

垃圾焚烧灰渣的熔融物理化学特性探讨

高峰

长春大学旅游学院 吉林长春 130607

DOI:10.12238/ems.v7i9.15252

[摘要] 本文聚焦垃圾焚烧灰渣的熔融物理化学特性,通过系统分析灰渣的化学组成、矿物相结构及物理性质,揭示其在高温熔融过程中的相变行为、粘度演化及表面张力特性。研究重点涵盖硅酸盐网络重构机制、重金属迁移转化规律及氯硫元素释放特性,发现灰渣熔融过程中可形成稳定的玻璃体结构,有效固化重金属并降低毒性。同时,熔融产物展现出作为建筑材料的资源化潜力,但需解决污染物排放控制及能耗优化等挑战。本文为垃圾焚烧灰渣的熔融处理技术提供理论支撑,助力实现环境效益与经济效益的协同发展。

[关键词] 垃圾焚烧灰渣; 熔融特性; 重金属固化; 资源化利用

引言

随着人口城镇化,生活垃圾焚烧行业将成为主要行业,然而产生的垃圾灰渣由于包含重金属、二噁英等,在环境中有着显著的危害^[1]。利用高温熔融使灰渣具有玻璃态,使灰渣的危害大大降低,使其具有回收利用潜力。目前,灰渣中主要成分为哪些物质,结构组成及其在高温熔融期间,熔融行为和反应的机理、玻璃相的形成过程尚不详尽,同时研究较多的也仅仅是灰渣在高温熔融过程中发生的物理转变及其化学反应原理,以及熔融后的回收处理技术和存在的回收处理问题较少^[2]。本文在论述了灰渣的组成和结构的前提下,主要对灰渣熔融过程的物理转化规律和化学转变及其反应机制进行详细阐述,同时也对熔融产物进行资源回收处理技术进行研究,为生活垃圾焚烧灰渣的减量化、无害化和资源化等提供了理论依据。

一、垃圾焚烧灰渣的基本组成与结构特性

1、灰渣的多元化学组成特征

焚烧灰渣是混合程度很高的复杂无机组分,它的化学成分受原生垃圾组成、焚烧过程、烟气处理装置的影响极大,主要以氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化铁、氧化钠和氧化钾的复合物作为其结构基质,并且硅和铝为主要的玻璃形成络合物组元,影响灰渣熔体的熔点和粘度,CaO为助熔剂,可降低灰渣熔点,但往往会导致灰渣中部分重金属在熔融过程中挥发,Fe₂O₃对灰渣熔融存在两方面影响,即熔体组成以及氧化还原反应的影响等。同时灰渣中不可避免地含有铅、锌、镉、铬、铜、镍等多种重金属以及氯、硫等微量元素,这会对灰渣熔融行为以及灰渣和灰渣浸出液中重金属的迁移转化、灰渣的最终产物特性产生影响,从而影响灰渣浸出液对自然环境的潜在危害,探究其灰渣熔融行为及其决定因素,

前提是了解灰渣化学组成。

2、灰渣的矿物相组成与微观形貌

垃圾焚烧灰渣并不是均质体,由多种形式的结晶和非晶相所组成,常见的结晶矿物有石英、方石英、长石类矿物、钙铝黄长石、赤铁矿、磁铁矿、硬石膏等。其中,结晶相有不同的熔点和热稳定性。非晶相主要是玻璃体以及部分未完全反应的硅酸盐熔体快速冷却后的产物,垃圾飞灰中的非晶相含量较高。灰渣的微观形貌纷繁复杂,呈现出不同的不规则颗粒、多孔球体、熔融团聚体、片状晶体等形态,这些形态的特征与它们产生时的温度历史、冷却速率、化学组分等有关。扫描电子显微镜—能谱分析手段是分析灰渣微观形貌特征及其元素微区分布的有效手段,可以为窥探其熔融过程中的相变提供直接的依据。

3、灰渣的物理性质与环境属性

垃圾焚烧灰渣多呈浅灰色或深灰色,其密度约为2.0~3.0g/cm³。粒径较大较粗,底灰与飞灰粒径大小不均。颗粒比表面积对于其反应活性影响较大,因颗粒细小且多孔,所以飞灰比表面积较底灰大。垃圾焚烧灰渣通常具有较高的pH值,呈碱性,因为灰渣中含量较高的氧化钙。但垃圾焚烧灰渣具有一定的环境风险。在灰渣的浸出液中重金属浓度可能超过环保标准,特别是垃圾飞灰中的易溶性重金属铅、锌、镉等。此外灰渣残留的少量持久性的有机污染物如二噁英类化合物。灰渣的这种环境特征除了和灰渣自身的处置和处理安全性有密切关系外,还将影响其进一步熔融处理的污染物的释放和最终熔渣产品的资源化处置等过程。

二、灰渣熔融过程中的物理变化规律

1、熔融温度范围与相变行为

垃圾焚烧产生的灰渣熔化不是一个固定温度,而是一个从软化、半球、流动过程的一段连续温度范围。应用高温热显微镜或灰熔点测熔仪,可以精确地测得与控制变形温度、软化温度、半球温度、流动温度。垃圾焚烧产生的灰熔点以组成控制为主,主要是控制碱性氧化物与酸性氧化物间的比值。通常以 SiO_2 、 Al_2O_3 为基础的硅酸盐组成的灰渣熔点以硅铝比、碱酸比作为熔化的主要预测指标。在垃圾灰渣的熔融过程中,低熔点的矿物首先开始软化并融化生成液相,随着温度的升高更多高熔点矿物溶解进入液相从而形成均一熔体;非晶相比晶态矿物相熔化温度低,通常低于 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 就开始软化流动,而石英等难熔矿物相必须达到 1000°C 以上温度才能溶解。掌握垃圾焚烧产生的灰渣熔化温度范围对控制熔炉操作温度,降低能耗,控制排放污染物意义重大。

2、熔体粘度演化特性

渣粘度是影响渣的流动性、渣与炉衬的传质传热以及最后熔渣质量的核心物理量。渣粘度随着熔体温度升高呈指数形式急剧下降。熔体初温时,熔渣中有大量的未熔颗粒和高粘度骨架,粘度很高。随着温度升高和固相的溶解,粘度急剧下降,高温完全熔融时趋于稳定。渣组成中 SiO_2 含量和 Al_2O_3 含量升高会升高熔渣粘度; CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等碱性氧化物能显著降低熔渣粘度; FeO 的作用相对比较复杂。熔体的粘度将直接影响熔池的运动形态、气泡逸出速度、重金属的挥发速度。粘度过大将造成传热不均匀、难以排渣,甚至包裹未熔化颗粒或气泡而导致夹杂等缺陷,因此,熔渣黏度控制是熔渣工艺控制的目标之一。

3、熔体密度与表面张力特性

渣的密度和表面张力是渣的重要界面物性。渣的密度取决于渣的化学成分及温度,一般为 $2.5\sim 3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。渣密度的变化影响其在炉中分层及渣与金属的分离效果。表面张力影响渣的润湿炉衬材料,以及气泡形成和稳定性,而对熔渣产品的微观结构形态起着决定作用。垃圾焚烧灰渣熔渣一般表面张力都很大,可减轻渣侵蚀炉衬的腐蚀。但灰渣熔渣中常存有的氯、硫、磷等物质则会显著降低渣的表面张力,将增加渣对耐火材料的侵蚀。掌握渣密度和表面张力随温度和成分的变化规律,对优化设计熔炉、提高熔渣与金属的分离效果并使熔渣产品成形一致具有重要的指导意义。

三、熔融过程中的化学反应机理

1、硅酸盐网络形成与重构机制

垃圾焚烧灰渣熔融最主要的化学过程为硅酸盐网络结构

的破除与重构。硅酸盐等杂质,例如,一方面,石英等矿物在高温下,由于受到热能破除的影响,硅氧四面体受到破坏,硅氧键断裂。另一方面,灰渣来源的碱性氧化物、 Al_2O_3 等作为网络修饰体离子进入熔体,阴离子打断硅氧网络中的桥氧键,并形成非桥氧,明显降低了熔体的黏度和熔融温度。氧化铝作为熔体碱度的重要组分,在硅酸盐熔体中起到网络形成体和网络修饰体的作用,而具体对熔体起网络形成体还是网络修饰体的作用,取决于熔体的碱度。在高温液相中进行不同的扩散、反应后形成了以硅氧四面体和铝氧四面体为基本构造单元、以不同阳离子相互抗衡电荷的、相对稳定的新类型硅铝酸盐熔融体的过程,也就是最终灰渣玻璃化程度与稳定性受到重构过程中影响的过程。

2、重金属元素的迁移转化行为

重金属的挥发等环境风险管控是熔融过程的关键难题。

重金属熔融过程中的行为十分复杂,既有形态转变,又有气态挥发和固相沉淀在熔渣中的吸附。重金属铅、镉、锌及其氯化物在高温熔融环境下具有很强的气化挥发性,从熔融体系中进入烟气;重金属铜、铬在气氛环境中熔融时受气氛环境影响大,铜主要挥发及固结于熔渣中的氧化物一般为难挥发低价态形式,如在氧化条件下,铬主要形成铬的高价氧化物,即 Cr_2O_3 ,作为难熔的化合物而沉淀固化于熔渣中;而在还原条件下,则主要以低价态形式挥发或沉淀固化于熔渣中;砷、硒等类金属亦具有很强的挥发性。重金属向熔渣中的固溶受离子半径、电荷及熔渣基质阳离子匹配的影响很大,冷却速度快的情况下,重金属离子更难以进入熔渣中的矿物相中生成相应的矿物,导致重金属更容易挥发,并且重金属如铜、镉等的固溶容易形成矿物相类铜砷碳酸盐、含铜硅酸盐、含铜硫酸盐和铬、钒的含水类钒硫酸盐等,铁、锰、钙等通常都是重金属的捕集对象。影响重金属气态挥发、固相吸附及结晶的因素除了冶炼温度外,还有气氛、熔渣组分和产物物理性态等。

3、氯硫等元素的释放与矿相固定

垃圾焚烧飞灰中含有较高氯和硫含量,在熔融过程中,二者是作为腐蚀催化剂、污染物中间体出现的物质^[3]。无机氯化物在高温下挥发释放成为氯化氢气体以及二噁英类物质再生过程中的氯源,一部分氯与碱金属或者碱土金属形成较为稳定的氯盐矿物——氯磷灰石或方钠石类矿物稳定下来存在于熔渣中。高温时硫酸盐容易分解而释放二氧化硫气体,还原条件下的硫会被还原为硫化物与 Fe 、 Ca 等矿物形成稳定

的矿物相——磁黄铁矿或石膏类矿物稳定在熔渣基质中。氯硫释放出来会造成二次污染以及设备腐蚀,并影响其熔渣产品的长期稳定寿命。通过优化熔融工艺控制气氛、使用高岭土、磷酸盐等进行固硫固氯剂添加而抑制氯硫的释放,并促进其稳定于无害矿相中。

四、熔融技术的应用与挑战

1、熔融产物的物化特性与资源化途径

高温熔融急冷得到的玻璃态熔渣,在物理、化学性能及环境安全方面较原灰渣都有大幅度改善,其物理机械性能优越,硬度大、密度大、孔隙率低,结构均匀致密,化学稳定性极强,重金属均被高效钝化在硅铝酸盐玻璃网络或稳定的矿物晶格内,浸出毒性显著降低,二噁英类被高温消除。因此其优良的物理、化学性能均为其资源化的实现打下基础,可将熔渣用作路基填料、混凝土原料或制备沥青等道路铺设材料的骨料替代;再经适当控制结晶而制成微晶玻璃,可被制作成高性能建筑装饰板材、耐磨材料等产品;对于高品质熔渣尝试用于制备陶瓷、耐火材料;灰渣的资源化利用同时有效解决了灰渣处置问题,做到变废为宝,也实现了物质资源循环利用,具有可持续发展的特征。

2、熔融过程的污染物排放与控制

熔融过程尽管能进一步固化灰渣中的重金属,能分解有机物,但是其运行中有毒有害物质排放控制也是重点,其气态污染物包括重金属及化合物蒸汽,如铅、镉、锌的氯化物;酸性气体如氯化氢、氟化氢、二氧化硫;一氧化碳等不完全燃烧产物;氮氧化物等;粉尘等。因此熔融设备必需安装有效的烟气净化设施,一般包括急冷塔+干法/湿法脱酸+高效布袋除尘器或者静电除尘。对焚烧飞灰熔融,要针对其高含重金属,高含氯的危险特性,高负荷排放控制压力,要求严格烟气在线监控,选用成熟可靠的末端净化技术。

3、熔融技术的能耗与经济性挑战

熔融处理垃圾焚烧灰渣存在的关键制约因素之一是能耗高。熔融处理垃圾灰渣需要将垃圾焚烧灰渣高温至1300~1500℃后并保持熔融状态,这需要消耗大量电能或辅助燃料。由于能耗高是困扰这一技术进一步发展并大规模应用的最为显著的经济劣势,加之垃圾焚烧灰渣熔融处理所需的耐火材料熔融耐火材料需要能够耐受更高温度的灰渣熔体的化学侵蚀和冲刷,使用寿命较短,更换耐火材料的费用较高等等,使得该技术的成本在中长期很难降到目前我国接受的程度。熔融所需的设备投资大,运行费用高。为了提高熔融技

术的经济合理性,业界正从很多方面做出有益努力,譬如:开发高效、节能的熔融炉型,如等离子体炬熔融炉和焦炭床熔融炉等;利用灰渣中的可燃成分或者垃圾中的可燃成分作为辅燃料;开发灰渣熔融产物高附加值资源化途径增加熔融附加值;飞灰与底灰优化配伍,利用低熔点成分降低混合灰渣的熔融温度;研制发展高熔融寿命的灰渣熔融耐火材料等。上述措施的综合应用将有望逐步降低熔融技术的成本。熔融处理垃圾焚烧灰渣是一项复杂的高温、多相变化的多学科交叉物理化学过程。深入理解垃圾焚烧灰渣的根本性质、熔融过程的物理变化规律及其化学反应机理及其对产物性质的影响等,是优化和指导优化熔融工艺操作参数、提高熔融效率、控制和消除熔融污染物、保证熔融产物的安全性与资源化价值等的一个极其重要的科学前提。

五、结束语

垃圾焚烧灰渣的熔融处理技术通过高温重构灰渣结构,实现了重金属固化与污染物减排的双重目标,展现了其在环境治理与资源循环利用领域的广阔前景。熔融产物的玻璃体结构稳定性高,可替代部分天然骨料应用于建筑材料领域,但需进一步优化熔融工艺以降低能耗与成本。同时,针对灰渣中氯硫元素释放导致的设备腐蚀与二次污染问题,需加强污染物排放控制技术的研发。未来研究应聚焦熔融过程的精细化调控、熔融产物的多场景应用及技术的经济性评估,推动熔融技术向规模化、产业化方向发展,为垃圾焚烧灰渣的高效治理与资源化利用提供技术支撑。

【参考文献】

- [1]黎永伦,陈维芳,王叶贵,等.城市垃圾焚烧飞灰物理化学性质及重金属风险分析[J].能源研究与信息,2023,39(1):1-8.
- [2]何川,吴国勋,李昂,等.垃圾焚烧脱硝催化剂钙镁失活与活性恢复特性[J].化工进展,2023,42(5):2413-2420.
- [3]郭晓静,李磊,何肖,等.城市生活垃圾焚烧渣工程特性试验研究[J].土木与环境工程学报(中英文),2024,46(4):120-128.

作者简介:高峰(1972.07)男,汉族,吉林省梅河口人,硕士研究生,长春大学旅游学院,工学院教师,职称:教授,研究方向:工程造价、交通运输。

项目:2025年度吉林省教育厅科学技术研究项目《垃圾焚烧灰渣的微生物低碳固化技术研究与应》之阶段性成果,课题编号:JJKH20251751KJ,主持人:高峰。