



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112377928 B

(45) 授权公告日 2024.07.02

(21) 申请号 202011308513.0

B09B 3/25 (2022.01)

(22) 申请日 2020.11.20

B09B 3/40 (2022.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B09B 3/35 (2022.01)

申请公布号 CN 112377928 A

B09B 3/38 (2022.01)

(43) 申请公布日 2021.02.19

B09B 101/30 (2022.01)

B09B 101/25 (2022.01)

(73) 专利权人 武汉科技大学

(56) 对比文件

地址 430081 湖北省武汉市青山区和平大道947号

CN 107235709 A, 2017.10.10

CN 109734307 A, 2019.05.10

(72) 发明人 秦林波 韩军 赵波 陈旺生 张强

审查员 喻倩萍

(74) 专利代理机构 武汉宇晨专利事务所(普通合伙) 42001

专利代理师 王敏锋

(51) Int. Cl.

F23G 7/00 (2006.01)

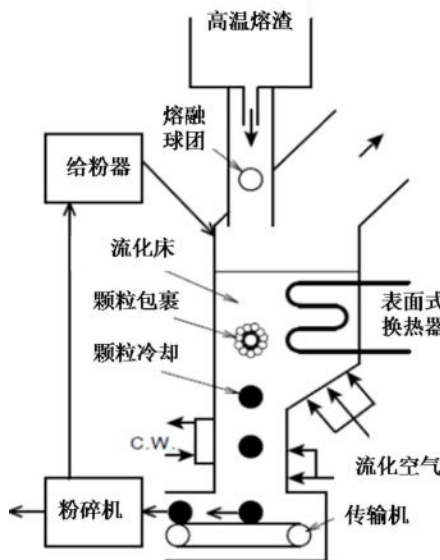
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

## (54) 发明名称

一种含复合助熔剂的低熔点垃圾焚烧飞灰及在熔融高炉渣流化床热回收固化工艺中的应用

## (57) 摘要

本发明公布了一种含复合助熔剂的低熔点垃圾焚烧飞灰及在熔融高炉渣流化床热回收固化工艺中的应用,通过向飞灰或熔融的高炉渣中添加助熔剂,降低熔融高炉渣的熔融温度,使熔融高炉渣包覆飞灰后能在较低的温度下保持熔融态,一方面利于完全包覆飞灰,防止飞灰中的重金属挥发;另一方面使高炉渣包覆飞灰后发生相变的位置更深入到流化床内,使相变时产生的潜热同比热容更大的流化介质换热和蓄热,再利用换热器从流化介质内回收余热;此外,通过添加助熔剂降低熔融温度改变了包覆飞灰的熔融高炉渣的黏温度特性,显著改变了熔渣的高温流动性,避免熔渣在流化床水冷壁表面固化结渣,提高了流化床回收余热运行安全性。



1. 一种含复合助熔剂的低熔点垃圾焚烧飞灰在熔融高炉渣流化床热回收固化工艺中的应用,其特征在于,包括依次向垃圾焚烧飞灰中添加的4~5wt%氟化钙、18~22wt%硼酸、4~5wt%氧化铁,余量为垃圾焚烧后得到的垃圾焚烧飞灰,所述垃圾焚烧飞灰主要成分为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO}$ ,其典型重金属Zn、Cu、Pb和Cr的含量,以 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{PbO}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 计的质量分数范围分别为0-10.00%、0-5.00%、0-0.30%和0-2.00%,垃圾焚烧飞灰的 $\text{CaO}$ 与 $\text{SiO}_2$ 含量的比值为1.612~2.655;

所述的低熔点垃圾焚烧飞灰用于与熔融高炉渣混合,冷却后形成玻璃相材料,同时固化重金属,其步骤为:将所述的低熔点垃圾焚烧飞灰破碎后与熔融高炉渣一起加入钢包中混合搅拌,混合熔融物以液态渣滴形式进入流化床内,同时与流化床中的料层颗粒混合,使混合熔融物被料层颗粒包覆,然后一起穿过流化床中料层颗粒间的间隙,在流化床下部固化成料层颗粒并堆积;同时,从流化床下部进入的气流经布气装置后均匀的向上通过流化床中料层颗粒间,与流化床中料层颗粒进行换热后排出,堆积在流化床下部的料层颗粒排出后部分再循环进入流化床与混合熔融物混合。

2. 一种含复合助熔剂的低熔点垃圾焚烧飞灰在熔融高炉渣流化床热回收固化工艺中的应用,其特征在于,包括依次向垃圾焚烧飞灰中添加5~10wt%二氧化硅、4~5wt%氟化钙、10~20wt%硼酸、10wt%四硼酸钠,余量为垃圾焚烧后得到的垃圾焚烧飞灰,所述垃圾焚烧飞灰主要成分为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO}$ ,其典型重金属Zn、Cu、Pb和Cr的含量,以 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{PbO}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 计的质量分数范围分别为0-10.00%、0-5.00%、0-0.30%和0-2.00%,垃圾焚烧飞灰的 $\text{CaO}$ 与 $\text{SiO}_2$ 含量的比值为1.612~2.655;

所述的低熔点垃圾焚烧飞灰用于与熔融高炉渣混合,冷却后形成玻璃相材料,同时固化重金属,其步骤为:将所述的低熔点垃圾焚烧飞灰破碎后与熔融高炉渣一起加入钢包中混合搅拌,混合熔融物以液态渣滴形式进入流化床内,同时与流化床中的料层颗粒混合,使混合熔融物被料层颗粒包覆,然后一起穿过流化床中料层颗粒间的间隙,在流化床下部固化成料层颗粒并堆积;同时,从流化床下部进入的气流经布气装置后均匀的向上通过流化床中料层颗粒间,与流化床中料层颗粒进行换热后排出,堆积在流化床下部的料层颗粒排出后部分再循环进入流化床与混合熔融物混合。

3. 根据权利要求1~2任一项所述的低熔点垃圾焚烧飞灰在熔融高炉渣流化床热回收固化工艺中的应用,其特征在于,所述低熔点垃圾焚烧飞灰粉碎后的粒径为0-5.0mm。

4. 根据权利要求1~2任一项所述的低熔点垃圾焚烧飞灰在熔融高炉渣流化床热回收固化工艺中的应用,其特征在于,所述熔融高炉渣的温度为1400-1600℃。

5. 根据权利要求1~2任一项所述的低熔点垃圾焚烧飞灰在熔融高炉渣流化床热回收固化工艺中的应用,其特征在于,所述低熔点垃圾焚烧飞灰与熔融高炉渣按质量比为1:10-1:5混合。

## 一种含复合助熔剂的低熔点垃圾焚烧飞灰及在熔融高炉渣流化床热回收固化工艺中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明公开了一种含复合助熔剂的低熔点垃圾焚烧飞灰及在熔融高炉渣流化床热回收固化工艺中的应用,属于节能减排技术、重金属固化技术、锅炉安全技术领域。

### 背景技术

[0002] 到2020年,垃圾焚烧处理率达到40%。但垃圾焚烧过程产生底渣和飞灰等固体废物,限制了其推广应用。垃圾焚烧过程中飞灰的产量大约为生活垃圾质量的2%-5%,飞灰中含有Pb,Hg,Cu,Cd,Zn,Ni和Cr等高浓度的重金属污染物,还含有二噁英等有机污染物,而被列入危险废弃物名录(HW18)。

[0003] 目前,垃圾焚烧飞灰的无害化处理技术主要包括固化填埋技术、水泥窑协同处置技术和高温熔融技术等。固化填埋技术将飞灰与水泥/螯合剂以一定比例混合将飞灰中重金属固定在稳定的胶结物中送入垃圾填埋厂填埋处理。由于我国生活垃圾中塑料类物质含量较高,焚烧飞灰中氯化物,尤其是碱金属氯化物含量较高,采用水泥或石灰固化时其固化体的强度与浸水持久性较差,其对重金属的长期固定效果差,二恶英很难被消除或稳定化,存在“二次污染”隐患。水泥窑协同处置技术由于将飞灰中富集浓缩的重金属等污染物重新分散在水泥熟料产品中,形成“逆向污染”风险。高温熔融技术是采用高温处理将飞灰中的二噁英等有毒有害有机物彻底破坏,同时其他物质熔融成为玻璃渣,该方法在日本被广泛使用,高温熔融技术具有稳定化程度高,品质均匀,可达到无害化、稳定化和资源化的目标,被视为飞灰处理的先进技术,但是高温熔融技术所需要的高温环境导致处理成本较高,若借助现有的高温热源和设备将极大的降低垃圾焚烧飞灰高温熔融处置的成本。

[0004] 另一方面,我国是钢铁生产大国,2019年我国钢铁产量达到8亿吨以上,按照每生产1吨生铁产生0.3-0.35吨高炉渣核算,年产2.5亿吨1400℃高温熔融炉渣,每吨高温熔融炉渣相当于60kg标准煤。目前主要采用水淬法回收高炉渣,其不仅造成大量水消耗(10t水/t渣),而且没有回收熔融炉渣显热,还易产生含硫污染物。因此,开发高温熔融炉渣余热回收技术和系统迫在眉睫。高炉渣出炉温度1450~1650℃,而垃圾飞灰的主要成分为CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,钙硅比较大因此飞灰的熔融温度较高达到1430℃,采用向熔融高炉渣中添加飞灰使飞灰玻璃化的方法,若飞灰投入量与熔融高炉渣比超过上限,会导致熔融高炉渣快速凝固,难以达到利用熔融高炉渣包埋飞灰中的重金属,防止飞灰中重金属挥发污染环境的目的。另外熔融高炉渣过快的凝固使高炉渣在发生相变时放出的潜热主要发生在换热器的上部,潜热多被流化床内的流化空气带走,由于流化空气的比热容较小,因此利用换热器从该流化空气中回收热量的效率低于直接从高比热容的固体或熔融态热介质中回收热量的效率,且流化床也存在局部为温度过高难以安全运行的问题。对于上述采用在流化床内包埋飞灰和回收熔融渣潜热的技术方案,最重要的还是流化床的操作安全性,高温物料在流化床的高温区中通常采用液态形式下排较为安全,特别是针对设有水冷壁衬里的流化床炉体,要在水冷壁衬里表面形成稳定的可流动的渣层结构,防止水冷壁表面结渣,影响流化床

的安全运行。

### 发明内容

[0005] 针对垃圾焚烧飞灰安全处置和高温熔融炉渣余热利用存在的技术问题,本发明的目的在于提供一种含复合助熔剂的低熔点垃圾焚烧飞灰及其应用,通过向飞灰或熔融的高炉渣中添加助熔剂,降低熔融高炉渣的熔融温度,使熔融高炉渣包覆飞灰后能在较低的温度下保持熔融态,一方面利于完全包覆飞灰,防止飞灰中的重金属挥发;另一方面使高炉渣包覆飞灰后发生相变的位置更深入到流化床内,使相变时产生的潜热同比热容更大的流化介质换热和蓄热,再利用换热器从流化介质内回收余热;此外,通过添加助熔剂降低熔融温度改变了包覆飞灰的熔融高炉渣的黏温度特性,显著改变了熔渣的高温流动性,避免熔渣在流化床水冷壁表面固化结渣,提高了流化床回收余热运行安全性。

[0006] 为解决以上问题,本发明提供的技术方案是:一种含复合助熔剂的低熔点垃圾焚烧飞灰,包括依次向垃圾焚烧飞灰中添加的4~5wt%氟化钙、18~22wt%硼酸、4~5wt%氧化铁,余量为垃圾焚烧后得到的垃圾焚烧飞灰。

[0007] 可选地,一种含复合助熔剂的低熔点垃圾焚烧飞灰,依次向垃圾焚烧飞灰中添加5~10wt%二氧化硅、4~5wt%氟化钙、10~20wt%硼酸、10wt%四硼酸钠,余量为垃圾焚烧后得到的垃圾焚烧飞灰。

[0008] 进一步地,一种含复合助熔剂的低熔点垃圾焚烧飞灰及在熔融高炉渣流化床热回收固化工艺中的应用,所述的低熔点垃圾焚烧飞灰用于与熔融高炉渣混合,冷却后形成玻璃相材料,同时固化重金属,其步骤为:将所述的低熔点垃圾焚烧飞灰破碎后与熔融高炉渣一起加入钢包中混合搅拌,混合熔融物以液态渣滴形式进入流化床内,同时与流化床中的料层颗粒混合,使混合熔融物被料层颗粒包覆,然后一起穿过流化床中料层颗粒间的间隙,在流化床下部固化成料层颗粒并堆积;同时,从流化床下部进入的气流经布气装置后均匀的向上通过流化床中料层颗粒间,与流化床中料层颗粒进行换热后排出,堆积在流化床下部的料层颗粒排出后部分再循环进入流化床与混合熔融物混合。

[0009] 进一步地,所述低熔点垃圾焚烧飞灰粉碎后的粒径为0-5.0mm。

[0010] 进一步地,所述熔融高炉渣的温度为1400-1600℃。

[0011] 进一步地,所述低熔点垃圾焚烧飞灰与熔融高炉渣按质量比为1:10-1:5混合。

[0012] 根据本发明的步骤,垃圾焚烧飞灰主要成分为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO}$ ,其典型重金属Zn、Cu、Pb和Cr的含量,以 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{PbO}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 计的质量分数范围分别为0-10.00%、0-5.00%、0-0.30%和0-2.00%。垃圾焚烧飞灰的 $\text{CaO}$ 与 $\text{SiO}_2$ 含量的比值为1.612~2.655;

[0013] 飞灰颗粒被熔融高炉渣液滴在流化床中熔融包裹,通过辐射和对流换热的形式加热水冷壁和空气,使高温熔融物余热得到回收利用,高温熔融物能在850~1100℃内仍保持熔融状态,流动性更高不易在流化床的水冷壁表面结渣,流化床的操作温度可降低至900℃以上,因此,高温熔融物相变时释放的潜热可更多的传递给水冷壁及周围高比热容的颗粒物料,流化床的运行安全性和余热回收效率大幅提高;高温熔融物快速冷却重构成相生成玻璃相冷态炉渣,玻璃相冷态炉渣的结晶形态随着温度而变化,硬度增高,溶解性下降,浸滤实验显示玻璃相冷态炉渣中重金属的渗出率更低。玻璃相冷态炉渣可应用于制备净浆、砂浆及混凝土,能够满足各类相关建筑、土木工程等需求。

[0014] 向混合器中投料时,高炉渣口排出的1400-1600℃高温熔融炉渣投入混合器的同时,可通过置于混合器上方投料漏斗将垃圾焚烧飞灰颗粒投料于混合器中,混合器中的搅拌器将高温熔融炉渣和垃圾焚烧飞灰拌匀、熔融,同时保证投料连续均匀稳定,使得垃圾焚烧飞灰与高温熔融炉渣充分接触,能够在短时间内迅速达到熔融状态,生成稳定的高温熔融物(850-1100℃)。

[0015] 本发明的优点和特点:

[0016] 1.本发明可以处理现阶段城市固体废物焚烧处理过程中在各个装置处所收集到的焚烧飞灰,可以高效处置高重金属含量垃圾焚烧飞灰,且处理后的产物难以渗出重金属,安全可靠;

[0017] 2.本发明采用流化余热回收系统将高温熔融炉渣快速冷却生成稳定的玻璃相冷态炉渣,同时回收高温熔融炉渣的显热,解决水淬法回收炉渣过程的水消耗和高温热源浪费;

[0018] 3.本发明通过向飞灰或熔融的高炉渣中添加复合助熔剂,降低熔融高炉渣的熔融温度,使熔融高炉渣包覆飞灰后能在较低的温度下(850-1100℃)保持熔融态,一方面利于完全包覆飞灰,防止飞灰中的重金属挥发;另一方面使高炉渣包覆飞灰后发生相变的位置更深入到流化床内,使相变时产生的潜热同比热容更大的流化介质换热和蓄热,再利用换热器从流化介质内回收余热;

[0019] 4.本发明通过添加助熔剂降低熔融温度改变了包覆飞灰的熔融高炉渣的黏度特性,显著改变了熔渣的高温流动性,避免熔渣在流化床水冷壁表面固化结渣,提高了流化床回收余热运行安全性;

[0020] 5.本发明借助钢铁企业冶炼生产过程产生的高温熔融炉渣的现有热源(高炉熔渣通常在1400-1600℃,热含量1700-2000kJ/kg渣,相当于标准煤60kg/t渣),实现低能耗高效率熔融固化垃圾焚烧飞灰,避免垃圾焚烧飞灰直接加热熔融处置过程的热能消耗;

[0021] 6.冶金高温熔融炉渣余热利用耦合垃圾焚烧飞灰处理一体化方法既充分地利用了高温熔融炉渣废热固化垃圾焚烧飞灰,同时又回收高温熔融炉渣显热,解决了垃圾焚烧飞灰传统固化处理方法无法平衡处置效果和处置成本之间矛盾的难题,具有重要的经济效益和社会效益,符合人类与环境和资源可持续发展的要求。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明的工艺流程图;

[0023] 图2为本发明实施例1的6组样品在马弗炉中加热至950℃后形态;

[0024] 图3为本发明实施例2的6组样品在马弗炉中加热至950℃后形态;

[0025] 图4为垃圾焚烧飞灰的XRD衍射图谱;

[0026] 图5为本发明的实施例1中5号样品熔融后物质的XRD衍射图谱;

[0027] 图6为本发明的实施例2中1号样品熔融后物质的XRD衍射图谱。

## 具体实施方式

[0028] 下面结合实施案例对本发明进行进一步详细说明,以下对比例和实施例中的混匀矿均为铁矿粉。

[0029] 对比例1

[0030] 某垃圾焚烧炉的布袋除尘器所收集的高重金属含量的飞灰,典型重金属Zn、Cu、Pb和Cr的质量百分数(分别以ZnO、CuO、PbO和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计)分别为3.65%、2.89%、1.56%和1.79%;飞灰EDX测试结果显示飞灰中CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cl、SO<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、MgO、TiO<sub>2</sub>的质量百分数分别为38.635%、14.55%、9.703%、10.67%、4.773%、2.895%、5.045%、3.788%、3.857%、2.999%、1.334%,图4为垃圾焚烧飞灰的XRD衍射图谱,飞灰中的主要成分是方解石(calcite)、NaCl(Halite)、KCl(sylvite)、铝(aluminum)、石英(quartz),因此Ca元素含量最多,主要以碳酸钙的形式存在。此外还有较多的NaCl、KCl晶体,Si和Al则以氧化物及硅铝酸盐形式存在。

[0031] 对该飞灰进行3组平行实验测试灰熔点,其变形温度平均值DT为1429℃,软化温度平均值ST为1441℃,半球温度平均值HT为1447℃,流动温度平均值FT为1467℃。取该飞灰样品粉碎至2mm,按飞灰质量的5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、24.1wt%向飞灰中添加助熔剂SiO<sub>2</sub>,然后将添加助熔剂后的飞灰100g和加热至1500℃的熔融高炉渣500g加入钢包中搅拌10min,熔融反应,再将熔融混合物以液滴形式滴入至由粒径为2mm的高炉渣堆积的料层中,待熔融混合物表面包覆高炉渣并固化生成玻璃态物质后,降温至常温,再将玻璃态物质研磨成4mm以下颗粒,取100g浸入1L去离子水中,浸滤实验按照生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范(中华人民共和国国家环境保护标准HJ1134—2020)进行,选择浸滤液中毒性较大的Pb、Hg、Cd、As为代表,检测玻璃化对重金属固定效果,如表1所示。

[0032] 表1

SiO <sub>2</sub> 添加量/%	Pb(mg/L)	Cu(mg/L)	Cd(mg/L)	Cr(mg/L)	Zn(mg/L)
国标限值浓度	0.05	0.5	0.01	0.1	1
5	0.032	0.112	0.0054	0.033	0.12
[0033] 10	0.025	0.089	0.0041	0.028	0.098
15	0.019	0.067	0.0045	0.021	0.069
20	0.013	0.056	0.0032	0.011	0.073
24.1	0.015	0.047	0.0035	0.015	0.065

[0034] 重金属Pb降低的不明显,为检测该原因,测定添加SiO<sub>2</sub>质量分数分别为5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、24.1wt%下5种飞灰的变形温度平均值DT,软化温度平均值ST,半球温度平均值HT,流动温度平均值FT,结果如表2。由于熔融高炉渣的温度低于添加助熔剂后的飞灰的流动温度、半球温度,导致飞灰颗粒仅是与熔融高炉渣烧结,熔融高炉渣未对飞灰颗粒润湿,熔融高炉渣难以展开包裹飞灰成分。

[0035] 表2不同SiO<sub>2</sub>添加量下的飞灰熔融特征温度

飞灰中助熔剂的添加量	5%SiO <sub>2</sub>	10%SiO <sub>2</sub>	15%SiO <sub>2</sub>	20%SiO <sub>2</sub>	24.1%SiO <sub>2</sub>
变形温度 (DT, °C)	1321	1309	1292	1297	1284
[0036] 软化温度 (ST, °C)	1345	1324	1303	1306	1296
半球温度 (HT, °C)	1357	1328	1306	1314	1297
流动温度 (FT, °C)	1389	1330	1327	1327	1321

[0037] 对比例2

[0038] 取对比例1中的飞灰样品3组粉碎至2mm,按飞灰质量的10%向飞灰中添加助熔剂SiO<sub>2</sub>,再按飞灰质量的5wt%、10wt%、15wt%、25wt%向各组飞灰中分别添加助熔剂硼酐、或硼酸、或四硼酸钠,形成12种添加助熔剂后的飞灰样本,然后测量12种样本的变形温度平均值DT,软化温度平均值ST,半球温度平均值HT,流动温度平均值FT,结果如表3所示。

[0039] 表3不同比例含硼化合物对飞灰熔融特征温度℃

10%SiO <sub>2</sub> +	5%硼酐		10%硼酐		15%硼酐		25%硼酐	
DT	1171	1185	1102	1097	1056	1047	987	986
ST	1222	1222	1143	1145	1072	1071	1007	1007
HT	1233	1233	1152	1149	1078	1081	1028	1017
FT	1242	1242	1197	1195	1122	1117	1066	1072
10%SiO <sub>2</sub>	5%硼酸		10%硼酸		15%硼酸		25%硼酸	
DT	1174	1179	1127	1100	1074	1080	1002	1004
[0040] ST	1221	1234	1143	1138	1112	1120	1023	1023
HT	1241	1241	1151	1143	1145	1164	1061	1061
FT	1283	1283	1205	1190	1183	1175	1080	1080
10%SiO <sub>2</sub>	5%四硼酸钠		10%四硼酸钠		15%四硼酸钠		25%四硼酸钠	
DT	1251	1255	1196	1194	1122	1124	1062	1044
ST	1267	1274	1221	1211	1141	1156	1092	1081
HT	1274	1278	1236	1221	1152	1175	1110	1095
FT	1299	1302	1247	1259	1178	1196	1135	1141

[0041] 如表3和表4所示,由于硼酐、硼酸、四硼酸钠价格高昂使用复合助熔剂降低垃圾焚烧飞灰的流动温度的幅度有限。

[0042] 表4各添加物报价表(元/吨)

SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	硼酐	硼酸	四硼酸钠	氧化铁
[0043] 2000	1500	20000	4000	3000	3500

## [0044] 实施例1

[0045] 取对比例1中的飞灰样品6组粉碎至2mm,每组飞灰10g,按表5中的重量向飞灰中添加助熔剂SiO<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、硼酸、四硼酸钠,形成6种添加助熔剂后的飞灰样本,然后将6种样本在马弗炉中加热至950℃,如图2a、2b、2c、2d、2e、2f分别依次为编号为1~6的样本加热后的形态,2、3、5、6号方舟内均流动熔融,说明按2、3、5、6号样本添加助熔剂后飞灰的流动温度降低至950℃以下。

## [0046] 表5

编号	垃圾焚烧飞灰	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	硼酸	四硼酸钠	成本估计
1	10 g	1 g	0.5g	1 g	0	675 元/吨
2	10 g	1 g	0.5g	1 g	1 g	975 元/吨
[0047] 3	10 g	1 g	0.5g	2 g	0	1075 元/吨
4	10 g	0.5 g	0.5g	1 g	0	575 元/吨
5	10 g	0.5 g	0.5g	1 g	1 g	875 元/吨
6	10 g	0.5 g	0.5g	2 g	0	975 元/吨

[0048] 对编号为5的熔融后物质进行XRD检测,结果如图5,与图4对比,熔融后物质中CaCO<sub>3</sub>的衍射峰明显降低,主要是因为高温分解,产生的CaO与其他矿物结合成其他的形态,出现了钙铝黄长石(Gehlenite)、镁黄长石(Ca<sub>2</sub>Mg(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>))(Akemanite)等碱金属的硅酸盐形态,又因为硼酸的加入,生成了斜硼镁钙石(Clinokurchatovite)、斧石(Axinite)、钙硼石(Calciborite)、硼铝钙石(Johachidolite)等含硼元素的矿物质衍射峰。

[0049] 钙铝黄长石(简写:C2AS)是由钙铝硅酸盐组成的矿物,化学成分为2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>,它呈白色或灰色玻璃状晶体,比较脆,硬度5~6,其成分中CaO在大气中极易吸潮水化,生成氢氧化物,使材料疏松损坏。镁黄长石也叫镁方柱石,硬度5~6,生物相容性好。

[0050] 镁黄长石又称镁方柱石。化学式2CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>,简写为C2MS2。立方晶系,无色柱状晶体。硬度5~6,相对密度2.95,熔点1458℃,存在于含MgO高的高炉矿渣中,有水硬性。在自然界中常产于贫硅富碱的基性岩如黄长石玄武岩、霞石黄长石玄武岩、黄长石石榴岩中。天然镁黄长石总含有一定数量的铝。

[0051] 斜硼镁钙石,单斜晶系;

[0052] 斧石,摩氏硬度:6.5~7。

[0053] 钙硼石,微溶于水,在水中溶解度为0.2~0.24%,是一种较好的低温釉用原料。

[0054] 硼铝钙石,硬度7.5。

[0055] 编号为5的熔融后物质的硬度相对于图4中的熔融后物质软化温度、流动温度、半球温度降低,熔融高炉渣能对飞灰颗粒润湿,能包裹飞灰成分。

## [0056] 实施例2

[0057] 取对比例1中的飞灰样品6组粉碎至2mm,每组飞灰10g,按表6中的重量向飞灰中添加助熔剂CaF<sub>2</sub>、硼酸、氧化铁,形成6种添加助熔剂后的飞灰样本,然后将6种样本在马弗炉



中加热至850℃,如图3a、3b、3c、3d、3e、3f分别依次为编号为1~6的样本加热后的形态,所有方舟内均流动熔融,说明按这6种样本添加助熔剂后飞灰的流动温度降低至850℃以下。

[0058] 表6

编号	垃圾灰	氟化钙	硼酸	氧化铁	成本估计
1	10	0.5	2.3	0.5	1250 元/吨
2	10	0.5	2.4	0.5	1290 元/吨
[0059] 3	10	0.5	2.5	0.5	1330 元/吨
4	10	0.6	2.3	0.5	1265 元/吨
5	10	0.6	2.4	0.5	1305 元/吨
6	10	0.6	2.5	0.5	1345 元/吨

[0060] 取表6中1~3号样本各100g和加热至1500℃的熔融高炉渣500g加入钢包中搅拌10min,熔融反应,再将熔融混合物以液滴形式滴入至由粒径为2mm的高炉渣堆积的料层中,待熔融混合物表面包覆高炉渣并固化生成玻璃态物质后,降温至常温,再将玻璃态物质研磨成4mm以下颗粒,取100g浸入1L去离子水中,浸滤实验按照生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范(中华人民共和国国家环境保护标准HJ1134—2020)进行,选择浸滤液中毒性较大的Pb、Cu、Cd、Cr、Zn为代表,检测玻璃化对重金属固定效果,三组样本结果如表7,相比于表1,本实施例中的1~3号样本与高炉渣的熔融后物质的浸滤液中毒性较大的Pb、Cu、Cd、Cr、Zn均明显减少。

[0061] 对编号为1的熔融后物质进行XRD检测,结果如图6,与图4和图5对比,CaCO<sub>3</sub>的衍射峰明显降低,主要是因为高温分解,产生的CaO与其他矿物结合成其他的形态。因为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的加入使得斧石(Axinite)的衍射峰增强,同样也生成了斜硼镁钙石(Clinokurchatovite)、钙硼石(Calciborite)、硼铝钙石(Johachidolite)等含硼矿物质的衍射峰,和透辉石(Diopside)、硅酸钙(calcium silicate),编号为1的熔融后物质的硬度相对于图5中的熔融后物质得到增强,溶解性降低,且相对于图4中的熔融后物质软化温度、流动温度、半球温度降低,熔融高炉渣能对飞灰颗粒润湿,能包裹飞灰成分。

[0062] 表7

	Pb(mg/L)	Cu(mg/L)	Cd(mg/L)	Cr(mg/L)	Zn(mg/L)
国标限值浓度	0.05	0.5	0.01	0.1	1
[0063] 1号样本的浸出液	0.0016	0.0135	0.0012	/	0.036
2号样本的浸出液	0.0021	0.0205	0.00096	/	0.034
3号样本的浸出液	0.0019	0.0159	0.0011	/	0.050

### [0064] 实施例3

[0065] 遵循上述的降低垃圾焚烧飞灰熔融温度的技术方案,如图1,一种利用熔融高炉渣熔融垃圾焚烧飞灰的工艺,过程如下:按照垃圾焚烧飞灰质量的4~5wt%、18~22wt%、4~

5wt%依次添加的氟化钙、硼酸、氧化铁,余量为垃圾焚烧后得到的垃圾焚烧飞灰,得到低熔点垃圾焚烧飞灰并粉碎至2mm,将破碎后的该低熔点垃圾焚烧飞灰与1400~1600℃的熔融高炉渣按质量比为1:2~10加入钢包中混合搅拌,混合熔融物以液态渣滴形式进入流化床内,同时与流化床中的料层颗粒混合,使混合熔融物被料层颗粒包覆,然后一起穿过流化床中料层颗粒间的间隙,在流化床下部固化成料层颗粒并堆积,本发明通过添加助熔剂降低熔融温度改变了包覆飞灰的熔融高炉渣的黏温度特性,显著改变了熔渣的高温流动性,避免熔渣在流化床水冷壁表面固化结渣,提高了流化床回收余热运行安全性;同时,从流化床下部进入的气流经布气装置后均匀的向上通过流化床中料层颗粒间,与流化床中料层颗粒进行换热后排出,堆积在流化床下部的料层颗粒排出后部分再循环进入流化床与混合熔融物混合。

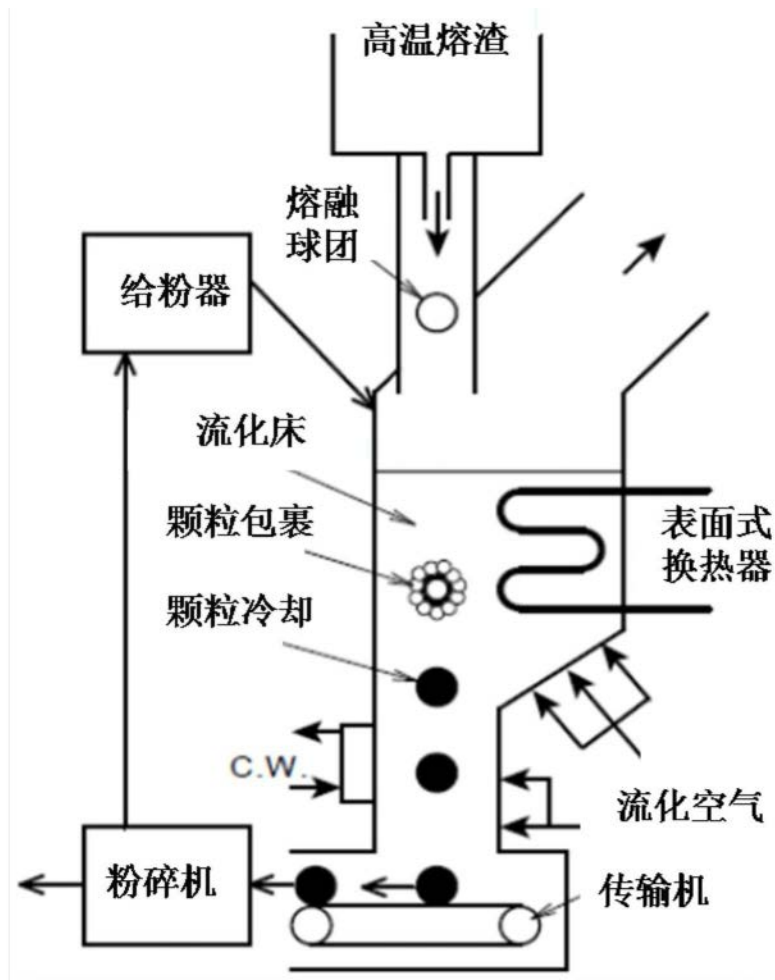


图1

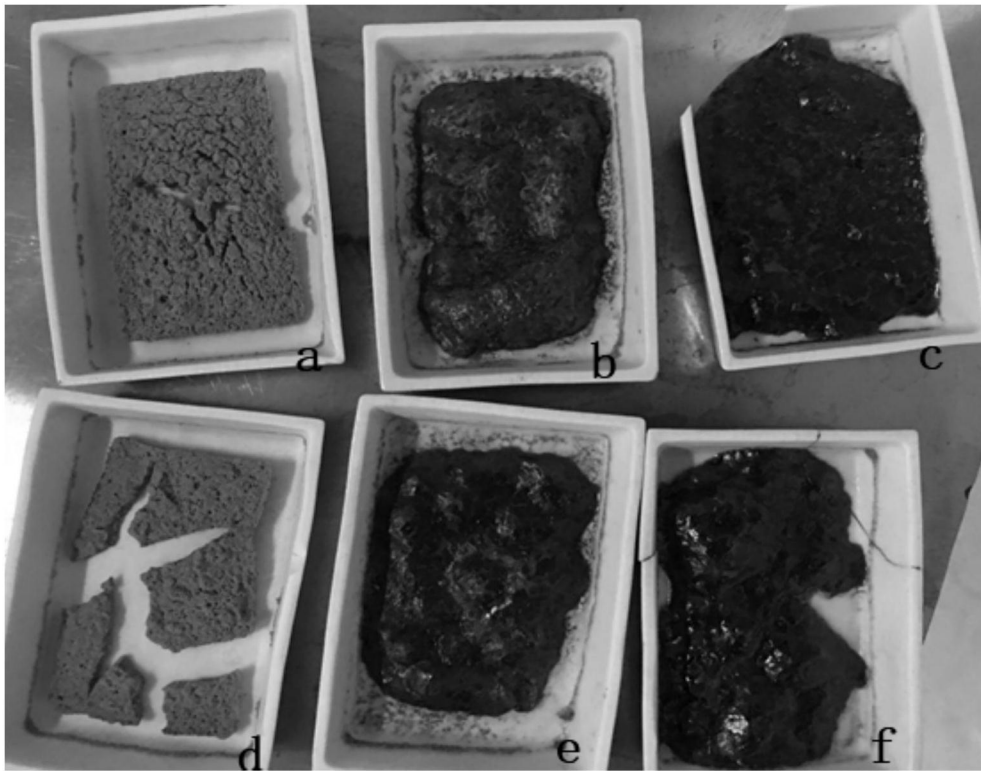


图2

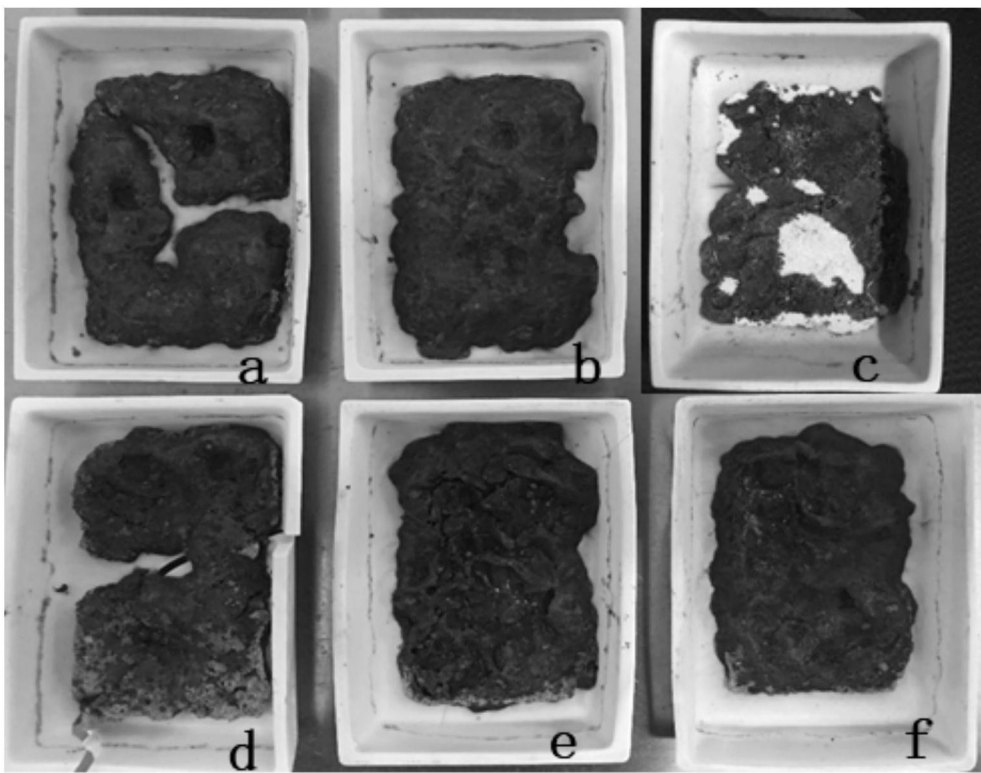


图3

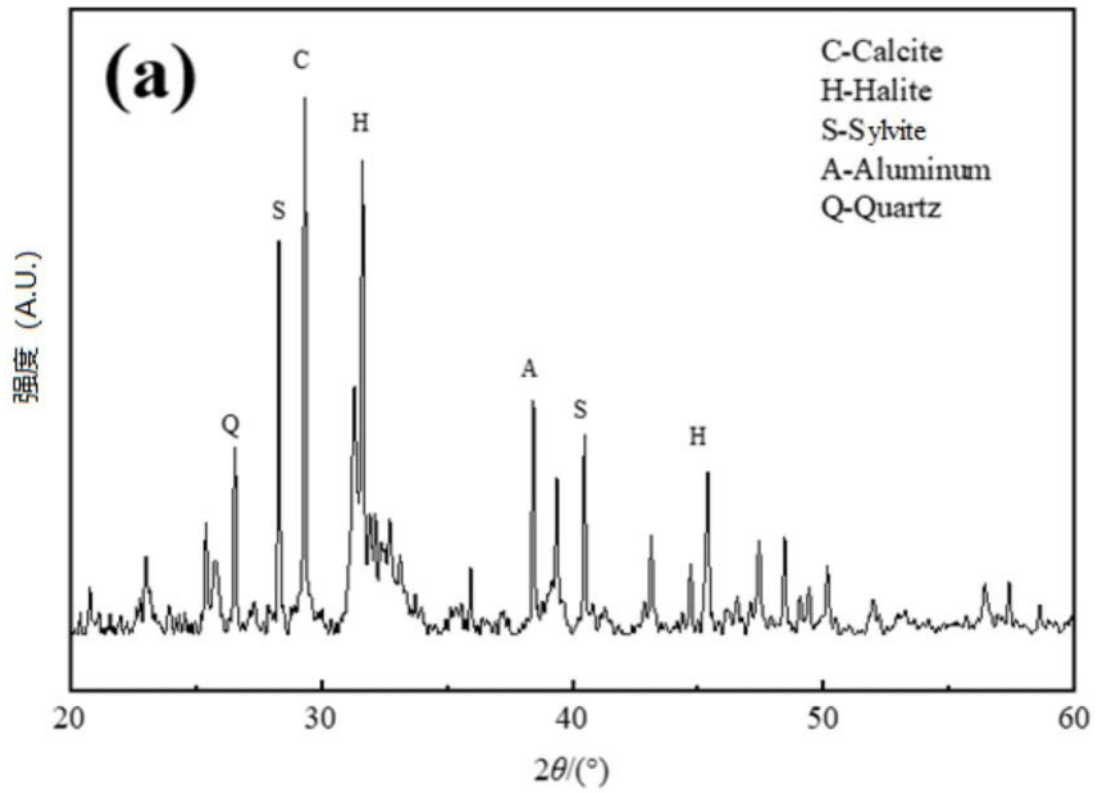


图4

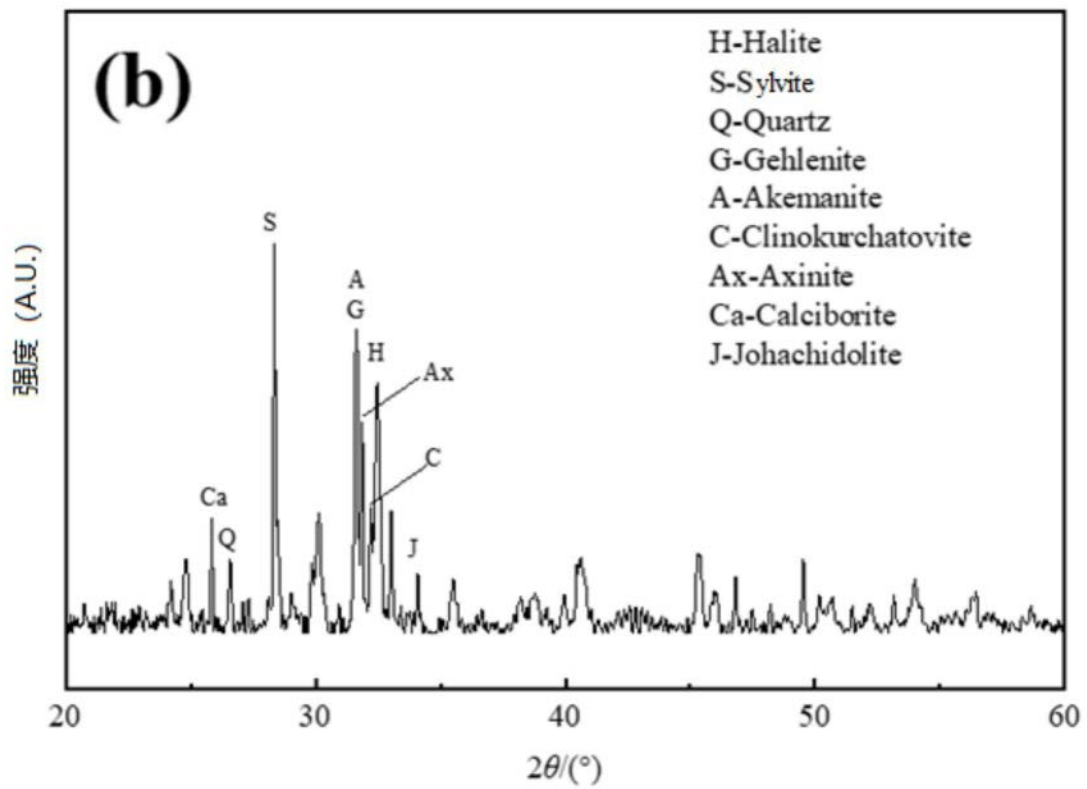


图5

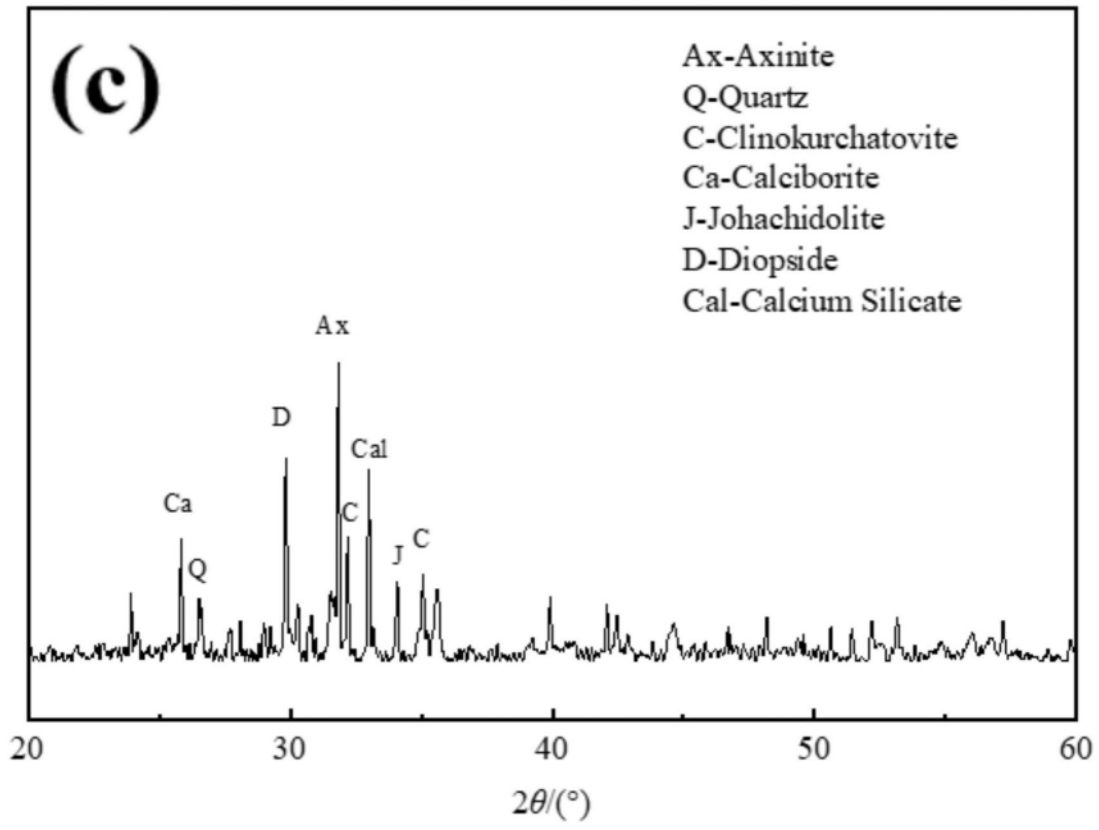


图6