

# 垃圾焚烧飞灰熔融固化处理过程特性分析

姜永海<sup>1,2</sup>, 席北斗<sup>2</sup>, 李秀金<sup>1</sup>, 王琪<sup>2</sup>, 张晓萱<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学环境工程系, 北京 100029; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

**摘要:** 为研究熔融固化过程中飞灰主要成分的迁移转化规律, 在有温控的高温实验熔融炉中对垃圾焚烧飞灰进行了动态熔融固化实验研究, 对处理后的飞灰进行了 XRF、XRD 分析检测, 分析了飞灰熔融过程中熔融渣的主要成分、物相组成、碱度、挥发率和减容率的变化规律。试验结果表明: ①飞灰中主要成分  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的质量分数随着温度的升高而增加, 而主要成分  $\text{Cl}$  元素和  $\text{SO}_3$  则从原来的 20.59% 和 10.74% 分别降低到 0.15% 和 0.22%, 可见高含量  $\text{Cl}$  元素和  $\text{S}$  元素是引起飞灰熔融固化挥发率高的主要原因, 并且可能主要以氯化物和硬石膏的形式分解挥发, XRD 的测定结果也进一步证明了这一点。②飞灰熔融前, 碱度随温度的升高而显著降低, 但当温度达到流动温度后, 碱度值随温度的变化很小, 基本保持在 0.95 左右。③飞灰中盐类分解挥发主要发生在 1150℃~1260℃ 之间, 在飞灰熔融温度前约 100℃ 的范围内。

**关键词:** 垃圾焚烧飞灰; 熔融/玻璃化; 碱度; 过程分析

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0176-04

## Characteristics of Melting and Solidification Process of Fly Ash from Refuse Incinerator

JIANG Yong-hai<sup>1</sup>, XI Bei-dou<sup>2</sup>, LI Xiu-jin<sup>1</sup>, WANG Qi<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-xuan<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

**Abstract:** This study was conducted to investigate the migration patterns of main compositions of the fly ash from refuse incinerator during melting and solidification process. The experiment was performed in a hightemperature melting furnace with temperature controlled. X-ray fluorescence spectroscopy(XRF) and X-ray diffractometer(XRD) were used to analyzed the fly ash treated. The parameters investigated included main compositional contents, phase constituents, alkalinity, vaporation rate, volume reduction rate. The results show: ①During the metling and solidification process, the contents of  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{SiO}_2$  in fly ash increased as the temperature went up, but element  $\text{Cl}$  and  $\text{S}$  decreased from initial 20.59%, 10.74% to final 0.15%, 0.22%, respectively. This suggests that higher amount of  $\text{Cl}$  and  $\text{S}$  in original fly ash could lead to more vaporation in the form of chloride and calcium sulfate in the process, which was further verified by XRD analyzing result. ②The alkalinity decreased as melting temperature increased, but tended to be stable and maintained around 0.95 after temperature reached flowing temperature. ③The decomposition and vaporation of the salts in the fly ash mainly occurred in the temperatures between 1150℃ and 1260℃, which was approximately 100℃ lower than melting temperature.

**Key words:** fly ash from MSWI; melting and solidification; alkalinity; process analysis

熔融固化技术是目前国内外较先进的垃圾焚烧飞灰无害化处理方法, 飞灰熔融玻璃化处理可以彻底消除飞灰中的二噁英, 保证固化重金属的长期稳定性, 大大降低飞灰的体积; 同时, 熔融渣能再次用作土木、建筑等材料, 可以有效实现废物资源化利用<sup>[1~3]</sup>。

近年来, 国内外对垃圾焚烧飞灰熔融固化技术做了大量的研究并取得很多成果, 如 Sakai<sup>[3]</sup> 和 Young jun<sup>[4]</sup> 等研究了熔融处理后玻璃体物理特性以及重金属的浸出特性, Yi Ming Ku<sup>[5]</sup> 和李润东<sup>[6]</sup> 等人的研究表明熔融玻璃化对二噁英等剧毒有机物具有高效的去除效果, Ryo Yosie<sup>[7]</sup> 对熔融过程中重金属挥发性的影响因素进行了研究,

P. Kavourasa<sup>[8~10]</sup> 等人的研究证实熔融气氛( $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  以及空气) 对飞灰熔融温度有一定影响。为了降低处理成本, 陈德珍<sup>[11]</sup> 探讨了飞灰低温固化技术的可行性, 证实在加入适量添加剂的条件下飞灰的熔融温度可以降到 1000℃ 以下。目前, 对垃圾飞灰熔融过程的分析少有报道, 对垃圾飞灰熔融过程中的各主要成分的迁移转化规律缺少深入地研究, 影响了对飞灰熔融固化机理的认识。

收稿日期: 2004-05-29; 修订日期: 2004-08-12

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA644010); 国家科技攻关计划资助项目(2003BA614A)

作者简介: 姜永海(1977~), 男, 硕士, 主要从事固体废物处理处置技术与管理研究, 现在中国环境科学研究院工作。

本研究对垃圾焚烧飞灰熔融固化过程的特性进行了探讨,着重研究了熔融固化过程中主要物质成分的迁移转化规律,为有效控制飞灰熔融过程,降低垃圾飞灰熔融固化的处理成本提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验选用上海某生活垃圾焚烧厂布袋除尘器飞灰,飞灰粒径主要集中在106~250 $\mu\text{m}$ 之间,灰样呈灰色,pH值为12.45,用阿基米德法测定飞灰密度为2.80 $\text{kg}/\text{m}^3$ .

1.2 试验与分析检测方法

飞灰样品经混匀后,在105 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥8h,达恒重后保存待用.将60g的飞灰样品装入250mL的坩锅中,试验时把8个装有样品的坩锅一次性放入高温熔融炉内,关上炉门升温至指定的温度后,恒温30min,取出一个坩锅,然后迅速关上炉门继续升温到下一指定温度,按相同的方法直至取出最后一个坩锅,所取出的坩锅在室温下自然冷却,保存处理后的灰样供分析用,本实验设定温度为800 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$ 、1100 $^{\circ}\text{C}$ 、1150 $^{\circ}\text{C}$ 、1200 $^{\circ}\text{C}$ 、1260 $^{\circ}\text{C}$ 和1350 $^{\circ}\text{C}$ .

收集经处理后的灰样和熔渣,利用日本理学XRF-1700型荧光光谱仪<sup>[12]</sup>分析测定其化学成分;物相鉴定采用日本理学D/max-RB型X射线衍射仪(XRD).

2 结果与讨论

2.1 主要成分的变化

垃圾焚烧飞灰的成分复杂,而且各种成分的含量与垃圾的种类、垃圾焚烧前处理工艺、焚烧炉炉型、焚烧工艺参数和烟气处理工艺等很多因素有关.而飞灰的主要成分含有 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Cl}$ 等,其一般占总重量的90%左右,因此研究这些物质在飞灰熔融固化过程中的变化规律尤为重要.试验选用的飞灰化学成分如表1,其中主要成分含量达到94%,这些成分在熔融过程中含量的变化如图1所示,从图中可以看出, $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 的含量随着温度的增加而升高,当温度在1260 $^{\circ}\text{C}$ 和1350 $^{\circ}\text{C}$ 时,熔融渣中三者的总百分含量从原灰的47%上升到90%左右;熔融过程中 $\text{SO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{Cl}$ 在熔融渣中的比例随着温度的升高而减小,其在原灰中的质量分数分别是10.74%、8.58%、3.81%、20.59%,而当温度升高到1350 $^{\circ}\text{C}$ 时,这些物质在熔融渣中的质量分数已经降低到0.22%、0.04%、0.23%和0.15%;根据熔融渣成分的变化可以推测它们主要以氯化物和硫化物的形式分解挥发;并且,在整个熔融过程中, $\text{Cl}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 均在进行分解,而 $\text{SO}_3$ 的分解挥发则主要发生在1150 $^{\circ}\text{C}$ ~1260 $^{\circ}\text{C}$ 之间.

表1 灰样的化学成分

Table 1 Chemical compositions of fly ash

| 成分(质量分数)/% |                  |                                |                 |                  |                   |                                |       |      | 重金属含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ |     |      |       |        |
|------------|------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|--------------------------------|-------|------|---------------------------------------|-----|------|-------|--------|
| CaO        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cl    | 其它   | Cd                                    | Cr  | Cu   | Pb    | Zn     |
| 32.77      | 10.77            | 3.32                           | 10.74           | 8.58             | 3.81              | 3.28                           | 20.59 | 6.14 | ND                                    | 752 | 1600 | 4 856 | 10 913 |

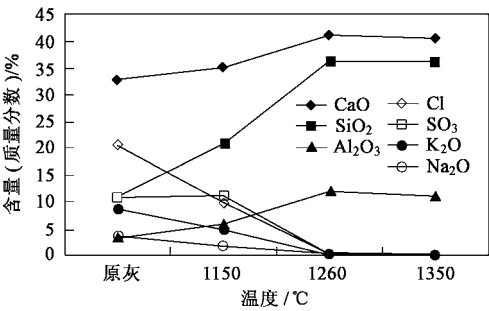


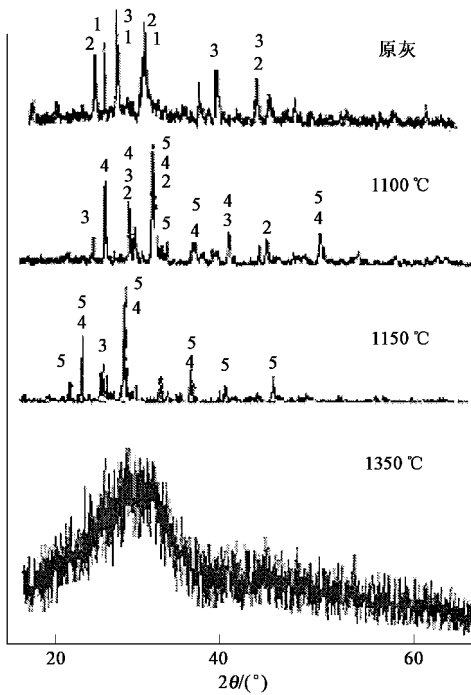
图1 熔融固化过程中熔融渣的主要成分含量的变化  
Fig.1 Changes of the main compositional contents during melting and solidification process

2.2 物相构成

为了更好地研究熔融过程中各种物质的迁移转化,对原始飞灰和处理过程中的灰渣进行了物相分

析,图2给出了不同温度下飞灰的XRD分析结果,原灰含有的物相组成较为复杂,主要有食盐( $\text{NaCl}$ )、钾盐( $\text{KCl}$ )和 $\text{CaCl}_2\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,而在原灰中含量较高的 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及S元素都以非晶体的形式存在;当飞灰的处理温度达到1100 $^{\circ}\text{C}$ 时,硬石膏( $\text{CaSO}_4$ )、钙铝黄长石( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ )和钾盐( $\text{KCl}$ )成为主要的物相,硬石膏的形成是此温度段的一个重要特征,说明此温度下S元素主要以 $\text{CaSO}_4$ 的形式被固定在熔融渣中;随着温度升高到1150 $^{\circ}\text{C}$ 后,钙铝黄长石的特征峰最强,硬石膏特征峰已经较弱,此时,钙铝黄长石较为稳定,而 $\text{CaSO}_4$ 已经开始分解,进而造成烟气中硫含量的不断增加;当温度升到1350 $^{\circ}\text{C}$ 时,所有的物相均被破坏,熔融渣已经变成了非晶体——玻璃体,从熔融渣的成分

可以看出 Cl 元素和 S 元素已基本完全挥发。



1 .CaCl<sub>2</sub> Ca(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; 2 .NaCl ;3 .KCl ;4 .CaSO<sub>4</sub> ;5 .Ca<sub>2</sub>Al(AlSi)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

图 2 飞灰的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the fly ash

### 2.3 碱度的变化

飞灰的碱度(*k*)是指飞灰中总碱性氧化物与总酸性氧化物质量分数比,一般可以用下式表示:

$$k = \frac{(CaO + Fe_2O_3 + MgO + K_2O + Na_2O)}{(SiO_2 + Al_2O_3)}$$

碱度是飞灰成分的综合反映,很多学者<sup>[13~15]</sup>研究了原始飞灰的碱度同流动温度的关系,认为当原始飞灰的碱度在 1 左右时飞灰的流动温度最低;本实验分析了飞灰在升温处理过程中碱度随温度的变化趋势.结果显示(图 3),在达熔融温度前,随着温度的升高,飞灰的碱度呈逐渐下降趋势;达熔融温度后,飞灰的碱度不再随温度而变化,稳定在 0.95

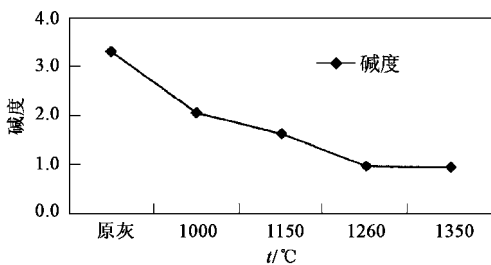


图 3 温度对碱度的影响

Fig.3 Effect of temperature on alkalinity

左右.这说明,在升温过程中,随着碱性氧化物 CaO、MgO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 分解以及 S、Cl 等元素大量挥发,飞灰中酸性氧化物和碱性氧化物的总含量都有所增加,但由于熔融过程中酸性氧化物几乎没有分解挥发量,而碱性氧化物 CaO 部分分解,使得碱度随温度升高逐渐下降,当温度达到熔融温度时,碱性氧化物和酸性氧化物在熔融渣中的含量接近(即 *k* 约为 1 时),高于熔融温度后,飞灰的挥发量很小,因此碱度变化也很小.

### 2.4 挥发率和减容率

挥发率和减容率不仅可以反映飞灰熔融固化过程中各成分发生反应的剧烈程度,而且也是判断熔融固化处理效果的重要指标,因此分析了试验范围内挥发率和减容率的变化规律.试验条件下,在 800 °C ~ 1 150 °C 范围内,飞灰的挥发率变化较为平缓(图 4),当温度在 1 150 °C 时,挥发量仅为 13.5 %,但当温度升至 1 150 °C ~ 1 260 °C 之间时,飞灰的挥发率迅速升高到 33.8 %,增大了 23.3 %,此后,随着温度的进一步升高,挥发率变化趋缓.从图 5 也可以发现,减容率变化主要发生在 1 150 °C ~ 1 260 °C 范围内,从 13 % 增大到 85 %;在 1 260 °C ~ 1 350 °C 之间熔融渣的体积和质量的变化都很小.

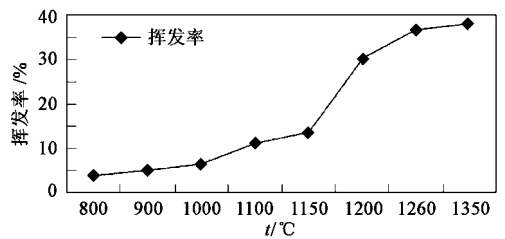


图 4 温度对挥发率的影响

Fig.4 Effect of temperature on vaporation rate

温度低于 1 150 °C 时,飞灰的挥发量主要是由部分低熔点氯化物(如 CaCl<sub>2</sub>、KCl 和 NaCl)分解和一些低沸点的重金属(如 Pb、Cd)挥发引起的.在 1 150 °C ~ 1 260 °C 温度范围内,飞灰各成分之间发生了剧烈的反应,氯化物几乎完全分解,硫元素以 CaSO<sub>4</sub> 的形式参加反应并挥发到烟气中,导致飞灰挥发量的增加,因此可以推测,Cl 和 S 含量越高,飞灰的挥发率也就越大.飞灰的减容率变化情况也进一步证实了这一点(图 5).飞灰在 1 150 °C 下没有熔化,当温度达到 1 260 °C 时,就可以观察到熔化现象.这说明,盐类、金属的挥发和体积的减少主要集中在熔融前的 100 °C 左右的范围内.

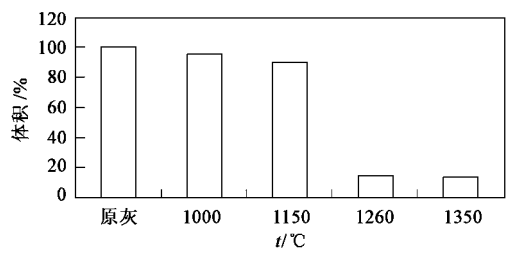


图 5 温度对减容率的影响

Fig.5 Effect of temperature on volume reduction rate

3 结论

(1) 在飞灰的熔融固化过程中,其主要成分发生很大变化,原灰中含量较高的  $\text{Cl}$  和  $\text{SO}_3$  在熔融温度下熔融渣中已经检测不到,而  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  在熔融渣中的比例达 90 % 以上,因此可以证实含  $\text{Cl}$  和  $\text{S}$  较高的飞灰挥发率较大。

(2) 飞灰中的  $\text{Cl}$  元素主要以金属氯化物(如  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  以及重金属氯化物)的形式挥发到烟气中, $\text{S}$  元素主要以  $\text{CaSO}_4$  的形式分解挥发。

(3) 飞灰体积的减少、金属氯化物和  $\text{CaSO}_4$  的分解挥发主要集中在飞灰流动温度前大约 100 °C 范围内。

(4) 飞灰熔融前,碱度随温度的升高而显著降低,但当温度达到流动温度后,碱度值随温度的变化很小,基本保持在 0.95 左右。

参考文献:

[ 1 ] Sabbasa T, Polettinib A. Management of municipal solid waste incineration residues [ J ]. Waste Management, 2003, 23: 61 ~ 88 .  
[ 2 ] Sakanoa M, Tanakaa M. Application of radio-frequency thermal plasmas to treatment of fly ash[ J ]. Thin Solid Films, 2001, 386: 189 ~ 194 .

[ 3 ] Sakai S, Hiraoka M, et al. Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes[ J ]. Waste Management, 2000, 20: 249 ~ 258 .  
[ 4 ] Young J, Jong H. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator[ J ]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 91B: 83 ~ 93 .  
[ 5 ] Kuo Yr Ming, Lin Ta-Chang. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during vitrification of incinerator ash in a coke bed furnace[ J ]. Chemosphere, 2003, 51: 313 ~ 319 .  
[ 6 ] 李润东, 聂永丰, 等. 添加剂对垃圾焚烧飞灰熔融过程二噁英分解的影响[ J ]. 环境科学, 2004, 25(1): 144 ~ 148 .  
[ 7 ] Ryo Y, Nishimura M, et al. Influence of ash composition on heavy metal emission in ash melting process[ J ]. Fuel, 2002, 81: 1335 ~ 1340 .  
[ 8 ] Kavourasa P, Kaimakamisa G. Vitrification of lead-rich solid ashes from incineration hazardous industrial wastes[ J ]. Waste Management, 2003, 23: 361 ~ 371 .  
[ 9 ] Young J P, Jong H. Conversion to glass-ceramics from glasses made by MSW incinerator fly ash for recycling[ J ]. Ceramics International, 2002, 28: 689 ~ 694 .  
[ 10 ] Cheng T W, Chen Y S. On formation of  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash[ J ]. Chemosphere, 2003, 51: 817 ~ 824 .  
[ 11 ] 陈德珍, 张鹤声, 等. 垃圾焚烧炉飞灰的低温固化初步研究[ J ]. 上海环境科学, 2002, 63: 43 ~ 349 .  
[ 12 ] Maria C, Somogyi A. Synchrotron radiation induced X-ray fluorescence spectroscopy on municipal solid waste fly ashes. Spectrochimica Acta, 2001, 561B: 355 ~ 1365 .  
[ 13 ] 李润东, 池涌, 等. 城市垃圾焚烧飞灰熔融动力学研究[ J ]. 浙江大学学报(工学版), 2002, 5: 498 ~ 453 .  
[ 14 ] Faguang L, Naiqian F, Lu Xinying. An experimental study on the properties of resistance to diffusion of chloride ions of fly ash and blast furnace slag concrete [ J ]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 989 ~ 992 .  
[ 15 ] 阎常峰, 林伯川, 陈恩鉴, 陈勇. 垃圾焚烧灰渣的成分分析及其熔融特性[ J ]. 热能动力工程, 2002, 4: 356 ~ 369 .