

Zn 在 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣系中的挥发行为

张延玲¹, 李士琦¹, 葛西 荣辉², 路俊萍¹, 郭晓东¹

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083;

2. 东北大学 多元物质科学研究所, 仙台 980-8577, 日本)

摘 要: 研究 Zn 在含 Cl 的 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣系中的挥发行为, 包括挥发气体种类、挥发率以及各因子如温度、渣成分、添加剂等的影响。应用吉布斯自由能最小化原则, 热力学计算显示在本实验温度条件下, 样品 90% 渣+10%ZnO+CaCl₂ 中的挥发气体为金属 Zn、ZnCl₂ 及 FeCl₂。实验结果表明, 金属 Zn 及 FeCl₂ 气体挥发量随温度增加而增加, 而 ZnCl₂ 气体量却随之降低。反应初期, 样品挥发速度很快, 10 min 后基本趋于稳定, ZnCl₂ 主要形成于样品升温期间(室温至实验温度 1 190 °C), 恒温期间, 生成的 ZnCl₂ 与 FeO 反应生成 FeCl₂ 气体及 ZnO, 后者又被 FeO 还原成金属 Zn 气体。渣成分中, FeO 含量和二元碱度 CaO/SiO₂ 对 Zn 的挥发气体种类及挥发率有重要影响。添加还原剂如 C 粉可显著提高 Zn 的挥发率。

关键词: $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣系; Zn; 挥发行为

中图分类号: TF 803.1

文献标识码: A

Vaporization behaviors of Zn in $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ slag system

ZHANG Yan-ling¹, LI Shi-qi¹, KASAI Eiki², LU Jun-ping¹, GUO Xiao-dong¹

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China;

2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

Abstract: Vaporization behavior of zinc in the slag system $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ was examined, including the formation ratio of vapor species and their partitioning as well as the effect of process factors such as temperature, holding time, slag composition, and addition of reductive agents. A thermodynamic estimation with the principle of Gibbs free energy minimization shows that the major vapor species from the sample of $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ system+ZnO+CaCl₂ are metallic Zn, ZnCl₂ and FeCl₂ in the experimental temperature range. The results suggest that the formation ratio of metallic Zn and FeCl₂ increases with temperature increasing, while that of ZnCl₂ decreases. The evaporation of sample is initially fast and becomes steady after holding for 10 min. Gaseous ZnCl₂ is mainly formed during heating period, at the holding stage it reacts with FeO to produce gaseous FeCl₂. With regard to slag compositions, FeO and basicity significantly affect the evaporation of zinc. The evaporation ratio of zinc can be enhanced by the addition of reductants such as carbon powder.

Key words: $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ slag system; zinc; vaporization behaviors

固体垃圾焚烧后会产生大量的飞灰及粉尘, 这类物质由于含有过高的对人体有害的重金属如 Pb、Cd 等而被明确归类为危险物品, 需经特殊处理后放置在

认为安全的地方^[1]。但日益增长的土地成本、以及长时间放置后有害金属逸出的可能性等问题严重限制了这类方法的使用。熔融处理目前是一种比较有应用前

景的方法^[2-3], 它具有以下优点: 1) 高效减容; 2) 高温条件下, 重金属的挥发性高, 可通过一定措施分离回收重金属资源; 3) 熔融条件下飞灰中所含有的二恶英类等巨毒有机物质可遭到有效、彻底的破坏, 因此若将有害重金属挥发分离到一定程度, 可达到最终残余物的彻底无害化。

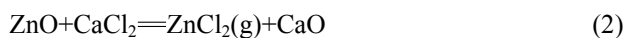
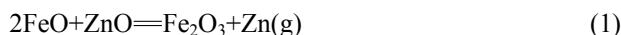
这类飞灰及粉尘中, 常见的基体组成是 CaO 、 SiO_2 、 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 Al_2O_3 等, 同时含有部分 K 、 Na 、 S 、 Cl 以及重金属 Zn 、 Pb 和 Cd 等^[4]。熔融处理过程中, 这些成分构成了一个复杂的多元熔渣/熔盐体系。为了有效控制重金属的去除, 必须充分了解重金属在该熔渣/熔盐体系中的基本热力学行为。很多国外学者^[5-6]以及我国的王楠等^[7]和王学涛等^[8]研究了重金属在熔融处理工艺条件下的挥发行为, 研究内容主要是集中在分析挥发速率、凝固相及气相分配率、固相停留形态以及各操作因素如温度、气氛、时间等的影响, 但关于重金属在熔渣/熔盐体系中的挥发气体种类、饱和蒸汽压、以及活度等基本热力学行为的研究极为有限。

有研究表明^[9], 重金属的挥发行为与元素 Cl 密切相关, 因此本文作者以常见重金属 Zn 为例, 研究了 Zn 在含 Cl 的 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 渣系中的基本挥发行为。首先利用热力学软件 FactSage^[10]模拟分析了 Zn 可能的挥发气体种类。其次, 利用实验室实验研究了 Zn 在该熔渣体系中的挥发气体种类、挥发去除率等, 考察了各操作因素如温度、处理时间、渣成分、还原剂等的影响, 并结合热力学计算阐明了某些潜在的影响机理。

1 热力学分析

利用热力学软件 FactSage, 应用吉布斯自由能最小化原则估算 Zn 在含 Cl 的 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 渣系中可能的挥发气体种类。计算过程中输入的反应物质有 ZnO 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 以及 CaCl_2 , 各物质浓度与拟定的实验条件相同。即: ZnO 的初始浓度设置为 10%, 渣量(FeO 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 总量)占 90%, CaCl_2 量按与 ZnO 相同摩尔数添加, 即摩尔比 $n(\text{ZnO}):n(\text{CaCl}_2)=1:1$, 渣成分中 Al_2O_3 固定为 5%, 其余成分如 FeO 、 Fe_2O_3 、 CaO 及 SiO_2 含量根据拟定的 $w(\text{FeO})$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比以及碱度 CaO/SiO_2 设置。温度为 673~2073 K, 总压为 1.01×10^5 Pa, 指定气氛为纯 Ar 气氛, 计算输出结果为各种产物的质量及存在形态。计算结果如图 1 所示, 可见在该系统条件下, 主要有 3 种挥发气体生成—金属 Zn 、

ZnCl_2 和 FeCl_2 , 其中金属 Zn 和 ZnCl_2 气体的生成反应分别为



FeCl_2 气体有可能是来自以下反应:

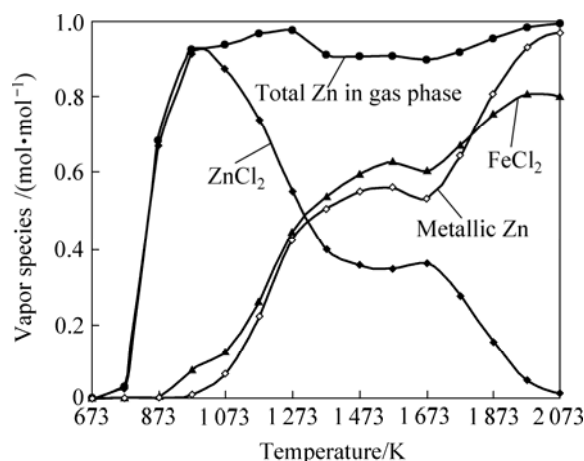
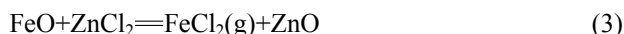


图 1 样品 90%渣+10% $\text{ZnO}+\text{CaCl}_2$ ($n(\text{ZnO}):n(\text{CaCl}_2)=1:1$)中的挥发气体

Fig.1 Vapor species from sample of 90%slag+10% $\text{ZnO}+\text{CaCl}_2$ ($n(\text{ZnO}):n(\text{CaCl}_2)=1:1$)

2 实验

2.1 渣样制备

为了模拟飞灰中常见的基体成分, 本研究以 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 为基本渣系, 选择如图 2 所示的 3 种渣成分。这 3 种渣具有相同且较低的熔点 1150 °C: F-slag, FeO 含量最高; C-slag, CaO 含量最高; S-slag, SiO_2 含量最高。每种渣再配以 5%的 Al_2O_3 。

利用纯化学试剂: 纯 Fe 粉, Fe_2O_3 , SiO_2 , CaCO_3 及 Al_2O_3 , 按图 2 所示的成分要求称量, 并均匀混合。混合后放入电阻炉内的刚玉坩埚中, 并在 Ar 保护气氛下于 1210 °C 恒温 2 h。最后, 在 Ar 保护气氛中冷却, 取样分析, 成分列于表 1。

将渣样破碎并研磨成粉末, 然后与化学试剂 ZnO 与 CaCl_2 混合。 ZnO 与渣的配比分别为 10%和 90%, CaCl_2 按照固定的摩尔比 $n(\text{CaCl}_2)/n(\text{ZnO})=1$ 添加。在考察还原剂对 Zn 挥发行为的影响时, 往样品中配加 C 粉, 配加量按照样品总量的给定比例(0.3%或 1.0%)添加, 其它配比不变。

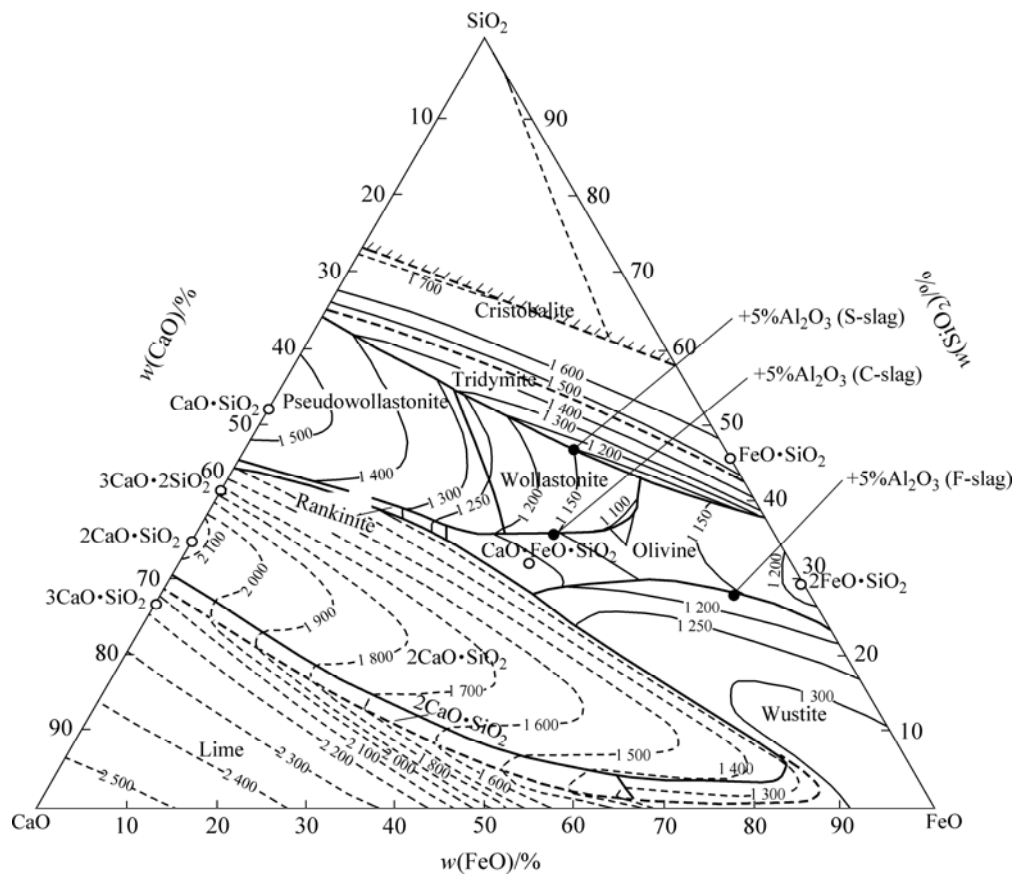


图 2 FeO-CaO-SiO₂ 相图及其所选取的渣成分
Fig.2 Phase diagram of FeO-CaO-SiO₂ system and composition of slag used for experiment

表 1 渣样的化学成分

Table 1 Slag composition (mass fraction, %)							
Slag system	CaO	FeO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Basicity
F-slag	6.96	54.41	24.35	9.70	4.58	6.20	0.29
C-slag	21.27	13.96	31.91	28.20	4.66	0.55	0.67
S-slag	17.87	17.80	44.19	15.19	4.95	1.30	0.40

2.2 实验装置与步骤

本实验用装置如图 3 所示。取约 3 g 样品放入坩埚内, 将坩埚置于电阻炉内的反应管中。加热前 1 h, 从反应管底部以 2.0 L/min 的流量通入纯 Ar 气, 以保证实验过程所需要的惰性气氛。之后在 30 min 内将样品温度加热至控制温度 1 000~1 300 ℃。经过一定的恒温时间后停止加热, 并在 Ar 气保护下冷却样品, 最后取样称量质量。具体实验条件列于表 2。

2.3 样品分析

实验结束后, 样品在 Ar 气氛中冷却, 经 ICP 等离子光谱分析仪测得其中元素 Zn 与 Fe 的浓度, 与原始样品中 Zn 与 Fe 元素的初始量相比较, 可得到实验

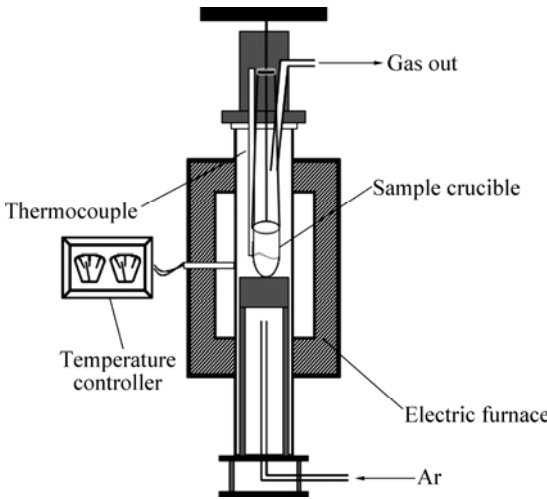


图 3 实验装置图
Fig.3 Schematic of experimental apparatus

表 2 实验条件

Table 2 Experimental condition

Name	Sample condition		Sampling temperature/℃	Holding time/min
	Composition	$n(\text{ZnO}):n(\text{CaCl}_2)$		
“F”+CaCl ₂	(90%F-slag+10%ZnO) + CaCl ₂	1:1	1 000, 1 095	10
			1 190	0, 10, 20
			1 283	10
“C”+CaCl ₂	(90%C-slag+10%ZnO) + CaCl ₂	1:1	1 000, 1 095	10
			1 190	0, 10, 20
			1 283	10
“S”+CaCl ₂	(90%S-slag+10%ZnO) + CaCl ₂	1:1	1 000, 1 095	10
			1 190	0, 10, 20
			1 283	10
“F”+CaCl ₂ +C	99.7%(“F”+CaCl ₂) + 0.3%C	1:1	1 000, 1 095, 1 190, 1 283	10
	99.0%(“F”+CaCl ₂) + 1.0%C			
“C”+CaCl ₂ +C	99.7%(“C”+CaCl ₂) + 0.3%C	1:1	1 000, 1 095, 1 190, 1 283	10
	99.0%(“C”+CaCl ₂) + 1.0%C			
“S”+CaCl ₂ +C	99.7%(“S”+CaCl ₂) + 0.3%C	1:1	1 000, 1 095, 1 190, 1 283	10
	99.0%(“S”+CaCl ₂) + 1.0%C			

“F”—90%F-slag+10%ZnO; “C”—90%C-slag+10%ZnO; “S”—90%S-slag+10%ZnO

过程中 Zn 与 Fe 的挥发量, 分别表示为 $m(\text{Zn}_{\text{loss}})$ 和 $m(\text{Fe}_{\text{loss}})$ 。由前文热力学分析可知, 在本实验温度 (1 000~1 300 ℃) 条件下主要有 3 种挥发气体生成—— ZnCl_2 、 FeCl_2 和金属 Zn。因此, 元素 Cl 的挥发量 ($m(\text{Cl}_{\text{loss}})$) 可表示为

$$m(\text{Cl}_{\text{loss}})=m_{\text{loss}}-m(\text{Zn}_{\text{loss}})-m(\text{Fe}_{\text{loss}})$$

(5)

式中 m_{loss} 为样品的总质量损失。

由于 FeCl_2 是 Fe 元素惟一的挥发种类, 因此, 挥发出的 FeCl_2 的量 ($m(\text{FeCl}_{2\text{vap}})$) 可用下式得到:

$$m(\text{FeCl}_{2\text{vap}})=\frac{m(\text{Fe}_{\text{loss}})}{55.85}\times 126.75$$

(6)

被 ZnCl_2 气体带走的 Cl ($m(\text{Cl}_{\text{ZnCl}_2})$) 为

$$m(\text{Cl}_{\text{ZnCl}_2})=m(\text{Cl}_{\text{loss}})-\frac{m(\text{FeCl}_{\text{loss}})}{126.75}\times 70.9$$

(7)

进而, 挥发的 ZnCl_2 气体 ($m(\text{ZnCl}_{2\text{vap}})$) 和金属 Zn 气体量 ($m(\text{M}_{\text{Zn vap}})$) 可分别表示为

$$m(\text{ZnCl}_{2\text{vap}})=\frac{m(\text{Cl}_{\text{ZnCl}_2})}{70.9}\times 136.29$$

(8)

$$m(\text{M}_{\text{Zn vap}})=m(\text{Zn}_{\text{loss}})-\frac{m(\text{ZnCl}_{2\text{vap}})}{136.29}\times 65.39$$

(9)

由于实验及分析过程中存在误差, 特殊情况下 $m(\text{Zn}_{\text{vap}})$ 和 $\text{FeCl}_{2\text{vap}}$ 会出现负值。此时, 假定二者均为零。若 $m(\text{Zn}_{\text{vap}})$ 为零, 则认为 ZnCl_2 是 Zn 惟一的挥发气体。

$$m(\text{ZnCl}_{2\text{vap}})=\frac{m(\text{Zn}_{\text{loss}})}{65.39}\times 136.29$$

(10)

3 结果与讨论

3.1 温度对挥发气体种类生成的影响

图 4(a)所示为 “F”+CaCl₂ 样品中温度对挥发气体种类及其质量分数的影响。各气体质量分数为

$$w(\text{ZnCl}_2)=\frac{\text{挥发ZnCl}_2\text{中含Zn量}}{\text{原始样品中Zn的初始量}}\times 100$$

(11)

$$w(\text{Zn})=\frac{\text{金属Zn气体量}}{\text{原始样品中Zn的初始量}}\times 100$$

(12)

$$w(\text{FeCl}_2)=\frac{\text{挥发FeCl}_2\text{中含Fe量}}{\text{原始样品中Fe的初始量}}\times 100$$

(13)

由图 4(a)可见, 金属 Zn 气体与 FeCl_2 气体量随温度升高而升高, 而 ZnCl_2 气体量却随之下降。这说明

在低温下 Zn 的挥发种类主要是氯化物, 而金属 Zn 气体在高温下更为稳定。前人^[11-12]研究结果证明 FeO-CaO-SiO₂ 和 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 渣系中 Cl 的活度系数随温度升高而降低, 说明较高的温度反而抑制氯化物的生成, 这也与本实验结果相一致。另外一个导致 ZnCl₂ 气体量降低的原因可能是高温下 ZnCl₂ 分解, 分解产生的 Cl 用于 FeCl₂ 气体的生成。

“C”+CaCl₂ 和 “S”+CaCl₂ 样品中各挥发气体量与温度的关系如图 4(b)所示。可以看出, 虽然整体上呈现出与图 4(a)相似的趋势, 但与 “F”+CaCl₂ 样品相比金属 Zn 气体的挥发量非常少。这可能是由于 “C”+CaCl₂ 和 “S”+CaCl₂ 样品中 FeO 含量及 Fe²⁺/Fe³⁺ 比例都比较低, 无法将更多的 ZnO 还原成金属 Zn。

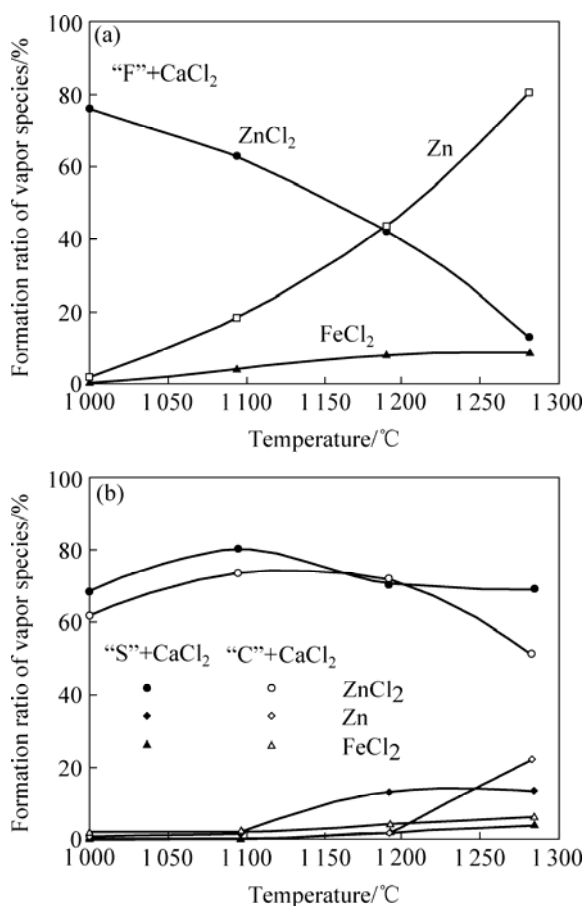


图4 温度对挥发气体种类及质量的影响

Fig.4 Formation ratio of vapor species as function of temperature (holding for 10 min)

3.2 恒温时间的影响

图 5 所示为恒温时间对样品质量损失的影响。可以看出, 样品在升温期间已有部分气体形成, 并挥发去除。恒温初期, 样品挥发速度比较快, 随时间延长而逐渐降低, 大约 10 min 后已基本趋于平缓。

在 1 190 °C 下, “F”+CaCl₂ 样品中各挥发气体量与恒温处理时间的关系如图 6 所示。可以看出, 恒温时间对各挥发气体量具有很大影响: 温度升至 1 190 °C 期间, 主要产物是 ZnCl₂ 气体。在 1 190 °C 下最初 10 min 内, FeCl₂ 和金属 Zn 气体的生成量迅速上升, 而 ZnCl₂ 气体生成量迅速下降。10 min 后各挥发气体量基本保持不变。从图 6 中可发现这样一个明显趋势, 即 FeCl₂ 气体的生成伴随着 ZnCl₂ 气体的消耗, 说明 FeCl₂ 气体中的 Cl 很可能是来自于 ZnCl₂(反应(3)), 而非 CaCl₂(反应(4))。

图 7 所示为反应(3)和(4)的标准吉布斯自由能。由图可见, 在 923~1 323 °C 温度条件下, 反应(3)比反应(4)具备更有利生成 FeCl₂ 气体的热力学条件。这进一步说明反应初期形成的 ZnCl₂, 部分与 FeO 反应生成 FeCl₂ 气体和 ZnO(反应(3)), 生成的 ZnO 又被 FeO 还原成金属 Zn 气体(反应(1))。

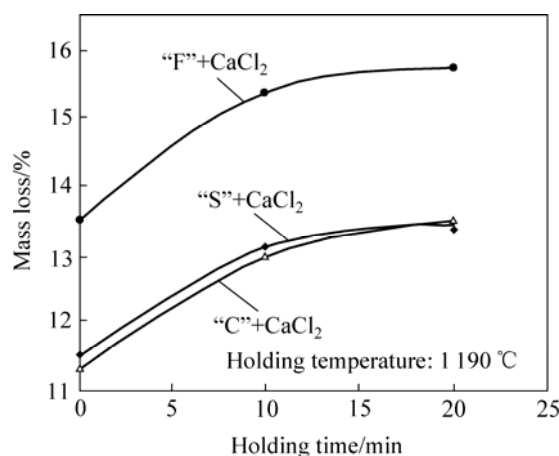


图5 样品质量损失与恒温处理时间的关系

Fig.5 Mass loss of sample as function of holding time

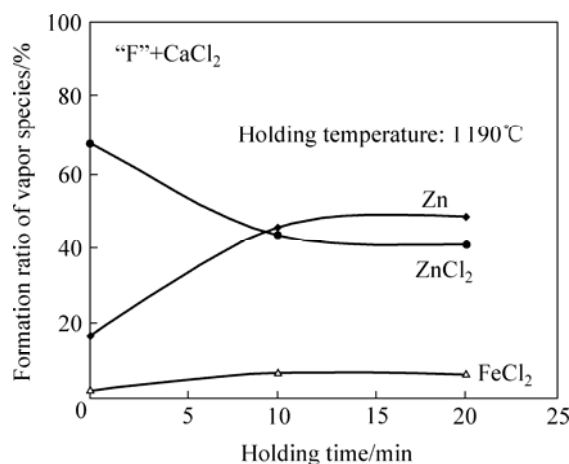
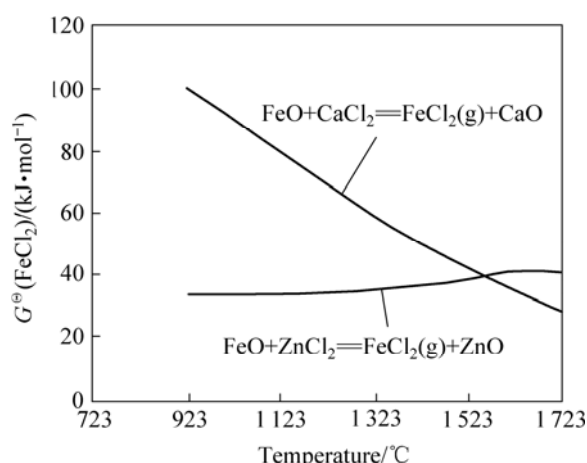


图6 恒温处理时间对 “F”+CaCl₂ 样品中挥发气体种类的影响

Fig.6 Formation ratio of vapor species as function of holding time

图 7 FeCl_2 生成的标准吉布斯自由能Fig.7 Standard Gibbs free energy for formation of FeCl_2

3.3 渣成分的影响

图 8 所示为不同温度下不同样品中 Zn 的挥发气体种类及挥发去除率。可以看出, 3 种样品中 Zn 的总去除率呈现出以下顺序: “F” + CaCl_2 > “S” + CaCl_2 > “C” + CaCl_2 。结合表 1 的数据发现, 渣的二元碱度 CaO/SiO_2 越高 Zn 的去除率越低。从热力学角度分析, 二元碱度 CaO/SiO_2 越高使得渣中 CaO 活度增加, 抑制了反应(2)向右进行, 进而限制了 ZnCl_2 气体的生成和挥发。前人的研究^[13]中也发现了同样的趋势: 添加酸性氧化物 SiO_2 可大大促进飞灰中重金属如 Pb, Zn 和 Cd 的挥发。另外文献^[11-12]报道在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣系中 Cl 的活度随渣二元碱度 CaO/SiO_2 的增加而减小, 同样证明高碱度会抑制 ZnCl_2 的形成和挥发。

另外, 图 8 显示高温下 “F” + CaCl_2 样品中大量 Zn 都是以金属 Zn 气体的形式挥发的, 而 “C” + CaCl_2 和 “S” + CaCl_2 样品中, 即便是较高的温度下 Zn 的主要挥发形式依然是 ZnCl_2 气体。通常会认为这主要因为 C-slag 和 S-slag 中 FeO 含量及 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比例都较低, 渣的还原性弱, 即便是较高的温度下也无法产生更多的金属 Zn 气体(反应(1))。但热力学软件 FactSage 模拟计算表明, 如图 9 所示, 随渣中 FeO 含量升高, 金属 Zn 气体生成量显著升高(图 9(a)), 而 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比例对此的影响却非常小(图 9(b))。另外, 前期结果研究^[14]也表明, 金属 Zn 气体的饱和蒸汽压随渣中 FeO 含量增加而增加, 而与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比却没有明显关系。所有这些结果均说明 FeO 在渣中主要起到碱性氧化物的作用, 而非还原作用。这也进一步证明高碱度会促进金属 Zn 气体的生成, 而 ZnCl_2 气体的生成和挥发受到抑制。

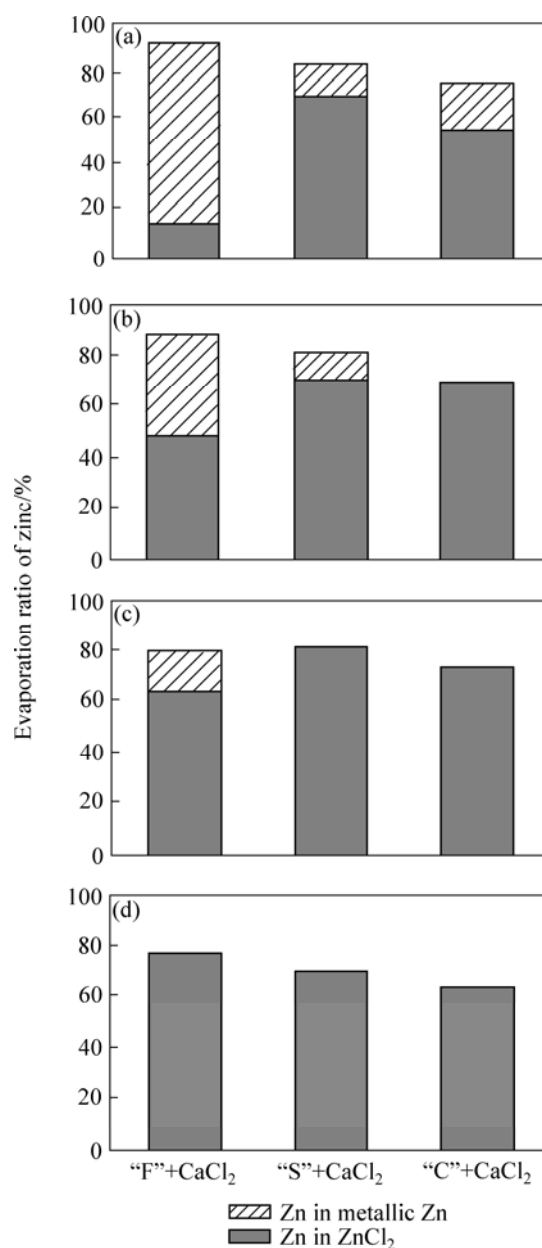


图 8 各样品中 Zn 的挥发气体种类及挥发去除率

Fig.8 Evaporation ratio of zinc as function of temperature for different samples

3.4 添加还原剂的影响

在前面所述的实验条件下 Zn 的总去除率大约在 60%~92%之间波动(见图 8)。为了进一步促进 Zn 的挥发, 本实验研究了添加还原剂如 C 粉的影响。

添加 C 粉后样品 “F” + CaCl_2 + C、“S” + CaCl_2 + C 和 “C” + CaCl_2 + C 中 Zn 的总去除率分别如图 10(a)~(c) 所示。可以看出, 总体上 Zn 的挥发效率随 C 粉添加量的增加而增加。原因是一方面 C 粉能够促进 FeO 的形成, 更有利于 ZnO 还原为金属 Zn 气体, 另一方面

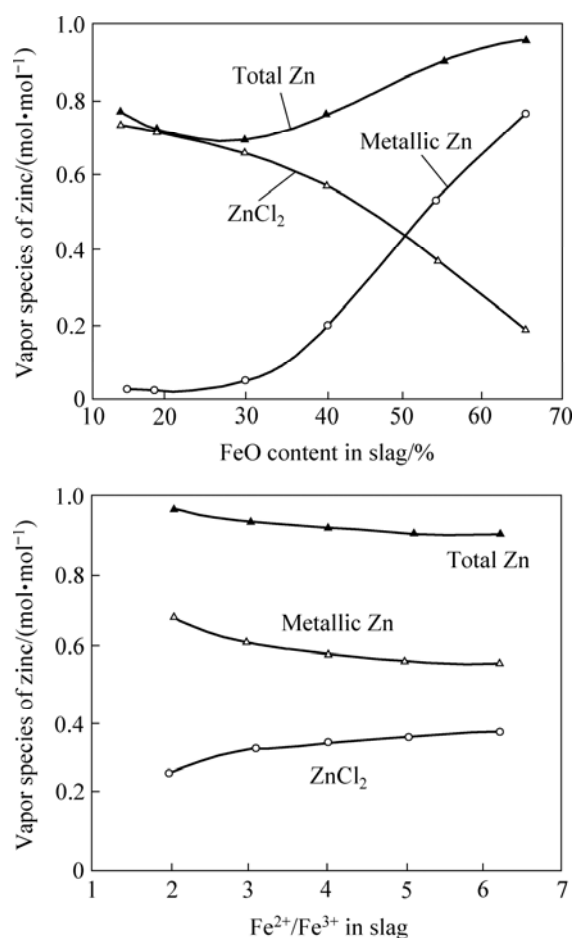


图 9 热力学计算渣中 FeO 含量及 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比对 Zn 挥发行为的影响

Fig.9 Formation ratios of zinc vapor species as function of FeO content and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in slag: (a) Basicity 0.29%, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=6.20$; Basicity 0.29, $w(\text{FeO})=39\%$

C 粉作为还原剂能够有效提高 ZnO 在渣中的活度, 降低 ZnO 与渣相反应形成复杂化合物如 Zn_2SiO_4 、 ZnAl_2O_4 等、进而滞留在渣相中的可能性^[9]。

另外, 从图 10 可以看出, 不同样品中 Zn 的挥发率与温度之间的关系呈不同的变化趋势。“F” + $\text{CaCl}_2\text{+C}$ 样品中 Zn 的挥发率随温度升高而明显升高, 而“S” + $\text{CaCl}_2\text{+C}$ 和“C” + $\text{CaCl}_2\text{+C}$ 样品中温度对 Zn 的挥发率的影响并不明显。这是由于在“F” + $\text{CaCl}_2\text{+C}$ 样品中, 高温条件下 C 粉的添加能够促使更多的 ZnO 被 FeO 还原为金属 Zn 气体, Zn 的去除率随温度升高而升高。而在“S” + $\text{CaCl}_2\text{+C}$ 和“C” + $\text{CaCl}_2\text{+C}$ 样品中, 由于 S-slag 和 C-slag 本身 FeO 含量较低, 在添加的 C 粉量极为有限(最高为 1%)的情况下, 样品 Zn 的挥发气体依然是以 ZnCl_2 为主。前人研究^[6, 15]指出 ZnCl_2 的挥发主要受控于从渣相向气相的传质过程, 因此, Zn 的挥发率受温度影响并不明显。

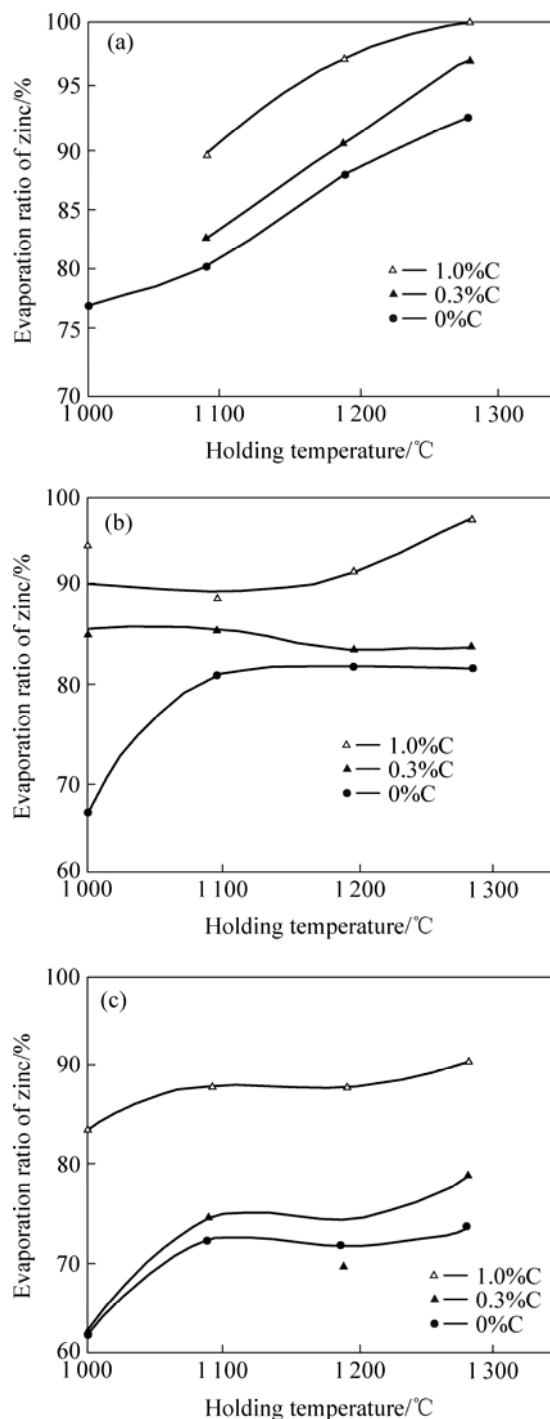


图 10 添加 C 粉对 Zn 挥发率的影响

Fig.10 Effects of carbon on evaporation ratio of zinc: (a) “F” + $\text{CaCl}_2\text{+C}$; (b) “S” + $\text{CaCl}_2\text{+C}$; (c) “C” + $\text{CaCl}_2\text{+C}$

4 结论

1) 对于样品 90%渣+10%ZnO+ CaCl_2 (摩尔比 $\text{ZnO}:\text{CaCl}_2=1:1$), 应用吉布斯自由能最小化原则计算显示在本实验条件下挥发气体主要是 ZnCl_2 、金属 Zn、

和 FeCl_2 。

2) 对于“F”+ CaCl_2 样品,金属Zn和 FeCl_2 气体挥发量随温度升高明显升高,而 ZnCl_2 气体量却随之降低。对于“S”+ CaCl_2 和“C”+ CaCl_2 样品,Zn的挥发气体主要是 ZnCl_2 ,在1 190~1 300℃高温下只有少量金属Zn气体生成。

3) 反应初期样品挥发速度较快,10 min后基本趋于稳定。 ZnCl_2 气体主要在温度升至1 190℃的过程中形成,恒温期间, ZnCl_2 与渣中的FeO反应生成 FeCl_2 气体与ZnO,后者又被FeO还原为金属Zn气体。

4) 渣相成分中,对于Zn的挥发行为FeO主要是起到碱性氧化物的作用,而非还原作用。高碱度促进金属Zn气体的生成,而 ZnCl_2 的生成和挥发受到抑制。

5) 添加C粉可明显提高渣中Zn的挥发率。

REFERENCES

- [1] REIJNDERS L. Disposal, uses and treatments of combustion ashes: A review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2005, 43: 313–336.
- [2] YOO J, KIM B, LEE J, et al. Kinetics of the volatilization removal of lead in Electric Arc Furnace dust[J]. Materials Transactions, 2005, 46(2): 323–328.
- [3] ABDEL-LATIF MASUD A. Fundamentals of zinc recovery from metallurgical wastes in the Enviroplas process[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(11): 945–952.
- [4] YOSHIIE R, NISHIMURA M, MORITOMI H. Influence of ash composition on heavy metal emissions in ash melting process[J]. Fuel, 2002, 81(10): 1335–1340.
- [5] CERQUEIRA N, VANDENSTEENDAM C, BARONNET J, GIROLD C. Heavy metals volatility during thermal plasma vitrification of mineral waste[J]. Environmental Engineering Science, 2004, 21(1): 83–92.
- [6] STUCKI S, JAKOB A. Thermal treatment of incinerator fly ash: factors influencing the evaporation of ZnCl_2 [J]. Waste Management, 1997, 17(1): 231–236.
- [7] 王楠, 邹宗树, 山口周. 垃圾焚烧灰渣熔融处理重金属氯化-挥发反应分析[J]. 东北大学学报, 2005, 26(9): 874–877.
- WANG Nan, ZOU Zong-shu, YAMAGUCHI Shu. Thermodynamic analysis of chlorination-evaporation of heavy metals during melting of ash from municipal waste incineration[J]. Journal of Northeastern University, 2005, 26(9): 874–877.
- [8] 王学涛, 金保升, 仲兆平, 党小剑. 气氛对焚烧飞灰熔融过程中重金属行为的影响[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(7): 47–52.
- WANG Xue-tao, JIN Bao-sheng, ZHONG Zhao-ping, DANG Xiao-jian. Influence of atmospheres on behavior of heavy metals during melting process of fly ashes from municipal solid waste incinerator[J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(7): 47–52.
- [9] ZHANG Y, KASAI E. Effect of chlorine on the vaporization behavior of zinc and lead during high temperature treatment of dust and fly Ash[J]. ISIJ International, 2004, 44(9): 1457–1468.
- [10] BALE C W, CHARTRAND P, DEGTEROV S A, ERIKSSON G, HACK K, BEN M R, MELANCON J, PELTON A D, PETERSEN S. FactSage thermochemical software and databases[J]. Calphad, 2002, 26(2): 189–228.
- [11] MIWA M, MORITA K. Chloride capacities of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(FeO, MgO, MnO)}$ slags and their application in the incineration processes[J]. ISIJ International, 2002, 42 (10): 1065–1070.
- [12] HIROSUMI T, MORITA K. Solubility of chlorine in aluminosilicate slag systems[J]. ISIJ International, 2000, 40 (10): 943–948.
- [13] CHAN CHRIS C Y, KIRK DONALD W. Behavior of metals under the conditions of roasting MSW incineration fly ash with chlorinating agents[J]. Journal of Hazardous Materials B, 1999, 64(1): 75–89.
- [14] ZHANG Y, KASAI E, NAKAMURA T. Vapor pressure measurements of zinc and its chloride from $\text{FeO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag system[J]. Materials Transactions, 2006, 47(5): 1341–1346.
- [15] ABANADES S, FLAMANT G, GAUTHIE D. Kinetics of heavy metal vaporization from model wastes in a fluidized bed[J]. Environment Science and Technology, 2002, 36(17): 3879–3884.

(编辑 陈爱华)