

# 飞灰真空熔融处理过程污染物变化研究

董庆元<sup>1</sup>, 周松山<sup>1</sup>, 郑 豪<sup>1</sup>, 田 洋<sup>2</sup>, 宋传京<sup>2</sup>,

江海银<sup>1</sup>, 舒建成<sup>1</sup>, 王 蓉<sup>3</sup>, 陈梦君<sup>1,\*</sup>

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 深圳星河环境股份有限公司, 广东 深圳 518100; 3. 西南科技大学 国防科技学院, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 高温焚烧是处理生活垃圾最常用的方法, 能够实现垃圾的减量化和无害化处置。然而, 生活垃圾焚烧产生的飞灰中含有多种重金属、氯化盐、二噁英等有害物质, 若处理不当, 将严重影响生态环境和人体健康。通过真空熔融处理飞灰, 可以高效去除重金属和氯化盐, 快速分解二噁英, 从而显著降低飞灰毒性。本研究通过调控处理过程中的温度、真空度和保温处理时间等参数, 发现飞灰真空熔融处理的最佳条件为温度 1 400 °C、真空度 100 Pa 和保温处理时间 3 h。在最佳处理条件下, XRD 物相表征表明, 飞灰中 NaCl 和 KCl 物质消失, 出现 Ca、Si、Al 等元素的复合矿物晶相。同时, 飞灰中的总氯及可溶性氯的去除效率分别达到 92.00% 和 96.85%。此外, 多种重金属和二噁英的含量显著降低, 其中 Cu、Zn、Pb、Cd 的去除率分别为 81.34%、89.26%、90.86% 和 88.00%; 二噁英的去除率超过 96%。处理后的飞灰通过 EDTA、DTPA 等方法测试, 重金属的浸出浓度降低, 浸出毒性低于标准限值。真空高温熔融技术在飞灰高效处置领域具有广阔的前景, 本研究为飞灰减量化、无害化和资源化处理技术提供了参考。

**关键词:** 飞灰; 真空熔融; 重金属; 高温处理; 二噁英

中图分类号: X705

文献标识码: A

## Study on Pollutant Transformation During Fly Ash Vacuum Melting Treatment

DONG Qingyuan<sup>1</sup>, ZHOU Songshan<sup>1</sup>, ZHENG Hao<sup>1</sup>, TIAN Yang<sup>2</sup>, SONG Chuanjing<sup>2</sup>,  
GANG Haiyin<sup>1</sup>, SHU Jiancheng<sup>1</sup>, WANG Rong<sup>3</sup>, CHEN Mengjun<sup>1,\*</sup>

(1. *Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*; 2. *Shenzhen Stariver Environment Co., Ltd., Shenzhen 518100, China*; 3. *School of National Defense & Nuclear Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*)

**Abstract:** High-temperature incineration is the predominant method for managing municipal solid waste, enabling effective heat and heavy metal recovery and facilitating efficient energy and resource recycling. Fly ash generated from municipal solid waste incineration contains various heavy metals, chloride salts, dioxins, and other harmful substances, seriously impacting the ecological environment and human health. Vacuum melting treatment of fly ash effectively eliminates heavy metals and chloride salts, rapidly decomposes dioxins, and significantly reduces fly ash toxicity. This study optimized the temperature, vacuum level, and holding time for vacuum melting treatment, identifying optimal the conditions of 1 400 °C, 100 Pa, and 3 hours. Further research is crucial to explore the

收稿日期: 2024-12-26

修回日期: 2025-01-24

接受日期: 2025-02-11

DOI: 10.20078/j.eep.20250208

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目(2023ZYDF011); 西南科技大学博士基金资助项目(24zx7136)

第一作者: 董庆元(1994—), 男, 山西朔州人, 讲师, 主要研究方向为固体废物处理处置与资源回收。E-mail: dqy@swust.edu.cn

通讯作者: 陈梦君(1981—), 男, 湖南湘潭人, 教授, 主要研究方向为固体废物污染控制与循环利用。E-mail: kyling@swust.edu.cn

mechanisms and kinetics of pollutant migration and transformation, and to develop more effective control strategies and technologies. The total chlorine removal efficiency reached 92.0%, and the soluble chlorine removal efficiency reached 96.85%. XRD phase analysis revealed that NaCl and KCl disappeared, while crystalline phases of Ca, Si, and Al minerals appeared under optimal conditions. The removal rates of various heavy metals increased significantly, with removal efficiencies of 81.34%, 89.26%, 90.86%, and 88.00% for Cu, Zn, Pb and Cd, respectively. SEM imaging of fly ash treated under optimal conditions showed a uniform and smooth surface, indicating a transformation to a molten glass state. The DTPA method was used to assess heavy metal toxicity. Results showed that the concentrations of Cu, Zn, Mn, and Ba in the treated samples after treatment were 48.5, 92.4, 51.9, and 48.5 mg/kg, respectively. The toxicity concentration of heavy metals (as measured by EDTA extraction) decreased significantly compared to the original fly ash, although some ecological risks remain. After vacuum melting treatment, dioxin content and toxic equivalents were significantly reduced, with an overall emission reduction exceeding 96%. This study provides crucial parameters for the vacuum melting disposal of fly ash, offering technical parameters and practical guidance for its safe disposal and resource utilization. However, this study only examined the phase characteristics of fly ash, lacking a comprehensive analysis of pollutant migration and transformation mechanisms. Further research should focus on the efficient resource utilization of the post-melting slag and delve deeper into the mechanisms and kinetics of pollutant migration and transformation to develop more effective control strategies and technologies.

**Keywords:** Fly ash; Vacuum melting; Heavy metals; High-temperature incineration; Dioxin

## 0 引 言

随着我国的城市化率逐步增加,城市日常生活产生的生活垃圾成分复杂,数量庞大<sup>[1-2]</sup>。目前超过 80% 的生活垃圾通过焚烧法处理,利用燃烧产热发电,同时可以富集部分有价金属,实现能源与资源回收,产生部分经济效益<sup>[3]</sup>。然而,城市生活垃圾包含许多重金属,难降解塑料等物质,在高温焚烧过程中会产生飞灰。飞灰中含有大量的氯化盐、重金属、二噁英等有害物质,被列入《国家危险废物名录》(HW18)<sup>[4]</sup>。据估计,我国每年产出约 900 万 t 生活垃圾焚烧飞灰。如何合理有效地处置垃圾焚烧飞灰,已成为制约城市文明可持续发展的关键问题之一<sup>[5]</sup>。

生活垃圾焚烧飞灰中氯、重金属含量高,含有二噁英及呋喃等持久性污染物,因此必须妥善处理,否则危及环境安全与人体健康<sup>[6]</sup>。目前国内针对生活垃圾焚烧飞灰的处理方式,分为固化稳定化技术、分离提取技术与热处理技术<sup>[7]</sup>。

### (1) 固化稳定化技术

固化稳定化技术是处理危险废物的关键手段,可分为固化与稳定化。固化处理采用物理或

化学方式,将固体废物中有毒重金属等物质通过惰性材料(物理性隔绝)和化学药剂(化学反应引入分子晶格中)隔离固体废物中有毒有害成分,实现无害化处理的目的。稳定化处理技术是利用物理和化学方法固定或转化固体废物中的重金属等有害物质,抑制其在环境中的迁移与扩散,有效降低环境污染风险<sup>[8]</sup>。固化稳定化技术已广泛应用于处理矿渣尾矿、高重金属含量的土壤、垃圾焚烧灰及污泥等飞灰处理中,取得的成效显著。工业应用中,通过添加水泥、沥青、石灰等固化材料,混合焚烧飞灰经缓慢凝固形成坚硬稳定的固化体。在水泥固化过程中,飞灰包含的重金属通过物理化学吸附、沉降、离子交换等一系列固化反应降低飞灰的危害性。BIE 等<sup>[9]</sup>研究了水泥掺比、pH 和浸出时间等参数对固化体中的重金属浸出率影响。化学稳定法是指化学药剂与飞灰中的重金属和二噁英等污染物发生反应,转变为难溶解、难扩散、毒性低的一类物质<sup>[10]</sup>。化学试剂分为有机稳定剂(有机磷酸盐、有机硫药剂、壳聚糖衍生物)、无机稳定剂(硫化物、磷酸碳酸盐、石灰)2 种。有机稳定化处理应用中,因为螯合物对重金属有选择性,所以常联合使用药剂稳定二噁

英和重金属,飞灰中的重金属物质与试剂络合为难溶性的稳定络合物。WANG等<sup>[11]</sup>系统研究了六硫代胍基甲酸(SGA)、四硫代联氨基甲酸(TBA)等不同稳定剂对飞灰中重金属的固化稳定效果。结果表明,由于SGA的多齿结构以及TBA二硫代羧酸基团的可聚合性,与镉、镍、铅和锌等重金属离子聚合形成稳定的配位复合物和链状配位物,呈现出优异的固化稳定性。

尽管飞灰稳定化技术具有一定优势,但稳定后的固化体在长期使用和存放过程中,结构强度变化引起的裂隙会导致固化的有害物质外扩,引起环境污染。因此该技术在实际应用过程中受限。

### (2)分离提取技术

生活垃圾焚烧飞灰中含有大量有价金属,加入酸碱或其他生物溶剂,提取飞灰中的有价金属,经处理后的残渣可以进入一般填埋场或用作其他建材原料<sup>[12]</sup>。酸试剂可以提取飞灰中的部分金属,同时将危险飞灰转为一般固废,用作建筑材料的二次原料。飞灰水溶液呈碱性,若直接采用酸浸取方式,会消耗大量的酸试剂,因此加入水洗预处理步骤,降低试剂消耗,减少处理成本。TIAN等<sup>[13]</sup>研究表明,酸、碱、水洗等方式混合处理飞灰,能够高效降低混合飞灰中氯含量。尽管分离提取技术可以实现有价成分的回收,但是使用酸碱试剂会产生大量的二次污染废水,占用大量的处理场地,产生处理费用。在技术推广上,需要开发高效低污染的分离提取试剂。

### (3)热处理技术

飞灰中氯及重金属含量高,高温处理可同步去除氯和重金属;此外,高温处理同样能有效去除飞灰中二噁英类物质<sup>[14]</sup>。热处理可以极大程度降低飞灰危害性,减容、减重效果良好。热处理技术根据不同的温度区间,分为高温烧结法(1 000℃左右)和高温熔融/玻璃化(1 400℃左右)。通过控制处理温度和热处理时间,飞灰中的重金属在热处理过程中转化为高致密的玻璃质分子结构。这一过程不仅降低了飞灰污染物毒性,还可制成建材原料、微晶玻璃、玻璃化产物等。因此,飞灰的资源化利用潜力大。

烧结技术是利用中高温对飞灰或飞灰混合物进行热处理。WANG等<sup>[15]</sup>借助机械压力,将垃圾焚烧飞灰在低温(400℃)下烧结制成高强度陶瓷制品,这有别于传统的低温烧结工艺。在400℃和100 MPa下获得的最大抗压强度为(218.30 ±

4.08) MPa,其性能远高于砖和水泥等常规建筑材料。SHAO等<sup>[16]</sup>利用飞灰、土壤、污泥、黏土制陶粒,其在最佳条件下抗压强度为37.84 MPa,重金属的浸出远低于国家标准(GB 5085.3—2007)。

高温熔融技术是使用燃料或者电加热到1 400℃以上,将飞灰融化,分解二噁英等有害物质,金属氯盐挥发、重金属去除,无机物熔融,在快速冷却的过程中形成玻璃状致密结构,达到稳定化效果<sup>[17]</sup>。CHENG等<sup>[18]</sup>探讨了利用生活垃圾焚烧炉飞灰生产玻璃和微晶玻璃材料的工艺可行性。通过高温熔融技术制备淬火玻璃,随后将淬火玻璃粉压制并经过一步烧结及不同温度(850、900、950、1 000和1 050℃)的热处理,成功制备出微晶玻璃。所得材料以钙黄长石( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ )为主晶相,形成多孔玻璃陶瓷材料,提供了新的飞灰热处理资源化利用途径。

真空熔融法是指低于大气压( $1.01 \times 10^5$  Pa)至超高真空条件下进行的热处理手段。同一温度、真空条件下,各物质的饱和蒸气压力和熔融蒸发挥发速率各不相同,通过部分物质选择性去除以获得纯物质<sup>[19]</sup>,或实现特定金属的去除。该方法主要用于提纯沸点较低物质,如Hg、Zn、Se、Mg、Be及某些稀土金属等。DEMIR等<sup>[20]</sup>探究了氮化硅与3%MgO粉末混合物压制后,氮化硅坩埚在1 600℃炭炉中真空热处理30 min,制成密度为 $3\ 140\ \text{kg/m}^3$ 无玻璃陶瓷坩埚,已成功用于熔融铝和铜的热处理。SUMOMOGI等<sup>[21]</sup>在 $3.6 \times 10^{-6}$  Pa的真空中熔化30 min处理6N级铝,凝固后测得残留电阻率为 $40\ 000\ \Omega \cdot \text{m}$ ,样品纯度提高。

与烧结技术和高温熔融技术相比,真空熔融依靠低饱和蒸气压,能有效降低飞灰处理的温度,提高有害物质的挥发速度,降低处理成本;且可以直接将飞灰转化为可利用材料,提升经济价值,是处理处置飞灰的最佳手段。因此,本论文采用真空熔融,通过调控真空熔融过程的温度、时间和真空度,详细分析不同条件下飞灰样品中重金属、氯化物、二噁英和形貌的变化,得出最佳的处理条件,实现高效处理飞灰,使飞灰中的重金属、氯化物快速挥发,快速分解飞灰中的二噁英。真空熔融处理飞灰,可以显著降低飞灰中的污染物含量,降低飞灰毒性,是一种高效实用的处理手段,为飞灰高效处理处置和资源回收提供重要的参考依据。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

生活垃圾焚烧飞灰样品来自贵州省某生活垃圾焚烧处理厂。飞灰中的 Ca 含量最高,超过 40%,赋存形式有  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$  等,主要源于烟气处理系统中喷洒的石灰水。飞灰中的 Cl 含量较高,其主要含氯物相为  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CaClOH}$ 、 $\text{CaCl}_2$  等<sup>[22]</sup>。飞灰中总氯的含量约为 21.45%、可溶性氯为 21.21%。飞灰中金属种类繁多,包括 Cu、Zn、Pb、Cd、As、Ni、Fe、Mn、Mg、Al 等。

### 1.2 实验方法

称取 40 g 飞灰样品,压实至厚度为 4.5 cm 并置于坩埚中。将坩埚放入改制版真空熔融炉,后端真空泵持续抽气,保持真空负压条件(500 000、10 000、1 000、100 Pa),设置熔融炉升温速率 10 °C/min,程序升温至熔融温度(1 100、1 200、1 300、1 400 °C)保温一定时间(0.5、1.0、2.0、3.0 h)。真空熔融实验装置如图 1 所示,高温管式炉外部接真空管路,管路中间安装真空过滤器,用于过滤真空熔融过程挥发的颗粒物,防止管道堵塞,压力控制用于调节高温过程管式炉压力。随后,缓慢冷却至室温,取出坩埚,分离坩埚与熔融样,破碎研磨。收集管内及冷凝器中的冷凝二次灰产物。使用“三酸法”(HF-HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>)进行消解,使用水溶及硝酸溶解,经电感耦合等离子体发射光谱仪测试重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 的去除效率。按照标准测试方法,分析残渣的浸出毒性、生物有效性及重金属化学形态分布。

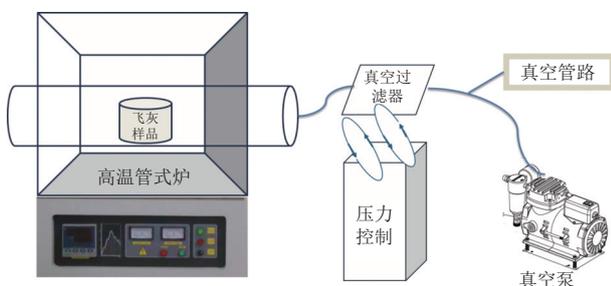


图 1 真空熔融实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the vacuum melting experimental apparatus

### 1.3 分析表征

本研究所用的分析表征方式如图 2 所示,具体内容如下。

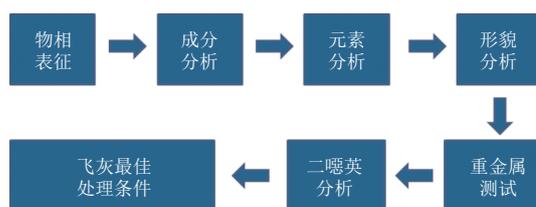


图 2 分析表征手段

Fig. 2 Methods of analysis and characterization

#### (1) X 射线衍射仪—XRD

采用 X 射线衍射仪(Rigaku Ultima IV, 日本理学)对飞灰样品进行测试分析,扫描范围 3°~80°,扫描速度为 15(°)/min。获得图像数据比对 Jade 9 标准卡片,进行样品物相成分分析,确定物质的晶体类型、结构等关键信息。

#### (2) 化学组成分析—XRF

采用 Malvern Panalwtical 生产的 Axiose 型号 X 射线荧光光谱仪对飞灰进行主要化学成分测定,确定物质的元素组成及含量,为后续配伍提供依据。

#### (3) 微观形貌—SEM-EDS

飞灰颗粒表面的微观形貌通过扫描电镜进行观察,采用德国蔡司光电技术有限公司生产的 Ultra 55 型号,研究样品的微观形貌及特定部位的元素分布。

#### (4) 高效离子色谱—HPIC

采用离子色谱仪(881 Compact IC plus 型,瑞士),对主要阴离子(Cl<sup>-</sup>)进行定量分析,确定飞灰热处理前后样品中氯元素含量变化。

#### (5) 热重分析—TG-DTG

采用热重分析仪(STA449F5 型,德国),对飞灰样品的热失重特性进行分析。

#### (6) 二噁英测试—PCDDs Analysis

采用标准为 HJ 77.3—2008 高分辨质谱法,测试分析样品中二噁英类物质含量,所用仪器为 Thermo Scientific Trace 1310 DFS 高分辨双聚焦磁质谱 IE-3867。明晰生活垃圾焚烧飞灰原样及处理样中 17 类有毒有害二噁英及呋喃同系物的浓度值,探明高温熔融热处理前后的二噁英解毒效果。

#### (7) 电感耦合等离子体发射光谱仪—ICP-OES

采用型号为 PerkinElmer 8 300 的电感耦合等离子体发射光谱仪分析溶液中金属元素的种类和含量,获取样品消解后的金属成分变化。

#### (8) 重金属含量检测

##### ① 固体废物浸出毒性实验—TCLP 法

参照毒性浸出方法 TCLP, 依步骤处理飞灰级处理样样品, 使用 ICP-OES 测定样品中铅、铜、锌、镉等多种重金属的浓度值。

### ② 固体废物毒性浸出实验—硫酸-硝酸法

参照中国毒性浸出标准 GB 5085.3—2007, 根据标准步骤处理试样, 同样测定标准规定中的各重金属浓度值, 对比限值。

### ③ 生物有效性 EDTA 与 DTPA 法

参照 EDTA 及 DTPA 国标法, 处理试样, 经 ICP-OES 测得试样中的金属浓度含量。

## 2 研究内容

### 2.1 保温时间对飞灰真空熔融的影响

#### 2.1.1 不同保温时间物相及组分分析

保温温度 1300 °C、样品厚度 4.5 cm(40 g)、升温速率 10 °C/min, 系统真空度保持在 1000 Pa, 保温时间梯度分别为 0.5、1.0、2.0、3.0 h。不同保温时间下的样品失重率, 随时间延长呈现递增趋势, 保温时间为 3 h 时, 样品失重率最高, 为 25.75%(表 1)。不同保温时间的样品表面微观结构如图 3 所示。飞灰颗粒物的表面有明显的块状晶体, 随着保温时间的增加, 表面趋于光滑, 呈团簇状集合体。

表 1 不同保温时间样品失重率

Table 1 Weight loss rate of samples at different holding times

| 保温时间/h | 0.5   | 1.0   | 2.0   | 3.0   |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| 失重率/%  | 17.00 | 20.00 | 23.50 | 25.75 |

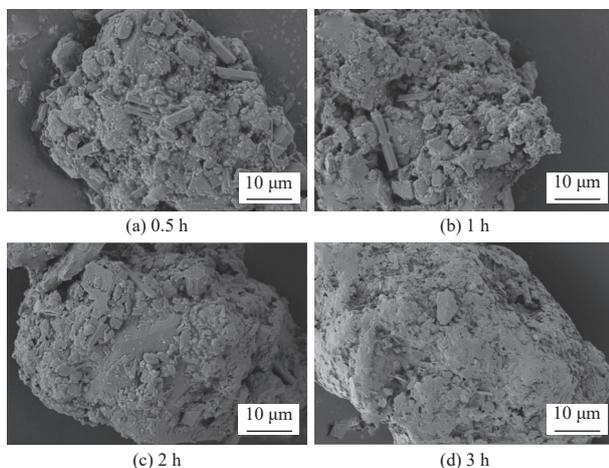


图 3 不同保温时间处理飞灰样品 SEM 图

Fig. 3 SEM images of fly ash samples treated at different holding times

飞灰中的氯化物以 NaCl、KCl、CaClOH 等为主。保温时间为 1.0、2.0、3.0 h 时, 相较于原飞灰, NaCl、KCl 特征峰仍存在但强度减弱。真空熔融处理样品的 XRD 物相发生了较大的变化, 飞灰中 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硅酸盐、硫酸盐熔融产生了许多矿物晶体 (Ca<sub>11</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>18</sub>)Cl、Ca<sub>9.72</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>1.04</sub>F<sub>0.4</sub>) 的特征峰。随着保温时间的延长, 物相中的矿物成分越明显, 质量占比越高, 其 XRD 物相特征峰越明显(图 4); 且样品质量有轻微减少, 有助于提升重金属及氯处理效率。

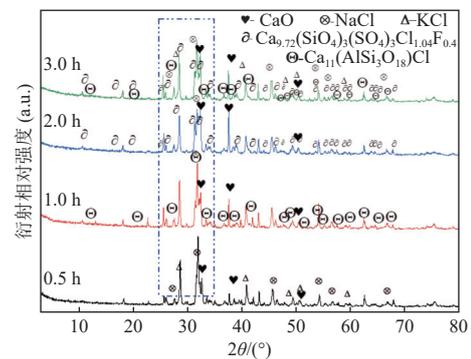


图 4 不同保温时间后样品 XRD 图谱

Fig. 4 XRD spectra of samples after different holding times

#### 2.1.2 不同保温时间对重金属去除的影响

如图 5 所示, 随保温时间的增加, Pb、Cd 去除效率呈增加趋势, 最高达到 84.06% 和 80.69%; Zn 的去除效果缓慢提升, 但最佳去除效率未高于 65%。Pb、Cd、Cu 去除效率随着保温时间的延长而逐步增加。

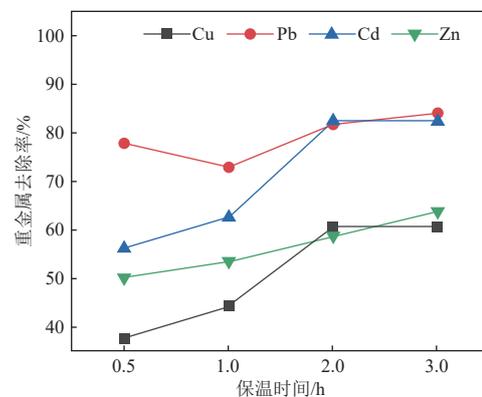


图 5 保温时间对飞灰真空熔融重金属的去除影响

Fig. 5 Effect of holding time on heavy metal removal from fly ash by vacuum melting

#### 2.1.3 不同保温时间对氯去除的影响

原飞灰的可溶性氯含量约为 20.21%, 总氯含

量为 21.45%。保温时间 0.5~3.0 h, 可溶性氯去除率随保温时间增加, 由 83.26% 逐步提升至 89.97%。最高保温时间为 3.0 h 时, 总氯、可溶性氯的去除率分别为 78.82%、89.97%; 部分可溶性氯转变为不可溶性氯。总的来看, 氯的去除率随保温时间的延长而增加, 可溶性氯去除效率接近 90%(图 6)。

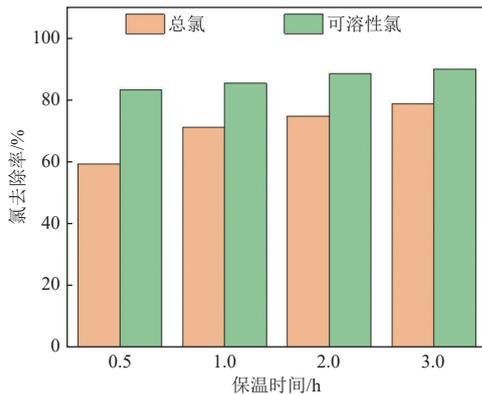


图 6 保温时间飞灰真空熔融氯的去除影响

Fig. 6 Effect of holding time on chlorine removal from fly ash by vacuum melting

## 2.2 保温温度对飞灰真空熔融的影响

样品量 40 g、保温时间 3.0 h、升温速率 10 °C/min、真空度为 1 000 Pa, 探究不同熔融温度下样品热处理后重金属及氯的去除效果。

### 2.2.1 保温温度物相及组分分析

当飞灰真空熔融保温温度在 1 100~1 200 °C 时, 失重率不超过 23.00%, 且样品内部有较多孔隙; 在 1 300 °C 的失重率提升至 25.75%; 在 1 400 °C 时, 样品的失重率达到 31.75%(表 2)。如图 7 所示, 随着温度的提升, 固熔体由较多的晶体聚合转为熔融更彻底的固熔体, 表面越光滑, 孔隙减少。这是由于可挥发组分不断减少, 硅化物占比不断增多, 样品组分接近玻璃体成分<sup>[18]</sup>。

表 2 不同温度下样品失重率

Table 2 Sample weight loss rate at different temperatures

| 温度/°C | 1 100 | 1 200 | 1 300 | 1 400 |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 失重率/% | 19.75 | 22.25 | 25.75 | 31.75 |

由不同温度下飞灰样品处理后 XRD 图谱可知(图 8), 在 1 100 °C、1 200 °C 时, 与原飞灰相比, 含钙物质的特征峰强度降低, 且出现明显 CaO 特征峰, 这是由于原飞灰中 CaClOH、Ca(OH)<sub>2</sub> 以及 CaCO<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub> 的分解。同样的, NaCl 与 KCl 等氯盐的熔融挥发, 含氯物相特征峰强度下降。

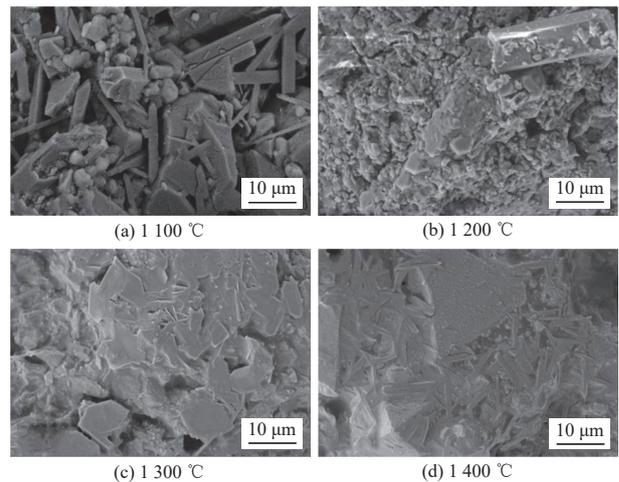


图 7 不同温度处理飞灰样品 SEM 图

Fig. 7 SEM images of fly ash samples treated at different temperatures

当温度大于 1 300 °C, XRD 物相特征峰发生了相转变, 飞灰中 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硅酸盐、硫酸盐在熔融状态下生成了矿物晶体 Ca<sub>10.7</sub>((Si<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)<sub>4</sub>O<sub>18</sub>)Cl<sub>0.96</sub>、Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>、Ca<sub>11</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>18</sub>)Cl 等的晶相。与高温熔融处理结果相似, 同样观察到矿物晶体中的含氯取代基团, 含氯物质无法完全去除<sup>[16]</sup>。熔融处理温度为 1 300~1 400 °C, XRD 图谱中未发现 NaCl、KCl 的特征峰, 温度越高, 样品失重越大, 主要体现在 NaCl、KCl 的熔融挥发过程及 CaClOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> 和 CaSO<sub>4</sub> 的受热分解并出现 CaO 物相特征峰。

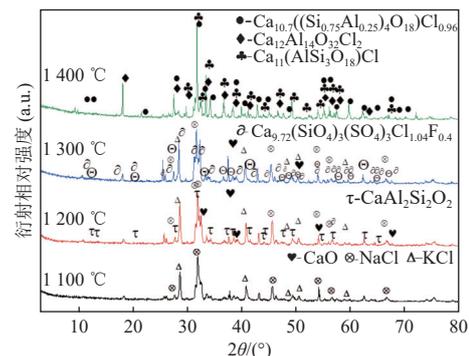


图 8 不同温度下飞灰真空熔融热处理 XRD 图

Fig. 8 XRD patterns of fly ash after vacuum melting heat treatment at different temperatures

### 2.2.2 保温温度对重金属去除的影响

由图 9 可以看出, 改变真空熔融热处理的温度, 飞灰中重金属的去除效果存在波动。随温度的增大, 重金属去除率呈现先升后降再升高的变化, 总体呈现增长趋势。保温温度为 1 400 °C 时, Cu、Cd、Zn 的最高去除率接近 80%, Pb 的去除率

为 88.90%。破碎冷却后的样品表面平整且内部存在较多空隙,这是因为真空环境无法提供 O<sub>2</sub> 等气相介质,即飞灰仅通过外接真空泵不断抽取刚玉管内气体并形成稳定负压,随着温度的提升,物质分解的气相从灰渣中逸出,NaCl、KCl 等氯化物熔融挥发逸出体系。样品盛放于氧化铝坩埚内,采用侧边电加热型的方式,坩埚上方及四周的受热多于底部,温度提升,表面率先发生熔融现象,下层氯化物受热不断挥发及其他气相组分生成,气相经过下层致密的堆积层,到达表层附近,与黏稠的熔融层相互作用,由此样品内部产生许多孔洞与缝隙。随着温度的进一步提升,熔融的物质的量逐渐向下层扩散,挤压内部气体形成少量且体积较大空腔,气化产物在传递过程中部分与上表层熔融物质集合成含氯的矿物晶体,导致重金属不能以气相形式逸出体系,去除效率受到影响<sup>[15]</sup>。

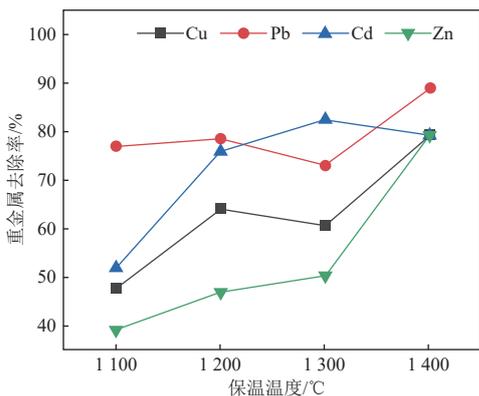


图 9 温度对飞灰真空熔融重金属的去除影响  
Fig. 9 Effect of temperature on heavy metal removal from fly ash by vacuum melting

### 2.2.3 保温温度对氯去除的影响

随着真空熔融处理温度的提高,氯去除效果呈现递增的趋势(图 10)。最高在 1 400 °C 时,总氯的去除率为 90.01%,可溶性氯去除率为 96.23%。在温度提升过程中,飞灰熔融层开始出现,熔融状态下飞灰中各化合物分子间距越小,形成各类矿物晶体,同时不稳定的分子结构坍塌分解。具体表现为 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等物质在高温作用下形成多种复杂矿物晶体。温度由 1 100 °C 提升至 1 400 °C 时,飞灰总氯去除率随着温度的提升,由 62.22% 缓慢增至 90.01%。飞灰中常见的氯化物熔融挥发温度均低于 1 200 °C,在负压的环境中,其熔点相对降低,对比高温熔融,同温度熔融处理样品氯去除效率更高,该结果与文献一致<sup>[18]</sup>。

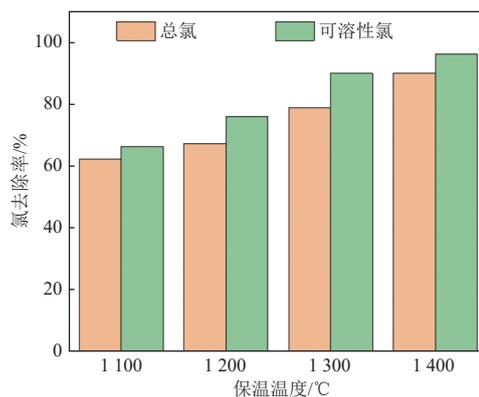


图 10 温度对飞灰真空熔融氯的去除影响

Fig. 10 Effect of temperature on chlorine removal from fly ash by vacuum melting

## 2.3 真空度对飞灰真空熔融的影响

### 2.3.1 不同真空度物相及组分分析

飞灰样品实验条件为保温温度 1 400 °C、保温时间 3.0 h、升温速率 10 °C/min、飞灰样品 4.5 cm (40 g)。随着系统真空度降低,样品失重率在逐步增加,当系统真空度为 100 Pa 时,失重率为 36.00% (表 3)。不同真空度条件下飞灰真空熔融热处理样品微观形貌较为一致,表面较光滑,但能观察到细小规则块状的晶体(图 11)。

表 3 不同真空度处理样品失重率

Table 3 Weight loss rate of samples treated at different vacuum levels

| 真空度/Pa | 50 000 | 10 000 | 1 000 | 100   |
|--------|--------|--------|-------|-------|
| 失重率/%  | 29.00  | 31.70  | 34.50 | 36.00 |

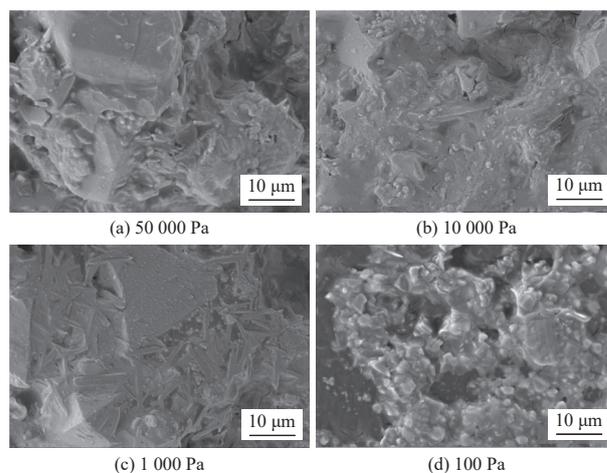


图 11 不同真空度下真空熔融处理样品 SEM 图

Fig. 11 SEM images of samples treated by vacuum melting at different vacuum levels

不同真空度下的产物经 XRD 表征、Jade 软件分析得出,产物以 Ca<sub>20.68</sub>Mg<sub>1.32</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>O<sub>4</sub>CS<sub>2</sub>、

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$  和  $\text{Ca}_{11}(\text{AlSi}_3\text{O}_{18})\text{Cl}$  为主, XRD 图谱中几乎没有 Na、K 特征峰(图 12)。当管内样品经真空熔融处理,氯化物熔融挥发、受热分解的气相产物,在样品内部与表面存在极大的压力差,气相产物在压力作用下向气相分析更少的负压环境中释放。真空度越小,体系中自由分子越少,样品内部与表面及管内的压力差值越大,气相产物越倾向逸出熔融层,挥发时夹杂带动轻质分子在样品内部运动,使熔融产物充分混合。XRD 几乎没有 NaCl、KCl 特征峰,证明大部分金属氯化物在长时间的高温熔融下基本挥发完全。飞灰 XRD 物相特征峰发生了较大的变化,熔融相中  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、硅酸盐、硫酸盐在高温下反应产生了许多矿物晶体,与 2.2.1 节结果一致<sup>[15]</sup>。

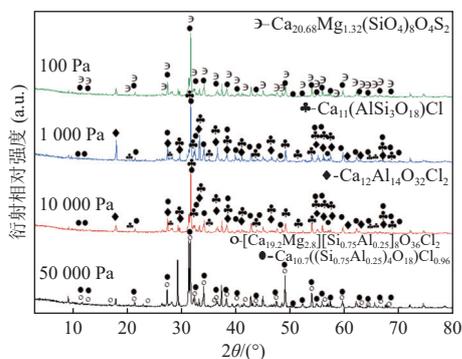


图 12 不同真空度下飞灰真空熔融处理 XRD 图谱  
Fig. 12 XRD patterns of fly ash after vacuum melting treatment at different vacuum levels

### 2.3.2 不同真空度对重金属去除的影响

由图 13 可以看出重金属的去除效果随真空度的降低而小幅度提升。具体的, Cu 去除率由 70.50% 提升至 81.34%、Pb 由 82.15% 提升至 90.86%、Zn 由 75.72% 提升至 89.26%、Cd 由 82.50% 提升至 88.10%。在熔融状态下,高温熔融炉提供大量能量,重金属可能与  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$  分子相碰撞,形成熔点更低的金属氯化物,随气相产物逸出样品熔融层<sup>[12]</sup>。

### 2.3.3 不同真空度对氯去除的影响

随着真空度的降低,氯去除效果呈现上升的趋势。100 Pa 时,总氯的去除效率为 92.00%,可溶性氯脱去率为 96.85%。在系统真空度为 100 Pa 时,可溶性氯及总氯去除效果维持在较高水平,系统真空度控制在 100 Pa 为最佳(图 14)。

## 2.4 真空熔融最佳工艺分析

根据上述研究内容,真空熔融最佳条件为保温温度 1400 °C、保温时间 3.0 h,真空度 100 Pa,

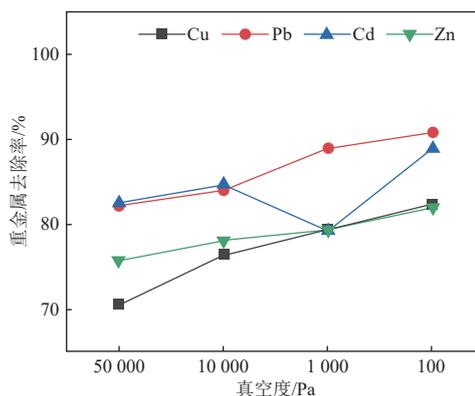


图 13 真空度对飞灰真空熔融重金属的去除影响  
Fig. 13 Effect of vacuum level on heavy metal removal from fly ash by vacuum melting

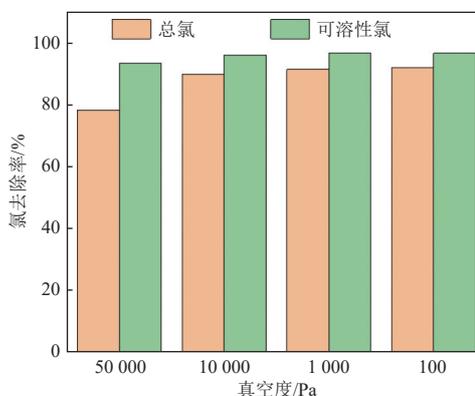


图 14 真空度对飞灰真空熔融氯的去除影响  
Fig. 14 Effect of vacuum level on chlorine removal from fly ash by vacuum melting

熔融处理后的飞灰减容率约 38%,其毒性浸出见表 4、表 5。相较于飞灰原样,GB 5085.3—2007 法中,经真空熔融处理后样品中 Cd、Se、Cr、Ni、Sb 浓度均低于检测限值,As 由 4.54 mg/L 降低至 0.77 mg/L,Cu 由 53.35 mg/L 降低至 1.33 mg/L, Ba 由 57.63 mg/L 降低至 3.33 mg/L, Zn 由 74.05 mg/L 降低至 7.95 mg/L; TCLP 浸出法中, Se、Cr、Ni、Sb 浓度均低于检测限值,As 由 7.50 mg/L 降低至 1.10 mg/L, Cu 由 2.68 mg/L 降低至 0.50 mg/L, Ba 由 27.03 mg/L 降低至 4.60 mg/L, Pb 由 20.80 降低至 1.90 mg/L, Cd 由 0.50 mg/L 降低至 0.06 mg/L。经过计算,真空熔融处理的样品,重金属含量显著降低,其中 Cu、Zn、Pb、Cd 的去除率分别为 81.34%、89.26%、90.86% 和 88.00%,重金属浸出浓度低于两种标准限制,满足一般固体废物标准规定。

经真空熔融处理后的 EDTA、DTPA 重金属浸出的浓度降低,Pb 由原样中 380.52 mg/kg 降低

表 4 根据硫酸-硝酸法测定浸出毒性浓度(GB 5085.3—2007)

Table 4 Leachate toxicity concentrations determined by the sulfuric acid-nitric acid method (GB 5085.3—2007) mg/L

| 元素种类           | As   | Cd   | Se   | Cr   | Cu    | Ba    | Mn   | Ni   | Pb   | Sb | Zn    |
|----------------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|----|-------|
| GB 5085.3—2007 | 5    | 1    | 1    | 15   | 100   | 100   | 1    | 5    | 5    | 1  | 100   |
| 初始样品测试结果       | 4.54 | 0.03 | 2.50 | 1.83 | 53.35 | 57.63 | 2.98 | 0.85 | 4.38 | ND | 74.05 |
| 最佳条件处理后样品结果    | 0.77 | ND   | ND   | ND   | 1.33  | 3.33  | 0.80 | ND   | 1.33 | ND | 7.95  |

注: ND表示未检出。

表 5 根据 TCLP 法测定浸出毒性浓度

Table 5 Leachate toxicity concentrations determined by the TCLP method

mg/L

| 元素种类        | As   | Cd   | Se   | Cr   | Cu   | Ba    | Mn   | Ni   | Pb    | Sb | Zn   |
|-------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|----|------|
| TCLP        | 5    | 1    | 1    | 15   | 50   | 100   | 1    | 5    | 5     | 1  | 50   |
| 初始样品测试结果    | 7.50 | 0.50 | 0.95 | 1.70 | 2.68 | 27.03 | 2.08 | 0.68 | 20.80 | ND | 5.83 |
| 最佳条件处理后样品结果 | 1.10 | 0.06 | ND   | ND   | 0.50 | 4.60  | 1.15 | ND   | 1.90  | ND | 3.90 |

至 30.52 mg/kg; Mn 由原样中 120.54 mg/kg 降低至 40.22 mg/kg; Cd 由 125.52 mg/kg 降低至 10.37 mg/kg。DTPA 法中,原样中 Cu、Zn、Mn、Ba 含量均高于 50 mg/kg,处理后样品含量分别为 48.51、

92.41、51.93、48.52 mg/kg。Fe、Cu、Zn、Ba 相较于原飞灰浓度降低许多,但在 EDTA 法中仍高于 60 mg/kg,其环境生物危害性较高,后续处理中可调整工艺参数进一步降低其生物危害性(表 6)。

表 6 高温熔融样品 EDTA、DTPA 法重金属提取量

Table 6 Leachate toxicity concentrations determined by the EDTA, DTPA method

mg/kg

| 元素种类   | Cu     | Pb     | Zn     | Cd     | Cr     | Fe     | Mn     | As    | Ni    | Ba    |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 原样EDTA | 135.41 | 380.52 | 330.41 | 125.52 | 85.52  | 415.73 | 120.54 | 35.46 | 10.48 | 83.74 |
| 原样DTPA | 148.52 | 320.51 | 392.33 | 110.52 | 100.59 | 391.51 | 152.45 | 48.09 | 13.29 | 65.46 |
| EDTA   | 70.11  | 30.52  | 60.52  | 10.37  | 30.36  | 160.22 | 40.22  | 27.04 | 6.01  | 70.10 |
| DTPA   | 48.51  | 20.73  | 92.41  | 20.62  | 18.52  | 126.32 | 51.93  | 18.23 | 9.51  | 48.52 |

飞灰经过真空熔融处理(1 400 °C、3.0 h、100 Pa)后,飞灰固熔体中的二噁英类物质含量明显降低(表 7、8,图 5)。根据 WHO-TEF(2005)标准计算方法,以 TCDD 毒性为基准,计算关键组分的毒性当量(式(1))。

$$TEQ = \sum (\text{各异构体浓度} \times TEF_j) \quad (1)$$

式中: TEQ 为毒性当量值, TEF<sub>j</sub> 为对应异构体的毒性当量因子。

高温真空熔融处理后的飞灰固熔体总二噁英毒性当量为 8.753 ng I-TEQ/kg,其中 PCDFs 毒性当量为 4.363 ng I-TEQ/kg,占总毒性当量的 49.85%, PCDDs 的毒性当量为 4.39 ng I-TEQ/kg,占总毒性当量的 50.15%。17 种二噁英物质实测浓度最高为 1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDF 10 ng/kg,相较于原飞灰 320 ng/kg 降低约 96.88%; O<sub>8</sub>CDD 为 20 ng/kg,较原飞灰 3 100 ng/kg 降低约 99.35%。二噁英毒性

表 7 飞灰原样与处理样中 PCDFs 类二噁英含量

Table 7 PCDFs dioxin content in raw and treated fly ash samples

ng/kg

| PCDFs                            | 原飞灰   | 处理样  |
|----------------------------------|-------|------|
| 2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF       | 71    | 0.8  |
| 1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF     | 120   | 1.2  |
| 2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF     | 180   | 4.0  |
| 1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF   | 110   | 6.5  |
| 1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF   | 130   | 3.0  |
| 2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF   | 190   | 8.0  |
| 1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF   | 62    | 3.0  |
| 1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF | 320   | 10.0 |
| 1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF | 49    | 7.0  |
| O <sub>8</sub> CDF               | 140   | 3.0  |
| 总PCDFs                           | 1 372 | 46.5 |

当量显著降低,综合减排率超 96%。

表 8 飞灰原样与处理样中 PCDDs 类二噁英含量

Table 8 Content of PCDDs in the fly ash ng/kg

| PCDDs                            | 原飞灰   | 处理样  |
|----------------------------------|-------|------|
| 2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD       | 2     | 1.0  |
| 1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD     | 73    | 4.0  |
| 1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD   | 40    | 3.0  |
| 1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD   | 130   | 6.2  |
| 1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD   | 68    | 3.0  |
| 1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD | 970   | 15.0 |
| O <sub>8</sub> CDD               | 3 100 | 20.0 |
| 总PCDDs                           | 4 383 | 52.2 |

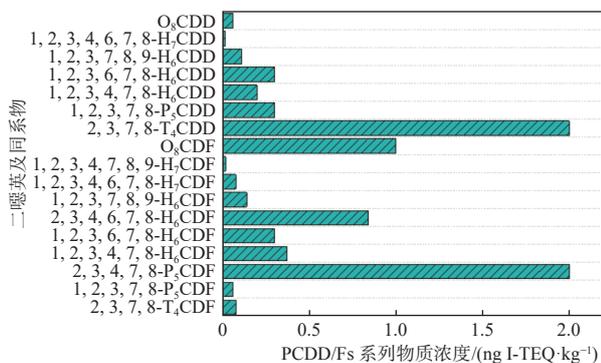


图 15 飞灰真空熔融处理样中二噁英及同系物浓度

Fig. 15 Concentration of dioxins and dioxin-like compounds in fly ash samples after vacuum melting treatment

### 3 结 论

本研究通过真空熔融处理生活垃圾焚烧飞灰,系统研究了保温温度、保温时间、真空度等环境因素对重金属和氯去除的影响,深入分析了飞灰处理后物相组成、微观形貌、重金属迁移特征,结合毒性浸出标准和生物有效性方法,评价重金属浸出行为及化学形态分布特征。

(1)真空熔融处理样中,最佳条件是保温温度为 1 400 ℃、真空度是 100 Pa、保温时间 3 h,总氯的去除效率达到 92.00%,可溶性氯去除效率达到了 96.85%。XRD 物相表明,最佳条件下飞灰中 NaCl、KCl 物质消失,出现 Ca、Si、Al 等元素矿物晶相;多种重金属的去处理率显著增高,Cu、Zn、Pb、Cd 去除效率达到 81.34%、89.26%、90.86% 和 88.00%。

(2)最佳条件处理后的飞灰中的重金属、氯化盐等物相被去除,固溶体中的晶体物相减少,表面变的均匀且光滑,无明显的颗粒和凸起,表明处理后的飞灰有颗粒转变为熔融玻璃体的趋势。

(3)采用 DTPA 法,测试重金属毒性,结果表明 Cu、Zn、Mn、Ba 处理后样品含量分别为 48.51、92.41、51.93、48.52 mg/kg,EDTA 对比原飞灰毒性浓度降低显著,仍具有一定的生态风险。此外,二噁英类物质经真空熔融处理后,二噁英含量明显下降,毒性当量显著降低,综合减排率超 96%。

本研究以期作为飞灰真空熔融处置提供一系列的重要参数,为实现飞灰无害化和资源处置提供工艺参数和实践指导。本研究仅对飞灰进行的物相特征分析,缺少完整的污染物迁移转化规律研究,熔融处理后的固融体如何实现高效资源化利用是未来重要的研究课题,值得进一步研究。

#### 参考文献 (References) :

- [1] 方正,王俊杰,赵震乾,等.城市生活垃圾焚烧飞灰熔融制备微晶玻璃技术现状分析及其研究进展[J].环境污染与防治,2021,43(4):506-509.  
FANG Zheng, WANG Junjie, ZHAO Zhenqian, et al. The current technology situation and research progress of micro-crystalline glass produced from municipal solid waste fly ash by melting treatment[J]. Environmental Pollution & Control, 2021, 43(4): 506-509.
- [2] HEGDE S, PADMARAJ N H, SIDDESH V, et al. Experimental investigation of mechanical sustainability and acoustic performance of fly ash cenosphere/epoxy polymer composites[J]. Journal of King Saud University - Engineering Sciences, 2024, 36(8): 646-651.
- [3] 刘青,吴凯凯,曾宪坤.生活垃圾焚烧飞灰资源化技术研究进展[J].江西科学,2024,42(6):1256-1262.  
LIU Qing, WU Kaikai, ZENG Xiankun. Research progress on resource utilization technology for domestic waste incineration fly ash[J]. Jiangxi Science, 2024, 42(6): 1256-1262.
- [4] 环境保护部.国家污染物环境健康风险名录[M].北京:中国环境科学出版社,2009:546.
- [5] YU Qingbo, LI Yuqi, WANG Qingping, et al. The effects of modified fly ash on the structure and photocatalytic performance of G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based materials[J]. ChemistrySelect, 2024, 9(48): e202400718.
- [6] YANG Tiange, YANG Shutong, SUN Zhongke, et al. Deterioration mechanism of alkali-activated slag and fly ash blended recycled aggregate concrete under freeze-thaw cycles[J]. Journal of Building Engineering, 2025, 99: 111555.
- [7] 江云峰,曾照群.生活垃圾焚烧飞灰主要处理技术综述[J].广东化工,2019,46(11):162-163.

- JIANG Yunfeng, ZENG Zhaoqun. Summarization of main treatment technologies of MSWI fly ash[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(11): 162-163.
- [8] YU Qijun, NAGATAKI S, LIN Jinmei, et al. The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement-solidified fly ash[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(6): 1056-1063.
- [9] BIE Rushan, CHEN Pei, SONG Xingfei, et al. Characteristics of municipal solid waste incineration fly ash with cement solidification treatment[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2016, 89(4): 704-712.
- [10] HOY M, RACHAN R, HORPIBULSUK S, et al. Effect of wetting–drying cycles on compressive strength and microstructure of recycled asphalt pavement—Fly ash geopolymer[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 144: 624-634.
- [11] WANG Fenghe, ZHANG Fan, CHEN Yajun, et al. A comparative study on the heavy metal solidification/stabilization performance of four chemical solidifying agents in municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 451-458.
- [12] ATANES E, CUESTA GARCÍA B, NIETO MÁRQUEZ A, et al. A mixed separation-immobilization method for soluble salts removal and stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 240: 359-367.
- [13] TIAN Yixi, THEMELIS N J, BOURTSALAS A C. Effects of water, acid, or alkali washing on Waste-to-Energy (WTE) bottom ash, fly ash, and combined ash[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2) : 111936.
- [14] ŻUKOWSKA G, MYSZURA DYMEK M, DURCZYŃSKA Z. The impact of exogenous organic matter on the properties of humus compounds of soils developing on a reclaimed fly ash landfill[J]. *Sustainability*, 2024, 16(23): 10579.
- [15] WANG Xuexue, ZHANG Lei, ZHU Kongyun, et al. Efficiently sintering of MSWI fly ash at a low temperature enhanced by *in situ* pressure assistant: Process performance and product characterization[J]. *Waste Management*, 2021, 134: 21-31.
- [16] SHAO Yingying, SHAO Yanqiu, ZHANG Weiyi, et al. Preparation of municipal solid waste incineration fly ash-based ceramsite and its mechanisms of heavy metal immobilization[J]. *Waste Management*, 2022, 143: 54-60.
- [17] LUO Zhongtao, CHEN Liugang, ZHANG Meixiang, et al. Analysis of melting reconstruction treatment and cement solidification on ultra-risk municipal solid waste incinerator fly ash-blast furnace slag mixtures[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27( 25) : 32139-32151.
- [18] CHENG T W, CHEN Y S. Characterisation of glass ceramics made from incinerator fly ash[J]. *Ceramics International*, 2004, 30(3): 343-349.
- [19] WONG Guojing, FAN Xiaohui, GAN Min, et al. Resource utilization of municipal solid waste incineration fly ash in iron ore sintering process: A novel thermal treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 263: 121400.
- [20] DEMIR V, DEMIR A. Vacuum heat-treatment of MgO-densified silicon nitride ceramics and their compatibility with molten aluminium and copper[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(3): 985-988.
- [21] SUMOMOGI T, NAKAMRA M, WATANABE M, et al. Purification of 6N aluminum by ultrahigh-vacuum melting[J]. *Materials Transactions*, 2012, 53(6): 1084-1089.
- [22] LING Ying, GU Qinyang, JIN Baosheng. Density functional theory study on the formation mechanism of CaClOH in municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2023, 30(48): 106514-106532.