

引文格式:陈宋璇,王云,王昊,等.垃圾焚烧飞灰渣盐熔融分离无害化处置[J].中国有色冶金,2025,54(2):143-151.

CHEN Songxuan, WANG Yun, WANG Hao, et al. Harmless disposal of waste incineration fly ash by slag salt melting separation[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(2): 143-151.

垃圾焚烧飞灰渣盐熔融分离无害化处置

陈宋璇^{1,2}, 王云², 王昊², 高术杰²

(1. 中国科学院大学 化学工程学院, 北京 100190; 2. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 垃圾焚烧飞灰高温熔融无害化处置可实现二噁英等有机物分解和重金属元素的固化,飞灰无害化程度高,但飞灰中含有的大量氯盐会为熔融过程带来极大阻碍。本文以飞灰渣盐熔融分离为目标,设计选取了理想的低熔点渣型, $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 五元熔渣, $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{FeO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3=36:34:21:7:2$, 熔渣完全熔化温度在 1 250 ℃ 左右;热态试验结果表明,最佳渣型配比方案在实现渣盐高效分离的同时,有效抑制了氯盐挥发,渣盐熔融分离后 Cl、K、Na 元素富集于熔盐相,比例分别达到 76.40%、97.54%、88.19%;炉渣水淬实现了对 Pb、Zn 等重金属固化,相比于原料飞灰,水碎渣中 Pb、Zn、Cr 等元素浸出浓度值降幅分别可达 99.48%、90.00%、72.00%,水碎渣浸出毒性测试满足玻璃化产品要求;将飞灰渣盐分离后尾渣与焚烧底渣协同处置制备玻璃化产品,可实现垃圾焚烧发电过程灰渣“零排放”。

[关键词] 垃圾焚烧;飞灰;无害化处置;熔盐;炉渣;熔融分离;氯盐挥发;灰渣协同利用

[中图分类号] X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)02-0143-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.015

0 引言

我国垃圾焚烧发电技术虽起步较晚,但通过引入国际先进技术及吸收社会资金投入,近年已快速完成技术更新迭代,相关政策制度也日臻完善^[1]。2023 年我国生活垃圾焚烧处置量占比已达 82.49%^[2],截至 2024 年 6 月,全球垃圾焚烧发电厂处理能力约 170 万 t/d,其中我国占比 63%,达 107 万 t/d,中国已成为世界垃圾焚烧厂数量最多、年焚烧处理垃圾量最大的国家^[3]。

垃圾焚烧是一个剧烈的高温热化学反应过程,其环境影响和环境风险主要来自于高温焚烧产生的烟气,烟气净化过程可将烟气中污染物捕集转移至

飞灰中,因此,飞灰也是垃圾无害化、资源化、能源化过程中产出的唯一危险废物,被列入《国家危险废物名录》^[4]。飞灰作为烟气净化系统捕集物和烟道及烟囷底部沉降的底灰,粒度极细,含有较多重金属、二噁英类有机物及氯盐等,呈现棕褐色到灰色、黑色不等。Hg、Pb、Cr、Cd、As 等重金属进入土壤、地表水和地下水后,不仅对植物产生毒害,还可以通过食物链在生物体内富集,对居民生命健康带来极大风险^[5]。二噁英被称为“世界上最毒的物质”^[6],飞灰中二噁英类有机物的含量可高达 5 ng/g,相关环境污染问题长期受到社会关注;氯盐以 NaCl、KCl、CaCl₂ 为主,各类重金属也主要以氯化物形式存在,氯盐水溶性极强,易进入水体和土壤造成污染。

目前飞灰无害化处置主要以螯合固化为主,固化后飞灰仍需进入填埋场处理,无法彻底实现飞灰的无害化^[7]。高温熔融技术是当前比较先进的飞灰无害化、资源化处理技术,可将固态飞灰融化形成具有致密结晶结构体的玻璃状物质,重金属会被牢固地束缚在玻璃体中,二噁英等有机污染物也会在

[收稿日期] 2024-12-26 [修订日期] 2025-01-26

[录用日期] 2025-01-28 [出版日期] 2025-04-01

[第一作者] 陈宋璇(1987—),男,硕士,江西抚州人,正高级工程师,从事固废处理及大气污染防治方面的研究工作。

[基金项目] 中冶集团“181”专项“高污染废盐熔融解毒纯化及高值综合利用”;国家重点研发计划“多源固废协同利用技术、模式与集成示范”(2019YFC1904605)。

高温下分解,该方法无害化处理彻底、产物稳定性好,但其中氯盐组分熔点低、易挥发,为飞灰高温熔融处置带来困难。本文针对飞灰高温熔融过程中的渣盐分离、各类元素迁移平衡等开展试验研究,旨在探索形成一种高效、低成本的飞灰熔融处置技术。

表 1 飞灰主要成分(质量百分比)

Table 1 Main components of fly ash (mass percentage)										%
成分	KCl	NaCl	CaCl ₂	CaSO ₄	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
含量	10.03	10.89	17.55	5.99	20.75	22.49	2.83	1.20	1.02	0.46

其中,钙主要以氯化钙、硫酸钙、碳酸钙、氢氧化钙等形式存在,氯主要以氯化钾、氯化钠、氯化钙等氯化物形式存在。

表 2 为飞灰中重金属含量情况,含量较高的重

1 试验介绍

1.1 飞灰特性

以某垃圾焚烧发电厂焚烧飞灰为研究对象,飞灰组分见表 1。飞灰中含量较高的元素为钙和氯,

金属为 Pb 和 Zn,含量约 0.1%~1%,其他重金属有 As、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Sb、Hg 等,含量在 0.1%以下。

表 2 飞灰中重金属含量

Table 2 Heavy metal content in fly ash										μg/g
成分	Zn	Pb	Cu	Sb	Cd	Mn	As	Cr	Ni	Hg
含量	5 500	1 300	340	260	250	180	120	120	90	13.2

表 3 为飞灰粒径分布情况,平均粒径为 4.1 μm,比表面积可达 1 944 m²/kg,体积累计达 50%时粒径分布在 6.5 μm 左右。

表 3 飞灰的粒径分布数据

Table 3 Particle size distribution data of fly ash	
参数项	数值
平均粒径/μm	4.104
比表面积/m ² ·kg ⁻¹	1 944
D _v (0)/μm	0.215
D _v (10)/μm	1.243
D _v (50)/μm	6.536
D _v (90)/μm	28.068
D _v (100)/μm	205.647

1.2 渣-盐体系成分

飞灰高温熔融过程中 H₂O、SO₂、CO₂ 等以气体形式挥发,残余组分为以 KCl、NaCl、CaCl₂ 为主的氯盐,以及以 CaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃ 为主的氧化物渣。因氧化物主要为 CaO,熔点高,须添加熔剂降低渣熔点,才能保证渣盐熔融分离,一般 SiO₂、FeO_x、Na₂O、B₂O₃ 等可作为降低熔点的添加剂。其中钠、硼氧化物价格较高,而铁尾矿、铜渣等均以 SiO₂、FeO_x 为主要成分,作为添加剂时,具有协同处置其他固废、以废治废的优势,且渣盐分离后的炉渣氯含量大幅减少,能与垃圾焚烧底渣实现灰渣协同处置。

以 100 g 飞灰为例,其中 H₂O、SO₂、CO₂ 等全部挥发后,残余组分含量见表 4。

表 4 飞灰中挥发组分脱除后成分

Table 4 Residual component content of fly ash after volatilization								
相态	熔盐					氧化物渣		
组分	KCl	NaCl	CaCl ₂	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
质量/g	10.03	10.89	17.55	31.11	2.83	1.20	1.02	0.46
含量/%	26.07	28.31	45.62	84.95	7.73	3.28	2.79	1.25

以 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ 为主的混合氯盐体系,在升温过程中会伴随部分氯化物的挥发,通过 FactSage 计算可获取混合熔盐体系的饱和蒸气压(表 5),温度由 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,气相中氯化

物组分占比将从 6.51% 提升至 15.93% ,熔盐挥发明显加剧,为抑制氯盐挥发,渣盐熔融分离温度应控制在 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下。

表 5 氯盐不同温度下饱和蒸气压 (FactSage)

Table 5 Saturated vapor pressure of chlorides at different temperatures (FactSage)

温度/ $^\circ\text{C}$	800	900	1 000	1 100	1 200	1 300
饱和蒸气压/atm ^①	2.6×10^{-4}	1.54×10^{-3}	6.69×10^{-3}	0.022 9	0.065 1	0.159 3

注: ① 1 atm 表示 1 个标准大气压,1 atm = 101 325 Pa。

1.3 熔盐与炉渣相图

飞灰高温熔融过程中 H_2O 、 SO_2 、 CO_2 等将以气 体形式挥发,向飞灰中配加 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等添 加剂,可形成的熔盐相为 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ 、氧化物 炉渣相为 $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。通过 FactSage 计算可获取熔盐相图(图 1)和熔渣相图 (图 2)。

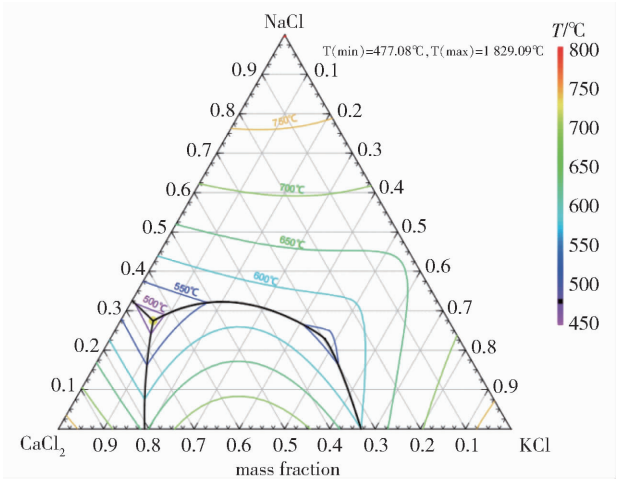


图 1 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ 三元熔盐相图
Fig.1 Phase diagram of $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ ternary molten salt

对于 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ 三元熔盐,当冶炼温度 高于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,该三元熔盐体系能完全熔化。对于 $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 五元熔渣 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}=0.2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}=0.1$),对炉渣进行低熔点渣型 的选择设计,当炉渣成分由相图(图 2)中初始“O” 点位置转移至“T”点位置时(“T”点附近组分为 $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{FeO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3=36:34:21:7:2$),炉渣完全 熔化温度由 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上降至 $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,此时加 入熔剂量也较少(100 g 飞灰添加 26.55 g SiO_2 、9.42

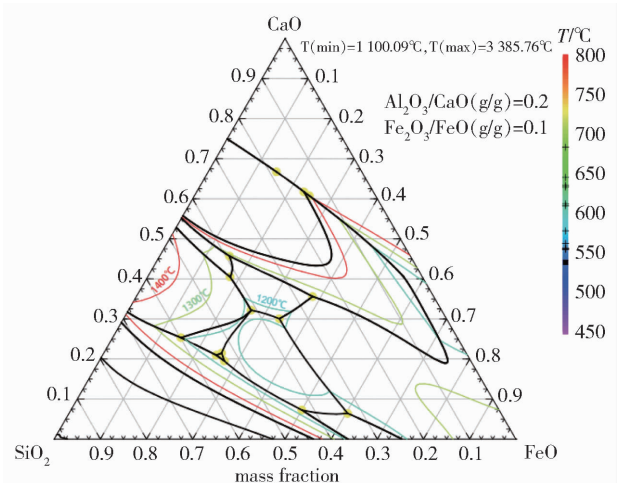


图 2 $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 五元相图
Fig.2 Five element phase diagram of $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$

g FeO_x 、5.20 g Al_2O_3),是较为理想目标渣型。

1.4 试验方法

按照目标渣型向飞灰中配加 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等调整渣型,通过添加 $1.5\%\sim 2\%$ 无烟煤(固定碳 78%)作还原剂来调整渣中 Fe_2O_3 和 FeO 的比例。配料方案如表 6 所示。

物料按比例混合后(No.0 组试样为空白对照, 不添加熔剂,不加盖),放置于坩埚内(坩埚内径 40 mm,加坩埚盖),常温下放入马弗炉内,开始升温 焙烧,保持升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,物料升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 后保温 30 min,确保 H_2O 、 CO_2 、 SO_2 等充分分解挥发,保温结束后继续升温至 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$,再保温 60 min, 确保炉渣与熔盐充分分层分离。No.0~No.3 组试 样,在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 保温结束后,取出放置于室温环境中缓 慢冷却,降至常温后破碎分离出熔盐和炉渣;No.4 试 样 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 保温结束后取出水碎,收集所得水碎渣。

表 6 渣型调整配比方案

Table 6 Slag type adjustment proportioning scheme

方案及对应样品编号	飞灰/g	SiO ₂ /g	Al ₂ O ₃ /g	Fe ₂ O ₃ /g	煤粉/g	冷却方式	渣盐总量/g
No. 0(对照)	50	0	0	0	0	空冷	27.9
No. 1	50	13.30	2.60	9.70	0.75	空冷	60.6
No. 2					0.85		60.3
No. 3					1.00		61.2
No. 4					0.85	水碎	—

2 渣盐分离试验结果与讨论

2.1 渣盐中元素分布

试验后 No. 0 空白对照组未出现渣盐分离现

象, No. 1 ~ No. 3 三组试样所得渣盐分离显著(图 3), 上层熔盐呈现黄色, 下层炉渣为黑色, 结构致密。其中 No. 2 试样盐层最厚(6 mm), 与渣层(11 mm)界面分明。

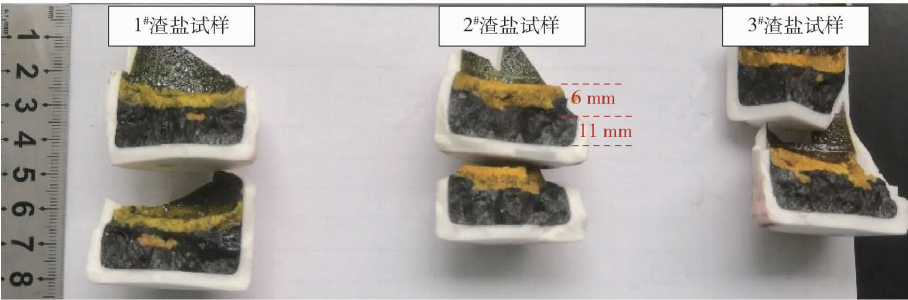


图 3 渣盐熔融分离效果(1 200 ℃, 1 h)

Fig. 3 Melting and Separation Effect of Slag Salt (1 200 ℃, 1 h)

炉渣与熔盐成分如表 7 和表 8 所示。上层熔盐中 Cl、K、Na 元素有明显的富集现象, Si、Fe、S 等则主要聚集在炉渣相中, 渣盐分离后元素分离富集效果明显。

渣盐分离后直接水碎, 熔盐组分则全部溶解于水中, 相比于 No. 2 空冷炉渣, No. 4 水碎炉渣中 K、Na、Cl 的总含量分别减少了 75.63%、38.46%、12.4%, 渣中 K、Na 减幅显著。

表 7 熔盐成分(质量百分比)

Table 7 Composition of molten salt (mass percent) %

序号	Cl	K	Na	Ca	Fe	S	Pb	Zn
No. 1-盐	47.73	14.23	10.28	14.86	3.12	0.05	0.05	0.11
No. 2-盐	54.05	15.53	11.81	14.27	1.44	0.03	0.05	0.08
No. 3-盐	51.86	14.76	10.91	14.78	2.98	0.14	0.06	0.17

表 8 炉渣成分(质量百分比)

Table 8 Composition of Slag (mass percent) %

序号	Cl	K	Na	S	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Pb	Zn
No. 0-渣	11.88	1.49	1.12	0.86	57.97	5.95	—	—	—	—
No. 1-渣	5.68	0.38	0.55	0.30	33.81	30.57	13.92	3.83	0.02	0.43
No. 2-渣	5.00	0.32	0.52	0.62	34.12	31.14	15.16	3.13	0.02	0.45
No. 3-渣	4.94	0.49	0.66	0.96	34.28	31.22	15.66	2.84	0.02	0.46
No. 4-渣	4.38	0.078	0.32	0.54	34.90	32.18	16.36	2.17	0.02	0.41

取 No. 2 炉渣试样进行电镜分析(图 4),面扫描可明显观察到不同元素的偏析现象,其中 Al、Ca、Mg、Si 等元素聚集明显,后析出相中 K、Cl 的聚集明

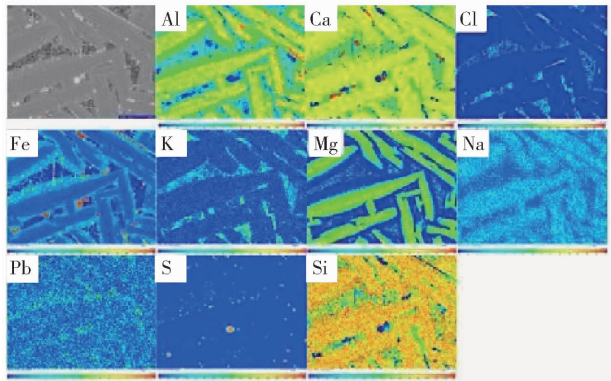


图 4 炉渣元素微观组织分析

显,Fe 元素主要在析出相界面处聚集。点扫描显示(图 5),试样大部分以 CaO、SiO₂、FeO 氧化物为主(扫描点 1[#]、2[#]、5[#]),亮白色点为 FeS(扫描点 3[#]),Cl、P 等主要是零星分布在渣相中(扫描点 6[#])。各扫描点的元素含量见表 9。

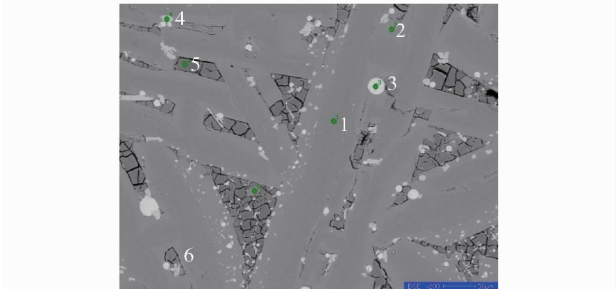


图 5 试样点扫描图

Fig. 4 Microstructure analysis of slag elements

Fig. 5 Scanning image of sample points

表 9 样点扫描元素含量(质量百分比)

Table 9 Sample points scanning element content (mass percent)

扫描点	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	ZnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	S	Ca	Fe
1 [#]	0. 24	1. 91	4. 14	41. 87	34. 18	16. 36	1. 29	—	—	—	—	—	—
2 [#]	—	—	2. 37	41. 85	31. 52	24. 27	—	—	—	—	—	—	—
3 [#]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	31. 51	0. 25	68. 24
4 [#]	—	—	1. 6	—	0. 65	96. 98	—	0. 78	—	—	—	—	—
5 [#]	—	1. 1	2. 51	53. 89	21. 92	14. 24	—	2. 07	2. 47	1. 79	—	—	—
6 [#]	—	—	—	10. 9	49. 43	1. 6	—	—	30. 78	1. 652	—	—	3. 17

2.2 氯盐组分挥发损失

高温熔融过程中各类氯化物除分布于熔盐和炉渣相外,还有部分氯化物将挥发进入气相,进入气相的氯盐将仍以飞灰形式存在,无法富集分离,需要通过挥发过程分析,探究抑制熔盐挥发的措施。升温过程中的物料熔化及挥发过程如下所述。

1)升温过程物料逐渐软化,熔盐与氧化物渣处于固液两相状态,部分物料受热分解,生成 H₂O、CO₂、SO₂等气体逸出,氯化物挥发随温度升高而逐渐加剧。

2)渣盐沉降分离,温度达到设定值后恒温,氧化物渣逐渐熔化,渣盐开始分层,炉渣因密度大而逐渐向下沉降,熔盐则向上聚集,形成渣盐界面并趋于平衡。

3)因温度较高,渣盐分层过程中也伴随表面氯化物挥发,物料上方氯化物气体逐渐趋于饱和,熔盐

挥发过程开始放缓。

4)因各类氯化物挥发速率不同,导致熔盐成分逐渐发生变化,渣盐平衡被打破,若 CaCl₂挥发较快则熔盐中 CaCl₂含量降低,炉渣中 CaCl₂将向熔盐中迁移,同时,熔盐中 NaCl、KCl 含量增加,则熔盐中 NaCl、KCl 将向渣中迁移。

5)若物料上部为有限空间,气相中氯化物趋于饱和时,挥发过程将逐渐停止,最终达到气-盐-渣的三相平衡。

6)若物料上部为开放空间,气相中的氯化物将被持续带出,熔盐挥发过程将不断持续,直至熔盐全部挥发完全,最终只有不可挥发的氧化物渣残留。

No. 0 对照组试样未加坩埚盖,熔盐挥发较为显著,进入气相中元素比例如表 10 所示。No. 1 ~ No. 4 增加坩埚盖后熔盐挥发量显著减少,并能收集到较多的熔盐,氯盐挥发抑制效果较为显著。

为研究 No. 2 组试验过程中各元素在气、盐、渣三相中的元素分布,取 No. 2 试样所得熔盐和渣产物,以乙醇代替水进行排水法密度测试,测得块状渣密度 3.095 g/cm³,块状熔盐密度 2.121 g/cm³。依据坩埚尺寸(内径 40 mm)可计算熔盐与渣质量分别为 15.98 g、42.76 g(与试验后渣盐总质量 60.3 g 相比,误差值 2.59%),据此可得 Cl、K、Na、Ca、S、Pb、Zn 等元素进入气相的比例(表 10)。

表 10 各元素挥发进入气相的比例

Table 10 Proportion of volatile elements entering the gas phase %

元素	Cl	K	Na	Ca	Fe	S	Pb	Zn
No. 0(对照)	70.68	84.16	85.40	19.05	—	65.97	—	—
No. 2(试样)	4.69	0.25	1.42	11.00	10.68	61.72	74.55	25.38

获取进入气相的元素占比后,可进一步计算各元素在气、盐、渣三相中分布比例(图 6),其中 Pb、Zn 的金属均为低沸点物质,挥发进入气相比比例较高。Cl、K、Na 则能大部分富集于熔盐中,抑制熔盐挥发损失的效果明显,渣盐分离较为理想,Cl、K、Na

S 的挥发是由于硫酸钙分解释放 SO₂ 引起的,主要发生在升温过程,因此 No. 2 组试验与 No. 0 空白对照组 S 进入气相的比例基本一致。然而,作为熔盐组分主要成分的 Cl、K、Na, No. 2 组与 No. 0 空白对照组差异显著, No. 0 组 Cl、K、Na 挥发率分别达到 70.68%、84.16%、85.40%,而采取抑制熔盐挥发措施的 No. 2 组, Cl、K、Na 元素挥发率分别减少了 65.99%、83.91%、83.98%。

元素富集于熔盐相比比例分别达到 76.40%、97.54%、88.19%。

2.3 炉渣中重金属的固化

飞灰中 Pb、Zn 含量较高,熔融处置过程中 74.55% 的 Pb 挥发进入气相,69.97% 的 Zn 残留在渣中(图 6)。炉渣水碎可以保持较好玻璃态结构,使残余 Pb、Zn 等重金属元素固化在玻璃渣中,实现无害化目的。

表 11 为水碎渣和飞灰浸出毒性对比情况。数据表明,飞灰酸浸后重金属浸出浓度低于危废酸浸浓度限值(GB 5085.3—2007 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别),其中浸出浓度较高的元素为 Pb、Zn、Cr。炉渣玻璃化对重金属浸出浓度值有更严格的限制(GB/T 41015—2021 固体废物玻璃化处理产物技术要求),渣盐熔融分离后水碎玻璃化渣中 Pb、Zn 含量可分别降至 0.02%、0.41%,经检测水碎渣中 Pb、Zn、Cd、Cr、As 等重金属元素浸出毒性满足玻璃化产品要求。与原料飞灰相比,Pb、Zn、Cr 三种元素的酸浸浓度值显著降低,降幅分别达到 99.48%、90.00%、72.00%。

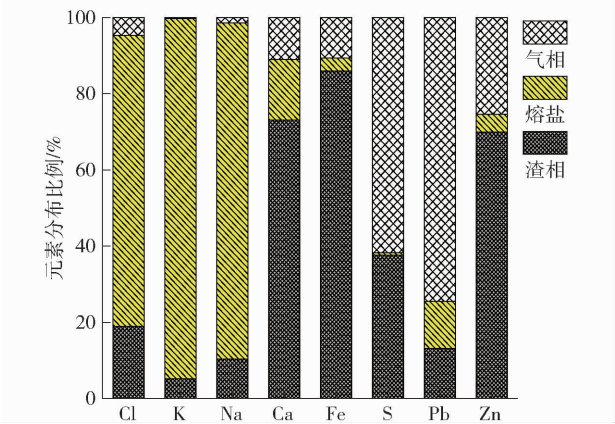


图 6 气-盐-渣相中各元素分布比例(No. 2)

Fig. 6 Distribution ratio of each element in gas-salt-slag phase (No. 2)

表 11 水碎渣和飞灰浸出毒性对比

Table 11 Comparison of toxicity of granulated slag and fly ash leaching mg·L⁻¹

重金属元素	Pb	Zn	Cu	Ni	Cd	Cr	As	Hg
危废酸浸浓度限值(GB 5085.3—2007)	5	100	100	5	1	5	5	0.1
飞灰酸浸液	1.93	0.16	0.003	0.003	0.001	0.15	0.003	0.003
玻璃化酸浸浓度限值(GB/T 41015—2021)	0.3	1	1	0.2	0.03	0.2	0.1	—
水碎渣酸浸液	<0.01	0.016	—	—	<0.01	0.042	<0.01	—

3 灰渣协同利用方案

焚烧飞灰经渣盐熔融分离后,炉渣中氯盐含量大幅降低,该渣可以直接与垃圾焚烧底渣进行协同处置,生产玻璃化产品,实现垃圾焚烧发电过程灰渣“零排放”的目标。

以某 3 000 t/d 垃圾焚烧发电厂为例,焚烧底渣和飞灰的年产量分别为 18.81 万 t、1.65 万 t,焚烧底渣与飞灰比例为 11.4:1。飞灰经渣盐熔融分离后,可回收熔盐中 有 价 组 分,所 得 炉 渣 与 垃圾 焚 烧 底

渣在电炉内熔融制备玻璃渣产品。整个过程产出的高含氯烟尘可返回渣盐熔融环节,熔盐回收的滤渣、车间粉尘等含氯较低物料可直接与焚烧底渣一同处理。

如图 7 所示,垃圾焚烧可设计形成灰渣协同处置工艺方案,渣盐熔融分离阶段配料参数为 $\text{CaO}/\text{FeO} = 36/21$, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 36/34$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} = 0.2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} = 0.1$,熔制玻璃化产品时添加硅石、铝土矿等为熔剂,灰渣协同工艺的物料平衡及热平衡如表 12 和表 13 所示。

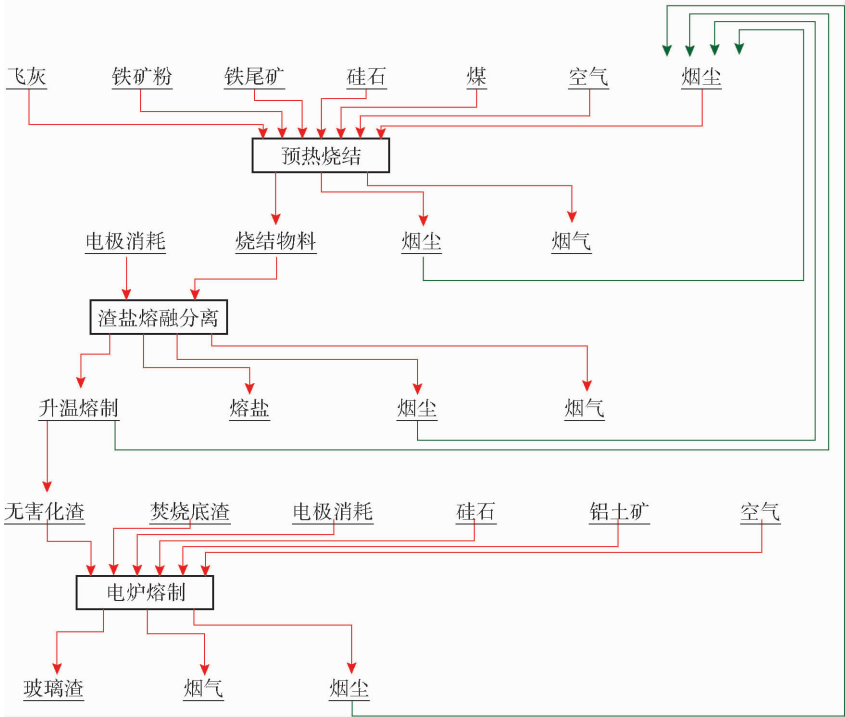


图 7 灰渣协同处置工艺流程

Fig.7 Process flow for collaborative disposal of ash and slag

表 12 灰渣协同处置物料平衡

Table 12 Material balance for collaborative disposal of ash and slag

收入项			支出项		
项目	数量/kg	比例/%	项目	数量/kg	比例/%
飞灰	1 000.00	4.03	烟气	2 650.90	10.68
焚烧底渣	11 400.00	45.92	熔盐	364.65	1.47
铁矿粉	222.69	0.90	玻璃渣	21 575.83	86.90
铁尾矿	104.32	0.42	烟尘	236.60	0.95
硅石	7 481.99	30.13			
铝土矿	2 376.87	9.57			
煤粉	93.21	0.38			
电极消耗	33.06	0.13			
空气	1 879.50	7.57			
返烟尘	236.60	0.95			
合计	24 828.24	100.00	合计	24 827.98	100.00

表 13 灰渣协同处置热平衡

Table 13 Thermal balance of collaborative disposal of ash and slag

热收入			热支出		
项目	数量/MJ	比例/%	项目	数量/MJ	比例/%
渣盐熔融电耗	2 969.38	4.96	熔盐物理热	514.62	0.86
玻璃渣熔制电耗	55 076.13	92.03	炉渣物理热	43 635.77	72.91
煤及电极燃烧放热	1 800.19	3.01	烟尘物理热	178.56	0.30
			烟气物理热	1 731.98	2.89
			成渣热	4 897.91	8.18
			散热	8 886.85	14.85
合计	59 845.70	100.00	合计	59 845.69	100.00

按照每年 1.65 万 t 飞灰和 18.81 万 t 焚烧尾渣协同处置设计(图 8),可年产熔盐 0.60 万 t,玻璃化产品 35.60 万 t,每吨玻璃化产品电耗为 747.31 kW·h,其中渣盐分离耗电 38.23 kW·h,占比为 5.12%。

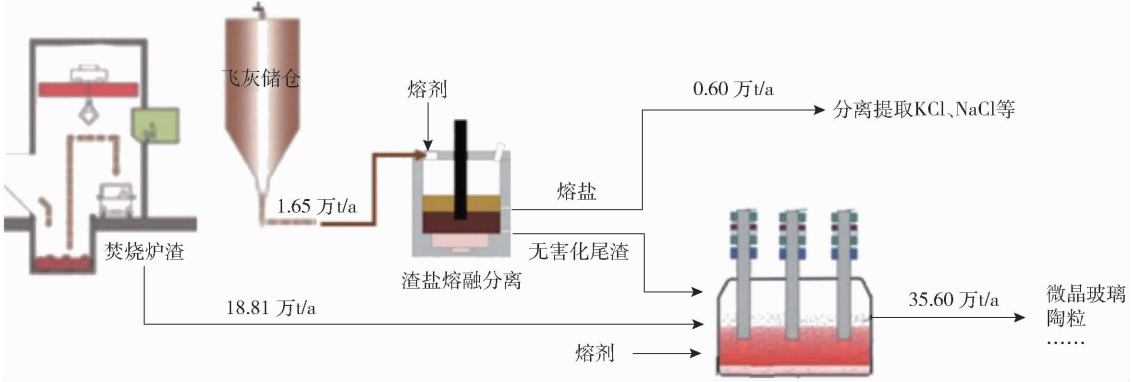


图 8 垃圾焚烧发电过程灰渣协同处置流程

Fig. 8 Flow chart of collaborative disposal of ash and slag in the garbage incineration power generation process

4 结论

针对垃圾焚烧飞灰高温熔融过程中氯盐组分易挥发的问题,本文对不同煤粉配比及冷却方式下的渣-盐体系进行了表征及分析,深入研究了元素的迁移平衡,得到以下主要结论。

1) 焚烧飞灰中氯盐主要以 NaCl、KCl、CaCl₂ 为主,并含有大量 CaSO₄、CaCO₃、Ca(OH)₂ 等钙的化合物,Pb、Zn 含量分别为 0.13%、0.55%。飞灰颗粒较细,平均粒径为 4.1 μm,比表面积 1 944 m²/kg。飞灰受热过程中会伴随 H₂O、CO₂、SO₂ 等气体释放,挥发完全后的组分以低熔点熔盐和难熔化氧化物渣为主,需配加熔剂降低渣熔点才能实现渣盐的熔融分离,理想目标渣型完全熔化温度约为 1 200 ℃。

2) 按照目标渣型配加熔剂,在 1 200 ℃、保温时间 60 min 条件下,能实现良好的渣盐熔融分离效果,上层为黄色熔盐,下层为黑色炉渣,渣盐界面分

明。渣盐熔融分离后 Cl、K、Na 元素富集于熔盐相比比例分别达到 76.40%、97.54%、88.19%,元素分离富集现象显著。炉渣水碎会使 Cl、K、Na 等元素溶解于水中,水碎渣中 Cl、K、Na 含量可进一步降至 4.38%、0.078%、0.32%。

3) 渣盐熔融分离过程中氯盐挥发剧烈,通过限制物料上部空间,保持物料表面气相氯化物饱和可以有效抑制氯化物挥发。相比于 No. 0 组对照试验的剧烈挥发,采取抑制熔盐挥发措施的 No. 2 组,Cl、K、Na 元素挥发率分别减少了 65.99%、83.91%、83.98%,挥发进入气相比比例分别仅有 4.69%、0.25%、1.42%,该试验条件下抑制熔盐挥发效果明显。

4) 渣盐熔融并水碎后,渣中 Pb、Zn 等重金属含量可降至 0.02%、0.41%,与原料飞灰相比,水碎渣中 Pb、Zn、Cr 等元素浸出浓度值降幅分别可达 99.48%、90.00%、72.00%,水碎渣浸出毒性测试满

足玻璃化产品要求。

5) 飞灰渣盐分离后尾渣可与焚烧底渣协同处置,实现垃圾焚烧发电过程灰渣“零排放”。按每年 1.65 万 t 飞灰和 18.81 万 t 焚烧尾渣协同处置设计,年产熔盐 0.60 万 t、玻璃化产品 35.60 万 t,每吨玻璃化产品电耗约 747.31 kW·h,其中渣盐分离耗电占比为 5.12%。

[参考文献]

[1] 房德职,李克勋. 国内外生活垃圾焚烧发电技术进展[J]. 发电技术, 2019, 40(4): 367-376.
FANG Dezhi, LI Kexun. An overview of power generation from municipal solid waste incineration plants at home and abroad[J]. Power Generation Technology, 2019, 40(4): 367-376.

[2] 国家统计局. 中国统计年鉴(2024)[M/OL]. 北京: 中国统计出版社, 2024: 8-18. : // www. stats. gov. cn/sj/ndsj/2024/indexch. html.
National Bureau of Statistics. China Statistical Yearbook (2024) [M/OL]. Beijing: China Statistics Press, 2024: 8-18. : // www. stats. gov. cn/sj/ndsj/2024/indexch. html.

[3] 徐海云. 生活垃圾焚烧发电发展成就与挑战 [EB/OL]. 微信公众号“生活垃圾热处理与能源化专委会”, 2024-07-17. https://mp.weixin.qq.com/s/loHsGCNTGKdJg458Gj8DA.
XU Haiyun. Achievements and challenges of domestic waste

incineration power generation development [EB/OL]. WeChat official account “Special Committee on Domestic Waste Heat Treatment and Energization”, 2024-07-17. https://mp.weixin.qq.com/s/loHsGCNTGKdJg458Gj8DA.

[4] 惠家状, 李惠, 郑金召, 等. 新版《国家危险废物名录》对水泥窑协同处置危险废物行业的影响[J]. 水泥, 2021, 7: 20-21.
HUI Jia Zhuang, LI Hui, ZHENG Jin Zhao, et al. Influence of new version < National Hazardous Waste List > on co-processing hazardous wastes with cement kiln[J]. Cement, 2021, 7: 20-21.

[5] 张楠. 土壤重金属污染的特点及防治措施探讨[J]. 现代农业, 2010, 11: 22-23.
ZHANG Nan. Exploration of characteristics and prevention measures of soil heavy metal pollution [J]. Modern Agriculture, 2010, 11: 22-23.

[6] 王佩华. 持久性有机污染物二恶英的毒性及其对人类的危害[J]. 生态经济, 2009, 7: 187-189.
WANG Peihua. On the toxicity of the everlasting organic pollutant dioxin and its harmful effect on human beings [J]. Ecological Economy, 2009, 7: 187-189.

[7] 潘冬冬. 垃圾焚烧飞灰无害化处理技术应用研究进展[J]. 绿色矿冶, 2024, 40(6): 89-94.
PAN Dongdong. Research progress on application of harmless treatment technology of waste incineration fly ash [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(6): 89-94.

Harmless disposal of waste incineration fly ash by slag salt melting separation

CHEN Songxuan^{1,2}, WANG Yun², WANG Hao², GAO Shujie²

(1. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038)

Abstract: The high-temperature melting and harmless disposal of incineration fly ash can achieve the decomposition of organic compounds such as dioxins and the solidification of heavy metal elements. The degree of harmless disposal of fly ash is high, but the large amount of chloride salts contained in fly ash will greatly hinder the melting process. This article aims to separate slag and salt melting in fly ash, and designs and selects an ideal low melting point slag type, CaO-FeO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ five element slag, CaO: SiO₂: FeO: Al₂O₃: Fe₂O₃ = 36: 34: 21: 7: 2, the complete melting temperature of the slag is around 1 250 °C. The results of the hot state test indicate that the optimal slag ratio scheme effectively suppresses the volatilization of chloride salts while achieving efficient separation of slag and salt. After the melting and separation of slag salt, the proportion of Cl, Na, and K elements enriched in the molten salt phase reaches 76.40%, 97.54%, and 88.19%, respectively. Slag water quenching achieves solidification of heavy metals such as Pb and Zn. Compared with raw material fly ash, the leaching concentration of Pb, Zn, Cr and other elements in water quenched slag can be reduced by 99.48%, 90.00%, and 72.00%, respectively. The leaching toxicity test of water quenched slag meets the requirements of vitrified products. After separating fly ash salt, the tailings and incineration bottom slag can be co processed to prepare vitrified products, which can achieve “zero emission” of ash in the process of garbage incineration power generation.

Key words: garbage incineration; fly ash; harmless disposal; molten salt; slag; melting separation; volatilization of chloride salt; collaborative utilization of ash and slag