Eghmy, 1997; 薛军等, 2008)。目前使用较多的是水泥固化+安全填埋。这种方法不仅成本高,而且还浪费土地资源,同时飞灰中的有用资源得不到利用。因此,开展垃圾焚烧飞灰综合利用是当前飞灰处理研究的热门课题之一。笔者提出新的处理方法,用冶金方法来处理飞灰和回收资源。研究思路是首先把飞灰冷固结成型,然后进入高炉(或直接进入电炉或转炉)进行冶炼。与垃圾焚烧飞灰熔融固化相比,这种方法是将飞灰直接加入冶金炉中,

不需要单独的加热设备,减少了能量消耗;同时飞灰中的金属元素除了挥发分离外(挥发金属需要另采用方法来回收),大部分进入金属熔池,回收金属元素,其余的物质成为冶金炉渣,可进行综合利用。因此该飞灰处理方法,不仅省去水泥固化,同时还可以回收利用其中的重金属和矿物。本文在了解飞灰特性的基础上,分析飞灰的矿物性质;采用粘结剂对飞灰进行冷固结球团成型,研究其粘度和熔化行温度;在铁浴下研究飞灰的熔融分离性等。飞灰的冶金性能研究结果,为进一步研究垃圾焚烧飞灰的冶金处理提供重要的参考依据。

2 飞灰的特性 (Characteristics)

2.1 飞灰的物理性质

飞灰试样分别取自重庆垃圾焚烧厂,飞灰的物理性质见表 1。

表 1 飞灰物理性质*

Table 1 The physical properties of fly ash

湿度	吸水性	热灼减率	松散密度 /(g cm^{-3})	压实密度 /(g cm^{-3})
3.78%	140%	9.19%	0.6723	0.9571

* 表中数据为平均值

2.2 飞灰的重金属含量

飞灰吸附了较多的挥发性元素如 Cl、Pb、Cd

Zn、Sb、Se化合物及单体富集物。飞灰中的主要重金属及其含量见表 2。

表 2 飞灰中的重金属含量

Table 2 The heavy metal contents in the fly ash

飞灰	Hg	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Cr	Fe
F1	52	4614	345	1564	26.7	64.7	134	2584
F2	58	4599	356	1578	26.4	68.3	126	2588
F3	55	4588	328	1533	27.9	66.4	127	2586
F4	54	4586	334	1546	28.6	68.3	134	2579
F5	53	1648	361	1527	25.7	62.5	141	2581
平均值	54.4	4007	344.8	1549.6	27.06	66.04	55	2584

3 实验方法及设备 (Methods and apparatus)

3.1 实验原料

飞灰样品取自重庆市同兴垃圾焚烧厂,分 5 次采取;消石灰采用普通的消石灰;生铁选用重钢集团的现场生铁。

3.2 实验设备

主要实验设备包括 DM ax-III 型 X 射线衍射仪(日本理光公司)、X 射线荧光分析仪、原子吸收

分光光度计、CMT5105 电子万能试验机、粘度测定仪、圆盘式造球机和高温熔融实验装置等。

飞灰冷固结球团采用圆盘式造球机。飞灰的造球可分为 3 个成长阶段:成核阶段、过渡阶段、小球长大阶段。生球在直径为 800mm 的小型造球盘上制备。造球示意图见图 1。高温熔融实验装置如图 2 所示,熔融炉炉膛内径为 100mm,高 600mm,设备温度上限为 1600℃。

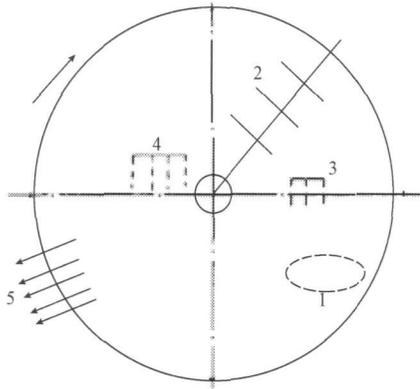


图1 造球机工作示意图(1. 下料点;2. 刮刀;3. 滴水;4. 雾状水;5. 出球点)

Fig. 1 Schematic of the pellet-forming machine (1. Material input port; 2. Scraper; 3. Dripping water; 4. aspirated water; 5. Pellet-out port)

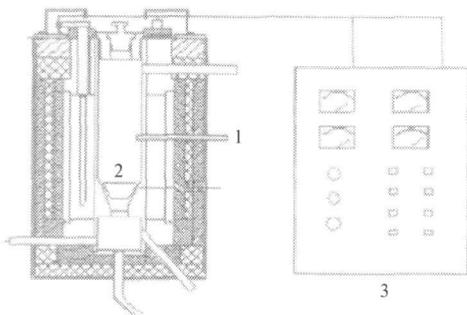


图2 垃圾焚烧飞灰熔融实验装置(1. 炉膛;2. 样品坩埚;3. 控制柜)

Fig. 2 The melting device of MSWI fly ash (1. Hearth; 2. Crucible; 3. Controller)

3.3 实验方法

先进行飞灰的矿物物相, 了解其矿物性质.

然后进行不同配比的飞灰冷固结球团造球成型. 选用飞灰样品 F1 来进行造球. 圆盘造球机额定电流为 2.58A, 圆盘倾角调节为 43~45°, 转速 23 r min⁻¹ 左右, 造球时间 15min. 球团水分控制在

9.5%~10.5%. 生球中 8~15mm 粒级占 95% 以上, 取 10~12mm 的球团作为实验球团.

对球团进行抗压强度测试实验和浸出毒性实验. 将不同配比的飞灰球团样品, 每样选取 10 个粒度均匀的生球 (通常直径为 12mm 左右) 在压力机上加压 (压下速度 $\leq 10\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$), 直到破裂为止. 电脑将自动记录生球破裂时的压力, 然后求出 10 个球破裂时的平均压力值, 作为该种飞灰球团生球的平均抗压强度. 为了了解飞灰球团贮存时可能发生重金属浸出, 根据危险废物的浸出毒性鉴别标准 (GB5085.2-1997) 对所选取飞灰球团进行浸出毒性实验.

飞灰的粘度和熔化性温度测定, 了解飞灰熔渣的熔化行为和流动性.

飞灰高温熔融分离实验. 用样品 F1 飞灰球团作为飞灰高温熔融试验样品. 将熔融炉加热到设定温度, 将盛装不同配比的飞灰球团和生铁样品的石墨坩埚放入炉内, 几分钟后不断搅拌金属熔池. 熔融过程中, 灰渣中重金属因扩散、重力等而沉在熔炉的底部而分离; 硅酸盐类残渣浮在铁水上面, 淬火后形成玻璃态物质, 可作为建材使用, 易挥发金属可在烟气中被分离 (本实验暂不考虑). 待灰渣完全熔融后保温一定时间, 将石墨坩埚取出并用水冷却. 称量反应后的渣、铁质量. 用 X 射线荧光分析仪测定实验后熔渣中重金属含量, 并进行浸出毒性实验. 并分析铁中的重金属含量, 了解飞灰中重金属的分离情况. 每次添加飞灰球团量为 200g

4 实验结果 (Results)

4.1 飞灰的矿物组成

飞灰的矿物成分见表 3 通过 X 射线衍射分析仪 (XRD) 对原始飞灰进行矿物组成分析, 见图 3

表 3 飞灰的成分

Table 3 The components of fly ash

成分	CaO	SiO ₂	SO ₃	Cl	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅
F1	25.38%	18.43%	9.29%	10.90%	6.48%	8.63%	5.44%	4.52%	2.52%	2.73%
F2	25.13%	18.64%	9.43%	10.86%	6.48%	8.87%	5.23%	4.68%	2.63%	3.02%
F3	25.66%	18.51%	9.42%	10.56%	6.23%	8.43%	5.59%	4.55%	2.54%	2.33%
F4	25.43%	18.47%	9.22%	10.85%	6.43%	8.66%	5.42%	4.53%	2.51%	2.73%
F5	25.33%	18.53%	9.36%	10.76%	6.38%	8.53%	5.47%	4.58%	2.53%	2.46%
平均值	25.39%	18.52%	9.34%	10.79%	6.40%	8.64%	5.43%	4.57%	2.53%	2.66%

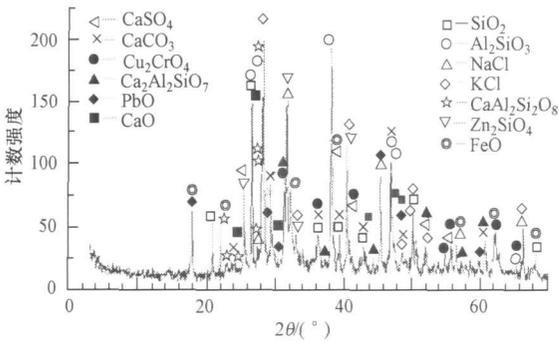


图 3 飞灰的 X 射线衍射图谱及物相组成

Fig 3 X-ray diffraction pattern and phase compositions of the fly ash

表 4 飞灰球团的配料及球团强度

Table 4 The composition and compressive strength of MSW fly ash pellets

飞灰试样	消石灰	飞灰	球团强度 / (N·球 ⁻¹)					
			2d	5d	8d	11d	15d	18d
Q1	3%	97%	19	119	317	512	705	758
Q2	3%	95%	22	146	354	574	801	881
Q3	7%	93%	28	227	523	758	951	1005
Q4	9%	91%	36	163	287	407	581	647
Q5	10%	90%	39	143	251	318	437	504

4.3 飞灰球团中重金属浸出毒性实验结果

选用 3% 消石灰和 1% 工业糖浆作粘结剂的飞灰球团, 其养护时间为 11D 对固化球团作浸出毒性实验, 结果见图 4

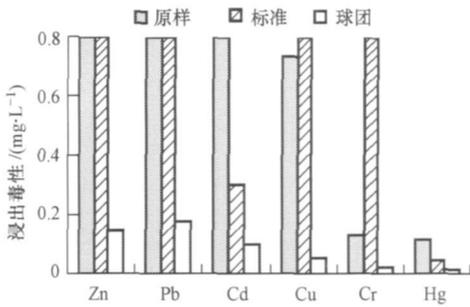


图 4 飞灰球团重金属浸出毒性

Fig 4 The heavy-metal leaching concentration of fly ash pellets

4.4 粘度及熔化性温度的测定

任何冶炼过程都要求熔渣有适宜的粘度, 这个性质不仅关系到冶炼过程能否顺利进行, 而且对传热、传质、反应的速率以及金属在熔渣中的损失、炉

4.2 冷固结球团

飞灰冷固结球团成型的目的是: 有一定的强度, 满足运输要求; 防止冶炼时飞灰粉末飞出; 改善冶金性能; 防止运输或贮存时飞灰中的重金属浸出。

在冷固结原料中加入一些添加物, 可改善物料的成球性. 本实验选用糖浆, 配比为 (消石灰 + 飞灰) 总量的 1%. 球团的配料及强度见表 4

衬的寿命等都有影响. 粘度与温度的关系为 $\lg \eta = B + b/T^2$ (b, B 为常数). 粘度开始急剧改变的所谓转折温度, 是熔渣熔融后达到开始自由流动的温度, 称为炉渣的熔化性温度, 可由 $\eta-T$ 曲线上的转折点确定其值. 飞灰的粘度和熔化性温度见表 5

表 5 飞灰的粘度和熔化性温度测定

Table 5 The viscosity and melting temperature of fly ash

飞灰	粘度 / (Pa·s ⁻¹)			熔化性温度 / °C
	1500°C	1400°C	1300°C	
F1	0.40	0.77	1.20	1280
F2	0.62	0.81	1.12	1260
F3	0.57	0.74	1.09	1250
F4	0.49	0.63	0.92	1290
F5	0.47	0.63	0.81	1270

4.5 飞灰熔融分离实验

不同飞灰样品在不同的实验条件下, 完全熔融一段时间后, 自然冷却. 然后进行测试. 样品熔渣中的重金属含量见表 6

表 6 飞灰熔渣的成分

Table 6 The content of fly ash slag

试样	试验条件					飞灰渣的成分含量							
	温度 / °C	时间 / min	球团 / g	生铁 / g	碱度	Ca	Si	Fe	Zn	Pb	Cr	Cd	Hg
原样						40.56%	22.483%	23.953%	3.936%	1.9612%	1.2567%	1.0356%	0.5192%
1#	1300	10	200	150	1.0	37.00%	31.792%	17.098%	0.558%	0.1253%	0.183%	0.1003%	0.0888%

续表 6

试样	试验条件					飞灰渣的成分含量							
	温度 / $^{\circ}\text{C}$	时间 /min	球团 /g	生铁 /g	碱度	Ca	Si	Fe	Zn	Pb	Cr	Cd	Hg
2 [#]	1300	20	200	200	1.4	42.40%	30.882%	16.906%	0.495%	0.0663%	0.173%	0.0718%	0.0837%
3 [#]	1300	30	200	250	1.8	35.69%	26.256%	26.459%	0.392%	0.0517%	0.252%	0.0221%	0.0336%
4 [#]	1400	10	200	200	1.8	44.15%	37.05%	8.000%	0.1260%	0.0112%	0.053%	0.0184%	0.0428%
5 [#]	1400	20	200	250	1.0	30.01%	34.36%	25.217%	0.1095%	0.0311%	0.0563%	0.0278%	0.0431%
6 [#]	1400	30	200	150	1.4	34.71%	37.872%	13.180%	0.1039%	0.0277%	0.066%	0.0142%	0.0491%
7 [#]	1500	10	200	250	1.4	38.94%	25.832%	18.08%	0.1860%	0.0021%	0.021%	0.0051%	0.0367%
8 [#]	1500	20	200	150	1.8	41.84%	40.92%	6.040%	0.0542%	0.0068%	0.018%	0.0023%	0.0313%
9 [#]	1500	30	200	200	1.0	43.39%	40.162%	6.171%	0.0352%	0.0023%	0.0084%	0.0034%	0.0027%

注:表中碱度为渣中 CaO/SiO_2 的比值

4.6 飞灰熔融分离后铁合金中重金属含量分析

为了进一步确定飞灰中重金属的迁移,对飞灰熔融分离冷却后铁合金中重金属含量进行了分析。因为飞灰中重金属含量很低,在飞灰熔融过程中,有些重金属可能全部挥发到烟气中,有的也可能会

沉积到铁水中,即使全部沉积铁水中,也不能保证在铁水中扩散均匀,因此不能准确地分析出铁中重金属含量,但可以了解飞灰中重金属迁移方向。选取 1[#], 4[#], 7[#] 飞灰试样熔融反应冷却后铁合金进行重金属含量分析,结果见表 7。

表 7 熔融分离后铁中重金属含量

Table 7 The content of heavy metals in iron after melting separation

试样编号	Zn	Pb	Cr	Cd	Hg
生铁	1.224%	0.014%	-	-	1.021%
1 [#]	2.225%	1.023%	0.673%	0.8631%	2.029%
4 [#]	3.306%	1.669%	1.136%	1.1142%	2.887%
7 [#]	5.451%	3.108%	1.174%	1.3861%	3.086%

4.7 熔渣的浸出毒性

性实验,结果见表 8。

选取飞灰样品 1[#], 2[#], 4[#], 6[#], 7[#] 的熔渣做浸出毒

表 8 熔渣的浸出毒性

Table 8 The leaching toxicity of the slag

金属名称	飞灰浸出值	熔渣浸出液浓度 /(mg L^{-1})					浸出毒性标准 /(mg L^{-1})
		1 [#]	2 [#]	4 [#]	6 [#]	7 [#]	
Zn	57.32	2.87	1.21	1.241	-	-	50
Pb	23.756	-	-	-	-	-	3.0
Cd	1.2696	0.288	0.214	0.035	-	-	0.3
Cu	0.7326	0.043	-	-	-	-	50
Cr	0.1272	-	-	-	-	-	1.25
Hg	0.11346	0.0388	0.021	-	-	-	0.05

5 实验结果分析 (Discussion)

5.1 矿物性质

飞灰的矿物质组成较复杂,主要为 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 Zn_2SiO_4 、 P_2O_5 、 CaCO_3 、 CaSO_4 等物质。飞灰中平均含量最高的是: CaO 为 25.39%, 其次 SiO_2 为 18.53%。

从 XRD 测定结果看出: 飞灰的物相主要是 CaO 、 CaCO_3 、 SiO_2 、 KCl 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Al_2SiO_5 、 $\text{Ca}_2\text{ASiO}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 PbO 、 FeO 、 CaC_2O_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Zn_2SiO_4 和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 等,这和表 3 分析结果一致。飞灰中 Zn、Pb 大部分是以 ZnO 、 PbO 的形态存在,其次以硅酸盐和铁酸盐形式存在,而 Hg、Cr、Cd 多以氧化物形式存在。其它相的分析很难建立,因为 XRD

图中有大量小的层叠峰,表明样品中包含有大量非晶态成份.由于重金属以氧化物和氯化物的形式存在,而增加了重金属的浓度.

5.2 飞灰冷固结球团强度

从表 4 中可看出,用消石灰和工业糖浆混合造球时,飞灰球团强度随消石灰加入量的增加而呈现出先升高后降低的趋势,并随养护期增加而增加.当养护时间大于 5d 后,5 种球团的强度迅速升高,球团强度差值逐渐扩大.当养护时间大于 18d 后,球团强度的变化幅度明显的减慢.消石灰加入量小于 7% 时,球团强度随消石灰加入量增加而上升.然而,当消石灰加入量超过 7% 后,球团强度反而下降.当加入 10% 消石灰作粘结剂时,球团的强度反而比加入量为 7% 和 9% 消石灰作粘结剂的球团强度要低.实验证明,与消石灰单独作粘结剂相比,球团强度要提高 1~2 倍,且养护时间明显增加.故选择 7% 消石灰作粘结剂时,球团各项强度较佳,养护时间为 18d 左右,强度最高,可达到 $1005 \text{ N} \cdot \text{球}^{-1}$. 根据本实验情况,选择 3% 消石灰 + 1% 工业糖浆作粘结剂,养护时间为 11d 的飞灰球团,其抗压强度为 $550 \sim 600 \text{ N} \cdot \text{球}^{-1}$,完全满足实验要求,因此选取它做重金属浸出毒性实验、粘度测定和熔融实验.

5.3 飞灰冷固结球团重金属浸出毒性

与飞灰原样相比,重金属的浸出毒性明显减少,可见消石灰对飞灰中重金属的固化效果非常好,各种重金属的浸出浓度低于固体废物浸出毒性鉴别标准.飞灰冷固结球团后,满足运输和冶炼的要求.

5.4 粘度及熔化性温度

从表 5 中可以看出,随实验温度升高,粘度降低;飞灰的熔融性温度随 CaO 含量的增加而升高,飞灰熔化性温度范围为 $1250 \sim 1290^\circ\text{C}$,此时熔渣粘度较低.

5.5 飞灰熔融分离

飞灰高温熔融的目的在于将大部分金属熔融、扩散迁移到铁水中形成铁合金,少量不能迁移的重金属固结在致密的熔渣晶格结构中,从而回收飞灰中的部分重金属,使熔渣中的重金属溶出可能性大大降低,从而达到飞灰无害化处理的目的.

从表 6 中可以看出,渣中 Ca 和 Si 含量占 60% 以上,且几种重金属的含量与原飞灰球团样品相比明显降低,说明采用熔融分离的处理方式有很好的回收效果.而渣中含铁量却一直波动,可能在熔融

过程中金属熔池搅拌不均匀,或熔融后渣铁分离不完全.

经过对正交设计实验结果的方差分析检验和二次线性回归分析,并对熔融温度、碱度、金属熔池配比进行单因素水平分析,得出了高温熔融分离飞灰中重金属元素的最佳方法和适宜工艺参数为:熔融温度 1400°C ,熔融时间 10min,球团碱度 1.8 (二元碱度),金属熔池与飞灰球团配比为 5:4

由于金属熔池的温度较高,飞灰中的部分金属元素发生挥发,挥发的金属需要另采用方法来进行回收.飞灰中的金属元素除了挥发以外,少量的进入熔渣,大部分金属元素进入金属熔池而被回收.因为将飞灰直接加入冶金炉中,对于大量的钢铁液来说,飞灰中少量的金属元素进入钢中,对钢铁的成分和组织性能不会产生有害的影响,甚至飞灰中的有些金属元素还是有益元素.飞灰处理产生的熔渣进入冶金炉渣,随冶金炉渣做进一步处理或综合利用.所以用金属冶金分离处理垃圾焚烧飞灰,不仅可以处理垃圾焚烧飞灰,还可以回收大部分金属元素.

5.6 铁合金中的重金属含量

由于飞灰中 Zn、Hg 易挥发,熔融过程中不可避免的重金属会挥发到烟气中,因此,不能确定重金属向铁水中沉积量.由于实验条件的限制,没有对烟气中重金属挥发量进行定量分析.为了进一步确定飞灰中重金属的迁移,选取 1[#], 4[#], 7[#] 飞灰试样熔融反应冷却后铁合金进行重金属含量分析.从表 7 中可以看出,熔融反应后铁中重金属含量仍然有所增加,表明飞灰中重金属没有全部挥发到烟气中,而是部分向铁水中扩散沉积.由于飞灰中的重金属含量本身就少,加上实验条件限制,铁合金中测出重金属元素,说明飞灰中的部分重金属可以通过铁浴熔融分离来进行冶金处理的.

5.7 熔渣的浸出毒性

从表 8 可以看出,除 1[#] 试样 (1300°C) 的 Zn、Cd、Cu、Hg 均有浸出外,其它样品的熔渣中重金属元素大多数未检验出.飞灰在 1300°C 左右熔融后,就已达无害化标准.当温度高于 1400°C 后,无害化效果非常明显,不存在重金属浸出毒性的问题.所以,如果单考虑熔渣对环境的影响,在工业化熔融分离处理飞灰时,可以考虑将熔融温度控制在高于 1300°C 左右,而并不需要温度越高越好,以达到节能效果,降低运行成本.但从熔渣的进一步资源

化考虑, 需要将熔融温度提高到 1400℃, 以使熔渣致密、强度高、无二次污染的危险。另外, 从飞灰和熔渣的浸出对比来看, 飞灰中 Pb 严重超标, 而熔渣中 Pb 未检测到, 这可能是由于熔融过程重金属挥发以及熔融后熔渣结构发生变化等原因引起。熔渣在不同温度下的重金属浸出值也并没有一致地随温度升高而降低, 有的元素有少量波动。

6 结论 (Conclusions)

1) 由于焚烧过程中焚烧炉内的强氧化环境, 使飞灰中矿物组成主要以氧化物形式存在, 主要氧化物是 CaO、SiO₂, 次要氧化物是 Al₂O₃、Na₂O、K₂O、Fe₂O₃ 等, CaO 的平均含量最高可达 25.39%。

2) 用消石灰和工业糖浆混合进行飞灰冷固结球团成型, 球团抗压强度高, 选择 7% 消石灰并添加糖浆, 养护时间为 18d 左右, 单个球团平均抗压强度可高达 1005 N。在本实验条件下, 选用 3% 消石灰加 1% 工业糖浆, 养护时间为 11d 左右的球团, 其抗压强度为 550~600 N·球⁻¹; 球团的浸出毒性没有超标。可以满足运输和冶金的要求。

3) 飞灰的熔化温度升高, 可使熔渣的粘度降低; 飞灰的熔化性温度随 CaO 含量的增加而提高, 熔化性温度范围为 1250~1290℃, 此时的熔渣粘度较低。飞灰熔融温度应在 1260℃ 以上为宜。

4) 飞灰高温熔融, 除了金属挥发外, 少量的固结在熔渣中, 部分重金属会进入熔池; 飞灰高温熔融分离的适宜工艺参数为: 熔融温度 1400℃, 熔融时间 10min, 球团碱度 1.8 (二元碱度), 金属熔池与飞灰球团配比为 5:4。

5) 经过 1300℃ 以上的高温, 飞灰熔融后的熔渣就不再具有浸出毒性; 若考虑灰渣进一步资源化, 可将熔融温度提高至 1400℃ 左右。

参考文献 (References):

陈德珍, 张鹤声, 龚佰勋. 2002 垃圾焚烧炉飞灰的低温玻璃固化初步研究 [J]. 上海环境科学, 21(6): 344—349
 Chen D Z, Zhang H S, Gong B X. 2002 Preliminary study on MSW I fly ash vitrification at lower temperature [J]. Shanghai Environmental Sciences 21(6): 344—349 (in Chinese)
 Eghly T T, Cramell B S, Butler L G, et al. 1997. Heavy metal

stabilization in municipal solid waste combustion dry scrubber residue using soluble phosphate [J]. Environ SciTech 37: 3330—3338
 黄本生, 刘清才, 王里奥. 2003 垃圾焚烧飞灰综合利用研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 4(9): 12—15
 Huang B S, Liu Q C, Wang L A. 2003 The research progress in comprehensive utilization of MSW I fly ash [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control 4(9): 12—15 (in Chinese)
 蒋建国, 王伟, 李国鼎, 等. 2001 重金属螯合剂处理焚烧飞灰的稳定性实验研究 [J]. 上海环境科学, 20(3): 134—136
 Jiang J G, Wang W, Li G D, et al. 2001. Experimental study on chemical stabilization in treating fly ash with heavy metal chelating agent [J]. Shanghai Environmental Sciences 20(3): 134—136 (in Chinese)
 蒋建国, 赵振振, 王军, 等. 2006 焚烧飞灰水泥固化技术研究 [J]. 环境科学学报, 26(2): 230—235
 Jiang J G, Zhao Z Z, Wang J, et al. 2006. Study on cement solidification technology in treating with fly ash [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(2): 230—235 (in Chinese)
 陆鲁, 赵由才. 2005 生活垃圾焚烧飞灰预处理与稳定化研究 [J]. 环境卫生工程, 13(5): 58—61
 Lu L, Zhao Y C. 2005. Study on pretreatment and stabilization of domestic waste incineration fly ash [J]. Environmental Sanitation Engineering 13(5): 58—61 (in Chinese)
 Park C K. 2000 Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials [J]. Cement and Concrete Research, 30: 429—435
 薛军, 王伟, 汪群慧. 2008 传统酸浸和微波酸浸处理飞灰重金属的效果及重金属的形态变化特征 [J]. 环境科学, 29(2): 535—539
 Xue J, Wang W, Wang Q H. 2008. Traditional and microwave acid extraction of heavy metals from MSW I fly ash and their redistribution of fractions [J]. Environmental Science 29(2): 535—539 (in Chinese)
 叶敬旻, 王伟, 高兴保, 等. 2008 焚烧飞灰卫生填埋共处置的螯合稳定化技术研究 [J]. 环境科学, 29(4): 1119—1123
 Ye T M, Wang W, Gao X B, et al. 2008 Chelating stabilization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incinerators for co-disposal in sanitary landfill [J]. Environmental Science 29(4): 1119—1123 (in Chinese)
 赵光杰, 龚佰勋, 曹学义, 等. 2005 垃圾焚烧飞灰的熔融特性研究 [J]. 环境科学学报, 25(5): 670—674
 Zhao G J, Gong B X, Cao X Y, et al. 2005 Study on melting characteristics of MSW I fly ash [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 25(5): 670—674 (in Chinese)