

城市生活垃圾焚烧飞灰组成特性及重金属熔融固化处理技术研究进展

杨凤玲¹, 李鹏飞¹, 叶泽甫², 张培华¹, 吴少华¹, 程芳琴¹

(1. 山西大学 国家环境保护煤炭废弃物资源化高效利用技术重点实验室 低附加煤基资源高值利用协同创新中心, 山西 太原 030006; 2. 山西格盟中美清洁能源研发中心有限公司, 山西 太原 030000)

摘要:近年来,我国城市生活垃圾清运量以每年 5% 左右的增速发展,垃圾焚烧处理能力不断提升,而垃圾焚烧过程会产生占焚烧总量 3%~5% 的垃圾焚烧飞灰。随着垃圾焚烧处理能力的不断提升,垃圾飞灰产量逐年增加,飞灰处置压力越来越大。城市生活垃圾焚烧飞灰作为一种高重金属浸出毒性的危险废弃物,对环境存在较大危害。论述了城市生活垃圾焚烧飞灰的组成特性及重金属的分布和性质,从飞灰熔融过程原理、重金属转化特性、重金属固化影响因素等方面阐述了熔融处理垃圾飞灰技术的研究进展,探究了飞灰组分和熔融条件对熔融过程及重金属固化效果的影响。论述了等离子熔融技术和熔融固化重金属的效果,最后对飞灰复配熔融及冷却过程优化处理给出参考性建议,并指出飞灰熔融处理技术未来发展方向。垃圾焚烧飞灰中重金属主要以其氧化物、氯化物、硫酸盐形式存在,熔融处理可以改变飞灰组分及相态,使飞灰发生多晶转变和熔融相变过程,重金属离子发生同晶置换反应,被固化在硅酸盐的 Si—O 四面体晶格结构中,很大程度上降低了飞灰的浸出毒性并实现熔渣资源化利用。熔融处理过程中,熔融气氛、时间及飞灰组分对过程特性和重金属的迁移转化影响较大,冷却方式不同会影响玻璃体熔渣的物理性质。根据重金属的熔点和沸点特性,在熔融处理后,烟气和二次飞灰中会携带部分挥发性强、沸点低的重金属。在今后研究中需要对烟气和二次飞灰进行冷却或二次捕集处理,并对烟气成分进行探究。由于熔融处理过程耗能大、投资高、关键设备研发难攻关,我国垃圾焚烧飞灰熔融处理技术仍处于技术研发阶段,尚无稳定化工业运行实例,但已有部分中试研究试验。熔融处理前,应先分析飞灰组成成分,根据飞灰组成进行预处理。通过添加助熔剂、调节飞灰碱度对飞灰进行复配熔融处理,降低熔融处理的能耗,高效稳定处理重金属。在实验室稳定有效试验的基础上,可以对等离子体熔融处理装置进行技术改进和创新,提高等离子火焰稳定性,实现熔渣的高效分离,提升装置耐久性。

关键词:垃圾焚烧飞灰; 熔融处理; 重金属; 浸出毒性; 等离子体熔融处理

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)01-0169-12

Study progress on the composition characteristics of fly ash from municipal solid waste incineration and treatment technology of heavy metal melting and solidification

YANG Fengling¹, LI Pengfei¹, YE Zefu², ZHANG Peihua¹, WU Shaohua¹, CHENG Fangqin¹

(1. Collaborative Innovation Center of High Value-added Utilization of Coal-related Wastes, State Environmental Protection Key Laboratory of Efficient Utilization Technology of Coal Waste Resources, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. Shanxi Gemeng Sino-american Clean Energy R & D Center Co., Ltd., Taiyuan 030000, China)

Abstract: In recent years, municipal solid waste (MSW) removal volume in China has been growing at an annual rate of about 5%, and the

收稿日期: 2020-05-28; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.20052801

基金项目: 山西省科技重大专项资助项目(201811002017)

作者简介: 杨凤玲(1964—),女,山西临猗人,高级工程师,从事煤洁净燃烧方向研究。E-mail: yangfl@sxu.edu.cn。通讯作者: 程芳琴,教授,从事煤洁净燃烧及固废利用方向研究。E-mail: cfangqin@sxu.edu.cn

引用格式: 杨凤玲,李鹏飞,叶泽甫,等.城市生活垃圾焚烧飞灰组成特性及重金属熔融固化处理技术研究进展[J].洁净煤技术,2021,27(1):169-180.

YANG Fengling, LI Pengfei, YE Zefu, et al. Study progress on the composition characteristics of fly ash from municipal solid waste incineration and treatment technology of heavy metal melting and solidification[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(1): 169-180.



移动阅读

disposal capacity of MSW incineration has also been continuously improved. In the process of MSW incineration, fly ash of MSW incineration accounts for about 3%~5% of the total incineration amount. With the continuous improvement of waste incineration treatment capacity, the output of fly ash also increases year by year, and the pressure of fly ash disposal will become more and more severe. As a kind of hazardous waste leached by high heavy metals, fly ash from MSW incineration does great harm to the environment. In this paper, the MSW fly ash composition characteristics and the distribution and properties of heavy metals were discussed. The research progress of fusion treatment technology of municipal solid waste fly ash were expounded from the aspects of fly ash melting process principle, heavy metal conversion characteristics and heavy metal solidification influencing factors, and the effects of the fly ash composition and melting conditions on the melting process and the influence of the curing effect of heavy metals were investigated. Plasma melting technology was introduced, and the effect of melting and solidification of heavy metals was analyzed. At last, some reference suggestions were given for the optimization treatment of fly ash melting and cooling process, and the development direction of fly ash melting technology in the future was pointed out. Heavy metals in fly ash mainly exists in the form of the oxide, chloride, sulfate, melt treatment can change the fly ash composition and phase behavior, resulting in polycrystalline transition and melting phase transformation in the fly ash process. The heavy metal ions are solidified in the silicate Si—O tetrahedral lattice structure by isomorphic substitution reaction, which greatly reduces the leaching toxicity of fly ash and realizes resource utilization of slag. In the melting process, the melting atmosphere, time and the composition of fly ash have great effects on the process characteristics and the migration and transformation of heavy metals, and the different cooling methods will affect the physical properties of vitreous slag. According to the characteristics of melting point and boiling point of heavy metals, some heavy metals with high volatility and low boiling point will be carried in flue gas and secondary fly ash after melting treatment. In the future research, it is necessary to conduct cooling or secondary capture treatment for flue gas and secondary fly ash, and to explore the composition of flue gas. Due to the high energy consumption, high investment and difficult research and development of key equipment in the melting process of fly ash, the melting treatment technology of waste incineration fly ash is still in the technological research and development stage in China, and there is no stable chemical industry operation example. But there have been some pilot studies. Before melting treatment, the composition of fly ash should be analyzed and pretreated according to the composition of fly ash. By adding fluxing agent and adjusting the basicity of fly ash, the melting treatment of fly ash is carried out to reduce the energy consumption of melting treatment and treat heavy metals efficiently and stably. On the basis of the stable and effective test in the laboratory, the technology improvement and innovation of the plasma melting treatment device can be carried out to improve the stability of the plasma flame, realize the efficient separation of molten slag and enhance the durability of the device.

Key words: municipal solid waste incineration fly ash; melting; heavy metal; leaching toxicity; plasma melting treatment

0 引言

随着我国经济发展和人民生活水平提高,人均生活物质消耗量增大,城市生活垃圾产量日益增加,以每年8%~10%的速度增长。据统计,2018年我国城市生活垃圾的清运量为21 520.9万t^[1]。目前我国生活垃圾的处理方法主要为填埋、焚烧、堆肥。相比之下,焚烧处理以其减量化、减容化程度高,飞灰及灰渣可资源化利用、燃烧产生的热量可以利用等优势,逐渐成为生活垃圾处理的主要途径。垃圾焚烧后产生的飞灰占垃圾焚烧总量的3%~5%^[2],且飞灰中赋存浓度较高的可溶性重金属离子。据2016年版《国家危险废物名录》,生活垃圾焚烧飞灰因其浸出毒性被列为危险废物。因此飞灰在资源化利用前必须通过各种方法降低其重金属的浸出毒性以符合国家标准。目前针对垃圾飞灰的处置方法主要有:固化稳定化、分离萃取、热处理。固化稳定化主要分为水泥固化和凝石稳定化,处理后部分金属的浸出率仍超标^[3]。分离萃取主要是通过物理或

化学反应,改变重金属的溶解性,将重金属转移至液相中利用,但浸提处理技术不成熟,工艺不完善^[4]。高温熔融热处理法是将飞灰高温熔融,产生的液态熔体经过水冷或空冷方式快速冷却,形成致密稳定的玻璃态熔渣,将重金属固化在其中,大大降低了浸出率,熔渣后续可用作建材、玻璃和陶瓷的原料。目前我国熔融处理技术较为落后,暂无工业化应用实例。本文对垃圾焚烧飞灰重金属的组成及对浸出特性的影响进行总结,根据飞灰组成选择熔融固化处理,从垃圾飞灰熔融处理过程、重金属迁移固化效果等方面对飞灰进行论述。

1 垃圾焚烧飞灰组成及对浸出特性影响

1.1 垃圾焚烧飞灰来源及矿物组成

我国垃圾焚烧炉主要炉型为炉排炉(LP)和循环流化床炉(CFB)。垃圾焚烧后,重金属根据其挥发分不同而分布在底渣和烟气中,烟气中低挥发分重金属进入飞灰^[5],烟气冷却过程中,重金属化合物发生冷凝,富集在飞灰颗粒表面。这2种炉型的

烟气净化系统大多采用“半干法-活性炭喷射-布袋除尘”工艺净化烟气,半干法脱酸过程加入石灰后形成的颗粒及活性炭吸附后残余的颗粒等物质会在布袋除尘器中被捕集,从而产生垃圾焚烧飞灰。通常,循环流化床炉飞灰中重金属含量及浸出毒性要小于炉排炉飞灰。这主要与燃烧工况和炉型特点有关。循环流化床的燃烧温度在 850 °C 左右,炉排炉燃烧温度在 800~1 000 °C,沸点低的重金属在炉排炉中挥发量更大。循环流化床中的燃烧气氛为氧化

性气氛,而炉排炉燃烧时的还原性气氛更有利于重金属的挥发,且当垃圾组分中氯含量较大时,重金属更易与之反应形成沸点低的重金属氯化物,从而迁移至飞灰中。相对于炉排炉,流化床炉产生的灰量较大,因此重金属的相对浓度较低。对国内不同城市的生活垃圾焚烧飞灰进行文献调研,其矿物质主要为 CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO、K₂O、Na₂O、Fe₂O₃、无机氯化物和硫酸盐等,主要矿物组分见表 1^[6-10],其组成不同对飞灰的熔融特性将产生较大影响。

表 1 不同炉型城市垃圾焚烧飞灰主要矿物成分

Table 1 Main components of fly ash of MSW incineration in different regions

| 城市 | 炉型 | 质量分数/% | | | | | | | | |
|----|-----|--------|------------------|--------------------------------|------|------------------|-------------------|--------------------------------|-------|-----------------|
| | | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | Cl | SO ₃ |
| 天津 | LP | 38.40 | 4.90 | 1.40 | 2.60 | 8.10 | 7.90 | 2.50 | 20.20 | 7.30 |
| 上海 | LP | 25.34 | 18.20 | 6.74 | 2.39 | 4.34 | 5.51 | 3.65 | 12.29 | 13.01 |
| 北京 | LP | 35.80 | 8.82 | 1.66 | 3.25 | 4.09 | 4.56 | 1.42 | 20.70 | 7.43 |
| 东莞 | CFB | 16.60 | 27.52 | 11.00 | 3.14 | 4.24 | 4.00 | 5.04 | 10.32 | 8.34 |
| 忻州 | CFB | 35.30 | 17.70 | 17.40 | 2.78 | 0.42 | 0.25 | 2.44 | 1.07 | 3.77 |
| 太原 | CFB | 26.20 | 18.10 | 11.90 | 4.07 | 3.46 | 5.22 | 4.11 | 4.88 | 5.14 |

实验室选取了忻州市垃圾焚烧发电厂飞灰、宁武县垃圾焚烧炉飞灰、太原同舟能源有限公司生活垃圾焚烧发电厂飞灰样品进行组分分析,见表 2。可知垃圾焚烧发电厂飞灰组分与垃圾焚烧炉飞灰组

分相差较大,说明不同炉型对垃圾焚烧飞灰组分的影响较大。不同地区、相同炉型的垃圾焚烧发电厂的飞灰组分含量相似。本文主要研究垃圾焚烧发电厂的飞灰。

表 2 不同地区城市垃圾焚烧飞灰主要矿物成分

Table 2 Main components of fly ash of MSW incineration in different areas

| 城市 | 炉型 | 质量分数/% | | | | | | | | |
|----|-----|--------|------------------|--------------------------------|------|------------------|-------------------|--------------------------------|------|-----------------|
| | | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | Cl | SO ₃ |
| 忻州 | CFB | 35.30 | 17.70 | 17.40 | 2.78 | 0.42 | 0.25 | 2.44 | 1.07 | 3.77 |
| 同舟 | CFB | 26.20 | 18.10 | 11.90 | 4.07 | 3.46 | 5.22 | 4.11 | 4.88 | 5.14 |
| 宁武 | LP | 4.59 | 29.10 | 24.20 | 0.67 | 0.94 | 0.49 | 6.11 | — | 3.01 |

1.2 垃圾焚烧飞灰重金属含量及成分影响

重金属分布主要与垃圾成分、焚烧炉型和飞灰颗粒粒径大小等因素有关。垃圾成分对重金属的分布有很大影响,生活垃圾焚烧飞灰中主要重金属元素有 Cd、Cr、Pb、Cu、Zn、Hg、As、Ni 等,受燃烧温度和

条件影响,不同地区不同炉型飞灰中重金属含量见表 3^[6-12]、4^[7,11,13-15]。可知重金属占飞灰组分的 0.5%~3.0%,且多以无定形态存在,通常 XRD 晶相分析和 XRF 组分分析中无法检测出全部重金属的物相组分及含量。

表 3 炉排炉垃圾焚烧飞灰重金属含量

Table 3 Heavy metal content of fly ash of MSW incineration from grate furnace incinerators in different areas

| 城市 | 重金属含量/(mg·kg ⁻¹) | | | | | | |
|-----|------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | Zn | Pb | Cd | Cu | Cr | Ni | Hg |
| 上海 | 3 269.00 | 1 515.00 | 36.71 | 563.20 | 157.00 | 70.62 | 35.78 |
| 常州 | 4 368.00 | 1 496.00 | 25.50 | 313.00 | 118.00 | 60.80 | — |
| 山西 | 3 398.34 | 1 347.13 | 93.03 | 391.60 | 31.20 | 60.21 | 0.46 |
| 天津 | 10 625.00 | 2 041.00 | 190.00 | 988.00 | 615.00 | 204.00 | — |
| 深圳 | 19 974.00 | 2 834.00 | 185.00 | 922.00 | 467.00 | 140.00 | — |
| 哈尔滨 | 6 532.00 | 1 653.00 | 424.00 | 872.00 | 221.00 | 62.00 | — |

表4 流化床炉垃圾焚烧飞灰重金属含量

Table 4 Heavy metal content of fly ash of MSW incineration from fluidized bed furnace in different areas

| 城市 | 重金属含量/(mg·kg ⁻¹) | | | | | | |
|-----|------------------------------|----------|--------|----------|--------|--------|-------|
| | Zn | Pb | Cd | Cu | Cr | Ni | Hg |
| 上海 | 2 265.00 | 493.80 | 11.40 | 588.20 | 311.10 | 78.40 | — |
| 重庆 | 1 664.66 | 623.05 | 14.74 | 238.04 | 24.06 | 33.09 | 0.53 |
| 哈尔滨 | 5 664.00 | 715.00 | 107.00 | 1 122.00 | 307.00 | 114.00 | — |
| 北京 | — | 68.57 | 0.29 | 464.60 | 350.20 | 147.70 | 6.64 |
| 浙江 | 3 664.33 | 1 090.48 | 70.18 | 1684.46 | 112.82 | — | 17.70 |
| 山东 | 4 187.00 | 1 276.00 | 36.00 | 899.00 | 282.00 | — | — |

我国城市生活垃圾的氯元素含量高^[16],通常飞灰中重金属以氧化物形式存在,高温下,氯化物与重金属发生直接或间接氯化作用产生重金属氯化物^[17],重金属氯化物的熔沸点比其氧化态低,氯化物使重金属更易迁移到飞灰上。李建新等^[18]发现有机氯化物和无机氯化物均只有在较高温度下才会对重金属挥发产生影响,使重金属更易向飞灰中迁移,可能是氯元素导致重金属化合物的凝结过程延后。由于我国垃圾热值较低,循环流化床垃圾焚烧炉工作时需要添加辅助燃料助燃^[19],其排放的灰渣量较炉排炉多,因此灰渣中重金属含量相对较低。粒径较小的飞灰颗粒具有较大的比表面积,更易吸附烟气中的重金属,粒径大的颗粒燃烧停留时间较长,重金属更易挥发,小颗粒相反,因此重金属在小颗粒表面富集较多,粒径小于10 μm且含有较高浓度和活性的重金属颗粒易吸入肺部,危害人体^[20]。冯军会等^[21]对烟气净化系统飞灰进行粒度分级,测定不同粒径飞灰重金属含量,发现随粒径减小,除Ni、Cr外,Cd、Zn、Pb、Cu含量呈增加趋势。

1.3 垃圾飞灰重金属浸出毒性及鉴别标准

不同炉型飞灰、浸出条件的差异导致垃圾焚烧

飞灰中重金属浸出量差别较大。通常,测试飞灰重金属浸出毒性的方法有2种:美国EPA毒性浸出程序TCLP和HJ/T 300—2007《固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法》。飞灰浸出液的最终pH不同,这2种方法对飞灰危险性的评估存在很大差异^[22]。浸出条件不同会导致浸出毒性的差异,叶瞰旻等^[22]认为重金属的浸出特性主要取决于浸取液体系平衡时的pH值。重金属浸出量随着液固比的增加而增加,而液固比通过改变浸出液pH值影响重金属浸出特性。粒径较小的颗粒重金属含量较多,重金属的浸出毒性也随之增大。冯军会等^[21]研究发现,Cr、Ni、Zn、Pb、Hg的浸出量随飞灰粒径减小逐渐增加,特别是Zn、Pb、和Hg增加趋势更明显。因此,通过稳定化填埋的措施处置飞灰,若长期处于酸性或还原性环境中,其浸出毒性风险仍然较大。

垃圾焚烧飞灰中含有重金属,属于危险废弃物,国内外对其浸出毒性鉴别标准做了相关规定。根据GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》、美国EPA毒性浸出程序TCLP重金属的溶出标准、欧盟垃圾填埋接受标准2003/33/EC、日本有害物质判断标准,重金属的浸出浓度限值见表5。

表5 重金属浸出毒性鉴别标准值

Table 5 Standard value for identification of toxicity of heavy metal leaching

| 项目 | 质量浓度/(mg·L ⁻¹) | | | | | | | | | | | |
|----------------|----------------------------|-----|-----|-----|-----|------------------|-------|-----|----|----|-----|----|
| | Cu | Zn | Cd | Pb | 总Cr | Cr ⁶⁺ | Hg | Ba | Ni | Ag | As | Se |
| GB 5085.3—2007 | 100 | 100 | 1 | 5 | 15 | 5 | 0.1 | 100 | 5 | 5 | 5 | 1 |
| 美国TCLP | 15 | — | 1 | 5 | 50 | 2.5 | 0.2 | 100 | — | 5 | 5 | 1 |
| 欧盟指令2003/33/EC | 60 | 60 | 1.7 | 15 | 15 | — | 0.3 | 60 | 12 | — | 3 | 3 |
| 日本 | — | — | 0.3 | 0.3 | — | 1.5 | 0.005 | — | — | — | 0.3 | — |

2 垃圾焚烧飞灰熔融及重金属固化

生活垃圾焚烧飞灰处置技术主要分为3类:固化稳定化技术、分离萃取技术、热处理技术。固化稳定化技术主要包括水泥固化、化学药剂固化、水热法

等,处理过程简单,成本较低,但固化效果不佳,在环境中仍存在较大的浸出毒性风险。分离萃取技术包括化学浸提、电化学技术、生物浸提、超临界技术等,可以有效提取回收飞灰中的重金属,但处理工艺较复杂,处理量有限,处理成本较高,会产生废液污染。

热处理技术主要有烧结法、熔融法、玻璃化法。烧结法是在飞灰熔点温度以下处理,将飞灰中大部分气孔排除,飞灰颗粒黏结形成致密的烧结体,可用作混凝土骨料。重金属以气体形式排除或固化在烧结体中。熔融玻璃化法是将飞灰加热至熔融,冷却后产生致密稳定的玻璃体熔渣,重金属被有效固定在玻璃体熔渣的 Si—O 四面体结构中。熔融处理以其减容效果好、无废液产生、熔渣可用作高质量建筑材料的优势已成为主要的垃圾焚烧飞灰处理方式。同时,等离子体熔融技术以其高效、低污染优势已成为熔融处理技术的主要发展方向。

2.1 垃圾焚烧飞灰熔融原理及重金属转化特性

2.1.1 垃圾焚烧飞灰熔融原理

熔融处理过程是指在燃烧炉中以燃料或电弧为热源将飞灰加热至其熔点温度,飞灰各相的稳定状态发生改变,固相颗粒经过多晶转变和熔融相变过程^[23],转变为液相熔渣,熔渣经过水冷或空冷方式快速冷却,形成致密稳定玻璃体的过程。当环境温度发生改变时,飞灰颗粒的热力学稳定条件改变,温度升高后,相态变得不稳定,固相易向液相发生转变,同时伴随晶型的变化,进而发生熔融相变^[24]。栾敬德等^[25]研究了矿物演化行为,发现改变熔融特性的内因是矿物熔体中非活性氧和活性氧占氧原子的比例变化,离子势能高的碱金属阳离子易与活性氧聚集生成高形成能的假硅灰石、钙铝黄长石等耐熔矿物组分,从而影响熔融温度和过程。飞灰在熔融过程中会依次经历 4 个温度节点:变形温度(DT)、软化温度(ST)、半球温度(HT)、流动温度(FT)^[26],研究发现熔融过程中随着温度升高,飞灰碱度降低,到达流动温度后碱度变化很小^[27]。运用 TG-FTIR 方法对 MSWI 飞灰进行热特性分析,通过 TG、DTG 曲线发现,飞灰的热处理过程主要分为 4 个阶段:脱水阶段、分解吸收阶段、脱挥发分阶段、矿相分解阶段,第 3、4 阶段为主要的失重阶段,温度都在 620 ℃ 以上^[28]。

2.1.2 重金属转化特性

飞灰中重金属主要以氯化物、氧化物、硫酸盐和单质形式存在,这些成分的熔点、沸点不同。飞灰熔融过程中,重金属因其自身性质和化合物存在形式的变化,会在熔渣、二次飞灰和烟气中重新分布。熔点低、挥发性强的重金属氯化物,如 $PbCl_2$ 、 $CdCl_2$,由于沸点较低,在达到飞灰熔融温度前,90% 以上^[29]挥发至烟气中。以硫酸盐或氧化物形式存在的重金属化合物熔沸点较高,会随着熔融过程固化到熔渣中。在此过程中,大部分重金属离子发生同晶置换

作用^[30],替换硅酸盐层状结构中的 Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ca^{2+} , 固化在硅酸盐熔渣的 Si—O—Si 四面体晶格中。垃圾焚烧飞灰中常见重金属的熔点及分解温度见表 6,飞灰中常见重金属的沸点见表 7,重金属元素在加热过程中无法完全分解。飞灰中的重金属在加热过程中部分进入气相,其他只能通过分离提取的方法降低含量,或固定/稳定化(简称固化)的方法降低重金属的毒性、抑制重金属的迁移。

表 6 垃圾焚烧飞灰中常见重金属的熔点及分解温度

Table 6 Melting point and decomposition temperature of common heavy metals in fly ash from waste incineration

| 元素 | 熔点及分解温度/℃ | | | |
|----|-----------|----------|----------|-------|
| | 氯化物 | 氧化物 | 硫酸盐 | 单质 |
| Hg | 277 | >400 即分解 | — | -39 |
| Cd | 568 | 1 980 | 1 000 | 321 |
| Pb | 501 | 888 | 1 170 | 327 |
| Zn | 283 | 1 975 | 1 700 | 419.6 |
| Cu | 620 | 1 326 | <200 即分解 | 1 083 |
| Ni | 1 001 | 1 980 | 31.5 | 1 555 |
| Cr | 1 150 | 2 435 | 173 | 1 900 |

表 7 垃圾焚烧飞灰中常见重金属的沸点

Table 7 Boiling points of common heavy metals in fly ash from garbage incineration

| 元素 | 沸点/℃ | | | |
|----|---------|-------|-------|-------|
| | 氯化物 | 氧化物 | 硫酸盐 | 单质 |
| Hg | 302 | — | — | 356 |
| Cd | 950~967 | 1 385 | — | 767 |
| Pb | 950 | 1 535 | — | 1 740 |
| Zn | 732 | 2 360 | 灼烧时分解 | 907 |
| Cu | 993 | 1 516 | 560 | 2 595 |
| Ni | 987 | — | — | 2 732 |
| Cr | 1 302 | 4 000 | 高温时分解 | 2 672 |

由表 6、7 可知,重金属不同,盐类和单质的分解温度不同,其中氯化物的熔沸点相对较低,氧化物次之,部分金属单质也易挥发,因此研究盐类对分解的影响很有必要。

2.2 熔融过程及重金属固化影响因素

2.2.1 飞灰组分对熔融过程及重金属固化影响

飞灰组分决定了熔融温度和熔融过程的吸热量,飞灰中成分可分为以 SiO_2 为代表的酸性氧化物,以 CaO 、 Al_2O_3 为代表的碱性氧化物,金属氯化物和硫化物。飞灰熔融处理过程中,其碱性氧化物含量较高时,导致飞灰熔融温度升高。随着 SiO_2 含量增加,飞灰碱度减小,熔融温度降低。研究表

明, SiO_2 能与 CaO 反应生成熔点较低的硅灰石^[31], 从而降低熔融温度。在熔融玻璃化过程中, SiO_2 可以加速玻璃颗粒中液相质点的移动, 从而加快熔融速度^[32]。在加入添加剂调控飞灰主要成分的过程中, 王学涛等^[23]发现 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 分别按 15% 混合添加到飞灰中时, SiO_2 强化了熔融效果, CaO 则相反, Al_2O_3 能提高样品的结构强度和致密性。李润东等^[33]向飞灰中添加 CaO 时发现, 随着添加剂含量的增加, 飞灰多晶转变的温度先降低后升高, 熔融温度升高。将飞灰装至玻璃瓶(主要成分为: 60% SiO_2 、15% CaO) 中进行熔融处理, 可使飞灰熔点从 2 200~2 500 $^{\circ}\text{C}$ 降至 1 250~1 400 $^{\circ}\text{C}$, 等离子体熔融后可获得良好的玻璃态熔渣, 可用作路基材料和混凝土骨料^[34]。

飞灰组分影响熔融过程特性的同时, 对重金属的迁移固化过程也有很大影响。当飞灰中 SiO_2 含量较多时, 有助于熔融玻璃体的形成, 加强了对重金属的束缚, 且 SiO_2 致使熔融温度降低, 可以抑制重金属的挥发, 减少挥发量^[31]。在以 SiO_2 为添加剂的研究中发现, 较低温度下, 添加 SiO_2 可加强对挥发性重金属的束缚。而在高温下, 温度是影响重金属固定率的主要因素, 过多添加 SiO_2 无明显效果, 同一元素在不同温度下, 重金属的固化率差别较大。

飞灰中钙基化合物种类不同对重金属在热处理过程中固化特性的影响不同。对比含不同种类钙基化合物的炉排炉飞灰和流化床炉飞灰发现, 炉排炉飞灰中的钙基化合物主要为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 。热处理过程中, 炉排炉飞灰中的钙基化合物发生烧结现象, 导致颗粒团聚^[35], 抑制了重金属的挥发, 但几乎不影响重金属的浸出行为。流化床炉飞灰中钙含量相对较少, 主要成分为 CaSO_4 , 热处理过程不会发生颗粒团聚现象, 且飞灰中 SiO_2 、 Al_2O_3 含量较多, 热处理过程中, 转化为硅铝酸盐, 形成稳定的四面体结构, 提升了重金属的固化率, 降低了浸出浓度。研究添加钙基化合物对重金属固化特性过程中发现^[23], 添加 CaO 能促使 Cr 、 Ni 固熔在熔融体中, 增加 CaO 含量可抑制 As 挥发。李润东等^[36]以飞灰碱度(主要成分 SiO_2 和 CaO 质量比)作为变量, 探究熔融过程碱度对重金属迁移的影响, 得出飞灰中多种重金属的最佳固化率对应的碱度临界值为 1.0 左右。王勤等^[37]在自主研发的直流双阳极等离子体熔融炉中探究了添加不同比例 SiO_2 、 CaO 对飞灰重金属熔融固化效果的影响, 发现两者添加量分别为 20% 时, 熔渣中重金属总体固化效果最好。相比于 SiO_2 , 添加 CaO 对 Cu 、 Zn 、 Cd 、 Pb 的挥发抑制效果更

好。相比于 CaO , 添加 SiO_2 可以改善熔渣中重金属的浸出特性。

我国城市生活垃圾的氯元素含量较高, 而重金属氯化态的熔沸点比氧化态低^[38], 飞灰中氯化物的存在会提高重金属的挥发性, 减弱重金属的固化效果^[39], 造成飞灰熔融处理后的烟气中重金属含量增多, 后续处理和资源化利用难度增大。但也有研究通过添加氯化剂使重金属挥发, 使之转移至烟气和二次飞灰中, 进行后续收集提取重金属元素。Nowak 等^[17]在不同炉型下, 添加不同种类氯化剂去除飞灰中重金属, 采用 MgCl_2 、 CaCl_2 、 NaCl 为氯化剂, 发现 MgCl_2 、 CaCl_2 对重金属的去除率比 NaCl 强, 且将 CaCl_2 研磨后对重金属的去除最有效, 氯剂量越大, 去除量越高, Cd 去除率达到 98%, Pb 去除率达到 97%。对于 Cu 、 Zn , 加入 MgCl_2 去除效果更好, 有无氯剂对于 Cu 的影响不大, 无氯剂加入时, Zn 去除率为 45%, 加入氯剂时, 去除率达到 85%。添加氯剂处理后大大减少了飞灰的毒性, 提升了飞灰资源化利用潜力和重金属资源回收价值。也有学者为了降低操作温度并抑制重金属的蒸发, 提出了在相对温和的条件下(600/800 $^{\circ}\text{C}$), 使用熔融盐(NaCl - CaCl_2) 热处理 MSWI 飞灰重金属^[40], 结果发现, 与传统的热处理相比, 熔融盐热处理更易对重金属进行氯化处理。熔融盐中溶解的重金属在热处理过程中表现出良好的热稳定性, 所有被测重金属的挥发分均小于 5%。熔融盐热处理后, 灰渣中重金属稳定性较好, 重金属的浸出量明显低于原飞灰。

2.2.2 熔融条件对熔融过程及重金属固化的影响

熔融条件主要指熔融气氛、升温速率。熔融气氛主要是惰性气氛和氧化性气氛。升温速率一定时, 飞灰在惰性气氛下熔融温度较低。熔融温度发生变化, 导致飞灰成分多晶共熔体成分不同。飞灰熔融过程是晶态转变及熔融相变的过程, 熔融升温速率变化时, 飞灰晶相转变过程的比例发生变化。李润东等^[33]在 N_2 和 O_2 气氛下, 用 DSC-DTA 热分析仪对 2 种飞灰进行了 3 种升温速率下的熔融试验, 对熔融过程的多晶转变和熔融相变 2 个过程进行热力学分析, 发现熔融过程是一个吸热过程, 且 N_2 气氛下熔融温度略高。随着升温速率提高, 多晶转变阶段减少, 熔融反应发生后移。不同熔融气氛处理后飞灰的失重比例也不同, 氧化性气氛下的失重比例最小, 且氧气对飞灰矿物相和气体演化也有影响^[28]。

重金属固化过程中熔融条件的变化主要涉及: 飞灰预处理、熔融温度、熔融气氛、熔融冷却方式。

水洗预处理可以减少飞灰中部分可溶性重金属氯化物的含量,提升飞灰网状物结构,从而增加玻璃体的峰值温度,使抗弯强度增强,提高微晶玻璃的物理稳定性,降低重金属浸出毒性^[41]。但也有研究指出,水洗存在运行费用高和潜在的生物风险。在不同熔融温度下,重金属的迁移转化情况不同。温度升高过程中,挥发性重金属 Pb、Zn、Cd、Cu 的固定率下降^[42]。温度达到 1 100 °C 时,飞灰开始熔融,冷却后测得熔渣中 Pb、Cd 固定率几乎为 0。Cr 在飞灰中以氧化物稳定态形式存在,达到熔融温度后,Cr 才开始挥发,且转变为易溶出的形态^[43]。关键等^[24]探究了熔融温度和气氛对 6 种重金属迁移特性的影响,发现易挥发性金属 Pb、Cd、Zn 的固化不受气氛影响,Cr 在还原性氛围下的固化率较高。挥发率和减容率是判断熔融固化重金属处理效果的重要指标。姜永海等^[27]分析了一定温度下,飞灰熔融前后 2 个指标的变化规律。研究发现,在 800 ~ 1 350 °C,飞灰挥发率整体呈增加趋势。小于 1 150 °C 时,挥发率较为平缓,此阶段主要为低沸点盐类物质和低沸点重金属 Pb、Cd 的挥发。1 150 ~ 1 260 °C,飞灰挥发率和减容率显著提升,挥发率升至 33.8%,比前一阶段提高了 23.3%,盐类物质和重金属的挥发主要集中在这个阶段。这主要是飞灰中 S、Cl 元素参与各成分之间的剧烈反应所致。温度上升至 1 260 °C 时达到熔点,继续升温至 1 350 °C,熔渣的体积和质量变化较小。熔渣冷却主要有水冷、空冷、水冷-空冷复合冷却 3 种形式。不同冷却方式下,均会形成玻璃体结构,不透明且颜色较深。形成的玻璃态熔渣物理性质也有所差异,水冷熔渣呈较脆的小颗粒状,空热熔渣颗粒较大,硬度较大。空冷冷却速度慢,过程中易形成玻璃态晶体,在 XRD 图中看出有 α -SiO₂ 和 NaCl 的峰^[44],而水冷会延缓晶体的形成,使得玻璃态非晶相在炉渣中分布更均匀,水冷更有利于无定型玻璃态结构的形成。Ni 等^[44]发现初始飞灰的碱度为 1.68,水冷后熔渣的碱度为 1.0,空冷后熔渣碱度为 1.1。熔融后,只有 19.5% 和 11.9% 的重金属固化在空热熔渣和冷水冷渣中,但水冷和空冷熔渣的浸出毒性远低于 TCLP 标准和中国标准。

飞灰中重金属大部分以颗粒态进入二次飞灰中,77% 的 Zn、97.9% 的 Cd、94% 的 Pb 挥发至二次飞灰中,因此可回收利用其中的重金属。Zhao 等^[45]采用 3 种不同的冷却方式对熔体进行冷却,水冷、空冷、复合冷却:先空冷 10 min,再水冷。试验发现,水冷得到的熔渣呈多孔颗粒状,且强度较低;复合冷却

产生的熔渣有较好的玻璃体形貌。熔渣重金属浸出试验发现,Zn、Cd、Pb 在空热熔渣中的含量明显高于其他 2 种冷却方式,可能是其在水冷过程中部分溶解。As、Hg 由于其挥发性较强,在空冷过程中部分挥发至空气中,导致其在空热熔渣中含量较少。水冷和复合冷却熔渣展现出良好的抗重金属浸出性,可用于建筑材料。

3 垃圾焚烧飞灰等离子熔融处理技术及重金属固化效果

3.1 垃圾焚烧飞灰等离子熔融处理技术

等离子体熔融过程由等离子体炬产生电弧,将空气和燃气等离子体化,产生的高温等离子体(2 000 °C 以上)将灰渣熔融,有机物被分解,无机化合物被玻璃化。飞灰的浸出毒性大大降低,解决了飞灰填埋时重金属渗入土壤的问题,冷却后的熔渣可用作高质量的建筑材料,如人造大理石、透水砖、沥青混凝土、装饰物和轻骨料等。等离子体处理可在不同气氛下进行,能量密度集中,处理效率高,排气量少,应用范围广。目前,等离子体熔融处理是熔融处理技术的主要研究方向。近些年来,国内外学者对等离子熔融处理技术中飞灰熔融机理、熔融过程优化、熔融装置研发方面进行了大量研究。从 DSC-DTA 热分析、动力学整体平衡计算分析(GEA)、矿相成分的演变、化学键的断裂重组等方面入手,结合熔融组分多相图、TG-DTG 曲线、XRD 分析、CASTEP 模拟计算等手段对飞灰熔融技术进行了从微观结构到宏观变化、从基础理论到中试试验的研究^[33,45-47]。

日本及欧美发达国家垃圾焚烧飞灰等离子熔融处理技术较为成熟,相关设备和技术工艺较为完善,在熔融处理的炉型研发与应用方面走在世界前列。20 世纪 90 年代开始,一些日本重工业企业,如 JFE、IHI、日立造船株式会社、大同特钢相继研发了电阻式熔融炉、燃料式灰熔融炉、等离子体电弧灰熔融炉,均实现工业化应用,某等离子体熔融处理工艺系统如图 1 所示。英国 Tetronics 公司是全球等离子体熔融炉供应商的领军者,拥有近百个工程应用实例^[48]。该公司研发的等离子体系统如图 2 所示。目前对于熔融处理飞灰的技术选择主要集中在等离子体技术,等离子体处理对重金属的固化效果较好,可得到物理性质良好的玻璃态熔渣,可用作微晶玻璃和建材应用^[49]。由于熔融处理过程耗能大、投资高、关键设备研发难攻关,在我国垃圾焚烧飞灰熔融处理技术仍处于技术研发阶段,尚无稳定工业化运

行实例,但已有部分半工业化的研究试验^[47],国内某等离子体熔融中试试验的系统流程如图3所示。

山西格盟国际在垃圾电厂工艺系统耦合飞灰等离子熔融装置工艺流程如图4所示。

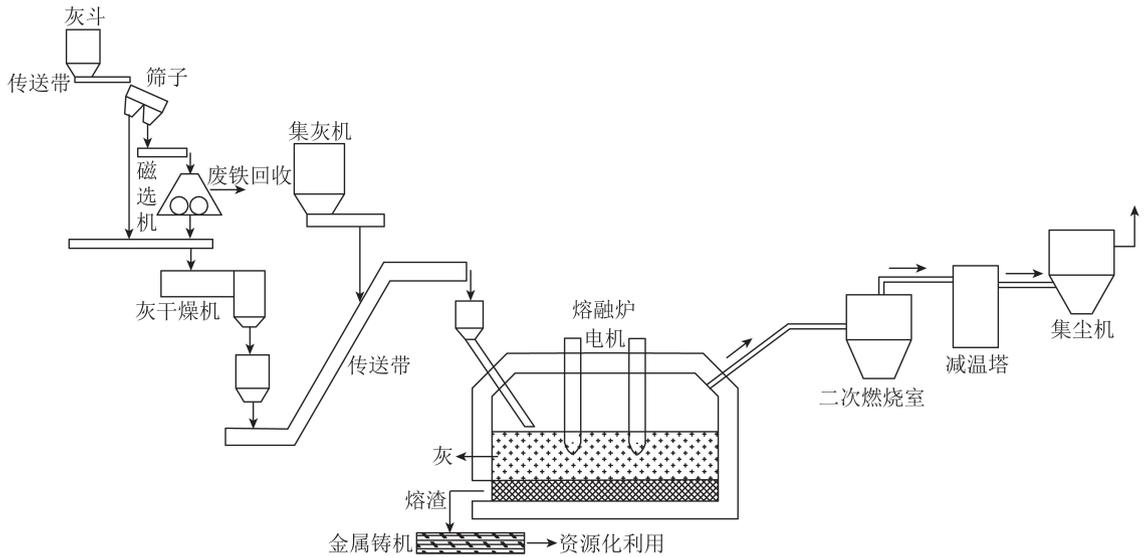


图1 等离子体熔融处理工艺流程

Fig.1 Plasma melting treatment process flow

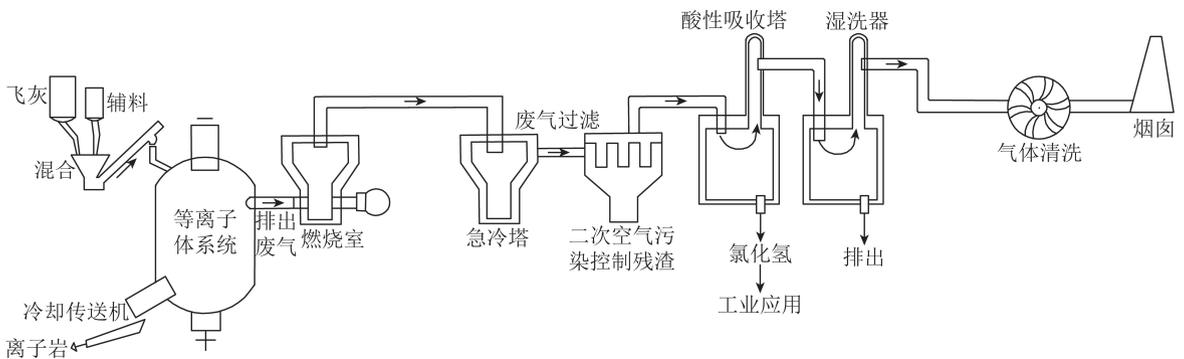


图2 Tetronics 公司等离子体熔融处理系统

Fig.2 Tetronics's plasma melt treatment system

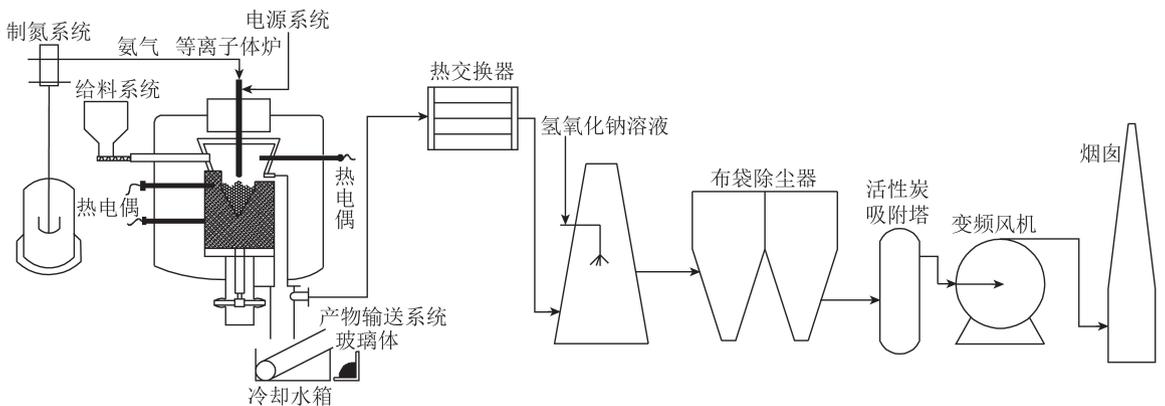


图3 等离子体熔融中试试验系统流程

Fig.3 Flow chart of plasma melting pilot test system

3.2 垃圾焚烧飞灰等离子熔融固化重金属效果

等离子熔融处理垃圾焚烧飞灰得到的具有致密结构、性质稳定的玻璃体熔渣对重金属的固化效果优良,其良好的抗浸出性、环境稳定性^[50],使其在后续建材利用中展现出良好的性能。Wang 等^[51]在无

添加剂情况下熔融处理飞灰后得到均质光滑、黑色不透明的玻璃体熔渣,TCLP 毒性测试表明,重金属的萃取量均小于美国 EPA 和我国飞灰浸出毒性标准。赵光杰等^[52]发现熔渣在酸性 ($\text{pH} \leq 4.5$) 和碱性 ($\text{pH} \geq 11.5$) 环境下重金属的浸出毒性会超标,且

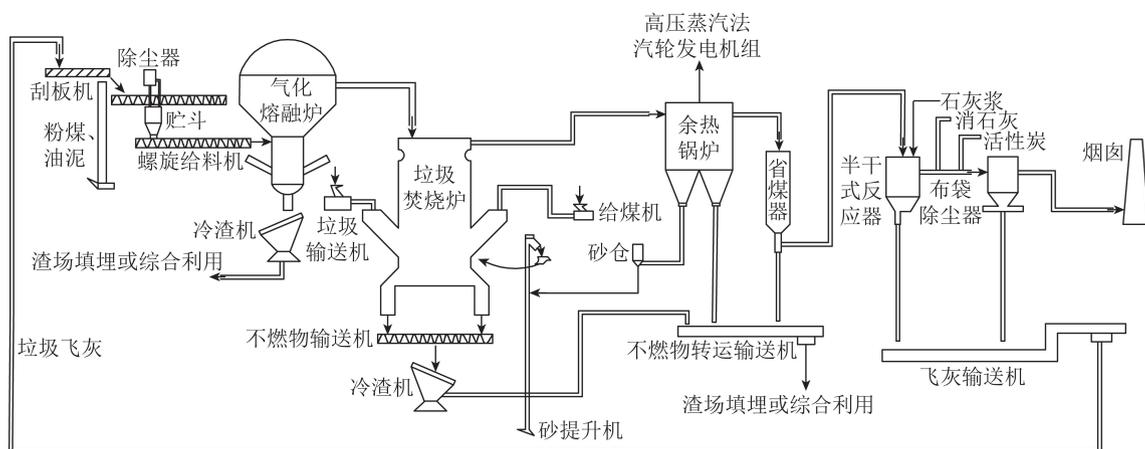


图4 垃圾电厂飞灰等离子体熔融耦合系统流程

Fig.4 Plasma fusion coupling system flow of fly ash in garbage power plant

随时间延长,浸出毒性增大,但在潮湿环境下,对重金属的浸出毒性没有影响,因此进行填埋处理的熔渣可置于水分高的地方,但不能处于强酸或强碱环境中。山西格盟国际能源有限公司在垃圾焚烧电厂工艺系统耦合飞灰等离子熔融,将垃圾焚烧飞灰和焦炭按3:1混合进行等离子熔融。多次试验发现,

表8 垃圾焚烧飞灰熔融固化前后重金属的浸出情况

Table 8 Leaching of heavy metals from waste incineration fly ash before and after melting and solidification

| 项目 | 质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | | | | | | | | | | | |
|----|--|-------|-------|----|-----|-----|----|-----|----|--------|-------|---------|
| | 镉 | 六价铬 | 总铬 | 铜 | 镍 | 铅 | 锌 | 铍 | 钡 | 砷 | 硒 | 汞 |
| 飞灰 | 32 | 1 020 | 1 120 | 50 | 120 | 510 | 81 | 2.4 | 57 | 0.645 | 0.455 | 0.000 3 |
| 熔渣 | — | — | — | — | — | 100 | — | — | — | 0.720 | 0.391 | — |
| 差值 | 32 | 1 020 | 1 120 | 50 | 120 | 410 | 81 | 2.4 | 57 | -0.075 | 0.064 | 0.000 3 |

4 结语及展望

1) 垃圾焚烧飞灰重金属主要以其氧化物、氯化物、硫酸盐形式存在,熔融处理会改变飞灰组分及相态,将重金属固定在硅酸盐的Si—O四面体晶格结构中,实现重金属的高效固化稳定化,是目前较先进、高效的垃圾焚烧飞灰处置方法。熔融气氛、时间及飞灰组分对熔融过程特性和重金属的迁移转化影响较大,冷却方式不同会影响玻璃体熔渣的物理性质,对后续资源化利用产生影响。

2) 根据重金属的熔点和沸点特性,在熔融处理后,烟气和二次飞灰中会携带部分挥发性强、沸点低的重金属。因此需要对烟气和二次飞灰进行冷却或二次捕集处理,并对烟气成分进行探究。

3) 在分析飞灰组分的基础上,根据飞灰组成选择预处理工艺,通过添加助熔剂、调节飞灰碱度等对飞灰进行复配熔融处理,实现低温熔融并高效稳定处理重金属,降低熔融处理的能耗。

4) 在实验室稳定有效试验的基础上,可以对等

熔融后玻璃态熔渣中六价铬、铜、锌、镉、镍、铬、铍、铬、铍、钡、汞均未检出,有微量的铅、砷、硒,满足固体废物的重金属毒性浸出国标要求。垃圾焚烧飞灰熔融固化前后重金属浸出情况见表8,可知仅铅、砷、硒的重金属离子有微量浸出,但存在等离子体易烧坏、相对运行能耗较高等问题,需进一步优化。

离子体熔融处理装置进行技术改进和创新,提高等离子火焰稳定性,实现熔渣的高效分离,提升装置耐久性。通过中试试验验证其连续稳定性,为工业化应用提供支撑。

参考文献 (References):

- [1] 车宁,孙英杰.垃圾焚烧飞灰的处理与处置技术[J].中国环境管理干部学院学报,2019,29(5):76-80.
CHE Ning, SUN Yingjie. Treatment and disposal technology of waste incineration fly ash[J]. Journal of the Environmental Management College of China-EMCC, 2019, 29(5): 76-80.
- [2] 刘辉,孟菁华,史学峰.生活垃圾焚烧飞灰重金属稳定化技术综述[J].环境科学与管理,2016,41(5):69-71.
LIU Hui, MENG Jinghua, SHI Xuefeng. Review of heavy metal stabilization techniques of fly ash from municipal solid waste incineration[J]. Environmental Science and Management, 2016, 41(5): 69-71.
- [3] 张玉燕,倪文,李德忠,等.垃圾焚烧飞灰的处理技术现状[J].工业安全与环保,2009,35(1):1-3.
ZHANG Yuyan, NI Wen, LI Dezhong, et al. The present situation of treatment for the MSWI fly ashes[J]. Industrial Safety and Envi-

- ronmental Protection, 2009, 35(1): 1-3.
- [4] 许锦涛.生活垃圾焚烧飞灰重金属处置技术进展[J].广东化工, 2019, 46(17): 128-129.
XU Jintao. Progress on treatment technologies of heavy metal from municipal solid waste incineration fly ash[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(17): 128-129.
- [5] 王军, 蒋建国, 隋继超, 等. 垃圾焚烧飞灰基本性质的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(11): 2283-2287.
WANG Jun, JIANG Jianguo, SUI Jichao, et al. Fundamental properties of fly ash from municipal solid waste incineration[J]. Environmental Science, 2006, 27(11): 2283-2287.
- [6] 丁世敏. 重庆垃圾焚烧飞灰重金属污染特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
DING Shimin. Pollution properties of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash in Chongqing [D]. Chongqing: Chongqing University, 2007.
- [7] 屠宏斌. 城市生活垃圾焚烧飞灰中重金属富集特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
TU Hongbin. Study on the heavy metals distribution characteristics in MSW fly ashes [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [8] 周敏. 垃圾焚烧飞灰浸出特性及其固定化研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
ZHOU Min. Research on leaching properties and stabilization of municipal solid incineration (MSWI) fly ash [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2007.
- [9] 方云豪. 等离子体固化焚烧飞灰中重金属的实验研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
FANG Yunhao. Study on solidification of heavy metal in MSW fly ash by plasma [D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.
- [10] 陶应翔. 添加剂对垃圾焚烧飞灰高温熔融的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
TAO Yingxiang. Effect of additives on high temperature melting of waste incineration fly ash [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [11] 沈金键, 陈勇, 张衍国, 等. 两种垃圾焚烧炉灰渣的重金属成分与放射性检测[J]. 安全与环境学报, 2005, 5(3): 29-32.
SHEN Jinjian, CHEN Yong, ZHANG Yanguo, et al. Analysis of heavy metals and radioactivity of slag and fly ash between two different MSW incinerators [J]. Journal of Safety and Environment, 2005, 5(3): 29-32.
- [12] 施惠生, 袁玲. 城市垃圾焚烧飞灰中重金属的化学形态分析[J]. 环境科学研究, 2004, 17(6): 46-49.
SHI Huisheng, YUAN Ling. Research on chemical states of heavy metals in municipal solid waste incineration ashes [J]. Research of Environmental Sciences, 2004, 17(6): 46-49.
- [13] 严建华, 彭雯, 李晓东, 等. 城市生活垃圾焚烧飞灰重金属的浸出特性[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(1): 65-68.
YAN Jianhua, PENG Wen, LI Xiaodong, et al. Leaching behavior of heavy metals from MSWI fly ash [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(1): 65-68.
- [14] 李文瀚, 马增益, 杨恩权, 等. 循环流化床垃圾焚烧系统电除尘飞灰和布袋飞灰特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(5): 1397-1405.
LI Wenhan, MA Zengyi, YANG Enquan, et al. Characteristics of electrostatic precipitator ash and bag filter ash from a circulating fluidized bed municipal solid waste incinerator [J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(5): 1397-1405.
- [15] 金立梅. 垃圾焚烧发电厂飞灰热处理过程中重金属挥发特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015: 1-68.
JIN Limei. Evaporation of heavy metals during thermal treatment of fly ash from MSW incineration plants [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015: 1-68.
- [16] 曹晓非, 徐觉慧, 李和平, 等. 氯分种类对垃圾焚烧过程重金属迁移特性的影响[J]. 中国建材科技, 2014, 23(2): 125-127.
CAO Xiaofei, XU Huijie, LI Heping, et al. Effect of chlorine species on transfer characteristics of heavy metals during municipal solid waste incineration [J]. China Building Materials Science & Technology, 2014, 23(2): 125-127.
- [17] NOWAK B, SANDRA Frías Rocha, ASCHENBRENNER P, et al. Heavy metal removal from MSW fly ash by means of chlorination and thermal treatment: Influence of the chloride type [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 179: 178-185.
- [18] 李建新, 严建华, 池涌, 等. 垃圾焚烧氯对重金属迁移特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(6): 579-583.
LI Jianxin, YAN Guohua, CHI Yong, et al. Effects of chlorine on the transfer of heavy metals in municipal solid waste (MSW) incineration process [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(6): 579-583.
- [19] 王新建. 水煤浆在垃圾焚烧炉中的应用[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(2): 117-119.
WANG Xinjian. Application of coal water mixture in the process of garbage incineration in incinerator [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 117-119.
- [20] 王军, 蒋建国, 隋继超, 等. 垃圾焚烧飞灰基本性质的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(11): 2283-2287.
WANG Jun, JIANG Jianguo, SUI Jichao, et al. Fundamental properties of fly ash from municipal solid waste incineration [J]. Environmental Science, 2006, 27(11): 2283-2287.
- [21] 冯军会, 何晶晶, 曹群科, 等. 不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属分布和浸出性质[J]. 环境科学研究, 2005, 18(4): 63-66.
FENG Junhui, HE Pinjing, CAO Kequn, et al. Heavy metals distribution and leaching characteristics in MSWI APC residues with various particle sizes [J]. Research of Environmental Sciences, 2005, 18(4): 63-66.
- [22] 叶瞰旻, 王伟, 高兴保, 等. 我国垃圾焚烧飞灰性质及其重金属浸出特性分析[J]. 环境科学, 2007, 28(11): 2646-2650.
YE Tunmin, WANG Wei, GAO Xingbao, et al. Characterization and heavy metals leaching toxicity of fly ash from municipal solid waste incinerators in China [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2007, 28(11): 2646-2650.
- [23] 王学涛, 金宝升, 仲兆平, 等. 添加剂对垃圾焚烧炉飞灰熔融特性的影响[J]. 锅炉技术, 2005, 26(3): 72-76.
WANG Xuetao, JIN Baosheng, ZHONG Zhaoping, et al. Influence of additives on melting characteristics of fly ashes from municipal solid waste incinerator [J]. Boiler Technology, 2005, 26(3): 72-76.

- [24] 关键,田书磊,郭斌.焚烧飞灰熔融特性与熔渣利用技术研究进展[J].河北工业科技,2013,30(6):466-471.
GUAN Jian, TIAN Shulei, GUO Bin. Research progress of melting characteristics of MSWI fly ash and slag utilization[J]. Hebei Journal of Industrial Science & Technology, 2013, 30(6): 466-471.
- [25] 栾敬德,姚鹏飞,李润东,等.矿物演化行为对垃圾焚烧飞灰熔融特性的影响[J].环境科学研究,2015,28(3):447-452.
LUAN Jingde, YAO Pengfei, LI Rundong, et al. Effects of mineral change on melting characteristics of MSW incineration fly ash[J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(3): 447-452.
- [26] 李润东.城市垃圾焚烧飞灰熔融过程的机理研究[D].杭州:浙江大学,2002:1-147.
LI Rundong. Mechanisms of melting process of municipal solid waste incineration fly ashes: Micro and lab-scale studies [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2002: 1-147.
- [27] 姜永海,席北斗,李秀金,等.垃圾焚烧飞灰熔融固化处理过程特性分析[J].环境科学,2005,26(3):176-179.
JING Yonghai, XI Beidou, LI Xiujin, et al. Characteristics of melting and solidification process of fly ash from refuse incinerator[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2005, 26(3): 176-179.
- [28] GU Q, WU W, JIN B, et al. Investigation of thermal characteristics of municipal solid waste incineration fly ash under various atmospheres: A TG-FTIR study [J]. Thermochimica Acta, 2019, 681: 178402.
- [29] 严建华,李建新,池涌,等.垃圾焚烧飞灰重金属蒸发特性试验分析[J].环境科学,2004,25(2):170-173.
YAN Jianhua, LI Jianxin, CHI Yong, et al. Characteristic analysis of heavy metals' evaporation of MSWI fly ash[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2004, 25(2): 170-173.
- [30] 朱雁鸣,王建伟,陈春霞,等.熔融法处理垃圾焚烧飞灰过程中重金属分离浓缩的效果研究[J].环境卫生工程,2018,26(5):16-20.
ZHU Yanming, WANG Jianwei, CHEN Chunxia, et al. Effect research on separation and concentration of heavy metals in the disposal of waste incineration fly ash by fusion method[J]. Environmental Sanitation Engineering, 2018, 26(5): 16-20.
- [31] 姜永海,席北斗,李秀金,等.SiO₂对垃圾焚烧飞灰熔融固化特性的影响[J].环境科学研究,2005,18(s1):71-73.
JIANG Yonghai, XI Beidou, LI Xiujin, et al. Effects of SiO₂ on melting and solidification characteristics of fly ash from refuse incinerator [J]. Research of Environment Sciences, 2005, 18(S1): 71-73.
- [32] POLETTINI A, POMI R, TRINCI L, et al. Engineering and environmental properties of thermally treated mixtures containing MSWI fly ash and low-cost additives [J]. Chemosphere, 2004, 56(10): 901-910.
- [33] 李润东,池涌,李水清,等.城市垃圾焚烧飞灰熔融 DSC-DTA 实验研究[J].环境科学,2002,23(4):113-117.
LI Rundong, CHI Yong, LI Shuiqing, et al. MSW incineration fly ash melting by DSC-DTA [J]. Chinese Journal of Environmen-
- tal Science, 2002, 23(4): 113-117.
- [34] MA W, FANG Y, CHEN D, et al. Volatilization and leaching behavior of heavy metals in MSW incineration fly ash in a DC arc plasma furnace [J]. Fuel, 2017, 210(15): 145-153.
- [35] HU H Y, LIU H, SHEN W Q, et al. Comparison of CaO's effect on the fate of heavy metals during thermal treatment of two typical types of MSWI fly ashes in China [J]. Chemosphere, 2013, 93(4): 590-596.
- [36] 李润东,聂永丰,王雷,等.成分对垃圾飞灰熔融过程重金属迁移的影响[J].清华大学学报(自然科学版),2004,44(9):1180-1183.
LI Rundong, NI Yongfeng, WANG Lei, et al. Heavy metal migration during vitrification of municipal solid waste incinerator fly ash [J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2004, 44(9): 1180-1183.
- [37] 王勤,严建华,潘新潮,等.利用热等离子体熔融垃圾焚烧飞灰[J].浙江大学学报(工学版),2011,45(1):141-145.
WANG Qin, YAN Jianhua, PAN Xinchao, et al. Vitrification of MSWI fly ash using direct current double arc plasma [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2011, 45(1): 141-145.
- [38] 吕晓蕾,韦琳,刘阳生,等.不同氯化物作用下垃圾焚烧飞灰中重金属挥发特性研究[J].北京大学学报(自然科学版),2012,48(1):133-138.
LYU Xiaolei, WEI Lin, LIU Yangsheng, et al. Effect of chlorine-containing compounds on evaporation of heavy metals in secondary gasification of fly ash from municipal solid waste incinerator [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2012, 48(1): 133-138.
- [39] 张晓萱,席北斗,王琪,等.垃圾焚烧飞灰熔融过程中重金属的固化机理以及熔渣浸出特性的研究[J].环境污染与防治,2005,27(5):330-332.
ZHANG Xiaoxuan, XI Beidou, WANG Qi, et al. Solidification of heavy metals in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash during melting process and leaching characteristic of its melting products [J]. Environmental Pollution and Control, 2005, 27(5): 330-332.
- [40] XIE K, HU H, XU S, et al. Fate of heavy metals during molten salts thermal treatment of municipal solid waste incineration fly ashes [J]. Waste Management, 2020, 103: 334-341.
- [41] LIU Hanqiao, WEI Guoxiao, ZHANG Rui. Effect of water washing pre-treatment on the properties of glass-ceramics from incinerator fly ash using electronic arc furnace [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2013, 28(1): 62-68.
- [42] LARS Sørnum, FLEMMING J Frandsen, JOHAN E Hustad. On the fate of heavy metals in municipal solid waste combustion Part I: Devolatilisation of heavy metals on the grate [J]. Fuel, 2003, 82(18): 2273-2283.
- [43] 张晓萱,席北斗,王琪,等.垃圾焚烧飞灰熔融过程中重金属的固化机理以及熔渣浸出特性的研究[J].环境污染与防治,2005,27(5):330-332.
ZHANG Xiaoxuan, XI Bridou, WANG Qi, et al. Solidification of

- heavy metals in municipal solid waste incineration(MSWI) fly ash during melting process and leaching characteristic of its melting products[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2005, 27(5): 330-332.
- [44] NI Guohua, ZHAO Peng, JIANG Yiman, et al. Vitrification of MSWI fly ash by thermal plasma melting and fate of heavy metals [J]. *Plasma Science and Technology*, 2012, 14(9): 813-818.
- [45] ZHAO P, NI R, JIANG R, et al. Destruction of inorganic municipal solid waste incinerator fly ash in a DC arc plasma furnace [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181: 580-585.
- [46] 卢欢亮, 王中慧, 汪永红, 等. 等离子体熔融技术处理垃圾焚烧飞灰的中试研究[J]. *环境卫生工程*, 2017, 25(4): 51-53.
LU Huanliang, WANG Zhonghui, WANG Yonghong, et al. Pilot test of plasma melting technology treating MSWI fly ash[J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2017, 25(4): 51-53.
- [47] 黄文有, 孟月东, 陈明周, 等. 等离子体熔融生活垃圾焚烧飞灰中试试验[J]. *环境工程技术学报*, 2016, 6(5): 501-508.
HUANG Wenyong, MENG Yuedong, CHEN Mingzhou, et al. Pilot scale study on plasma vitrification of municipal waste incinerator fly ash [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2016, 6(5): 501-508.
- [48] 高术杰, 陈德喜, 马明生. 国内外城市垃圾焚烧飞灰熔融技术综述[J]. *有色冶金节能*, 2019, 35(1): 14-18.
GAO Shujie, CHEN Dexi, MA Mingsheng. Review on melting technology of fly ash from municipal solid waste incineration at home and abroad[J]. *Energy Saving of Non-ferrous Metallurgy*, 2019, 35(1): 14-18.
- [49] YANG Shengfu, CHIU Wentung, WANG Tomai, et al. Porous materials produced from incineration ash using thermal plasma technology[J]. *Waste Management*, 2014, 34(6): 1079-1084.
- [50] MÁRIA Čarnogurská, MARIÁN Lúžár, MICHAL Puškár, et al. Measurement and evaluation of properties of MSW fly ash treated by plasma[J]. *Measurement*, 2015, 62: 155-161.
- [51] WANG Q, YAN J, TU X, et al. Thermal treatment of municipal solid waste incinerator fly ash using DC double arc argon plasma [J]. *Fuel*, 2009, 88(5): 955-958.
- [52] 赵光杰, 李海滨, 赵增立, 等. 燃料式熔融固化垃圾焚烧飞灰的实验研究[J]. *环境工程*, 2005, 23(5): 56-58.
ZHAO Guangjie, LI Haibin, ZHAO Zengli, et al. Experimental study on solidifying fly ash from refuse incineration by fuel melting[J]. *Environmental Engineering*, 2005, 23(5): 56-58.