

文章编号:1000-582X(2010)11-084-05

垃圾焚烧飞灰冶金烧结处理工序

杨 剑,文 娟,刘清才,魏春梅,许志鹏

(重庆大学 材料科学与工程学院,重庆 400044)

摘 要:垃圾焚烧飞灰是公认的危险废弃物,必须对其进行有效处理。鉴于冶金烧结过程具有相似的高温熔融环境,提出采用冶金烧结法处理垃圾焚烧飞灰。对垃圾焚烧飞灰进行造球成型与铁浴熔融分离固化实验,结果显示:添加 8% 水泥和 1% 稳固剂的飞灰造球成型性好,在养护实验 8~11 d,飞灰球团抗压强度在 600~700 N/球,达到贮存、运输要求;铁浴熔融能有效地分离固化飞灰中重金属元素,90% 以上的 Mn、Fe 和 70% 以上 Cr、Cu 进入铁相,熔渣浸出毒性均能达标。研究结果为冶金烧结法处理垃圾焚烧飞灰的工业应用提供了可行性验证。

关键词:飞灰;烧结;熔融;垃圾处理;焚烧

中图分类号:X799.5

文献标志码:A

Fundamental research of hazard-free treatment for MSW incineration fly ash by metallurgical sintering

YANG Jian, WEN Juan, LIU Qing-cai, WEI Chun-mei, XU Zhi-peng

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: MSW incineration fly ash should be treated safely because it is one of acknowledged hazard solid wastes. Metallurgical sinter has a similar high temperature environment as melting treatment, therefore, it is proposed as hazard-free treatment for MSWI fly ash. Experiments are carried out to investigate the pelleting properties of fly ash and the separation and solidification of heavy metals in MSWI fly ash iron-bath melting process. The results show that adding 8% cement and 1% agent for solidification, the compressive strength of fly ash pellets is 600~700 N/bellet when its curing period is about 8~11 d, achieving the demands for transporting and sintering. By iron-bath melting, more than 90% Mn and Fe in MSWI fly ash are removed and solidified in iron phase, and the distribution ratio of Cr and Cu in iron phase is beyond 70%. The leaching toxicity of molten slag are tested, and the leaching toxicity of all the metals can reach the standard. All the results indicate that the hazard-free treatment for MSWI fly ash by metallurgical sintering is feasible.

Key words: fly ash; sintering; melting; refuse disposal; incineration

垃圾焚烧飞灰因富含高浓度的重金属和二噁英,会对环境造成二次污染,是公认的危险固体废弃物,必须对其采取适当措施进行处置。国内外已有

学者在垃圾焚烧飞灰的高温熔融处理与低温烧结方面进行了大量的研究工作,认为高温熔融法是目前垃圾焚烧飞灰无害化和资源化效果最佳的一项处理

收稿日期:2010-06-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50774107);重庆市科技攻关计划资助项目(垃圾焚烧飞灰冶金烧结资源化利用技术);重庆市自然科学基金资助项目(CSTC,2010BB0234)

作者简介:杨剑(1981-),男,重庆大学博士,主要从事工业烟气处理、固体废弃物资源化处置等方面的研究,(Tel)023-65111649;(E-mail)skynjune@cqu.edu.cn.

技术。在高温(1 300 ℃以上)状况下,二噁英等有机物受热分解被破坏,飞灰中所含的沸点较低的重金属盐类,转移到气体中并以熔融飞灰的形式捕集下来,其余的金属则转移到玻璃熔渣中,大大降低了重金属的浸出特性。飞灰经熔融处理后,密度大大增加,减容可达 1/2 以上,并且可以回收熔渣中的金属。熔渣还可作为路基材料、混凝土骨料、沥青骨料等,达到资源化利用的目的。

在国内王雷^[3]、李润东^[4]、李浩^[5]等研究者已对垃圾焚烧飞灰烧结特性进行了研究,但是将垃圾焚烧飞灰配加入冶金烧结原料,进入冶金烧结工序的研究工作尚未见报道。

鉴于冶金烧结过程具有相似的高温熔融环境,其高温反应过程的温度最高为 1 250 ℃,二噁英等有机物质在此温度条件下可全部分解,重金属被固定在熔渣中,提出采用冶金烧结法处理垃圾焚烧飞灰:在不影响冶金烧结、冶炼生产工序正常运行的情况下,通过将垃圾焚烧飞灰以 3% 的质量比例与冶金物料混合制粒,并按 6%~8% 经电子秤配料进入烧结混合料。添加飞灰的冷固小球经烧结生产环节后,与其他烧结料一起成为烧结矿进入炼铁高炉生产工序(高炉冶炼温度 1 400 ℃以上)。重金属在此过程中得以分离固化,所得炉渣进入水泥建材生产,从而实现飞灰的无害化与资源化利用。冶金烧结方法处理垃圾焚烧飞灰的工业试验流程如图 1 所示。

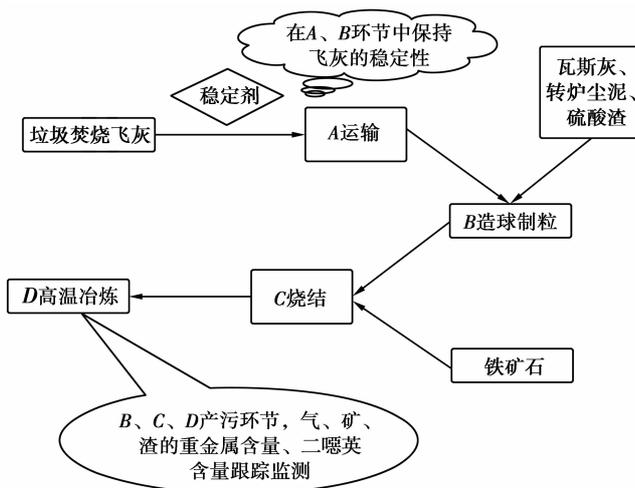


图 1 冶金烧结法处理垃圾焚烧飞灰的工业试验流程

采用冶金烧结法处理垃圾焚烧飞灰具有其重大的社会意义。通过对垃圾焚烧飞灰进行造球成型与铁浴熔融等基础实验研究,为冶金烧结处理垃圾焚

烧飞灰的可行性提供必要的理论和实验支持。

1 材料与方法

选择在重庆同兴垃圾焚烧厂运行的同一天内每隔 2 h 取一次样,共进行 4 次取样,以保证飞灰的同一性、代表性。

1.1 飞灰造球成型实验

由于飞灰质轻、粒径小,在运输、熔融过程中易发生扬尘,将其与冶金废料混合造球,使其获得一定的强度,满足运输要求,并可防止冶炼时飞灰粉末飞出,改善小球冶金性能,防止运输或贮存时飞灰中的重金属浸出。

根据杨福云等^[15]研究结果,选择 8% 水泥+1% 稳固剂作为添加剂,水分控制在 9.5%~10.5%,采用 $\phi 800$ mm 的小型圆盘式造球机进行飞灰球团制备。

选取 10 个粒度均匀的生球(10~12 mm)作为实验球团,在压力机上加压(压下速度 ≤ 10 mm/min),直到破裂为止,记录破裂压力,以 10 个球破裂时的平均压力值作为该飞灰球团的平均抗压强度。

1.2 铁浴熔融实验

在温度 1 350 ℃,碱度 1.1,熔融时间 25 min,生铁添加量为 400 g 的工艺条件下,将盛有铁粉的石墨坩埚装进已经调好温度的电磁感应炉中,待铁粉融化成铁水后往坩埚里加进飞灰球团进行熔融。熔融过程中灰渣中重金属因密度大而沉积到熔炉的底部,从飞灰中分离出来;硅酸盐类残渣浮在铁水上面,淬火后形成玻璃态物质。

冷却后通过研磨消解,采用日立 Z-8000 原子吸收分光光度测定实验后熔渣中重金属浓度含量,同时采用“美国 Innov-X systems Corporation”生产的“Alpha 4000 XRF”中的合金模式测定铁合金中重金属含量,通过分析实验数据来考察飞灰中重金属的分离效果。

2 结果与分析

2.1 飞灰造球成型性能

2.1.1 飞灰球团抗压强度

通过对球团进行抗压强度测试实验(结果见表 1)可知,用水泥和稳固剂混合造球时,飞灰球团强度随养护期增加而增加。当养护时间大于 5 d 后,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 15 d 后,球团强度的变化幅度明显地减慢。

表 1 飞灰球团抗压强度

实验编号	球团强度/(N·球 ⁻¹)					
	2 d	5 d	8 d	11 d	15 d	18 d
Q ₁	51	401	637	707	848	915
Q ₂	48	398	615	693	823	896
Q ₃	54	427	658	723	867	924
平均值	51	409	637	708	846	912

飞灰球团成型后,其运输、贮存对抗压强度的要求一般控制在 0.1~0.5 MPa。结合表 1 可知,养护时间保持在 8~11 d,飞灰球团抗压强度为 600~700 N·球⁻¹,足以达到运输要求。

2.1.2 飞灰球团的浸出毒性

根据危险废物的浸出毒性鉴别标准(GB5085.2—1997),对养护时间为 8 d 的飞灰球团作浸出毒性检测。

表 2 飞灰球团的浸出毒性

毒性元素	mg/L				
	Zn	Pb	Cd	Cu	Cr
标准	50	3	0.3	50	5
飞灰球团	0.027	0.171	0.086	0.103	0.151

由表 2 可见飞灰球团中各种重金属的浸出浓度均低于固体废物浸出毒性鉴别标准。由飞灰球团的强度实验结果与重金属浸出毒性实验结果可知,飞灰冷固结球团后,满足运输和烧结冶炼的要求。

2.2 垃圾焚烧飞灰铁浴熔融分离固化效果

2.2.1 熔渣表面结构

对比熔融前飞灰的表观形态(图 2)及铁浴熔融后熔渣的表面结构(图 3)可知,经过铁浴熔融处理后,灰渣变得紧凑致密,比表面积小,表面平滑,但仍有部分白点存在,主要原因可能是在熔融完毕后渣铁并不能彻底分离,灰渣表面还存在微量的铁元素而引起。

2.2.2 铁浴熔融灰渣矿相成分分析

由图 4 可以看出,焚烧飞灰经过铁浴熔融处理后,熔渣中的主要元素还是 Ca、Si、Al,主要成分以硅铝酸盐、硅酸盐为主。铁铝合金的出现是由于在铁浴熔池环境下,铁的活泼性使得部分铁进入渣相,并与铝相结合而形成的。

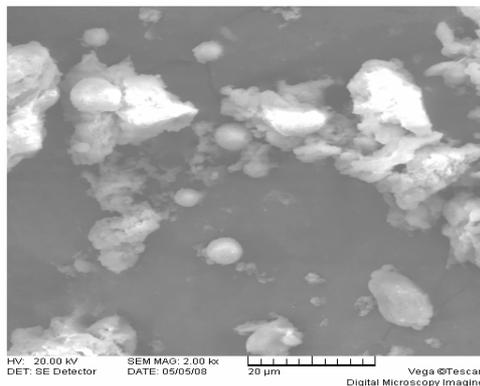


图 2 飞灰的电镜扫描图

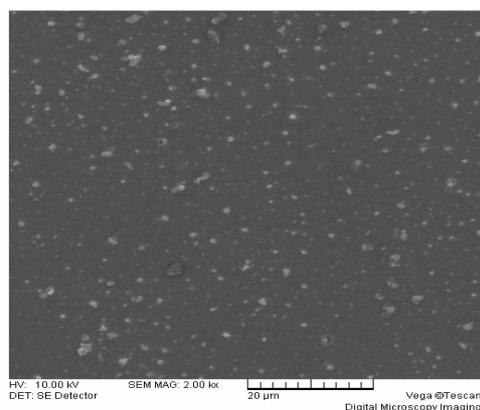


图 3 铁浴熔融后灰渣的 SEM 照片

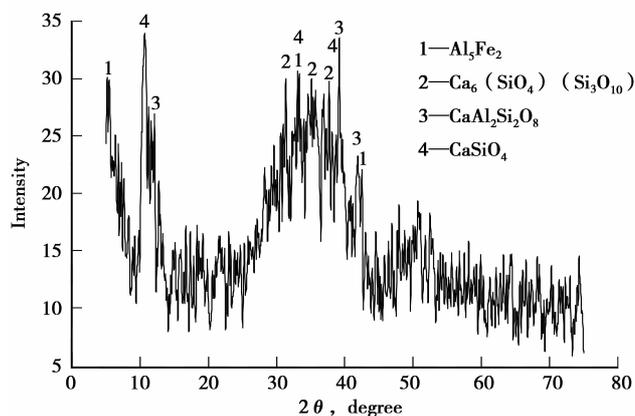


图 4 飞灰熔融后灰渣的 XRD 图

2.2.3 重金属的分离固化

在飞灰高温熔融处理过程中,发生了复杂的多相反应,重金属在气、渣、灰各相中迁移转化,最后在各相中的分配也不同。

由图 5 可以直接观察到在铁浴熔融体系中重金属在各相的分布情况,铁浴熔融分离固化飞灰中重金属的效果明显:

1)在铁浴熔融方式下,Cr、Mn、Fe、Cu 大量从渣相中分离出来,进入铁相中形成铁合金,其中有 90% 以上 Mn、Fe 进入铁相,70% 以上 Cr、Cu 进入铁相;

2)Zn、Cd、Pb、Hg 等属于低沸点易挥发元素,经铁浴熔融后,从灰中分离出来进入熔融烟气,并在烟气冷凝净化阶段随二次飞灰沉积下来,可通过袋式除尘器捕捉。

Hg 的饱和蒸汽压很高,极易挥发,且在烟气冷

凝阶段仍能以气态形式存在,因此在渣相、熔融烟气二次飞灰上的含量基本为零。

2.3 熔渣浸出毒性分析

由表 3 可知,飞灰经过铁浴熔融处理后,各种重金属的浸出毒性浓度均可达标,这主要是经过铁浴熔融后,重金属以部分含量沉积进入铁相,使得渣相中的重金属含量相对减少,从而使得浸出毒性大大降低,表明铁浴熔融能够有效地达到飞灰无害化处理。

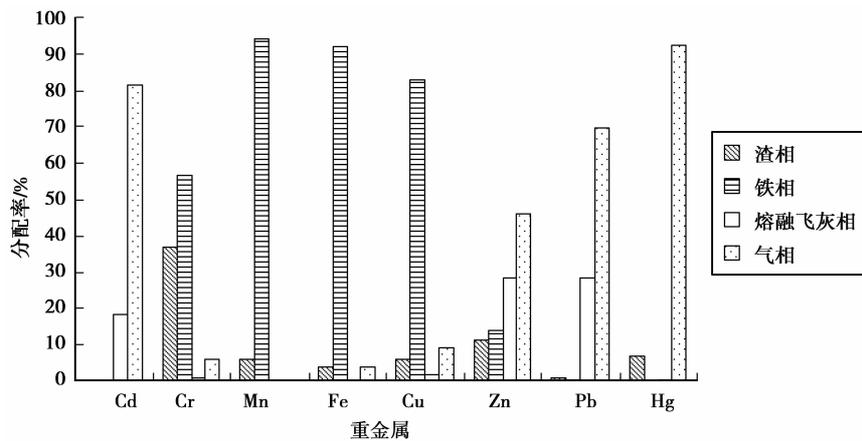


图 5 重金属在铁浴融池各相中的分配

表 3 铁浴熔融后灰渣的浸出毒性情况

毒性元素	原飞灰浸出值	熔渣浸出液浓度/(mg · L ⁻¹)						固体废物浸出毒性标准/(mg · L ⁻¹)
		FA2	FA3	FA7	FA8	FA13	FA14	
Zn	57.54	0.354	0.127	0.138	0.169	0.205	0.301	50
Pb	19.37	—	—	—	—	—	—	3.0
Cd	1.182	—	—	—	—	—	—	0.3
Cu	7.03	0.164	0.098	0.105	0.052	0.113	0.139	50
Cr	12.88	0.397	0.348	0.425	0.312	0.502	0.487	5

3 结 论

通过对垃圾焚烧飞灰进行造球成型实验与铁浴熔融分离固化实验,结果表明:

1)飞灰成型性好,飞灰球团抗压强度为 600~700 N/球,足以达到运输要求。

2)铁浴熔融重金属分离固化效果佳,高熔沸点重金属基本上被固定在渣相或铁合金中:90% 以上的 Mn、Fe 和 70% 以上 Cr、Cu 进入铁相; Pb、Zn 等低熔沸点金属元素挥发进入烟气中,在熔融飞灰上沉积,可通过袋式除尘器捕捉;经检测熔渣浸出毒性均能达标。

3)由于检测手段有限不能对二噁英在此过程中的行为进行分析,尚有待日后进一步研究。

由上述结果可知,采用冶金烧结法可有效分离固化重金属,达到垃圾焚烧飞灰无害化处理的效果。

参考文献:

- [1] 张瑞娜,赵由才,许实,等.生活垃圾焚烧飞灰的处理处置方法[J]. 苏州科技学院学报:工程技术版,2003,16(3):28-35.
ZHANG RUI-NA, ZHAO YOU-CAI, XU SHI, et al. An overview on treatment of municipal solid waste incineration fly ash[J]. Journal of University of Science and Technology of Suzhou: Engineering and

- Technology, 2003, 16(3): 28-35.
- [2] SHIM Y S, RHEE S W, LEE W K. Comparison of leaching characteristics of heavy metals from bottom and fly ashes in Korea and Japan [J]. Waste Management, 2005, 25(5): 473-480.
- [3] 王雷, 金宜英, 聂永丰, 等. 添加剂和水洗对焚烧飞灰烧结过程中重金属迁移特性的影响[J]. 环境科学, 2009, 30(4): 1232-1237.
WANG LEI, JIN YI-YING, NIE YONG-FENG, et al. Effect of additive and washing pretreatment on heavy metal vaporization during sintering process of MSWI fly ash [J]. Environmental Science, 2009, 30(4): 1232-1237.
- [4] 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, 8(3): 60-63.
LI RUN-DONG, YU QING-HANG, LI YAN-LONG, et al. Effect of experimental condition on sintering characteristics of MSWI fly ashes [J]. Journal of Safety and Environment, 2008, 8(3): 60-63.
- [5] 李浩, 王恒, 韩涛, 等. 采用烧结法降低垃圾焚烧飞灰浸出毒性的研究[J]. 环境化学, 2007, 26(6): 828-831.
LI HAO, WANG HENG, HAN TAO, et al. Sintering of municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash for leaching toxicity reduction [J]. Environmental Chemistry, 2007, 26(6): 828-831.
- [6] 姜永海. 焚烧飞灰熔融过程特性及添加剂的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2005.
- [7] KUO J H, TSENG H H, P. SRINIVASA R, et al. The prospect and development of incinerators for municipal solid waste treatment and characteristics of their pollutants in Taiwan [J]. Applied Thermal Engineering, 2008, 28(17/18): 2305-2314.
- [8] 刘富强, 聂永丰, 刘锋. 调质对垃圾焚烧飞灰烧结处理的影响[J]. 环境工程学报, 2008, 2(11): 1551-1554.
LIU FU-QIANG, NIE YONG-FENG, LIU FENG. Influence of modified treatment on MSWI fly ash sintering treatment process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(11): 1551-1554.
- [9] WANG K S, LIN K L, LEE C H. Melting of municipal solid waste incinerator fly ash by waste-derived thermite reaction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(1): 338-343.
- [10] 罗宇. 垃圾焚烧系统中重金属的分配及处理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2004.
- [11] WANG Q, TIAN S L, WANG Q H, et al. Melting characteristics during the vitrification of MSWI fly ash with a pilot-scale diesel oil furnace [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2/3): 376-381.
- [12] RIO S, VERWILGHEN C, RAMAROSON J, et al. Heavy metal vaporization and abatement during thermal treatment of modified wastes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148(3): 521-528.
- [13] 杨剑, 杨福云, 刘清才, 等. 铁浴熔融分离垃圾焚烧飞灰中重金属的试验研究[J]. 材料与冶金学报, 2008, 7(2): 139-142.
YANG JIAN, YANG FU-YUN, LIU QING-CAI, et al. Experimental investigation on separation of heavy metal elements from waste incineration fly ash by using molting iron bath [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2008, 7(2): 139-142.
- [14] 李润东, 王建平, 王雷, 等. 垃圾焚烧飞灰烧结过程重金属迁移特性研究[J]. 环境科学, 2005, 26(6): 186-189.
LI RUN-DONG, WANG JIAN-PING, WANG LEI, et al. Migration characteristics of heavy metals during sintering of fly ash from municipal solid waste incinerator [J]. Environmental Science, 2005, 26(6): 186-189.
- [15] 杨福云. 城市垃圾焚烧飞灰金属元素熔融分离研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005.

(编辑 王维朗)