



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103420631 B

(45) 授权公告日 2015.03.25

(21) 申请号 201310348714.7

审查员 张玉仙

(22) 申请日 2013.08.12

(73) 专利权人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市科学大道 100 号

(72) 发明人 罗忠涛 肖宇领 张美香 郑亚然

卢冰洁 杨久俊

(74) 专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 时立新 郭丽娜

(51) Int. Cl.

C04B 7/28(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102221211 A, 2011.10.19,

王正宇等. “垃圾焚烧飞灰双重稳定资源化的研究”. 《中国资源综合利用》. 2007, 第 25 卷 (第 2 期), 第 3-6 页.

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种垃圾焚烧飞灰重金属双重固化处理方法

(57) 摘要

本发明属于环境工程领域,涉及一种垃圾焚烧飞灰处理方法,特别涉及一种垃圾焚烧飞灰重金属双重固化的方法。该方法是垃圾焚烧飞灰经造粒、干燥后,与高炉渣口排出的熔融矿渣同时投料于钢包中,反应 5~10min 后钢包内的熔融物经水淬处理成为重构水淬渣;重构水淬渣干燥、粉磨后与水泥以一定水灰比制成重构水淬渣-水泥复合体系。本发明的方法既充分地利用了高炉熔融矿渣废热,又节约了本发明实施成本,重金属双重固化效果好,处置成本低,操作简单易行。

1. 一种垃圾焚烧飞灰重金属双重固化处理方法,其特征在于,具体包括如下步骤:

1) 原料选取及预处理:选取垃圾焚烧飞灰及水泥,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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  计的范围分别为 0~6.00%,0~5.50%,0~0.24% 和 0~1.00%;

2) 造粒:垃圾焚烧飞灰经造粒粒径约为 0.8~20.0mm,烘干备用;

3) 一次固化:在高炉渣口排出 1400~1550℃ 熔融矿渣的同时,将造粒后的垃圾焚烧飞灰投料于钢包中,控制垃圾焚烧飞灰投料量与高炉渣口排出熔融矿渣质量比为 1:2~9,垃圾焚烧飞灰和高炉熔融矿渣在钢包内熔融反应时间为 5~10 min;

4) 重构水淬渣的制备及粉磨:将 3) 中熔融物按冲渣法进行水淬处理制备重构水淬渣,冲渣时喷口处的水压采取 0.2~0.3MPa,冲渣喷水量为 2.3~2.8 $\text{m}^3/\text{t}$  渣;重构水淬渣烘干至含水率小于 1%,在球磨机中粉磨至比表面积为 360~420 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ;

5) 二次固化:粉磨后的重构水淬渣与水泥按质量比为 1:1~9、水灰比为 0.35~0.45 混合制成重构水淬渣-水泥复合体系。

## 一种垃圾焚烧飞灰重金属双重固化处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于环境工程领域,涉及一种垃圾焚烧飞灰处理方法,特别涉及一种垃圾焚烧飞灰重金属双重固化处理的方法。

### 背景技术

[0002] 2005 年我国城市生活垃圾的年产量已达到了 1.33 亿吨,每年还以 8% 左右的速度继续递增,已经成为世界上“垃圾包袱”最重的国家。焚烧法处理城市生活垃圾因其高效快捷、减容显著、能源利用率高及占用土地面积小等优点在全世界得到广泛的应用,已经成为城市垃圾的主要处理方式之一。然而城市生活垃圾经高温焚烧后在烟气净化装置中收集到的残余物—垃圾焚烧飞灰,含有较高浸出浓度的 Zn、Cu、Pb 和 Cr 等有毒重金属,被国家列入危险废弃物名录(编号为 HW18),需进行固化后才准予安全填埋以避免对土壤及地下水造成二次污染。若将其直接进行填埋或处理不当,在恶劣自然环境(如酸雨、冰雹、地震、干旱和洪水等)的作用下重金属将逐渐渗滤出来,污染地下水源而危害人类健康。因此,如何合理有效地处理垃圾焚烧飞灰成为当前环保十分关注的问题。

[0003] 目前,国内外针对防止飞灰中重金属的渗滤作了大量的工作,现有垃圾焚烧飞灰常用固化处理方法有水泥固化、沥青固化、石灰固化、烧结固化等多种方式,但这些方式还存在着一些缺陷,具体可见下表:

[0004]

技术名称	具体工艺	优劣性分析
水泥固化	将垃圾焚烧飞灰按一定比例混合掺入水泥基质，重金属通过吸附、化学吸收、沉降、离子交换等多种方式与水泥发生反应，实现飞灰固化稳定	工艺设备简单、操作方便、投资较少；含飞灰的物体体积增加，严苛环境长期持久作用，重金属的渗滤难以避免
沥青固化	以沥青为固化剂的与飞灰在一定的温度、配料比、碱和搅拌作用下产生皂化反应使有害物质均匀地包容在沥青中，形成固化体	固化物空隙小，致密度高，难以渗透，有害物浸出率低，固化体性能稳定；沥青掺量较大，沥青具有可燃性
石灰固化	把石灰、添加剂、飞灰与水混合，由于石灰和活性硅酸盐料与水反应可生成坚硬的物质，将飞灰中重金属吸附于所产生的结晶胶体中而达到稳定	设备简单，操作方便；飞灰固化后的体积增加，固化物易受酸性溶液浸蚀
药剂稳定化	利用化学药剂通过化学反应使有毒有害物质转变为低溶解性、低迁移性及低毒性物质	少增容甚至不增容；处理成本较高，易产生二次污染
电化学处置	利用氧化/还原电势控制技术，使某些重金属离子更易沉淀，常要将其还原为最有利的价态	可以有效的稳定重金属；工艺复杂，操作起来难度大，成本高
烧结固化	将待处理的飞灰与细小的玻璃质（如玻璃屑）混合，经混合造粒成形，在 1000°C 左右高温下形成玻璃固化体，借助其致密结晶结构，确保固化体稳定	处理效果较好，比之熔融固化，烟气减少，耗能将低，对尾气处理工艺的要求降低；能耗较高
熔融固化	将垃圾飞灰加热到 1400°C 左右，使之高温熔融，二噁英等有机污染物分解，熔渣快速冷却形成致密而稳定的玻璃体，有效地控制重金属的浸出	减容率高达 1/20、熔渣性质稳定、无重金属溶出等优点；能耗高，成本高

[0005] 对于日益增多的垃圾焚烧飞灰的处理，一方面要提高对其重金属固化效率，另一方面还需要控制其处置成本，因此亟待研发适宜的垃圾焚烧飞灰安全处置技术以实现低能耗高效率处置垃圾焚烧飞灰，平衡垃圾焚烧飞灰处置成本和处置效果之间的矛盾。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种重金属浸出毒性低、能耗低的垃圾焚烧飞灰重金属双重固化处理方法。

[0007] 本发明为实现以上目的，采用以下技术方案：

[0008] 一种垃圾焚烧飞灰重金属双重固化处理方法，包括以下步骤：垃圾焚烧飞灰经造粒、干燥后，与高炉渣口排出的熔融矿渣同时投料于钢包中，反应 5~10min 后钢包内的熔融物经水淬处理成为重构水淬渣；重构水淬渣干燥、粉磨后与水泥以一定水灰比制成重构水淬渣-水泥复合体系。

[0009] 投料于钢包中时垃圾焚烧飞灰与熔融矿渣的质量比为 1:2~9。

[0010] 粉磨后的重构水淬渣与水泥的质量比为 1:1~9。

[0011] 垃圾焚烧飞灰造粒粒径为 0.8~20.0mm。

[0012] 熔融矿渣的温度为 1400~1550°C。

[0013] 水灰比为 0.35~0.45。

[0014] 所述水淬处理采用冲渣法，冲渣时控制喷口处的水压为 0.2~0.3MPa，冲渣喷水量

为 2.3~2.8m<sup>3</sup>/t 渣。

[0015] 重构水淬渣干燥后的含水率小于 1%，粉磨后的比表面积为 360~420m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup>。

[0016] 垃圾焚烧飞灰中的典型重金属 Zn、Cu、Pb 和 Cr 的含量，以 ZnO、CuO、PbO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 计的范围分别为 0~6.00%、0~5.50%、0~0.24% 和 0~1.00%。

[0017] 具体包括如下步骤：

[0018] 1)原料选取及预处理：选取垃圾焚烧飞灰及水泥，垃圾焚烧飞灰主要成分为 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO，其典型重金属 Zn、Cu、Pb 和 Cr 的含量，以 ZnO、CuO、PbO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 计的范围分别为 0~6.00%、0~5.50%、0~0.24% 和 0~1.00%；

[0019] 2)造粒：垃圾焚烧飞灰经造粒粒径约为 0.8~20.0mm，烘干备用；

[0020] 3)一次固化：在高炉渣口排出 1400~1550℃ 熔融矿渣的同时，将造粒后的垃圾焚烧飞灰投料于钢包中，控制垃圾焚烧飞灰投料量与高炉渣口排出熔融矿渣质量比为 1:2~9，垃圾焚烧飞灰和高炉熔融矿渣在钢包内熔融反应时间为 5~10 min；

[0021] 4)重构水淬渣的制备及粉磨：将 3)中熔融物按冲渣法进行水淬处理制备重构水淬渣，冲渣时喷口处的水压采取 0.2~0.3MPa，冲渣喷水量为 2.3~2.8m<sup>3</sup>/t 渣；重构水淬渣烘干至含水率小于 1%，在球磨机中粉磨至比表面积为 360~420m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup>；

[0022] 5)二次固化：粉磨后的重构水淬渣与水泥按质量比为 1:1~9、水灰比为 0.35~0.45 混合制成重构水淬渣-水泥复合体系。

[0023] 向钢包中投料时，高炉渣口排出的熔融矿渣投入钢包的同时，可通过置于钢包上方投料漏斗将垃圾焚烧飞灰颗粒投料于钢包中，要求投料连续均匀稳定，使得垃圾焚烧飞灰与高炉熔融矿渣充分接触，能够在短时间内迅速达到熔融状态。

[0024] 重构水淬渣-水泥复合体系可应用于制备净浆、砂浆及混凝土，可根据实际需要进行制备工艺参数调整，能够满足各类相关建筑、土木工程等需求。

[0025] 本发明的优点和特点：

[0026] 1、本发明可以处理现阶段城市固体废弃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；

[0027] 2、本发明借助高炉熔融矿渣的高温平台，高炉熔渣通常在 1450℃ 以上，热含量 1700~2000kJ/kg 渣，相当于标准煤 60kg/t 渣，借助于熔融矿渣自身的热量，实现低能耗高效率熔融一次固化焚烧垃圾飞灰，热量有效回收利用可以节约能源与减少能耗，意义重大；一次固化后的重构水淬渣与水泥以一定比例、一定水灰比制成重构水淬渣-水泥复合体系实现二次固化，二次固化后的重金属浸出毒性极低，对环境基本没有影响；

[0028] 3、本发明不仅解决了垃圾焚烧飞灰的环境污染问题，同时重构水淬渣-水泥复合体系的重金属浸出毒性较低且具有一定的胶凝活性，可安全用于建材行业，实现重金属二次固化的同时实现了重构水淬渣处理与利用同步；

[0029] 4、垃圾焚烧飞灰重金属双重固化处理方法既充分地利用了高炉熔融矿渣废热，又节约了本发明实施成本，重金属双重固化效果好，处置成本低，操作简单易行；双重固化全过程真正做到了“以废治废，变废为宝”，解决了垃圾焚烧飞灰重金属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

[0030] 图 1 为本发明的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0031] 为了更好的理解本发明的内容及特点,兹列举以下实施例(重构水淬渣-水泥净浆体系)对本发明做进一步说明。

[0032] 实施例 1

[0033] 1) 某流化床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 5.56%、5.43%、0.22% 和 0.92% ;

[0034] 2) 垃圾焚烧飞灰造粒后粒径约为 2.0mm,烘干 ;

[0035] 3) 同时将造粒后的垃圾焚烧飞灰(3.0t)和高炉渣口排出的 1480℃ 熔融矿渣(7.0t)加入钢包中,垃圾焚烧飞灰和高炉熔融矿渣在钢包内熔融反应时间为 10min ;

[0036] 4)按冲渣法对步骤 3)钢包内熔融物进行水淬处理制备重构水淬渣,冲渣时使水与熔融物充分接触,冲渣时喷口处的水压采取 0.2MPa,冲渣喷水量为 2.8m<sup>3</sup>/t 渣 ;重构水淬渣经烘干(含水率小于 1%)、粉磨(勃氏法比表面积 380m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup>) ;

[0037] 5) 粉磨后的重构水淬渣与 P·042.5 水泥按质量比 1:1、水灰比为 0.38 混合制成重构水淬渣-水泥净浆体系。

[0038] 该体系标准养护(试块置于标养室,温度 20±2℃,湿度 95% 以上)28d 后测试其抗压强度为 37.6MPa,将试块破碎至粒径小于 5mm 的颗粒,按 TCLP 法测试其重金属 Zn、Cu 和 Cr 的浸出浓度分别为 0.268 mg·L<sup>-1</sup>、0.005 mg·L<sup>-1</sup>和 0.009mg·L<sup>-1</sup> (Pb 未在浸出液中检出),均低于我国《危险废物鉴别标准—浸出毒性鉴别》中所规定标准限值两个数量级。

[0039] 实施例 2

[0040] 1) 某炉排式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 4.46%、4.55%、0.24% 和 0.82% ;

[0041] 2) 垃圾焚烧飞灰造粒后粒径约为 3.6mm,烘干 ;

[0042] 3) 同时将造粒后的垃圾焚烧飞灰(2.4t)和高炉渣口排出的 1520℃ 熔融矿渣(10t)加入钢包中,垃圾焚烧飞灰和高炉熔融矿渣在钢包内熔融反应时间为 8min ;

[0043] 4)按冲渣法对步骤 3)钢包内熔融物进行水淬处理制备重构水淬渣,冲渣时使水与熔融物充分接触,冲渣时喷口处的水压采取 0.3MPa,冲渣喷水量为 2.6m<sup>3</sup>/t 渣 ;重构水淬渣经烘干(含水率小于 1%)、粉磨(勃氏法比表面积 370m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup>) ;

[0044] 5) 粉磨后的重构水淬渣与 P·042.5 水泥按质量比 3:7、水灰比为 0.40 混合制成重构水淬渣-水泥净浆体系。

[0045] 该体系标准养护(试块置于标养室,温度 20±2℃,湿度 95% 以上)28d 后测试其抗压强度为 40.8MPa,将试块破碎至粒径小于 5mm 的颗粒,按 TCLP 法测试其重金属 Zn、Cu、Pb 和 Cr 的浸出浓度分别为 0.106 mg·L<sup>-1</sup>、0.003 mg·L<sup>-1</sup>和 0.002mg·L<sup>-1</sup>,均远低于我国《危险废物鉴别标准—浸出毒性鉴别》中所规定的标准限值两个数量级。

[0046] 实施例 3

[0047] 1) 某炉排式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 0.21%、0.07%、0.05% 和 0.04% ;

[0048] 2) 垃圾焚烧飞灰造粒后粒径约为 12.4mm, 烘干 ;

[0049] 3) 同时将造粒后的垃圾焚烧飞灰(4t)和高炉渣口排出的 1500℃熔融矿渣(9.8t)加入钢包中, 垃圾焚烧飞灰和高炉熔融矿渣在钢包内熔融反应时间为 6min ;

[0050] 4) 按冲渣法对步骤 3) 钢包内熔融物进行水淬处理制备重构水淬渣, 冲渣时使水与熔融物充分接触, 冲渣时喷口处的水压采取 0.2MPa, 冲渣喷水量为 2.3m<sup>3</sup>/t 渣 ; 重构水淬渣经烘干(含水率小于 1%)、粉磨(勃氏法比表面积 365m<sup>2</sup> · kg<sup>-1</sup>) ;

[0051] 5) 粉磨后的重构水淬渣与 P · 042.5 水泥、水按质量比 1:1、水灰比为 0.44 混合制成重构水淬渣 - 水泥净浆体系。

[0052] 该体系标准养护(试块置于标养室, 温度 20±2℃, 湿度 95% 以上) 28d 后测试其抗压强度为 42.7MPa, 将试块破碎至粒径小于 5mm 的颗粒, 按 TCLP 法测试其重金属的浸出浓度, 重金属 Zn、Cu、Pb 和 Cr 均未在其浸出液中检出。

[0053] 实施例 4

[0054] 1) 某炉排式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 0.33%、0.12%、0.07% 和 0.09% ;

[0055] 2) 垃圾焚烧飞灰造粒后粒径约为 15.0mm, 烘干 ;

[0056] 3) 同时将造粒后的垃圾焚烧飞灰(3.8t)和高炉渣口排出的 1500℃熔融矿渣(9.2t)加入钢包中, 垃圾焚烧飞灰和高炉熔融矿渣在钢包内熔融反应时间为 8min ;

[0057] 4) 按冲渣法对步骤 3) 钢包内熔融物进行水淬处理制备重构水淬渣, 冲渣时使水与熔融物充分接触, 冲渣时喷口处的水压采取 0.3MPa, 冲渣喷水量为 2.4m<sup>3</sup>/t 渣 ; 重构水淬渣经烘干(含水率小于 1%)、粉磨(勃氏法比表面积 376m<sup>2</sup> · kg<sup>-1</sup>) ;

[0058] 5) 粉磨后的重构水淬渣与 P · 042.5 水泥按质量比 1:4、水灰比为 0.40 混合制成重构水淬渣 - 水泥净浆体系。

[0059] 该体系标准养护(试块置于标养室, 温度 20±2℃, 湿度 95% 以上) 28d 后测试其抗压强度为 39.6MPa, 将试块破碎至粒径小于 5mm 的颗粒, 按 TCLP 法测试其重金属的浸出浓度, 典型重金属 Zn、Cu、Pb 和 Cr 均未在其浸出液中检出。

[0060] 实施例 5

[0061] 1) 某炉排式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 0.53%、0.45%、0.16% 和 0.11% ;

[0062] 2) 垃圾焚烧飞灰造粒后粒径约为 6.8mm, 烘干 ;

[0063] 3) 同时将造粒后的垃圾焚烧飞灰(3.2t)和高炉渣口排出的 1520℃熔融矿渣(9.8t)加入钢包中, 垃圾焚烧飞灰和高炉熔融矿渣在钢包内熔融反应时间为 8min ;

[0064] 4) 按冲渣法对步骤 3) 钢包内熔融物进行水淬处理制备重构水淬渣, 冲渣时使水与熔融物充分接触, 冲渣时喷口处的水压采取 0.2MPa, 冲渣喷水量为 2.5m<sup>3</sup>/t 渣 ; 重构水淬渣经烘干(含水率小于 1%)、粉磨(勃氏法比表面积 376m<sup>2</sup> · kg<sup>-1</sup>) ;

[0065] 5) 粉磨后的重构水淬渣与 P·042.5 水泥按质量比 1:7、水灰比为 0.38 混合制成重构水淬渣 - 水泥净浆体系。

[0066] 该体系标准养护(试块置于标养室,温度  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,湿度 95% 以上) 28d 后测试其抗压强度为 38.8MPa,将试块破碎至粒径小于 5mm 的颗粒,按 TCLP 法测试其重金属的浸出浓度,典型重金属 Zn、Cu、Pb 和 Cr 均未在其浸出液中检出。



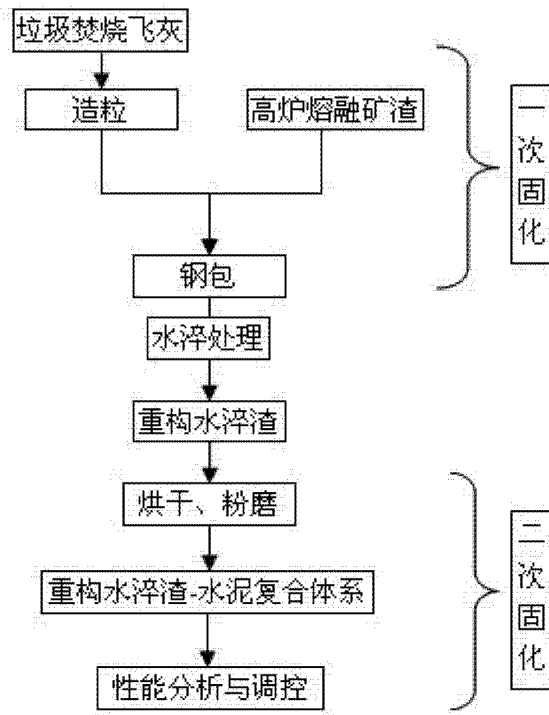


图 1