

焚烧飞灰与无机材料配伍熔融 玻璃化中的协同作用

张雷¹, 马泽轩¹, 田红², 褚志强², 陈泉印¹, 李爱民¹

(1. 大连理工大学环境学院, 116024, 辽宁大连; 2. 阜新环发废弃物处置有限公司, 123102, 辽宁阜新)

摘要: 针对危险废物焚烧飞灰熔融温度高、能耗大及玻璃化效果差的问题, 提出基于无机添加剂协同配伍的熔融玻璃化工艺优化与产物调控方法。设计了废玻璃、硅砂和生物质灰 3 种低成本原料的添加量, 结合熔点分析、FactSage 热力学平衡计算和高温熔融实验, 探究 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 四元体系在不同碱度(1.0~1.5)、CaO 质量分数(25%~35%)条件下的熔融特性、液相区演化及非晶化行为, 采用 X 射线衍射光谱法和密度测试来评价熔融产物特性。研究表明: 向飞灰中引入 50% 质量分数的硅砂可将熔融产物的熔融起始温度降至 1 190 °C, 较未添加时降低超过 110 °C, 产物非晶相比比例达 95%, 密度提升 10%~20%, 质量损失率由 62% 降至 38%; 优化的配伍体系形成了致密玻璃网络结构, 能够有效固定重金属, 产物中 Pb、Zn、Cd 等重金属浸出质量浓度远低于 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》限值; 推荐添加 50% 质量分数的硅砂, 该方案可在显著降低熔融温度和能耗的同时, 实现重金属稳定化与高效资源化利用。研究可为焚烧飞灰安全脱毒和低碳利用提供技术参考。

关键词: 焚烧飞灰; 熔融; 废玻璃; 生物质灰; 硅砂; 玻璃化

中图分类号: X77 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202602014 **文章编号:** 0253-987X(2026)02-0147-9

Synergistic Effects in Co-Melting Vitrification of Incineration Fly Ash with Inorganic Materials

ZHANG Lei¹, MA Zexuan¹, TIAN Hong², CHU Zhiqiang², CHEN Quanyin¹, LI Aimin¹

(1. School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China;

2. Fuxin Huanfa Waste Disposal Co., Ltd., Fuxin, Liaoning 123102, China)

Abstract: To address the issues of high melting temperature, high energy consumption, and poor vitrification performance in the melting treatment of hazardous waste incineration fly ash, an optimization method for the vitrification process and product control based on synergistic formulation with inorganic additives is proposed. The addition amounts of three low-cost raw materials—waste glass, silica sand, and biomass ash—were designed. Using melting point analysis, FactSage thermodynamic equilibrium calculations, and high-temperature melting experiments, the melting characteristics, liquid phase evolution, and amorphization behavior of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ quaternary system under different basicity (1.0—1.5) and CaO mass fraction (25%—35%)

收稿日期: 2025-05-31。 作者简介: 张雷(1978—), 男, 副教授, 博士生导师。 基金项目: 辽宁省“揭榜挂帅”科技计划资助项目(2023JH1/10400007); 国家重点研发计划资助项目(2019YFC1903903)。

网络出版时间: 2025-08-06

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20250806.1126.004>

conditions were investigated. X-ray diffraction and density measurements were employed to evaluate the characteristics of the molten products. The results show that adding 50% mass fraction of silica sand to fly ash reduces the initial melting temperature of the product to 1 190 °C, which is more than 110 °C lower than without addition. The amorphous phase proportion reaches 95%, density increases by 10%—20%, and mass loss rate decreases from 62% to 38%. The optimized formulation system forms a dense glass network structure that effectively immobilizes heavy metals; the leaching mass concentrations of heavy metals such as Pb, Zn, and Cd in the products are far below the limits specified in *Identification Standards for Hazardous Wastes-Identification for Extraction Toxicity* (GB 5085.3—2007). The addition of 50% mass fraction silica sand is recommended, as this formula significantly reduces melting temperature and energy consumption while achieving heavy metal stabilization and efficient resource utilization. The study provides a technical reference for safe detoxification and low-carbon utilization of incineration fly ash.

Keywords: hazardous waste incineration fly ash, co-melting, waste glass, biomass ash, silica sand, vitrification

危险废物焚烧过程中产生的飞灰(FA)富集多种重金属、二噁英等有毒有害成分,被列为危险废物^[1]。FA的产率一般占焚烧垃圾的3%~5%,目前年产量在400~600万t^[2]。相较于传统固化/稳定化和湿法处理工艺^[3-4],熔融玻璃化技术可将有害物质分解或固定在玻璃相中,并进行资源化利用^[5-7]。然而,熔融玻璃化普遍存在能耗高的问题,限制了其工程应用^[8]。

引入助熔材料,调节化学组成,降低熔融温度,优化熔体流动性及玻璃网络结构,是提升玻璃化效率的有效路径^[9-11]。相较于价格较高的化学助熔剂,大宗无机固体废物(如硅砂、废玻璃、生物质灰等)^[12-13]因富含SiO₂、Al₂O₃等构成玻璃的成分,具备良好的成分互补性与成本优势,在协同玻璃化中受到关注。

不同无机组分对熔融体系的化学组成及玻璃化行为具有显著影响。然而,当前对于飞灰与多种无机固体废物的结构调控路径及其对重金属固化性能的影响关系尚缺乏深入认知。有鉴于此,本文以危废焚烧飞灰与典型无机固体废物为原料,通过熔融玻璃化实验系统探究其协同作用规律,揭示成分调控对产物结构演化及重金属固化性能的影响机制,为飞灰安全资源化提供支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

飞灰来源于中国大连某危险废物焚烧厂。为评估水洗预处理影响,FA与蒸馏水按1:3质量比混

合搅拌24 h,过滤、105 °C烘干、粉碎并筛至150目,得到水洗飞灰(WFA),与原始飞灰(RFA)对比研究。废玻璃(WG)、硅砂(SS)和生物质灰(BA)均购自本地企业,烘干至恒重后粉碎筛分至150目备用。

1.2 实验设计

1.2.1 灰熔点实验

采用灰熔点测定法评估不同添加剂混合对样品熔融温度的影响,依据国家标准GB/T 219—2008《煤灰熔融性的测定方法》,使用微机控制灰熔点仪(型号TRHR-6)。样品采用金字塔成型法制备,通过观察试样锥体的形变过程,确定变形温度(DT)、软化温度(ST)、半球温度(HT)和流动温度(FT),并以3个平行样的平均值作为最终结果。需要说明的是,DT为锥体顶端开始弯曲的温度,ST为锥体尖端接触托盘的温度,HT为锥体变为半球的温度,FT为锥体完全熔化为液体的温度。

测试对象包括原始飞灰、水洗飞灰及二者分别与废玻璃、硅砂、生物质灰等添加剂配制的混合样品。添加剂的添加量(质量分数)为30%、40%、50%。通过测定不同类型及不同添加量的添加剂对WFA熔融温度的影响,筛选出低熔点配比以供后续实验。

1.2.2 熔融玻璃化实验

熔融实验采用真空管式加热炉(型号GSL-1700X),将10 g样品置于刚玉坩埚中,在空气气氛下加热。升温程序为室温至1 000 °C,速率10 °C/min,继而以5 °C/min升至1 400 °C,恒温2 h后自然冷却。挥发废气经碱液吸收处理。

为评估不同无机添加剂对飞灰玻璃化性能的影响,将废玻璃、硅砂和生物质灰以各 50% 添加量掺入原始飞灰和水洗飞灰,混合压块后进行熔融实验,并对产物进行表征。

以硅砂为代表,研究 30%、40%、50% 添加量对原始飞灰玻璃化产物残余质量、体积及密度的影响,通过测量计算物理性质,探讨协同作用机制。

1.2.3 毒性浸出程序实验

对选定的玻璃化产物的毒性评估进行毒性浸出程序(TCLP)实验。该浸出实验采用美国环保署 SW-846 环境监测方法中的 1311-TCLP 方法。之后,采用 ICP-OES 法测定浸出液中重金属的质量浓度。

1.3 分析表征方法

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, S8 TIGER, 德国布鲁克公司)测定样品的化学成分。依据中国国家标准 GB/T 18046—2017《危险废物鉴别标准通则》,采用 X 射线衍射光谱仪(D8 Advance, 德国布鲁克公司)测定玻璃化产物中的玻璃含量。利用 Jade 软件计算玻璃化产物 XRD 图谱对应检测层段的结晶度,利用 Highscore 软件对该玻璃化产物进行相应的晶相分析。采用等离子发射光谱仪(Optima2000DV, 美国 PE 公司)测定 TCLP 实验处理后的浸出重金属含量。

1.4 Factsage 软件计算方法

利用 FactSage 7.3 软件中的 Equilib 和 Phase Diagram 模块,当原始飞灰、水洗飞灰分别与废玻璃、硅砂或生物质灰中一种添加剂掺混,模拟混合物料中对应质量分数的 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 成分在三元体系(CaO - SiO_2 - Al_2O_3)中的熔融热力学行为,预测相变机理和熔融特性。鉴于 5.87% ZnO 和 8.93% CdO (均为质量分数)在玻璃化温度下的高挥发性,未将其纳入主体体系进行建模,后续将扩展研究重金属氧化物的挥发及残存。通过 FactSage 数据库的液相面投影图和 1 400 °C 等温截面图,分析不同批次样品的熔点及玻璃化差异。

1.5 共熔融过程中的理论值计算方法

为定量评估飞灰与硅砂共熔融的协同效应,基于各自熔融体积变化及其批次混合比例,计算体积变化理论值,并与体积变化测量值对比。理论残余体积率(V_{rate})计算式为

$$V_{\text{rate}} = \frac{M_{\text{SS}}V_{\text{SSA}}}{V_{\text{SSB}}} + \frac{M_{\text{RFA}}V_{\text{RFAA}}}{V_{\text{RFAB}}}$$

式中: V_{SSA} 和 V_{RFAA} 分别为单独 SS 和单独 FA 情况下经过熔融处理后的体积; V_{SSB} 和 V_{RFAB} 分别为 SS 和 FA 熔融处理前的体积; M_{SS} 和 M_{RFA} 分别为 SS、FA 在两者混合体系中的混合比例(质量分数)。

类似地,得到飞灰与硅砂熔融过程中不发生相互作用的质量变化理论值。将质量变化理论值与测量值进行比较,其差值可反映体系中不同组分之间潜在的化学反应。理论残余质量率(M_{rate})计算式为

$$M_{\text{rate}} = \frac{M_{\text{SS}}M_{\text{SSA}}}{M_{\text{SSB}}} + \frac{M_{\text{RFA}}M_{\text{RFAA}}}{M_{\text{RFAB}}}$$

式中: M_{SSA} 和 M_{RFAA} 分别为单独 SS 和单独 FA 情况下经过熔融处理后的质量; M_{SSB} 和 M_{RFAB} 分别为 SS 和 FA 熔融处理前的质量; M_{SS} 和 M_{RFA} 分别为 SS、FA 在两者混合体系中的混合比例(质量分数)。

根据上述两项理论残余值的计算式,可得到熔融处理过程中的理论密度值(D_{rate}),计算式为

$$D_{\text{rate}} = M_{\text{rate}} / V_{\text{rate}}$$

2 结果与讨论

2.1 飞灰与配伍添加剂的成分比较

飞灰与添加剂的主要无机组分如表 1 所示。可以看出,RFA 具有高 CaO (质量分数为 45.10%)和低 SiO_2 (质量分数为 1.51%)、 Al_2O_3 (质量分数为 0.47%)的典型特征,Cd 和 Zn 质量分数分别为 10.04% 和 6.89%,与文献[14]研究结果相符。RFA 中 Cl 和 SO_3 质量分数分别高达 13.60% 和 7.77%,对玻璃相形成构成不利。水洗后,Cl 和 SO_3 的质量分数下降至 1.12% 和 5.18%,而 CaO 质量分数升高至 68.02%,反映出水洗过程中可溶盐的去除与成分的富集效应,但 SiO_2 和 Al_2O_3 质量分数依然偏低(分别为 3.21% 和 1.03%)[15-17]。

对比分析 6 种添加剂可知,WG、SS 和 BA 均富含 SiO_2 (质量分数分别为 68.86%、94.21%、58.20%),其中 WG 和 BA 还分别含有较高质量分数的 Na_2O (16.53%)和 Al_2O_3 (16.80%),可分别作为玻璃网络改性剂和中间体成分。FA 中网络形成体(SiO_2)质量分数仅为 1.51%,网络中间体(Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO)不足 10%,难以稳定构建玻璃网络结构。因此,引入 WG、SS 和 BA 等硅含量高的添加剂具有良好的成分互补作用,可显著提升飞灰的玻璃化潜力与成相稳定性[18-19]。

表1 飞灰与添加剂的主要组分

Table 1 Major chemical components of fly ash and additives

化学成分	飞灰中各化学成分的质量分数/%						添加剂中各化学成分的质量分数/%					
	RFA	文献[20]	WFA	文献[20]	IRFA	IWFA	WG	IWG	SS	ISS	BA	IBA
SiO ₂	1.51	2.21	3.21	8.20	3.29	4.94	68.83	67.96	94.50	96.90	58.20	60.05
Al ₂ O ₃	0.47	0.52	1.03	2.25	3.97	8.40	1.03	2.06	3.82	3.82	16.80	16.79
Na ₂ O	11.20	6.59	1.59	1.48	0.17	0.40	16.53	12.63	0.10	0.10	0.99	1.37
K ₂ O	1.60	6.08	0.54	2.53			0.41	0.50	0.93	0.26	1.15	1.33
MgO	1.00	0.78	2.06	2.49	1.71	2.12	3.97	3.69	0.06		1.90	1.59
CaO	45.10	44.55	68.02	59.96	81.08	74.65	8.29	12.34	0.06		10.05	9.68
Fe ₂ O ₃	0.30	0.61	0.58	3.01	0.65	0.75	0.56	0.34	0.12	0.06	6.97	7.38
SO ₃	7.77	7.74	5.18	10.62	2.87	2.80	0.26	0.17	0.05		1.96	0.03
Cl	13.60	29.07	1.12	6.29	3.71	0.38	0.05	0.07	0.07		0.12	
TiO ₂	0.10	0.14	0.26	0.63	0.23	0.19	0.04	0.04	0.30	0.26	0.82	0.89
P ₂ O ₅	0.15	0.21	0.33	0.47	0.28	0.39	0.01	0.02			0.34	0.31
Cr ₂ O ₃	0.05	0.01	0.13	0.05	0.06	0.11		0.05				
PbO	0.09	0.21	0.17	0.15	0.08							
ZnO	5.87	0.80	13.02	0.76	1.09	3.84		0.03				0.06
CdO	8.93	0.04	1.30	0.02								
CuO	0.43	0.08	0.93	0.08	0.82	0.74		0.02				0.04

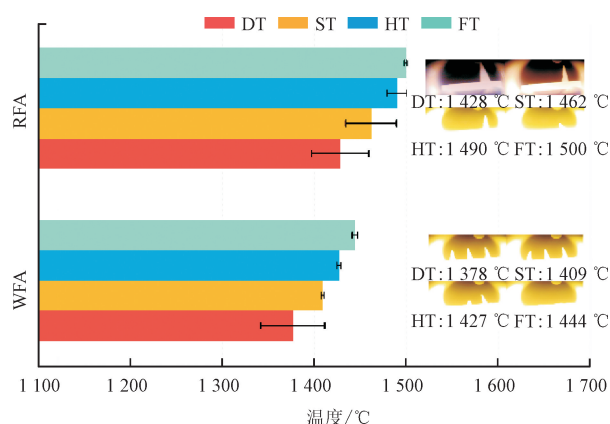
注: IRFA 为熔融原始飞灰; IWFA 为熔融水洗飞灰; IWG 为熔融废玻璃; ISS 为熔融硅砂; IBA 为熔融生物质灰。

2.2 基于灰熔点方法的飞灰与添加剂的共熔融特性

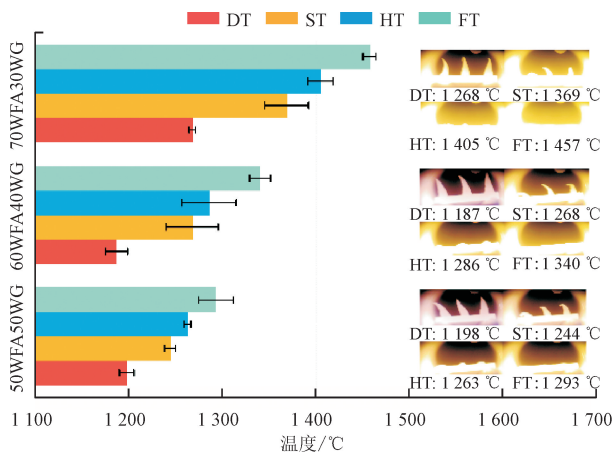
为简化表述,后文以“数字+组分缩写+数字+组分缩写”的形式表示配伍后批次。例如,50RFA50WG代表质量分数为50%的原始飞灰与质量分数为50%的废玻璃配伍后的批次。测试了3种添加剂及不同添加量飞灰灰熔点的影响,结果如图1所示。可以看出,RFA熔点较高,FT超过1500℃。WFA的4个特征温度下降明显,FT降至1444℃,降低了56℃,说明水洗可有效降低飞灰的熔融温度。

3种添加剂中,WG和BA对WFA熔点的影响相似。在30%添加量下熔点略升,50%时下降显著。50%添加量下,WG的FT为1293℃,BA的为1277℃,分别比WFA的降低了151、167℃,表明二者可能生成了低熔点晶体,显著促进了玻璃化。SS在30%添加量时也显著降低了熔点,FT降至1356℃,这与其高SiO₂质量分数(94.51%)相关。随着添加量增大,熔点先升后降,这可能是因不同硅酸盐相的生成和转变所致^[12]。

总体来看,RFA熔点较高,水洗和引入添加剂均有助于降低熔融温度。对于3种添加剂,50%添加量下HT的降低最为显著。HT从1427℃分别降至WG的1263℃、SS的1358℃、BA的1258℃。因此,确定50%为后续熔融实验的优选添加量。



(a)无添加剂批次



(b)废玻璃添加批次

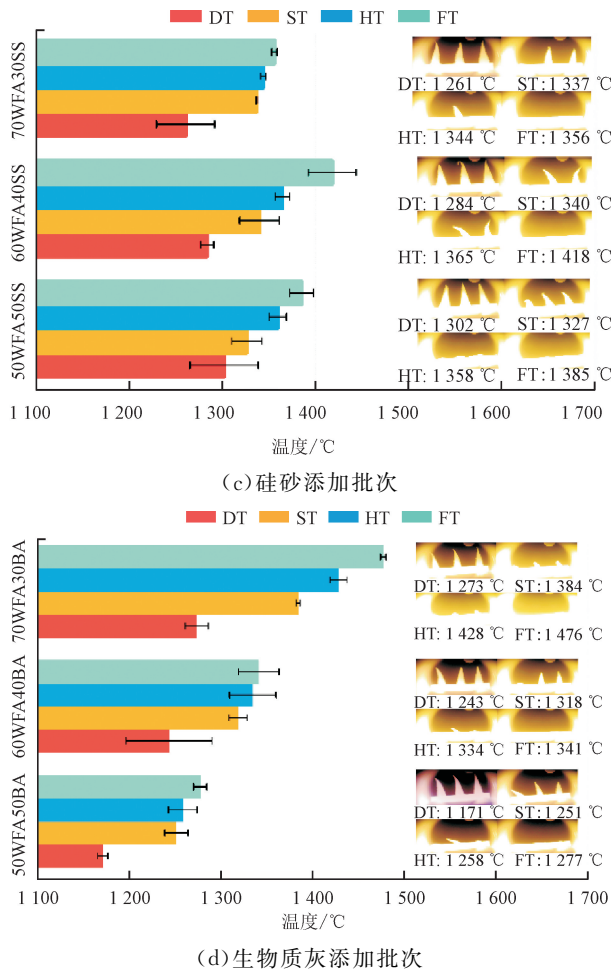


图1 不同添加量批次下的灰熔点

Fig.1 Ash fusion temperatures of batches with different blending ratio

2.3 飞灰与添加剂的熔融炉实验

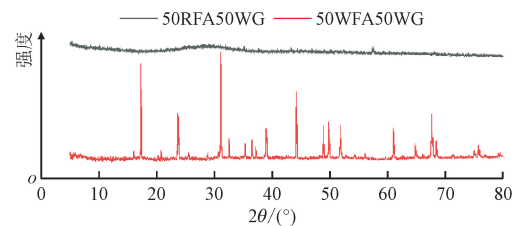
2.3.1 飞灰玻璃化产物性能

前期实验表明,原始飞灰因 Si 和 Al 质量分数低,难以形成玻璃网络结构,1 400 °C 下熔融产物不具备玻璃化特征。本文通过添加 WG、BA、SS 这 3 种无机材料,评估其对飞灰玻璃化效果的影响,X 射线衍射(XRD)图谱及非晶度如图 2 所示。

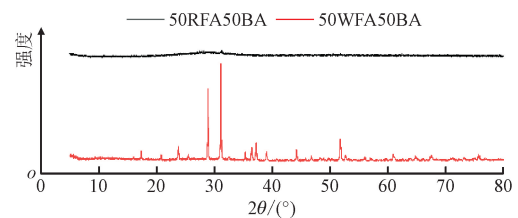
从 XRD 结果看,除 50WFA50SS、50RFA50SS 批次外,其余批次以 WFA 为原料时多表现为晶相,而 RFA 为原料的批次更易形成非晶态。这可能与 WFA 水洗导致的质量损失率增大、Si 与 Ca 质量比升高以及低熔点盐类助熔效应减弱有关,说明一定量的 Cl 盐对玻璃相形成具有促进作用。尤其是对于 SS 添加量较高的样品,无论原料为 WFA 或 RFA,均表现出显著的非晶峰,且玻璃化产物光泽明显,从而验证了高 SiO₂ 含量对玻璃化的强化作用。

Jade 分析结果表明,RFA 为原料的各样品非晶相比例普遍高于 WFA。50RFA50SS 与 50WFA50SS

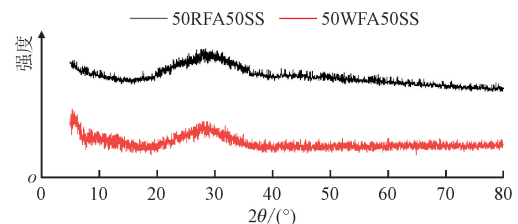
的非晶度别达到 98.62% 和 97.59%,WG 和 BA 作为添加剂时亦达 95% 以上,符合玻璃化产物标准,而 WFA 为原料的样品两者仅为 31.43% 和 50.55%,未达玻璃化产物标准。综上所述可知,SS 对飞灰玻璃化最为有效,WG 和 BA 次之,WFA 较 RFA 更难实现高比例非晶化。



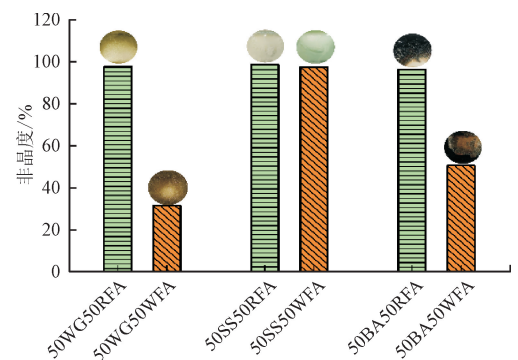
(a) 50% 废玻璃与 50% 原始飞灰或水洗飞灰



(b) 50% 生物质灰与 50% 原始飞灰或水洗飞灰



(c) 50% 硅砂与 50% 原始飞灰或水洗飞灰



(d) 不同添加剂的非晶度

图2 3种添加剂在50%添加量时玻璃化产物的XRD衍射图谱及其非晶度

Fig.2 XRD patterns and amorphous content of vitrified products with 50% addition of three different additives on weight basis

2.3.2 飞灰熔融玻璃化过程中的物相变化

图3展示了原始飞灰与SS混合批次熔融产物的质量、体积、密度变化趋势。结果表明,WG、SS和BA等添加剂协同作用可有效提升熔融产物的致密性,并降低质量损失。随着SS添加量增大,产物

相对体积由 5.74% 增至 24.01%，相对质量由 59.51% 升至 81.80%。该趋势符合理论预期，但实

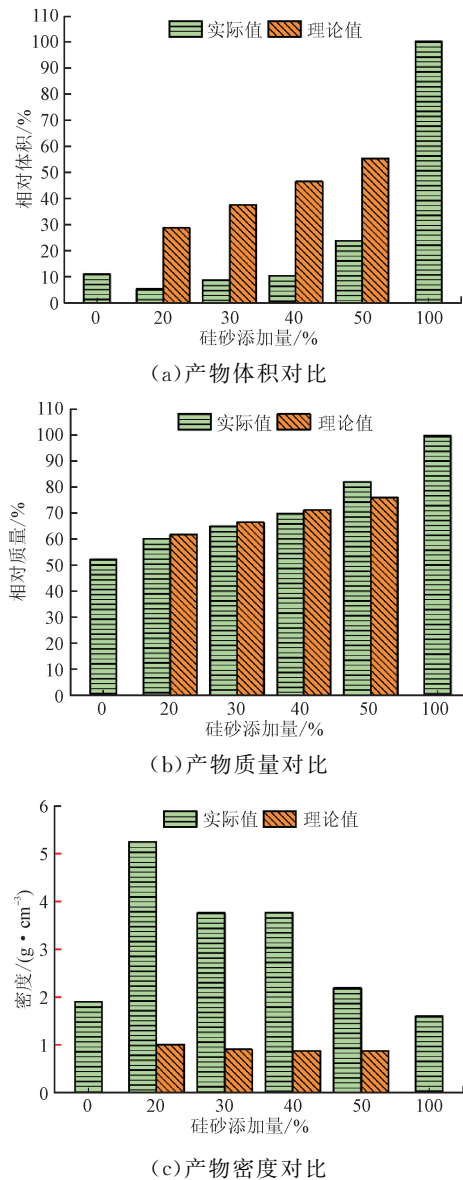


图3 硅砂与原始飞灰混合批次熔融产物质量、体积、密度实际值变化与理论值变化对比

Fig.3 Comparison of actual value vs. theoretical value variations in mass, volume, and density of fusion products from mixed batches

际体积略低于理论值,主要原因是 SiO_2 、 CaO 与硅铝酸盐反应生成低熔点共晶,形成更致密的结构。低添加量时,RFA 中 Ca^{2+} 、 Na^{+} 的引入有助于增强致密性;高添加量时,玻璃化程度提高,晶相减少,导致密度下降、体积增速加快。即使在硅砂 50% 添加量下,熔融产物实际密度仍高于理论值,说明硅砂能够促进液相形成,提升玻璃网络结构的构建效率。

添加剂还显著降低了熔融过程的质量损失率。WG、SS 和 BA 掺入后,质量损失率最低降至 18.05%,最大降幅达 62%。WFA 与 RFA 的体积分别降低了 86.90% 和 89.02%,掺混添加剂体积变化小于 20%。密度方面,WFA 和 RFA 熔融产物分别为 1.78、1.90 g/cm^3 。添加剂掺入后,密度最高提升至 3.72 g/cm^3 (50RFA50WG),远高于理论值。这可能与 CaO 与 SiO_2 反应生成 CaSiO_3 导致的体积收缩有关。整体结果验证了协同反应在玻璃相致密化及质量控制方面的积极作用。

考虑到熔融过程可能伴随挥发、氧化还原反应等因素,质量差法可能误估部分组分损失,难以准确区分氯盐与重金属的贡献。后续研究将结合电感耦合等离子体质谱或挥发捕集实验进一步确认重金属挥发控制效果。

2.3.3 玻璃化产物重金属浸出性能

在玻璃化处理过程中,飞灰中的主要化学成分发生迁移转化。为评估飞灰热处理产物的重金属浸出风险,采用 TCLP 方法对样品进行重金属浸出实验,结果如表 2 所示。可以看出:3 种玻璃化产物的重金属浸出质量浓度均低于限值;硅砂作为添加剂时,浸出质量浓度最低。以 Zn 为例,50RFA50SS 的浸出质量浓度为 17.44 mg/L ,而其他两个批次为 60~70 mg/L 。对于其他 4 种重金属,50RFA50BA 的表现也优于其他两者。以上结果表明,飞灰与 3 种添加剂配伍的混合物玻璃化产物均满足相关标准,具有产品化潜力。

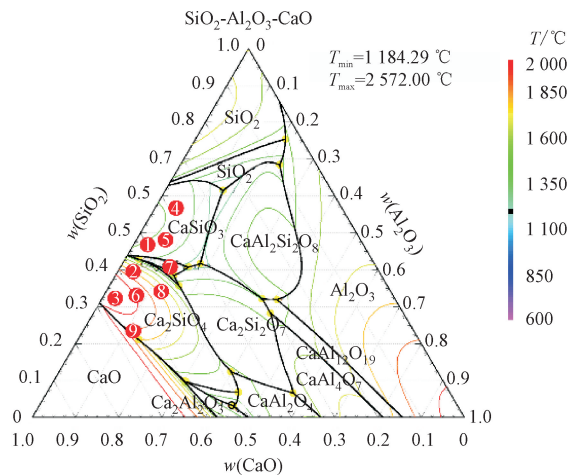
表2 不同批次样品的重金属浸出质量浓度

Table 2 Leaching mass concentration of heavy metals in different batch samples

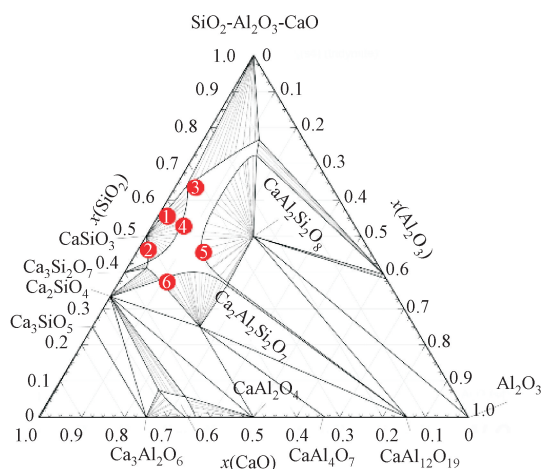
重金属	质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			
	50RFA50WG	50RFA50SS	50RFA50BA	GB 5085.3—2007
Cr	0.15 ± 0.04	0.19 ± 0.01	0.27 ± 0.02	15.00
Cu	3.15 ± 0.04	1.37 ± 0.04	2.71 ± 0.06	100.00
Zn	78.80 ± 5.10	17.44 ± 1.20	62.38 ± 6.90	100.00
Cd	0.15 ± 0.04	0.02 ± 0.01	0.07 ± 0.02	1.00
Pb	0.20 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.01	5.00

2.3.4 配伍共熔融过程中的强化玻璃化作用

通常,熔融温度指物料由固相完全转变为均匀液态的温度,可借助相图中的液相线估算。由于FA中含有较多的卤族元素,而这些卤族元素在高温下大多挥发^[16],因此可将混合体系简化为CaO-SiO₂-Al₂O₃三元体系进行熔点模拟分析。本文采用Factsage软件在标准大气压下绘制该体系的三相图,如图4所示。图中, w 为质量分数, x 为摩尔分数。



(a) CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三相等温截面图



(b) CaO-SiO₂-Al₂O₃ 液相面投影图

- ①—50WFA50WG; ②—60WFA40WG; ③—70WFA30SS;
④—50WFA50SS; ⑤—60WFA40SS; ⑥—70WFA30SS;
⑦—50WFA50BA; ⑧—60WFA40BA; ⑨—70WFA30BA。

图4 掺混物料熔融过程中的CaO-SiO₂-Al₂O₃三元体系相图

Fig. 4 Phase diagram of the CaO-SiO₂-Al₂O₃ ternary system during the melting process of the blended materials

灰熔点的降低通常有两种机制:生成低熔点共晶体或减少高熔点矿物的含量^[21]。图4显示,9个混合样品分别位于Ca₂SiO₄、CaSiO₃和Ca₃Si₂O₇原

生晶区。随着SiO₂质量分数增加,主晶相向低熔点共晶体转变,使体系熔点逐步降低。模拟结果表明,当CaO、SiO₂、Al₂O₃质量分数分别为25.12%、61.47%、13.41%时,熔点最低,为1184℃。此时,SiO₂与Al₂O₃的摩尔比为0.85/0.15。在该比值下,CaO质量分数控制在17%~40%为宜。在1400℃等温条件下,CaO、SiO₂、Al₂O₃质量分数范围为10%~51%、32%~70%和5%~37%。

FA及添加剂的电位平衡相主要为氧化钙和方石英。虽单独熔点较高,但配伍体系可显著降低产物的熔融温度^[22]。产物熔融温度的实验值普遍高于模拟值约6℃,推测是由于FACT数据库未建模飞灰中Na₂O(质量分数为11.20%)的助熔效应。后续将考虑Na₂O与K₂O对熔点的影响,以便提高预测准确性。

液相区的扩大趋势与XRD图谱中非晶相比比例的升高相符,为玻璃化行为提供了理论支撑。图4(a)的等温截面图表明,70WFA30SS和50WFA50SS批次位于液相区域,而其余批次处于结晶区,矿物相包括钙长石和硅酸钙。推测高SiO₂含量有助于提高体系黏度,抑制结晶速率,从而提高玻璃化程度,这与XRD结果一致。

为了更好地阐释危险废物焚烧飞灰玻璃化机理,图5展示了包含成型、熔融及玻璃化转变的过程示意。飞灰耦合高硅材料实现玻璃化的核心在于原料配比调控熔融态行为,并通过高温熔融阶段维持高黏度熔体,抑制晶体生长,促使液态直接转变为玻璃态。在熔融阶段(通常温度大于1200℃),飞灰中的金属氧化物(如CaO、Al₂O₃)、硅酸盐等组分熔融形成均一的液态混合物,打破了原有晶体结构,原子或分子处于高运动状态,为后续玻璃化奠定了基础^[23]。此时,熔体中的[SiO₄]⁴⁻四面体通过桥氧(Si—O—Si)连接形成三维网络^[24]。Al³⁺可部分替代Si⁴⁺,通过Na⁺、Ca²⁺等阳离子实现电荷平衡,进一步稳定网络结构。Na⁺或Ca²⁺引入非桥氧(NBO),削弱了网络交联度,影响熔体黏度。熔体结构可分为两种模式:低桥氧、低黏度模式,高桥氧、高黏度模式。后者因高黏度能够有效抑制晶体生长,促进无序化,玻璃化趋势更显著。在飞灰玻璃化过程中,最终形成以SiO₂四面体为基本单元,通过桥氧键连接的无序三维硅酸盐网络^[25]。该网络赋予玻璃体优良的机械强度和化学稳定性,能有效包裹有害重金属,降低环境渗出风险,实现飞灰的安全处置与资源化利用。

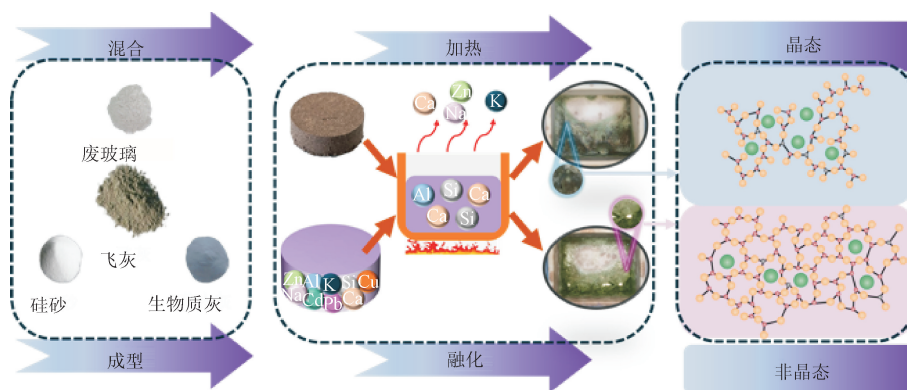


图5 飞灰与添加剂(废玻璃、硅砂和生物质灰)共熔融强化玻璃化的主要反应机理

Fig. 5 Main reaction mechanisms of fly ash co-fusion with additive (waste glass, silica sand or biomass ash) for enhanced vitrification

3 结 论

本文通过熔点分析、热力学平衡计算与玻璃化熔融实验,系统研究了废玻璃、硅砂和生物质灰3种添加剂对焚烧飞灰熔融协同处理效果,主要结论如下。

(1)硅砂在3种添加剂中表现最优,与飞灰协同熔融能显著降低熔融起始温度并提升玻璃化程度。添加质量分数为50%的硅砂可将起始熔融温度降至1 190℃,实现低温、高效玻璃化,降低能源消耗。

(2)推荐掺入质量分数为50%的硅砂,该方案能有效改善熔融产物的密实性与结构完整性。低添加量(20%)可提高产物密度,高添加量(50%)可形成完整玻璃网络结构,非晶相比比例高达95%,并使质量损失率最高降低62%。

(3)所有配伍体系均实现了重金属稳定固化,能够兼顾熔点下降与重金属稳定化效果。等质量分数的飞灰和硅砂掺混表现最佳,熔融产物展现出低熔点、致密性和重金属固化能力。

参考文献:

- [1] LONG Ling, JIANG Xuguang, LV Guojun, et al. Characteristics of fly ash from waste-to-energy plants adopting grate-type or circulating fluidized bed incinerators: a comparative study [J]. Energy Sources: Part A Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2024, 46(1): 12038-12054.
- [2] JIAO Gangzhen, WEI Yunmei, LIAO Qin, et al. A systematic comparison of salt removal efficiency in washing treatment by using fly ashes from 13 MSWI plants in China [J]. Journal of Environmental Man-
- agement, 2024, 358: 120831.
- [3] YU Shuyao, DU Bing, BAHEIDUOLA A, et al. HCB dechlorination combined with heavy metals immobilization in MSWI fly ash by using n-Al/CaO dispersion mixture [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122510.
- [4] TANG Jinfeng, STEENARI B M. Leaching optimization of municipal solid waste incineration ash for resource recovery: a case study of Cu, Zn, Pb and Cd [J]. Waste Management, 2016, 48: 315-322.
- [5] TIAN Xiang, RAO Feng, LI Chuanxi, et al. Solidification of municipal solid waste incineration fly ash and immobilization of heavy metals using waste glass in alkaline activation system [J]. Chemosphere, 2021, 283: 131240.
- [6] XUE Yang, LIU Xiaoming. Detoxification, solidification and recycling of municipal solid waste incineration fly ash: a review [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420(Part 3): 130349.
- [7] MA Wenchao, FANG Yunhao, CHEN Dongmei, et al. Volatilization and leaching behavior of heavy metals in MSW incineration fly ash in a DC arc plasma furnace [J]. Fuel, 2017, 210: 145-153.
- [8] GAN Min, XING Jinxin, TANG Qingyu, et al. Basic research on co-treatment of municipal solid waste incineration fly ash and municipal sludge for energy-saving melting [J]. ACS Omega, 2022, 7(49): 45153-45164.
- [9] 胡佳慧, 郑洋, 孙聪聪, 等. 危险废物焚烧飞灰玻璃化产物危险特性 [J]. 环境科学研究, 2018, 31(8): 1450-1456.
- HU Jiahui, ZHENG Yang, SUN Congcong, et al. Fly ash from hazardous waste incineration: vitrification

- and hazardous characteristics [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(8): 1450-1456.
- [10] GAO Jing, DONG Changqing, ZHAO Ying, et al. Effect of B_2O_3 on the melting characteristics of model municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash [J]. *Fuel*, 2021, 283: 119278.
- [11] GUO Ziyu, ZHANG Jianliang, ZONG Yanbing, et al. Physicochemical properties of cinder and alkaline modification in tuyere birdnest region of blast furnace [J]. *Fuel*, 2023, 348: 128595.
- [12] ALHADJ-MALLAH M M, HUANG Qunxing, CAI Xu, et al. Vittrification of municipal solid waste incineration fly ash using biomass ash as additives [J]. *Environmental Technology*, 2015, 36(5): 654-660.
- [13] SHARIFIKOLOUEI E, BAINO F, SALVO M, et al. Vittrification of municipal solid waste incineration fly ash: an approach to find the successful batch compositions [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(6): 7738-7744.
- [14] 刘亮, 罗屹东, 卿梦霞, 等. 生活垃圾焚烧飞灰重金属固化特性 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2023, 54(10): 3852-3864.
- LIU Liang, LUO Yidong, QING Mengxia, et al. Solidification characteristics of heavy metals in fly ash from domestic waste incineration [J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2023, 54(10): 3852-3864.
- [15] 栗博, 高蕾, 茹春云, 等. 垃圾焚烧飞灰水洗过程模拟及洗失率计算 [J]. *环境卫生工程*, 2023, 31(6): 80-84.
- LI Bo, GAO Lei, RU Chunyun, et al. Simulation of MSWI fly ash washing process and calculation of washing loss rate [J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2023, 31(6): 80-84.
- [16] YANG Shuo, SAFFARZADEH A, SHIMAOKA T, et al. Existence of Cl in municipal solid waste incineration bottom ash and dechlorination effect of thermal treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 267: 214-220.
- [17] JIANG Jiahao, TIE Yuan, DENG Lei, et al. Influence of water-washing pretreatment on ash fusibility of biomass [J]. *Renewable Energy*, 2022, 200: 125-135.
- [18] 张春飞, 胡彦弢, 张建东, 等. 矿物组分对生活垃圾焚烧飞灰熔融特性的影响 [J]. *环境卫生工程*, 2022, 30(6): 64-69.
- ZHANG Chunfei, HU Yantao, ZHANG Jiandong, et al. Study on the effect of mineral compositions on the melting characteristics of fly ash from MSW incineration [J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2022, 30(6): 64-69.
- [19] 高嘉伟, 黄亚继, 王圣, 等. 硅铝矿物组分对垃圾焚烧飞灰熔融特性与重金属固化的影响 [J]. *化工进展*, 2025, 44(3): 1716-1725.
- GAO Jiawei, HUANG Yaji, WANG Sheng, et al. Effects of silicon-aluminum mineral components on the melting characteristics and the solidification of heavy metal of municipal solid waste incineration fly ash [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2025, 44(3): 1716-1725.
- [20] MA Xiaodong, HE Tingshu, DA Yongqi, et al. Physical properties, chemical composition, and toxicity leaching of incineration fly ash by multistage water washing [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(33): 80978-80987.
- [21] GAO Jing, DONG Changqing, ZHAO Ying, et al. Vittrification of municipal solid waste incineration fly ash with B_2O_3 as a fluxing agent [J]. *Waste Management*, 2020, 102: 932-938.
- [22] LONG Yuyang, SONG Yuhe, YANG Yuqiang, et al. Co-vitrification of hazardous waste incineration fly ash and hazardous waste sludge based on $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ system [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 338: 117776.
- [23] HAN Lei, SONG Jun, LIN Changwei, et al. Crystallization, structure and properties of $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ highly crystalline transparent glass-ceramics nucleated by multiple nucleating agents [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(13): 4533-4542.
- [24] ZHANG Junjie, LIU Bo, ZHANG Xiaoyan, et al. Co-vitrification of municipal solid waste incinerator fly ash and bottom slag: glass detoxifying characteristics and porous reformation [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 243: 113995.
- [25] MIAO Xiwang, HUO Xiangtao, LIU Lei, et al. Crystallisation kinetics and structural stability of transparent CaF_2 glass ceramics: dependence of light transmittance on the amount of CaF_2 added [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10, Part A): 15314-15324.

(编辑 陶晴)