

试验研究

侧吹熔炼含铁冶炼渣玻璃化研究

徐小锋^{1,2}, 李冲¹, 张国华³, 黎敏¹, 崔沐¹, 代文彬¹, 李志博³, 兰欣³

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南长沙 410083;
3. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

[摘要] 为实现危险废物侧吹熔炼含铁冶炼渣的无害化处理, 本文采用高温熔融玻璃化技术进行处理, 通过掺杂不同质量比例的氧化硅控制碱度, 在不同熔融温度、不同冶炼气氛下进行熔融, 而后进行水碎。结果表明: 随着碱度的下降, 熔渣的玻璃态物质占比升高、半球温度明显降低、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比例略微下降、黏度上升; 同时, 当冶炼气氛氧分压下降时, 熔渣的玻璃态物质占比和半球温度明显降低, Fe^{3+}/Fe^{2+} 比例均呈下降趋势; 1380~1420℃区间内, 熔渣温度对上述性质影响不太明显; 温度升高, 玻璃态物质占比、半球温度和黏度略有下降; 熔融温度1400℃时, 在CO和CO₂分压比例1:1、保温时间3h、碱度0.7的最佳工艺下, 用含铁冶炼渣制备出的玻璃体中有害元素的浸出毒性及酸溶失率远低于相关表征限值要求, 可以实现无害化处置。

[关键词] 危险废物; 含铁渣; 玻璃化; 浸出毒性; 无害化; 冶炼渣; 氧化硅; 酸溶失率

[中图分类号] X756; TF803.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)01-0131-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.01.017

固体废物焚烧残余物一般采用填埋处置, 不仅占用大量宝贵的土地资源, 还带来生态环境安全隐患^[1-2]。目前, 国内外对固体废物的处置利用方式主要有安全填埋或堆存、制备建筑材料及回收重金属^[3-4]。填埋或堆存不利于固体废物中重金属的资源循环利用, 含重金属粉尘存在污染地表水、地下水及土壤的环境风险^[5-7]。高温熔融玻璃化处理技术是实现固体废物无害化、减量化和资源化的有效、可行的处理方法, 即高温熔融可以将固体废物尤其是危险废物熔融冷却后形成物理化学性质稳定的玻璃态物质^[8-9], 其中玻璃体具有浸出毒性低、环境稳定性高等特点, 且可作为建

筑、铺路材料进行综合利用, 有利于减少填埋量, 提高环境效益和经济社会效益。《国家危险废物名录》中“HW18 焚烧处置残渣”规定, 危险废物等离子体、高温熔融等处置过程中产生的非玻璃态物质是危险废物^[10]。Gao等^[11]研究表明玻璃体对Zn、Cu等重金属具有明显的固化稳定化效果。此外, Kuo等^[12]利用CaO-SiO₂-Al₂O₃作为玻璃体结构调制剂, 对含Cu、Ni、Mn等重金属的危险废物进行高温玻璃化, 其中重金属的酸浸出与玻璃化程度密切相关。

中国恩菲工程技术有限公司自主研发侧吹浸没燃烧熔池熔炼技术处理工业废弃物, 并已经实现工业化生产, 但对所产冶炼渣的无害化程度还缺少研究。因此, 本研究通过对侧吹熔炼含铁冶炼渣掺杂不同玻璃体结构调制剂, 高温熔融制备玻璃态物质, 并对其半球温度、黏度、铁离子价态比例和玻璃态物质占比等性质进行系统试验分析, 进而对原料和最佳冶炼条件得到的玻璃化样品进行重金属浸出毒性及酸溶失率对比分析, 以

[收稿日期] 2022-08-10

[作者简介] 徐小锋(1980—), 男, 河南漯河人, 博士, 高级工程师, 主要从事工业废弃物开发利用等方面的研究工作。

[基金项目] 国家重点研发计划资助项目“含硫铁渣钙/铁分离与高品位铁精粉制备技术与装备”(2021YFC2902504); 院士工作站合作研发项目(ENFIBMG10P088)。

[引用格式] 徐小锋, 李冲, 张国华, 等. 侧吹熔炼含铁冶炼渣玻璃化研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(1): 131-139.

期为后期侧吹熔炼含铁冶炼渣的无害化、资源化利用与环境风险控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 原材料分析

试验原料为侧吹熔炼含铁渣,化学组分采用 X-

ray 荧光光谱法 (X-ray fluorescence spectroscopy, XRF) 进行测试分析,结果见表 1。该含铁渣主要化学组分为 Fe_2O_3 、 SiO_2 和 CaO ,通过使用 X 射线衍射技术 (X-ray diffraction, XRD) 对冶炼渣原料粉末的化学成分进行分析,发现主要物相为 Fe_3O_4 ,其衍射峰强度高且数量众多(图 1)。

表 1 冶炼渣原料主要化学组分(质量百分比)

Table 1 Main composition of the smelting slag raw material

成分	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	P_2O_5	Al_2O_3	Na_2O	ZnO	Cr_2O_3	MgO
含量	27.2	22.2	20.8	8.33	6.81	4.03	3.80	2.37	1.08

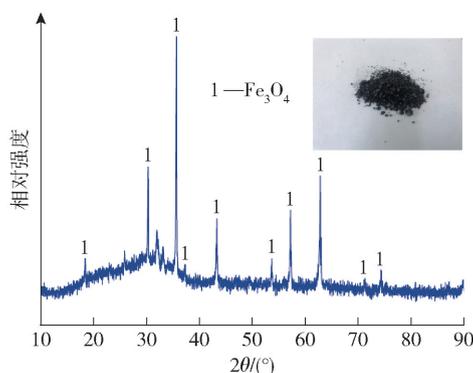


图 1 试验原料 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of raw materials

1.2 生料配比

利用含铁冶炼渣制备玻璃体主要是通过调整生料配伍碱度、熔融气氛和熔融温度,从而提高熔渣体系的玻璃态物质占比。通过上述 XRF 检测结果,可以计算出原料中二元碱度约为 0.94。考虑到碱度对熔渣体系玻璃态物质占比影响较大^[13],因此通过向含铁冶炼渣中添加不同比例的分析纯 SiO_2 ,配制不同碱度的生料(0.94、0.8 和 0.7),以分析不同碱度生料在不同熔融条件下的玻璃态物质占比。

1.3 玻璃体制备

模拟侧吹炉工业生产熔炼温度及气氛,将制备的生料 100 g 置于刚玉坩埚中,放于高温竖式炉恒温区,然后将试验炉从 25 °C 升温至 1 380 °C/1 400 °C/1 420 °C,升温速率为 5 °C/min,达到最高温度后保温 3 h 以保证生料完全熔融。期间通入不同体积比例的氩气及 CO 和 CO_2 弱还原性混合气氛(由 100 mL 20%/50%/80% CO + 80%/50%/20%

CO_2 和 400 mL Ar 组成),保温完成后立即取出,并迅速水碎急冷制备玻璃体,然后将冷却后得到的玻璃体利用玛瑙研钵磨细 100 目^①过筛待测。根据上述试验流程描述,对总共 7 组高温熔融试验所得样品进行标号,以方便后续区分对比,如表 2 所示。试验装置如图 2 所示。

表 2 不同熔融条件下的冶炼渣具体试验条件

Table 2 Specific experimental conditions of smelting slag prepared under different melting conditions

样品编号	熔渣试验条件
1#	20vol% CO + 80vol% CO_2 冶炼气氛 + 碱度 0.94 + 1 400 °C
2#	50vol% CO + 50vol% CO_2 冶炼气氛 + 碱度 0.94 + 1 400 °C
3#	80vol% CO + 20vol% CO_2 冶炼气氛 + 碱度 0.94 + 1 400 °C
4#	50vol% CO + 50vol% CO_2 冶炼气氛 + 碱度 0.80 + 1 400 °C
5#	50vol% CO + 50vol% CO_2 冶炼气氛 + 碱度 0.70 + 1 400 °C
6#	50vol% CO + 50vol% CO_2 冶炼气氛 + 碱度 0.94 + 1 380 °C
7#	50vol% CO + 50vol% CO_2 冶炼气氛 + 碱度 0.94 + 1 420 °C

1.4 表征测试方法

原料及制备得到的玻璃体晶格特征采用 X 射线衍射光谱法 (X-ray diffraction, XRD) 进行表征。采用《用于水泥、砂浆和混凝土中的粒化高炉矿渣粉》(GB/T 18046—2017) 对玻璃态物质占比进行定量计算。玻璃体酸溶失率及有害物质与检测方法参照国家标准《固体废物玻璃化处理产物技术要求》(GB/T 41015—2021) 进行表征测试。玻璃体浸出毒性采用《水泥胶砂中可浸出重金属的测定方法》(GB/T30810—2014) 及《固体废物 22 种金属元素

① 100 目 = 165 μm 。

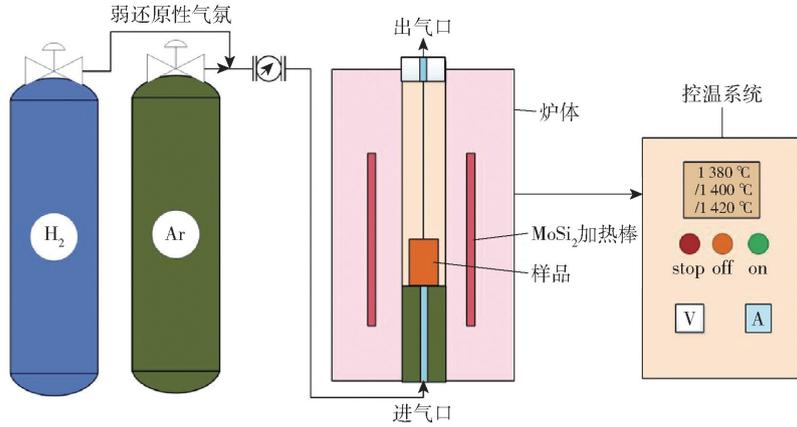


图2 冶炼试验所用高温竖炉

Fig. 2 High temperature furnace for smelting experiment

的测定电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 781—2016)规定的浸出流程与测试方法进行分析。

2 结果分析与讨论

2.1 玻璃体产物分析

为了确定不同配比生料制备的玻璃体晶体结构,对试验制得的玻璃体样品进行 XRD 定性分析,并进行定量计算。严格依照国标 GB/T 18046—2017 中公式来测定样品中的玻璃态物质占比,具体测试的试验流程如下所述。

1)将冶金渣原料在不同熔炼条件下得到的玻璃体分别进行研磨破碎,使其全部通过 200 目^②的方孔筛,并将获得的原料细粉末置于烘箱中烘干 1 h 后用于进一步测试。

2)采用与上述物相分析相同的 XRD 设备进行玻璃态物质占比测试,将粉末样品平铺置玻璃片上,安放到 XRD 设备中,并以每分钟 1° (2θ) 的扫描速度来扫描 0.237 ~ 0.404 nm 晶面区间 ($2\theta = 22.0^\circ \sim 38.0^\circ$)。

3)使用 Jade 软件对测试得到的 XRD 数据进行分析,在 0.237 ~ 0.404 nm 晶面区间 ($2\theta = 22.0^\circ \sim 38.0^\circ$) 的空间在峰底画 1 条直线代表背底,并计算仅考虑线性底部上方空间区域的面积。

4)在 0.237 ~ 0.404 nm 晶面区间 ($2\theta = 22.0^\circ \sim 38.0^\circ$),在衍射强度曲线的振荡中点画 1 条曲线,尖锐衍射峰代表晶体部分,而其余部分则为玻璃体部分,并通过 Jade 软件可以计算出相应的面积。

5)通过式(1)测定出原料冶金渣中的玻璃态物质占比。

$$\omega = \frac{m_g}{m_z} \times 100 = \frac{m_z - m_j}{m_z} \times 100 \quad (1)$$

式中: ω 为冶炼渣中玻璃态物质占比(质量分数%); m_g 为玻璃体 XRD 衍射峰的面积 ($2\theta = 22.0^\circ \sim 38.0^\circ$); m_z 为玻璃体和结晶部分的 XRD 衍射峰的面积总和 ($2\theta = 22.0^\circ \sim 38.0^\circ$); m_j 为结晶部分的 XRD 衍射峰的面积(去除玻璃体基底后) ($2\theta = 22.0^\circ \sim 38.0^\circ$)。

图 3 是不同碱度生料在不同熔融条件下,经水碎急冷制备的玻璃体 XRD 表征结果。7 种样品的具体玻璃态物质占比如表 3 所示。

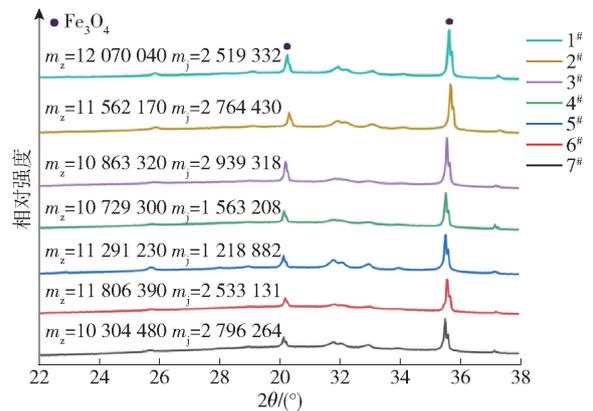


图3 不同碱度的生料在不同熔炼条件下制备玻璃体的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of different alkalinity sample prepared under different melting conditions

② 200 目 = 74 μm 。

从表3中可以看出,碱度是影响玻璃态物质占比的重要参数。随着冶炼渣原料中SiO₂比例的增加,渣中的二元碱度不断下降,熔体在冷却过程中的

表3 不同熔炼条件下的冶炼渣玻璃态物质占比

Table 3 Vitrification extent of slag samples prepared under different melting conditions

样品编号	玻璃化度/%
1 [#]	79.1
2 [#]	76.1
3 [#]	72.9
4 [#]	85.4
5 [#]	89.2
6 [#]	78.5
7 [#]	72.8

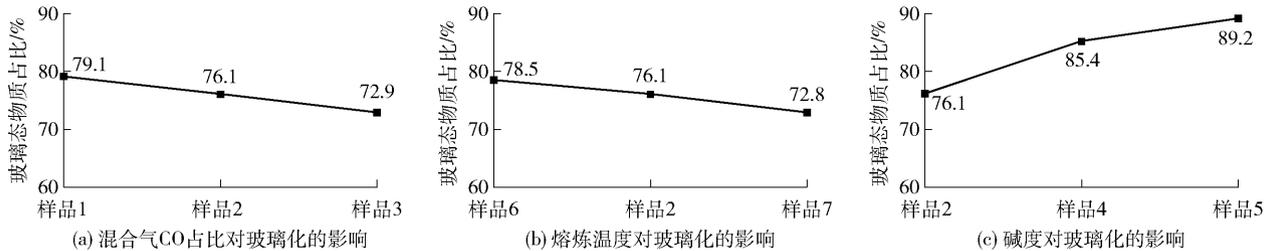


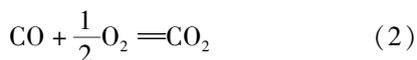
图4 不同熔炼条件下制备玻璃体的玻璃化趋势

Fig. 4 Vitrification trend of different alkalinity sample prepared under different melting conditions

2.2 Fe³⁺/Fe²⁺ 价态比例分析

大量研究表明熔渣体系中Fe³⁺/Fe²⁺比例主要受到氧分压、熔渣碱度和熔融温度的影响^[14-16]。熔渣中Fe³⁺/Fe²⁺比例变化规律对于含铁氧化物熔渣物理化学特性的理解有着重要作用。按照国标《铁矿石全铁含量的测定三氯化钛还原法》(GB/T6730.5—2007)和《铁矿石亚铁含量的测定重铬酸钾滴定法》(GB/T6730.8—2016)中的滴定流程分别对7组试验所得样品进行滴定检测,所得检测结果如表4所示。

对不同冶炼气氛中的氧分压进行计算,对于含CO和CO₂的体系,平衡反应式见式(2),计算式见式(3)~(4)。



$$\Delta G_3^0 = -280950 + 85.23T \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}/P^0}{(P_{\text{CO}}/P^0)(P_{\text{O}_2}/P^0)^{1/2}} \quad (4)$$

式中: ΔG_3^0 、 ΔG^0 分别为非标准状况下的吉布斯自由

能,使得熔渣的玻璃态物质占比得到明显提升,见图4(c)。在碱度降至0.8后,水碎渣的玻璃化率即可超过85%,达到《固体废物玻璃化处理产物技术要求》标准的要求。而且,当碱度进一步降低至0.7时,玻璃态物质占比更是可以提高至89.2%。随着冶炼气氛中CO和CO₂分压比的增加,样品的玻璃态物质占比是逐渐下降的见图4(a)。气氛中CO占比增多时,熔渣中Fe²⁺离子的比例会明显增加,Fe²⁺离子的存在并不利于形成硅氧四面体的网格结构,反之Fe³⁺离子相对更容易融入到四面体的网格结构中,从而提高熔渣的玻璃态物质占比^[14]。此外,冶炼温度升高会导致熔渣玻璃态物质占比下降,见图4(b)。

能和同一温度、标准压强下的吉布斯自由能, J/mol; R 为绝对气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为温度, K; P^0 为标准状态下气体压强, Pa; P_{O_2} 、 P_{CO_2} 、 P_{CO}

表4 不同熔炼条件下的冶炼渣的Fe³⁺/Fe²⁺比例
Table 4 The Fe³⁺/Fe²⁺ ratio of samples prepared under different melting conditions

样品编号	Fe ³⁺ 含量/%	Fe ²⁺ 含量/%	Fe ³⁺ /Fe ²⁺
1 [#]	6.88	8.59	0.801
2 [#]	6.71	8.50	0.789
3 [#]	6.05	8.44	0.716
4 [#]	5.51	7.11	0.775
5 [#]	6.18	8.15	0.759
6 [#]	6.48	8.22	0.788
7 [#]	6.52	8.31	0.785

注:Fe³⁺、Fe²⁺含量为质量百分比。

分别为O₂、CO₂、CO的分压, Pa。

某一温度下平衡常数为定值,将温度参数 $T=1673$ K代入上式中,即可得到对应条件下的氧分

压,分别为 5.02×10^{-8} 、 3.14×10^{-9} 和 1.96×10^{-10} ,可以看出随着冶炼气氛中 CO 比例的增加,气氛中氧分压是不断降低的。在含铁氧化物的熔渣中, Fe^{3+} 的存在形式往往是与氧结合成高的共价阴离子团 FeO_2^- ,而不是简单孤立的 Fe^{3+} 离子。因此, Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和氧气之间的反应如式(5)所示。



从 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和气体之间的反应可以看出,高的氧分压会使式(5)向左移动,也就是说更有利于系统中 FeO_2^- 的存在,即在恒定碱度和熔融温度的条件下, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比例会随着氧分压的增加而增加(图 5(a))。式(5)的平衡常数 K 可以表示为式(6)。

$$\log \left(\frac{X_{\text{FeO}_2^-}}{X_{\text{Fe}^{2+}}} \right) = 1.5 \log (a_{\text{O}_2}) + 0.25 \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^{\theta}} \right) - 0.25 \log (K) + \log \left(\frac{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}}{\gamma_{\text{FeO}_2^-}} \right) \quad (6)$$

式中: $\gamma_{\text{Fe}^{2+}}$ 和 $\gamma_{\text{FeO}_2^-}$ 为 Fe^{2+} 和 FeO_2^- 的活度系数; $X_{\text{Fe}^{2+}}$ 和 $X_{\text{FeO}_2^-}$ 为 Fe^{2+} 和 FeO_2^- 的摩尔分数; a_{O_2} 为氧离子与来自碱性氧化物结合的自由氧的活度。

假设氧离子活度与成分之间满足线性关系,

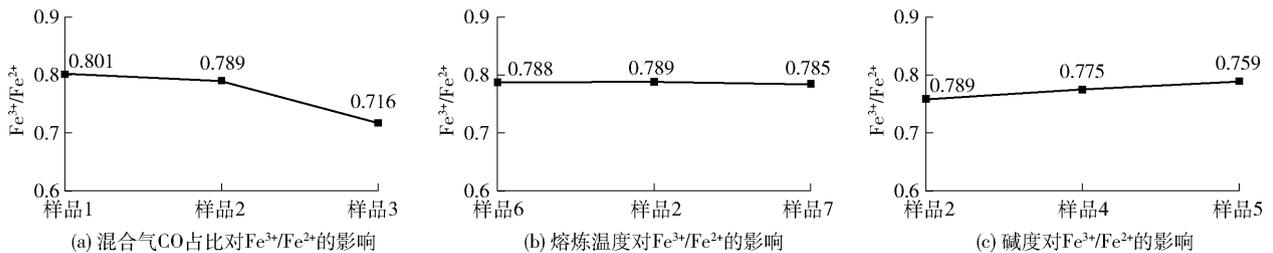


图5 不同熔炼条件下制备玻璃体的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比例趋势

Fig. 5 The variation trend of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio in samples prepared under different melting conditions

2.3 半球温度分析

使用高温接触角设备对7组样品进行半球温度测试,7组样品的半球温度图像如图6所示。

在原始碱度且熔炼温度稳定在 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着冶炼气氛中 CO 的比例的提高, Fe^{2+} 离子(FeO)的比例增多,熔渣的半球温度呈现出降低趋势(图7(a))。当冶炼气氛中氧分压恒定(50 vol% CO + 50 vol% CO_2)且熔融温度稳定在 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着熔渣碱度的下降,其半球温度也表现出下降趋势(图7(b))。此外,对于样品6[#]和7[#], $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的熔炼温度差异并没有对熔渣的半球温度造成较为明显的变化,半球温度维持

并根据文献[16]中试验数据对不同渣系的数据优化后得出到式(7)。

$$\log \left(\frac{X_{\text{FeO}_2^-}}{X_{\text{Fe}^{2+}}} \right) = 1.2X_{\text{CaO}} + 0.67X_{\text{MgO}} - 0.96X_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 1.24X_{\text{SiO}_2} + 0.009X_{\text{FeO}} + 0.25 \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^{\theta}} \right) + \frac{7181}{T} - 2.94 \quad (7)$$

式(7)中, X_{CaO} 系数为正,而 X_{SiO_2} 的系数为负,这表明 CaO 增多对熔渣自由氧的形成具有促进作用,而 SiO_2 的增多则对熔渣自由氧的形成具有抑制作用。也就是说, SiO_2 的添加(熔渣体系碱度的降低)将会导致 $X_{\text{FeO}_2^-}/X_{\text{Fe}^{2+}}$ 比例降低,这与图5(b)中所得试验结果规律吻合。

此外,由于本试验中高温熔融温度较为接近,温度参数选择跨度不明显,因此试验结果显示熔炼温度对 $X_{\text{FeO}_2^-}/X_{\text{Fe}^{2+}}$ 比例并无太大影响。从图5(c)中也可以发现,略微调节试验熔炼温度,对样品中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比例影响不大。综上所述,向冶炼渣原料中添加 SiO_2 熔剂和提高冶炼气氛中 CO 的比例时,会导致 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比例下降,从而使得得到的样品玻璃态物质占比下降,这也与试验结果相一致。

在 $1295 \sim 1298\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图7(c))。综上所述,当熔渣具有较低的碱度和较高的 Fe^{2+} 含量时,熔渣具有相对较低的半球温度,更有利于熔渣的快速熔解。

2.4 黏度分析

在常压下,影响熔渣黏度的主要因素是温度和熔渣成分。本文使用 Zhang 结构模型^[14-17]对含铁渣系的黏度进行计算,使用 Arrhenius 方程描述熔渣黏度随温度的变化关系,见式(8)。

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E}{RT} \quad (8)$$

指前因子 A 取对数后与活化能 E 之间存在线

性关系,见式(9)。

$$\ln A = k(E - 572\ 516) - 17.47 \quad (9)$$

系数 k 由不同 $M_xO_y - SiO_2$ 二元渣系的 k_i 确定,

见式(10)。

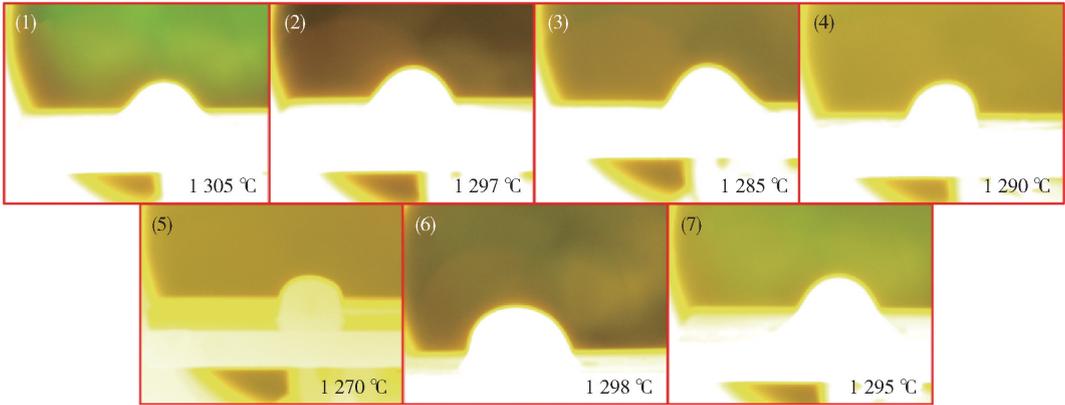


图6 不同熔炼条件下制备玻璃体的半球温度

Fig. 6 Hemispherical temperature of samples prepared under different melting conditions

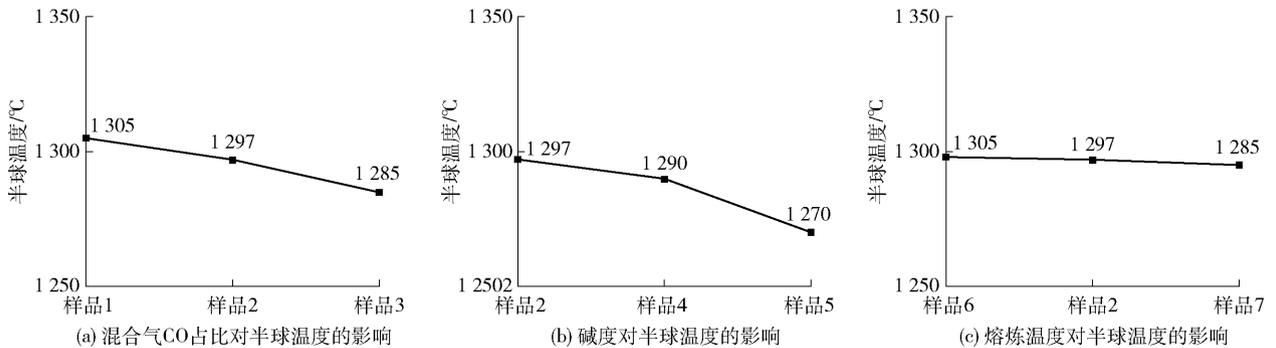


图7 不同熔炼条件下制备玻璃体的半球温度趋势

Fig. 7 The variation trend of hemispherical temperature in samples prepared under different melting conditions

$$k = \frac{\sum_{i \neq SiO_2} (x_i k_i)}{\sum_{i \neq SiO_2} x_i} \quad (10)$$

k_i 由二元系 $M_xO_y - SiO_2$ 回归得到, x_i 为组元 i 的摩尔分数。 E 与成分之间的关系如式(11)所示。

$$E = \frac{572\ 516 \times 2}{n_{O_{Si}} + \sum \alpha_i n_{O_i} + \sum \alpha_{Al,i} n_{O_{Al,i}} + \sum \alpha_{Si}^i n_{O_{Si}^i} + \alpha_{Al,i}^i n_{O_{Al,i}^i} \sum \alpha_i n_{O_i} + \alpha_{FeO} n_{FeO} + \alpha_{Fe_2O_3} n_{Fe_2O_3}} \quad (11)$$

表5 理论模型计算黏度

Table 5 Viscosity values calculated from theoretical model

熔炼温度/°C	碱度		
	0.94	0.80	0.70
1380	0.911	1.137	1.370
1400	0.843	1.048	1.258
1420	0.781	0.967	1.158

如图8(a)所示,本试验向熔渣体系中加入了少量的 SiO_2 熔剂,将冶金渣原料的原始碱度从0.94分别降低到0.80和0.70。随着 SiO_2 含量的增多,熔体倾向于形成更为复杂巨大的阴离子团,使得黏滞活化能变大,从而增加了熔渣的黏度,进而增加玻璃态物质占比^[17-18]。同时,熔渣的黏度也与熔炼温度密切相关,如图8(b)所示,黏度随着熔炼温度的升高而下降。当温度升高时,离子的扩散能力会增加,从而导致熔渣体系的黏度下降,也会导

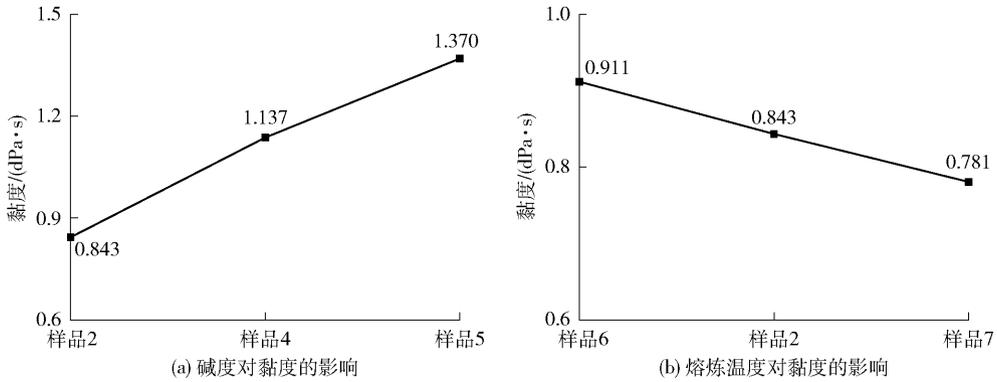


图8 不同冶炼条件所得样品的黏度趋势

Fig. 8 The trend of viscosity in samples prepared under different melting conditions

致体系的玻璃态物质占比下降^[19]。不同条件下制备的样品的玻璃态物质占比检测结果(图4)与上述分析趋势相吻合。

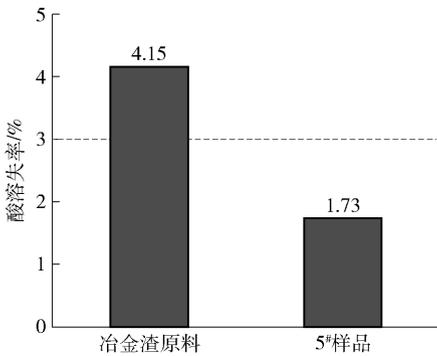


图9 不同样品酸溶失率测试结果

Fig. 9 Test results of acid dissolution loss rate of different samples

2.5 酸溶失率分析

对冶金渣原料及最佳试验条件所得到的玻璃化样品5#进行酸溶失率检测,通过对比以确定其无害化程度。《固体废物玻璃化处理产物技术要求》中规定要求玻璃态物质的酸溶失率不大于3%。原料及玻璃化样品依据《固体废物玻璃化处理产物技术要求》(国家标准征求意见稿)(产品回收利用标字[2020]02号)规范的要求进行测试。得到的酸溶失率如图9所示。检测结果差异明显,玻璃化后渣样的酸溶失率明显下降,同时,5#样品的酸溶失率低于3%,这表明玻璃体在pH值为4.5~5.5的酸性环境下稳定性强,满足《固体废物玻璃化处理产物技术要求》的要求。

2.6 玻璃体毒性浸出分析

依照《水泥胶砂中可浸出重金属的测定方法》(GB/T30810—2014)对原料及最佳冶炼条件制备得到的玻璃体样品5#的浸出液进行重金属浓度检测,结果如表6所示。从表中对比结果可以看出,Cu、Zn、Ni和Mn这4种元素的含量在高温熔融玻璃化处理,出现明显下降。同时Pb和Ba元素的含量本身就微量,检测前后含量均处于较低水平。Cr元素的含量在熔渣玻璃化处理后也略有下降,各有害元素均低于《固体废物玻璃化处理产物技术要求》中的可浸出有害物质含量限值。

表6 不同冶炼条件所得样品的有害物质浸出率

Table 6 Extraction toxicity rate of samples prepared under different melting conditions mg·L⁻¹

有害元素	原料酸浸出液 中元素浓度	样品5酸浸出液 中元素浓度	酸浸出限值
铜(Cu)	0.18	0.12	1.0
锌(Zn)	0.73	0.37	1.0
铅(Pb)	≤0.01	≤0.01	0.3
铬(Cr)	0.005	0.002	0.2
钡(Ba)	≤0.01	≤0.01	—
镍(Ni)	0.016	0.013	0.2
锰(Mn)	0.085	0.047	1.0

玻璃态非晶相比较晶相具有较好的耐化学性以及抗酸性,故其稳定性较强,抑制重金属浸出。若碱性物质含量过高,则以游离形式存在于硅酸盐晶格中,产生水合作用,导致玻璃结构的破裂,从

而降低玻璃残渣的耐酸性,促进重金属的浸出^[20]。 SiO_2 的含量可直接影响重金属的浸出能力,金属离子的浸出能力随着 SiO_2 含量的增加而降低^[21]。 Cu 、 Zn 、 Pb 、 Ni 、 Cr 、 Mn 等重金属离子会以部分晶格替换、原位取代及固溶体的方式固化在玻璃体“短程有序,长程无序”的无定形相结构中,从而显著降低重金属的浸出浓度^[22]。

3 结论

1) 随着熔渣体系中碱度下降,玻璃态物质占比得到明显的提升。碱度降至0.80后,熔炼渣中的玻璃态物质占比即可完全超过85%,当碱度进一步降低至0.70时,玻璃态物质占比可以提高至89.2%。随着冶炼气氛中CO还原性气体比例的增加,熔渣的玻璃态物质占比是逐渐下降的。冶炼温度的升高会导致熔渣玻璃态物质占比的下降。

2) 在恒定氧分压条件下, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比例会随着碱度的增加而增加。在恒定熔渣碱度的条件下, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比例会随着氧分压的增加而增加。此外,熔渣的玻璃态物质占比会随着体系中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比例下降而下降。

3) 随着冶炼气氛中CO的比例提高和碱度下降,熔渣的半球温度呈现出降低趋势。

4) 在恒定碱度条件下,熔融温度升高,熔渣黏度明显下降。同时,随着碱度的提高,熔渣的黏度下降。此外,熔渣体系的黏度升高有利于玻璃化。

5) 冶炼渣原料经高温熔融玻璃化处理过后,酸溶失率检测结果差异明显,从4.15%降低到1.73%。此外,检测结果显示,玻璃体中各有害元素均低于《固体废物玻璃化处理产物技术要求》中的可浸出有害物质含量限值。

[参考文献]

[1] 胡佳慧,郑洋,孙聪聪,等. 危险废物焚烧飞灰玻璃化产物危险性[J]. 环境科学研究,2018,31(8): 1450-1456.
HU Jiahui,ZHENG Yang,SUN Congcong, et al. Fly ash from hazardous waste incineration: vitrification and hazardous characteristics [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(8): 1450-1456.

[2] 孙绍锋,郭瑞,刘艳尼,等. 危险废物高温熔渣玻璃化技术在填埋减量中的应用[J]. 环境与可持续发展,2013,38(5): 50-53.
SUN Shaofeng, GUO Rui, LIU Yanni, et al. Application of hazardous waste vitrification in reducing the need of landfill disposal [J]. Environment and Sustainable Development, 2013, 38(5):

50-53.

[3] TARRAGO M, GARCIA-VALLES M, ALY M H, et al. Valorization of sludge from a wastewater treatment plant by glass-ceramic production [J]. Ceramics International, 2017, 43(1): 930-937.

[4] XIAO Y L, SHEN X M, WU X G, et al. Vitrification and crystallization behavior of $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ system [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51(2): 827-835.

[5] PEI S L, CHEN T L, PAN S Y, et al. Addressing environmental sustainability of plasma vitrification technology for stabilization of municipal solid waste incineration fly ash [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122959.

[6] PHUA Z, GIANNIS A, DONG Z L, et al. Characteristics of incineration ash for sustainable treatment and reutilization [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(17): 16974-16997.

[7] TSAKALOU C, PAPAMARKOU S, TSAKIRIDIS P E, et al. Characterization and leachability evaluation of medical wastes incineration fly and bottom ashes and their vitrification outgrowths [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(1): 367-376.

[8] KARAMANOV A, ALOISI M, PELINO M. Vitrification of copper flotation waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 140(1/2): 333-339.

[9] KAVOURAS P, KAIMAKAMIS G, IOANNIDIS T A, et al. Vitrification of lead-rich solid ashes from incineration of hazardous industrial wastes [J]. Waste Management, 2003, 23(4): 361-371.

[10] HAUGSTEN K E, GUSTAVSON B. Environmental properties of vitrified fly ash from hazardous and municipal waste incineration [J]. Waste Management, 2000, 20(2/3): 167-176.

[11] GAO J, DONG C Q, ZHAO Y, et al. Vitrification of municipal solid waste incineration fly ash with B_2O_3 as a fluxing agent [J]. Waste Management, 2020, 102: 932-938.

[12] KUO Y M, HUANG K L, WANG C T, et al. Effect of Al_2O_3 mole fraction and cooling method on vitrification of an artificial hazardous material. Part 1: variation of crystalline phases and slag structures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1/2/3): 626-634.

[13] 张金龙,李要建,王贵全,等. 玻璃体形成机理与重金属固定效率[J]. 化工学报,2011,62(z1): 215-218.
ZHANG Jinlong, LI Yaojian, WANG Guiquan, et al. Formation mechanism of vitrified slag and heavy metal fixed efficiency [J]. CIESC Journal, 2011, 62(z1): 215-218.

[14] ZHANG G H, CHOU K C, MILLS K. A structurally based viscosity model for oxide melts [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 45B: 698-706.

[15] ZHANG G H, CHOU K C, XUE Q G et al. Modeling viscosities of $\text{CaO-MgO-FeO-MnO-SiO}_2$ molten slags [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 43B: 64-72.

[16] ZHANG G H, CHOU K C, MILLS K. Modelling viscosities of

- CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ molten slags [J]. ISIJ International, 2012, 52: 355-362.
- [17] 唐续龙, 马明生. 熔渣粘度模型介绍及其预报效果比较 [J]. 中国有色冶金, 2015, 44(1): 18-23.
- TANG Xulong, MA Mingsheng. A description of slag viscosity model and the prediction capability [J]. China Nonferrous Metallurgical, 2015, 44(1): 18-23.
- [18] 唐续龙, 郭敏, 王习东, 等. 基于修正的(NBO/T)比值的黏度模型 [J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(12): 1542-1546.
- TANG Xulong, GUO Min, WANG Xidong, et al. Estimation model of viscosity based on modified (NBO/T) ratio [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2010, 32(12): 1542-1546.
- [19] 刘常鹏, 李卫东, 王向峰, 等. 碱度对高炉渣玻璃化率的影响实验研究 [J]. 冶金能源, 2019, 38(6): 40-43.
- LIU Changpeng, LI Weidong, WANG Xiangfeng, et al. Experimental research on the influence of basicity on glassy rate of BF slag [J]. Energy for Metallurgical Industry, 2019, 38(6): 40-43.
- [20] PARK Y J, HEO J. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, B91: 83-93.
- [21] DEVIM P, SAROHA A. Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability & eco-toxicity of heavy metals [J]. Bioresource Technology, 2014, 62: 308-315.
- [22] 严照照, 张淑会, 董晓旭, 等. 高炉渣的化学成分对其微观结构影响的研究现状 [J]. 矿产综合利用, 2019, 1: 22-27.
- YAN Zhaozhao, ZHANG Shuhui, DONG Xiaoxu, et al. Research status of the influence of blast furnace slag chemical composition on its microstructure [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019, 214(1): 22-27.

Research on vitrification of side-blown smelting ferrous smelting slag

XU Xiaofeng^{1,2}, LI Chong¹, ZHANG Guohua³, LI Min¹, CUI Mu¹, DAI Wenbin¹, LI Zhibo³, LAN Xin³

(1. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China;

2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In the study, advanced vitrification technology is adopted to achieve harmless treatment of hazardous side-blown smelting ferrous smelting slag. Various proportions of silica were added to control the basicity of the raw materials, and different melting temperatures as well smelting atmospheres were set to prepare glassy products. The results showed that: with the decrease of alkalinity, the vitrification degree of the slag system increased, the hemispheric temperature decreased significantly, the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio decreased slightly, and the viscosity increased; meanwhile, when the oxygen partial pressure of the smelting atmosphere decreased, the vitrification degree, the hemispheric temperature and the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio of the slag system all showed a decreasing trend; in the range of 1 380 ~ 1 420 °C, smelting temperature had little effect on the above comprehensive properties; the vitrification degree, hemispherical temperature and viscosity decreased slightly with the increase of temperature; under the optimal experimental conditions (temperature 1 400 °C, CO: CO₂ = 1:1, holding time 3 h and basicity 0.7), the toxic substances and acid dissolution rate in the glassy products prepared from side-blown ferrous smelting slag were much lower than that of the limited value, and could realize the harmless disposal.

Key words: hazardous wastes; ferrous slag; vitrification; leaching toxicity; harmless; smelting slag; silica; acid dissolution rate