

复杂体系中锌铅氯化物饱和蒸气压的测试

张延玲, 付中华, 李士琦, 王玉刚, 符显斌

(北京科技大学 冶金与生态工程学院 生态与循环冶金教育部重点实验室, 北京 100083)

摘 要:为了更好地控制 Zn、Pb 等重金属在熔融处理过程中的挥发行为, 需要确切了解复杂体系中 Zn、Pb 等金属化合物的饱和蒸气压和活度等重要的热力学参数。应用气流携带法测定 FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 体系中 Zn、Pb 氯化物的饱和蒸气压, 并分析各因素如温度和渣成分等对 Zn、Pb 氯化物饱和蒸气压的影响。结果表明: 在本实验测定温度下, Zn 和 Pb 氯化物的饱和蒸气压均随温度的升高而升高, 且蒸气压值的对数与温度的倒数之间呈较好的线性关系; 体系中渣成分如碱度和 FeO 含量均对 Zn、Pb 氯化物的饱和蒸气压有很大影响; 随着碱度降低、FeO 含量升高, Zn、Pb 氯化物的饱和蒸气压呈增大趋势; 但从本研究所获得数据来看, 与 Pb 氯化物相比, 温度和渣成分等对 Zn 氯化物饱和蒸气压的影响更为显著。本研究所获得数据对熔融处理过程中有效控制 Zn、Pb 等重金属的挥发行为提供了理论依据。

关键词: Zn 氯化物; Pb 氯化物; 气流携带法; 饱和蒸气压; 影响因素

中图分类号: TF 803.1

文献标志码: A

Vapor pressure measurements of zinc and lead chlorides in complex system

ZHANG Yan-ling, FU Zhong-hua, LI Shi-qi, WANG Yu-gang, FU Xian-bin

(Key Laboratory of Ecological and Recycle Metallurgy, Ministry of Education, School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to effectively control the vaporization behaviors of heavy metals, such as zinc and lead in smelting process, it is necessary to obtain the basic knowledge, such as the saturated vapor pressure and activities of heavy metals in complex system. The transpiration method was used to measure the saturated vapor pressures of zinc and lead chlorides in FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ system and the effect of influencing factors, such as temperature, slag compositions and so on, was discussed. The results show that the saturated vapor pressures of zinc and lead chlorides increase with the increase of temperature, and the logarithmic value of pressure has a good linear relationship with the reciprocal of the temperature. Additionally, the slag compositions, such as basicity and FeO content, give great influence on the saturated vapor pressure. The low basicity and high FeO content tend to enhance the saturated vapor pressure of ZnCl₂ and lead chlorides, while the vapor pressure of ZnCl₂ shows a stronger function of temperature and slag composition compared with that of the lead chlorides. The data acquired in this study are able to supply important theoretical foundation for effectively controlling the vaporization of heavy metals in the melting process.

Key words: zinc chlorides; lead chlorides; transpiration method; saturated vapor pressure; influence factors

垃圾焚烧飞灰及金属冶炼过程中产生的部分粉尘由于重金属如 Zn、Pb、Cd 等含量较高, 已被世界各国明确规定为危险废弃物, 必须经过特殊处理。熔融处理目前是一种比较有应用前景的方法^[1-2]。为了有效地控制熔融处理过程中 Zn、Pb 等重金属的挥发行为, 需要确切了解该类物质在所处体系中的饱和蒸气压和活度等重要的热力学参数。垃圾焚烧飞灰及工业粉尘中常见的基体组成是 CaO、SiO₂、FeO/Fe₂O₃ 和 Al₂O₃, 同时含有部分 K、Na、S、Cl 以及重金属 Zn、Pb 和 Cr 等^[3-5]。在熔融处理过程中, 这些成分构成了一个复杂的多元熔渣/熔盐体系, 对于重金属来说, 在该熔渣/熔盐体系中的饱和蒸气压是决定其挥发行为的重要热力学参数。关于 Zn、Pb 等重金属在高温下的挥发行为的研究工作已有大量报道, 包括在气相凝固相中的分配比^[6-7]、挥发动力学^[8-9]以及热力学平衡计算^[10-11]等。但从可获得的资料来看, 关于复杂体系中 Zn、Pb 等重金属的饱和蒸气压、活度等重要的热力学参数, 除了本文作者前期研究^[12]中获得的部分结果外, 尚未见到其它方面的报道。

许多的研究表明^[13-15], 在高温条件下, 氯化物是 Zn 和 Pb 等重金属的主要挥发气体种类。本文作者在前期研究^[16]的基础上, 利用气流携带法测试获得了在 CaO-SiO₂-FeO/Fe₂O₃-Al₂O₃ 多元体系中 Zn、Pb 单独存在时氯化物的饱和蒸气压, 并分析了温度和渣成分等因素对 Zn、Pb 氯化物饱和蒸气压的影响。在本课题的后续研究中将重点探讨 Zn、Pb 共存于以上体系中时其氯化物饱和蒸气压的测试情况, 并深入分析 Zn、Pb 氯化物之间及其与渣相之间的、可能的相互反应机理。这些数据的获得将为有效地控制熔融处理垃圾焚烧飞灰及工业粉尘过程中 Zn、Pb 等重金属的分离回收过程提供重要的理论依据。

1 实验

1.1 试验温度的确定

如文献^[16]所述, 气流携带法测试物质饱和蒸气压的原理是选定一种惰性气体在处于测试温度下的试样上方流过, 当待测试样的蒸气被携带气体饱和时, 混合气体中试样的分压即等于该物质在同温度下的饱和蒸气压。在测试温度条件下, 待测样品的饱和蒸气压可通过由于挥发引起的样品质量损失计算得到, 计算公式如下:

$$p = \Delta m RT / (mV) \quad (1)$$

式中: p 为待测物质的饱和蒸气压, Pa; m 为挥发气体的摩尔质量, g/mol; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(K·mol); T 为温度, K; Δm 为质量损失, g; V 为气体体积, m³。

式(1)说明, 除了试验可控条件 T 、 V 及 R 之外, 为了得到待测 p , 需要获得 Δm 与 m 值。 Δm 可以很容易地通过试验前、后样品称量获得, 而 m 值的获得需要事先明确气体挥发种类, 而且为了保证测试数据的准确性, 样品质量损失 Δm 应该完全由摩尔质量为 m 的气体种类挥发产生。因此, 为了使试验与分析更为简化, 本研究在试验前首先利用热力学计算确定了 Zn、Pb 单独存在于 CaO-SiO₂-FeO/Fe₂O₃-Al₂O₃ 体系中时只有一种(或尽可能少的)挥发气体大量形成的温度条件。已有研究^[13, 17]表明, 锌的主要挥发气体种类为单质 Zn 和 ZnCl₂, 铅的挥发气体种类主要为单质 Pb、PbCl 和 PbCl₂, 较高温度条件下, PbO 也会挥发。本研究重点探讨的是垃圾焚烧飞灰及工业粉尘熔融处理过程中 Zn、Pb 的挥发行为, 由于这类物质中均含有一定的 Cl 元素, 研究^[14-15]表明: 在这种条件下, Zn、Pb 的挥发以氯化物为主。因此, 本研究首先确定了上述体系中 Zn、Pb 氯化物大量生成的温度区间, 并通过试验证明, 在该温度区间内除了 Zn 和 Pb 氯化物之外, 其它气体如 FeCl₂ 的挥发基本可以忽略。

热力学计算采用的是 FactSage 热力学软件^[18], 基于吉布斯自由能最小化原则, 本文作者模拟分析了 Zn、Pb 在含 Cl 的 FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 体系中的挥发行为。计算时使用的是 FactSage 软件自身的热力学数据库, 标定产物有气相、液相、纯固体、渣及固溶体等, 温度设置为 673~1 873 K, 总压力为 1.01×10^5 Pa, 指定气氛为纯 Ar, 含 Cl 的 FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 体系中各化合物组成如表 1 所列(体系中设置 ZnO 或 PbO 与 Cl 元素的摩尔比为 1:2, 即 $n(\text{ZnO/PbO}):n(\text{CaCl}_2)=1:1$)。

表 1 热力学计算中各组分的含量

Table 1 Mass fraction of each component in thermodynamical calculation

Sample	Mass fraction/%						
	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	ZnO	PbO	CaCl ₂
Zn	48.6	21.3	5.3	4.0	8.8	—	12.0
Pb	52.6	23.0	5.7	4.3	—	9.5	4.91

图 1(a)和(b)所示分别为 Zn 和 Pb 各挥发物随温度的变化关系, 纵轴为挥发气体种类的量与样品中所含

Zn 或 Pb 元素的量之比。从图 1(a)可以看出,低温下主要以 ZnCl_2 的形式挥发, ZnCl_2 的挥发率随温度的变化为先增后减,到 1 000 K 左右达到最大值;而单质 Zn 在 1 000 K 以下几乎没有生成,形成的 FeCl_2 气体所占比例也很低。同样从图 1(b)可以看出,Pb 和 PbO 在 1 000 K 温度下几乎不挥发,Pb 主要以 PbCl_2 和 PbCl 的形式挥发;相对 Pb 来说, FeCl_2 的挥发率也较低。除此之外,本研究利用试验也验证了在(1 000±30) K 的温度范围内,单质 Zn 和 Pb 不能生成,具体过程参见文献[16]。在下面关于样品分析误差的讨论部分会

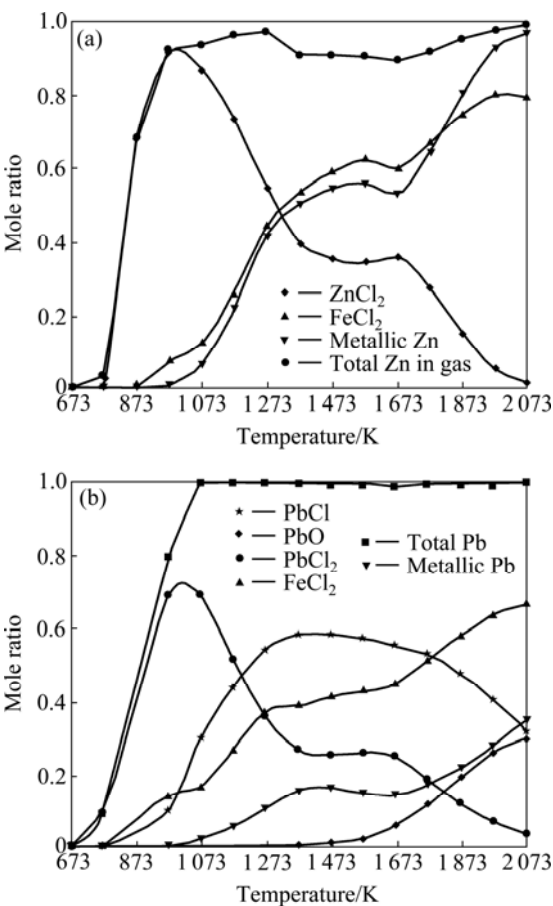


图 1 Zn、Pb 挥发物种类随温度的变化
Fig.1 Vapor species of zinc and lead as functions of temperature

表 2 渣样中各组分的含量

Table 2 Mass fractions of components in slag

Slag	Mass fraction/%						$n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Fe}^{3+})$	Basicity
	FeO	Fe_2O_3	Fe_m	SiO_2	CaO	Al_2O_3		
S-slag	20.5	11.0	2.1	43.7	16.6	5	2.07	0.38
C-slag	18.5	10.2	6.7	34.2	22.4	5	2.02	0.65
F-slag	45.9	4.7	6.5	26.9	6.7	5	10.96	0.25

Fe_m is metallic iron content.

证明在该温度条件范围内没有生成 FeCl_2 气体。因而,本研究试验温度选择为(1 000±30) K,此时 Zn 的挥发气体种类主要为 ZnCl_2 ,而 Pb 的挥发气体主要为 PbCl_2 和 PbCl 。

1.2 样品制备及实验装置

本研究中样品制备分为造渣和制样两部分。首先取得所需要的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣样后,再加入 ZnO/PbO 以及 CaCl_2 (模拟体系中的 Cl 元素)试剂,之后充分磨碎、混匀作为试验样品。具体造渣过程详见文献[16],所得不同渣样的化学成分如表 2 所列。表 2 中碱度是指 CaO 与 SiO_2 浓度之比的二元碱度。

元素 Zn 和 Pb 分别以 ZnO 和 PbO 形式加入,而 Cl 元素以 CaCl_2 的形式加入。 ZnO/PbO 与渣相的初始浓度分别设置为 10%和 90%,两者之和为 5 g, CaCl_2 量按与 ZnO/PbO 相同物质的量添加,即本实验样品的组成为 90% 渣 +10% $\text{ZnO/PbO}+\text{CaCl}_2$ (摩尔比 $n(\text{ZnO/PbO}):n(\text{CaCl}_2)=1:1$)。

实验装置的设计、安装以及数据有效性检验过程参见文献[16]。该装置示意图如图 2 所示。

1.3 实验步骤

以纯 Ar 为气流载体,实验过程中控制 Ar 气流流量和实验温度。实验结束后,将样品处于 Ar 气流的保护下冷却,并测量实验过程中的样品质量损失 Δm 。具体试验步骤如下:首先应用万分之一电子天平分别称量渣样 4.5 g, ZnO 或 PbO 样品 0.5 g 及相应的 CaCl_2 质量,混匀后置于瓷舟中,并称量瓷舟总质量 m_1 ;调整瓷舟位置使其处于石英管中间;预通氩气 1 h,流量控制在 4~5 L/min,驱除炉膛空气,防止试样氧化;控制实验温度,具体控温程序如图 3 所示,首先在 20 min 内由室温加热至 450 (从图 1 的热力学分析结果可以认为,该温度下基本没有物质挥发),恒温 30 min 后,在 15 min 内将温度升至指定的实验温度,调整实验吹 Ar 流量,并保持恒温 40 min,使其冷却至室温,实验过程中全程吹 Ar;取出样品后称量样品的余质量 m_2 ,

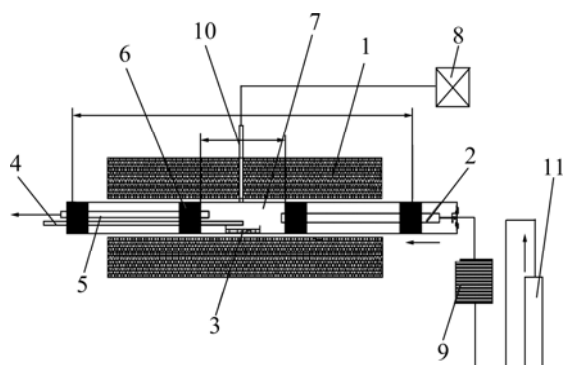


图 2 测试装置示意图

Fig.2 Sketch of equipment: 1—Electric furnace; 2—Gas inlet; 3—Alumina boat; 4—Thermocouple; 5—Gas outlet; 6—Plug; 7—Reaction tube; 8—Temperature controller; 9—Mass flow controller; 10—Thermocouple; 11—Ar

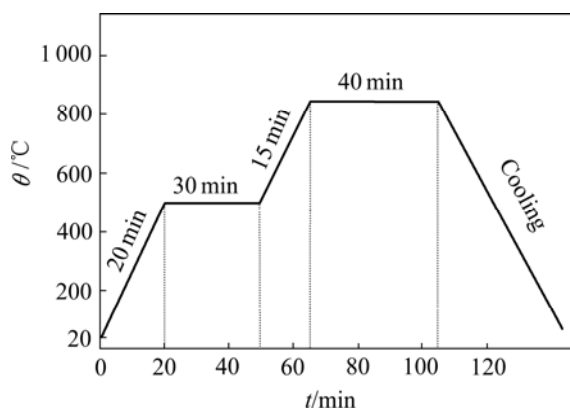


图 3 实验控温程序示意图

Fig.3 Schematic diagram of controlling program of experimental temperature

则实验质量损失为 $\Delta m = m_1 - m_2$ 。

1.4 样品分析

1.4.1 含 Zn 样品分析

试验样品冷却后, 经 ICP 等离子光谱分析仪测得其中元素 Zn 和 Fe 的浓度, 与试验前 Zn 和 Fe 的质量进行对比, 进而可得到试验过程中 Zn 和 Fe 的挥发量, 分别表示为 $m^1(\text{Zn})$, $m^1(\text{Fe})$ 。由前面实验及热力学分析可知, Zn 只以 ZnCl_2 的形式挥发出来, 则有

$$m^1(\text{ZnCl}_2) = 136m^1(\text{Zn})/65 \quad (2)$$

式中: $m^1(\text{ZnCl}_2)$ 为 ZnCl_2 气体挥发引起的样品质量损失, g。

将该质量损失代入式(1), 即可得到所测温度条件下、上述体系中 ZnCl_2 的饱和蒸气压。

1.4.2 含 Pb 样品分析

同样, 试验样品冷却后, 应用 ICP 分析法测量残渣中 Pb、Fe 含量, 由此得到实验前后 Pb、Fe 的质量损失, 分别记为 $m^1(\text{Pb})$ 、 $m^1(\text{Fe})$ 。由热力学计算(见图 1(b))可知, 在本实验条件下, 样品挥发物种类为 PbCl_2 、 PbCl 和少部分 FeCl_2 。其中由 FeCl_2 挥发引起的样品质量损失 $m^1(\text{FeCl}_2)$ 可表示为

$$m^1(\text{FeCl}_2) = 127m^1(\text{Fe})/56 \quad (3)$$

由于该样品中 Pb 的挥发气体种类为 PbCl 和 PbCl_2 , 为了简化起见, 本研究测试的是 PbCl 和 PbCl_2 混合物总的蒸气压, 最终仅可根据 Pb 元素的质量损失、由式(1)可计算二者的蒸气压之和。具体推导过程如下所示。

1) 假定 p_1 、 Δm_1 、 m_1 分别代表 PbCl 的饱和蒸气压、挥发引起的样品质量损失、摩尔质量;

2) p_2 、 Δm_2 、 m_2 分别代表 PbCl_2 的饱和蒸气压、挥发引起的样品质量损失、摩尔质量。

根据气流携带法的测试原理, 式(4)和(5)成立:

$$p_1 = \Delta m_1 RT / (m_1 V) \quad (4)$$

$$p_2 = \Delta m_2 RT / (m_2 V) \quad (5)$$

则二者的总蒸气压 p 为

$$p = p_1 + p_2 = (\Delta m_1 / m_1 + \Delta m_2 / m_2) RT / V = (n_1 + n_2) RT / V = n_{\text{pb}} RT / V = \Delta m(\text{Pb}) RT / m(\text{Pb}) V \quad (6)$$

式中: n_1 、 n_2 、 n_{pb} 分别为 PbCl 、 PbCl_2 以及挥发的总 Pb 的摩尔数; $\Delta m(\text{Pb})$ 为 Pb 元素的挥发量, 即为 $m^1(\text{Pb})$, g; $m(\text{Pb})$ 为 Pb 的摩尔质量, 207 g/mol; V 为携带气体体积, m^3 。

最终在本试验研究中, 由式(6)根据试验前后 Pb 元素质量损失得到 $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 混合物的蒸气压。

另外, 关于 Pb 挥发气体中 PbCl 与 PbCl_2 的比例, 以由 Pb 元素挥发带走的 Cl 的量与 Pb 的量的比值、即以 $n(\text{Cl})/n(\text{Pb})$ 来粗略估计, $n(\text{Cl})/n(\text{Pb})$ 的值由式(7)计算得到。 $n(\text{Cl})/n(\text{Pb})$ 值越大, 说明 PbCl_2 所占比例越高; 反之, PbCl 比例约大。部分条件下会出现 $n(\text{Cl})/n(\text{Pb})$ 值大于 2 的情况, 这主要是由于分析误差所致, 即

$$n(\text{Cl})/n(\text{Pb}) = \frac{[\Delta m - m^1(\text{FeCl}_2) - m^1(\text{Pb})]/36}{m^1(\text{Pb})/207} \quad (7)$$

式中: Δm 为实验过程中样品质量损失总量, g。

1.4.3 上述分析方法的误差分析

下面以 F 渣条件下的分析数据为例, 讨论本研究中所采用的分析方法所产生的误差情况。表 3 所列为试验过程中利用本方法分析得到的各物质挥发量。其

表 3 各物质的挥发量及分析误差

Table 3 Amount of each volatile specie and analysis error

Zn sample No.	Temperature/K	Flow rate/(L·min ⁻¹)	Δm/g	m ^l (Zn)/g	m ^l (Fe)/g	[m ^l (ZnCl ₂)+m ^l (FeCl ₂)]/g	Relative error, η/%
1	1 030	3.5	0.536 8	0.244	0.025	0.567	5.6
2	1 030	4.0	0.589 6	0.285	-0.008	0.598	1.4
Pb sample No.	Temperature/K	Flow rate/(L·min ⁻¹)	Δm/g	m ^l (Pb)/g	m ^l (Fe)/g	[m ^l (PbCl _{1.5})+m ^l (FeCl ₂)]/g	Relative error, η/%
1	970	5.0	0.458 1	0.374	-0.129	0.461	0.6
2	970	6.0	0.473 2	0.377	0.028	0.528	11.6

中含 Pb 样品中, 由于 Pb 以 PbCl、PbCl₂ 两种形式挥发, 二者挥发引起的质量损失以 PbCl_{1.5} 形式估算, 即 $m^l(\text{PbCl}_{1.5})=255m^l(\text{Pb})/207$ (8)

因此, 含 Zn 样品及含 Pb 样品中由本分析方法引起的相对误差 η 可分别由式(9)、(10)得到

$$\eta = \frac{m^l(\text{ZnCl}_2) + m^l(\text{FeCl}_2) - \Delta m}{\Delta m} \times 100\% \quad (9)$$

$$\eta = \frac{m^l(\text{PbCl}_{1.5}) + m^l(\text{FeCl}_2) - \Delta m}{\Delta m} \times 100\% \quad (10)$$

部分 m^l(FeCl₂) 会呈现负值, 主要原因是 ICP 分析方法本身的误差, 分析得到的试验后样品中 Fe 元素含量偏高, 该种情况下认为 FeCl₂ 挥发量为零。

从表 3 可以看出, 由样品分析计算得到的样品失重与实际失重之间的相对误差很小(0.6%~5.6%), 说明利用上述分析方法得当的数据是可靠的。个别含 Pb 样品中相对误差达到了 11% 左右, 其主要原因是 Pb 氯化物的挥发量以 PbCl_{1.5} 形式估算, 而实际条件下有可能 PbCl 所占比例较高而 PbCl₂ 比例低, 因此以 PbCl_{1.5} 形式估算得到的分析质量损失比实际情况偏高所致。

同时由表 3 也可以看出, 各条件下 FeCl₂ 挥发量非常小(表 3 中 m^l(Fe) 数值很小), 几乎可以忽略, 这与前文的热力学计算结果相一致。

2 分析与讨论

2.1 气体流速区间的确定

由气流携带法的测试原理可知, 试验过程中携带气体流速是非常重要的参数。为了保证待测物质的蒸气在携带气流中达到饱和, 防止过饱和或未饱和现象发生, 必须找到一个适中的流速区间, 在此区间内, 气相中试样蒸气分压(即蒸气压)与携带气体的流速无

关, 该流速条件下测得的蒸气压值即为该试验温度条件下待测物质的饱和蒸气压。

在本研究中, 针对每种条件下的试验都要在不同流速下进行, 计算得到的与流速无关的分压才是该种条件下待测样品的饱和蒸气压。图 4(a)和(b)所示分别为含 Zn 样品与含 Pb 样品的实例, 对于含 Zn 样品而

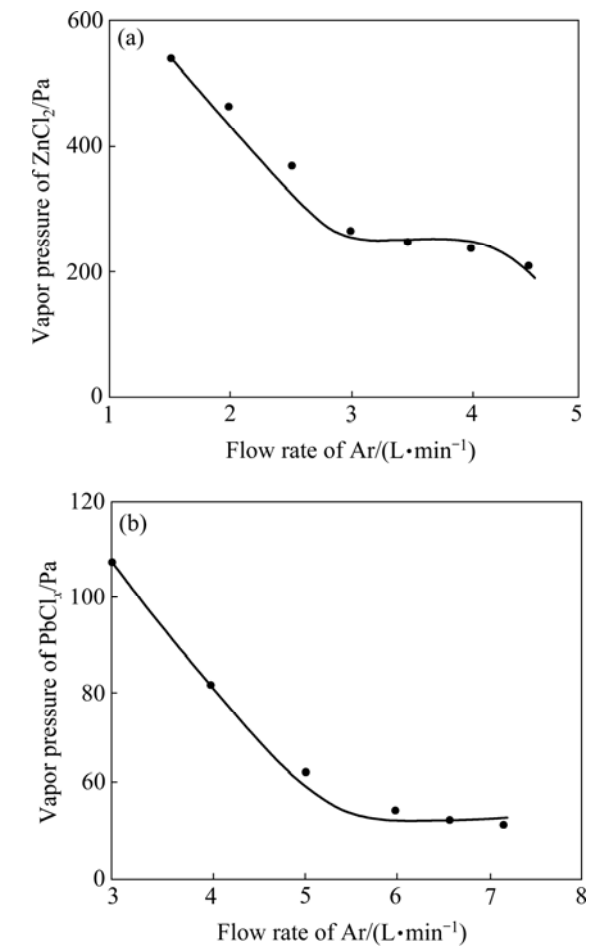


图 4 ZnCl₂ 蒸气压与 Ar 流速的关系曲线及 PbCl/PbCl₂ 蒸气压与 Ar 流速的关系

Fig.4 Relationships among vapor pressure of ZnCl₂ and flow rate of Ar(a) and vapor pressure of lead chlorides versus flow rate of Ar(b)

言, 在对应条件下, 3~4.5 L/min 为合适的流速区间, 该区间内对应的蒸气压为该条件下的 ZnCl_2 的蒸气压; 而对于含 Pb 样品而言, 6~6.5 L/min 为对应条件下的合适的流速空间, 其对应的蒸气压为该条件下 $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 二者的蒸气压之和。

2.2 温度和渣成分对 ZnCl_2 饱和蒸气压的影响

2.2.1 温度的影响

不同温度条件下 C 渣中 ZnCl_2 饱和蒸气压与温度的关系如图 5 所示。

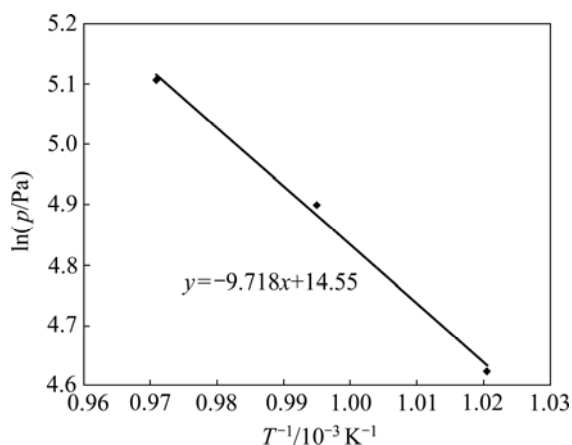


图 5 C 渣中 ZnCl_2 饱和蒸气压与温度的关系

Fig.5 Saturated vapor pressure of ZnCl_2 versus temperature in C-slag

从图 5 可以看出, ZnCl_2 的饱和蒸气压随温度的增加而急剧升高, 且在 980~1 030 K 温度下 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$ 体系中 ZnCl_2 的饱和蒸气压的对数与温度的倒数之间呈明显的直线关系, 如式(11)所示, 前人的研究也发现了相似的变化趋势^[19]:

$$\ln p = -9\,718/T + 14.55 \quad (11)$$

2.2.2 渣成分的影响

不同体系中 ZnCl_2 的饱和蒸气压如图 6 所示。图中括号内数据分别为 FeO 含量和碱度 R 。

从图 6 可以看出, 体系的组成尤其是渣成分对 ZnCl_2 饱和蒸气压有明显影响。按 ZnCl_2 蒸气压由大到小排序的顺序为 F 渣体系、S 渣体系、C 渣体系。F 渣体系中 ZnCl_2 挥发能力最强可归结为以下两个原因: 1) F 渣碱度最低, ZnCl_2 生成反应可用式(12)表示, 低碱度有利于降低体系中 CaO 活度, 进而促进反应式(12)向右进行, 此外, 前人的研究表明, 渣中碱度越高 Cl^- 活度越低^[20-21], 因此高碱度会抑制氯化物挥发; 2) F 渣具有最高的 FeO 含量, 体系中较高的 FeO 含量

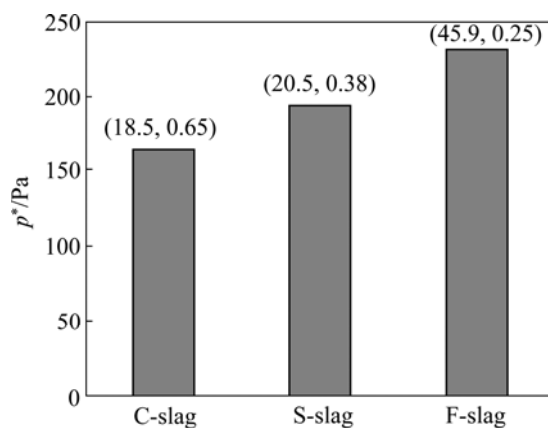


图 6 不同渣体系中 ZnCl_2 的饱和蒸气压

Fig.6 Saturated vapor pressure of ZnCl_2 in different kinds of slag

会提高 ZnO 活度, 进而有效促进 ZnCl_2 形成和挥发(式(12))。但从 C 渣与 S 渣体系的结果来看, 二者渣相中 FeO 含量相差不大(分别为 18.5%和 20.5%), 但 ZnCl_2 的蒸气压值呈现一定程度的差别, 主要原因是 S 渣体系中碱度较低, 使得 S 渣体系中 ZnCl_2 的饱和蒸气压明显比 C 渣体系中大。说明渣成分中, 碱度对 ZnCl_2 蒸气压的影响较 FeO 含量更显著。



2.3 温度及渣成分对 Pb 氯化物饱和蒸气压的影响

2.3.1 温度的影响

在不同温度条件下, C 渣体系中 $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 蒸气压与温度的变化曲线如下图 7 所示。由图 7 可以看出, $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 蒸气压随温度升高而升高, 且 $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$

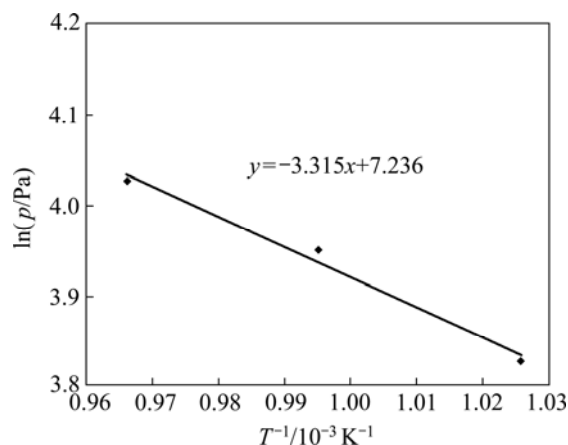


图 7 C 渣中 Pb 氯化物饱和蒸气压随温度的变化

Fig.7 Change of saturated vapor pressure of lead chlorides with temperature in C-slag

蒸气压的对数与温度的倒数之间也呈现较好的线性关系, 即

$$\ln p = -3\,315/T + 7.236 \quad (13)$$

通过与 ZnCl_2 比较可知(见图 5), $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 的蒸气压随温度升高而升高的幅度相对较小。图 8 所示为在 C 渣体系中 $n(\text{Cl})/n(\text{Pb})$ 随温度的变化关系。由图 8 可以看出, $n(\text{Cl})/n(\text{Pb})$ 随温度升高而降低, 说明高温条件下有利于 PbCl 的形成, 从而抑制 PbCl_2 的生成, 这与前面热力学计算的结果(见图 1(b))相一致。但由于纯 PbCl_2 物质的饱和蒸气压比纯 PbCl 高^[22], 进而同样活度条件下, 从 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系中溢出时, PbCl 蒸气压要比 PbCl_2 的低。因此, 随着温度的升高, PbCl 比例升高, 会导致 C 渣体系中 $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 二者蒸气压之和随温度升高而增大的程度有限, 这也是与 ZnCl_2 相比, $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 蒸气压随温度变化而变化幅度较不明显的主要原因。

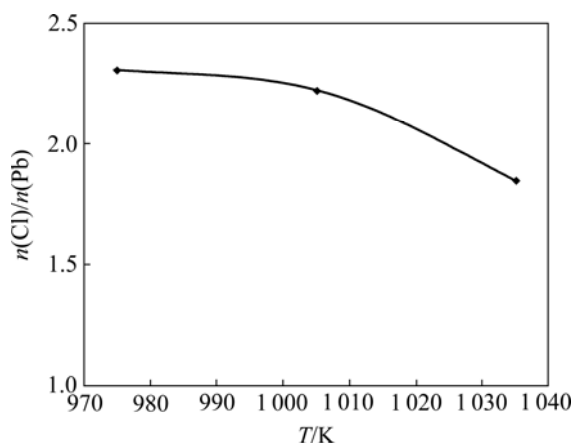


图 8 在 C 渣体系中 $n(\text{Cl})/n(\text{Pb})$ 与温度关系

Fig.8 Relationship between $n(\text{Cl})/n(\text{Pb})$ and temperature in C-slag

2.3.2 渣成分的影响

图 9 所示为不同渣体系中 $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 蒸气压的变化, 图中括号内数据分别为 FeO 和 Fe_2O_3 含量以及碱度 R 。

由图 9 可以看出, 体系中的渣成分对于 $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 的蒸气压有一定影响。按 $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 蒸气压大小排序, 其由大到小的顺序与 ZnCl_2 中的情况相同: 即 F 渣体系, S 渣, C 渣。同样, F 渣体系中 $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 挥发能力最强可归结为以下两个原因: 1) F 渣碱度最低, PbCl_2 、 PbCl 的生成反应可分别用式(14)和(15)表示, 低碱度有利于降低体系中 CaO 活度, 进而促进式(14)

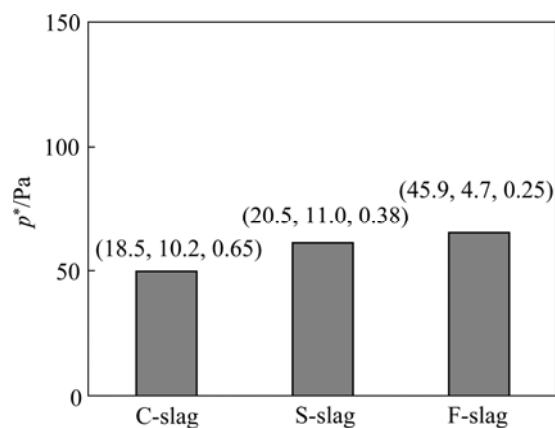


图 9 不同渣体系中 Pb 氯化物的蒸气压

Fig.9 Saturated vapor pressure of lead chlorides in different kinds of slag

和(15)向右进行, 另外高碱度条件下 Cl 的活度呈下降趋势^[20-21], 也说明高碱度同样会抑制 Pb 氯化物挥发; 2) F 渣具有最高的 FeO 含量, 一方面高 FeO 含量会促进式(14)向右进行, 另一方面 FeO 含量升高提高 PbO 在体系中的活度, 进而有效促进 Pb 氯化物的形成和挥发, 即

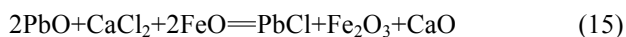


图 10 所示为不同渣系条件下 $n(\text{Cl})/n(\text{Pb})$ 值随不同体系的变化情况(图中括号内数据分别为 FeO 含量和 R)。由图 10 可以看出, $n(\text{Cl})/n(\text{Pb})$ 由大到小递减的顺序为 C 渣、S 渣、F 渣, 说明 F 渣体系中 PbCl 所占比例最高, 而 C 渣体系中 PbCl_2 比例最高。其原因可能如下: 与 C 渣和 S 渣相比, F 渣中较高的 FeO 含量会

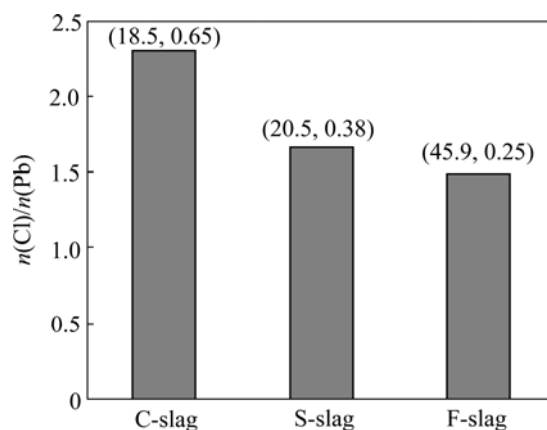


图 10 975 K 时 $n(\text{Cl})/n(\text{Pb})$ 随渣组成的变化

Fig.10 Change of $n(\text{Cl})/n(\text{Pb})$ with slag components at 975 K

推动式(15)向右进行, 进而促进 PbCl 的生成。理论上讲, F 渣碱度最低, 相应地由已有研究结果可知, Cl 活度最高^[20-21]; 与 PbCl 相比, PbCl_2 的生成应该更为有利, 但实际结果并非如此, 说明在渣成分中, 与碱度相比, FeO 含量对 Pb 氯化物生成种类(PbCl 和 PbCl_2)的影响更为明显。

另外, 与图 7 ZnCl_2 中蒸气压随渣成分的变化情况相比, 图 9 显示的 $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 总的蒸气压值随渣成分变化幅度较小。其原因是在不同的体系中, PbCl 与 PbCl_2 的比例发生了变化。虽然在 F 渣中, 低碱度和高 FeO 含量均有利于 Pb 氯化物的形成和挥发, 但与 C 渣及 S 渣相比, 由于 PbCl 所占比例较高, 且与 PbCl_2 相比, PbCl 蒸气压较低, 致使 F 渣体系中 $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 二者的蒸气压之和增加幅度有限。因此, 不同体系中渣成分虽然对 PbCl 和 PbCl_2 生成比例有一定影响, 但对二者的蒸气压之和影响幅度并不大。

3 结论

1) 在 970~1 030 K 温度条件下, 所测体系中 ZnCl_2 及 $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 蒸气压随温度增加而增加, 且二者蒸气压的对数与温度的倒数之间呈较好的线性关系。

2) 在含 Pb 样品试验中, $n(\text{Cl})/n(\text{Pb})$ 随温度升高而降低, 说明高温条件有利于 PbCl 的形成, 但由于 PbCl 蒸气压与 PbCl_2 的相比较低, 因此, $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 蒸气压随温度升高增加的幅度与 ZnCl_2 的相比较为不明显。

3) 渣成分对于 ZnCl_2 及 $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 蒸气压有明显影响。在不同体系中, ZnCl_2 及 $\text{PbCl}/\text{PbCl}_2$ 蒸气压值由大到小递减的顺序为 F 渣、S 渣和 C 渣, 其主要原因是 F 渣中较低的碱度, 较高的 FeO 含量会促进 Zn 和 Pb 氯化物的形成和挥发。

4) 在含 Pb 样品的试验中, $n(\text{Cl})/n(\text{Pb})$ 从小到大递增的顺序为 F 渣、S 渣、C 渣, 说明高 FeO 含量有利于 PbCl 的形成, 且相对于碱度而言, FeO 含量对 Pb 氯化物生成种类的影响更为显著。

REFERENCES

- [1] CHOU S Y, LO S L, HSIEH C H, CHEN C L. Sintering of MSWI fly ash by microwave energy[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(1): 357-362.
- [2] REIJNDERS L. Disposal, uses and treatments of combustion ashes: A review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2005, 43(3): 313-336.
- [3] YOO J M, KIM B S, LEE J C, KIM M S, NAM C W. Kinetics of the volatilization removal of lead in Electric Arc Furnace dust[J]. *Materials Transactions*, 2005, 46(2): 323-328.
- [4] HUANG S J, CHANG C Y, MUI D T, CHANG F C, LEE M Y, WANG C F. Sequential extraction for evaluating the leaching behavior of selected elements in municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(1): 180-188.
- [5] JUNG C H, OSAKO M. Thermodynamic behavior of rare metals in the melting process of municipal solid waste (MSW) incineration residues[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(2): 279-288.
- [6] JAKOB A, STUCKI S, KUHN P. Evaporation of heavy metals during the heat treatment of municipal solid waste incinerator fly ash[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(9): 2429-2437.
- [7] WOBST M, WICHMANN H, BAHADIR M. Distribution behavior of heavy metals investigated in a laboratory-scale incinerator[J]. *Chemosphere*, 2001, 44(5): 981-987.
- [8] ABANADES S, FLAMANT G, GAUTHIER D. Kinetics of heavy metal vaporization from model wastes in a fluidized bed[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(17): 3879-3884.
- [9] FALCOZ Q, GAUTHIER D, ABANADES S, FLAMANT G, PATISSON F. Kinetic rate laws of Cd, Pb, and Zn vaporization during municipal solid waste incineration[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(6): 2184-2189.
- [10] 王楠, 邹宗树, 山口周. 垃圾焚烧灰渣熔融处理重金属氧化-挥发反应分析[J]. *东北大学学报*, 2005, 26(9): 874-877.
WANG Nan, ZOU Zong-shu, YAMAGUCHI S. 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.
- [11] ABANADES S, FLAMANT G, GAGNEPAIN B, GAUTHIER D. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration[J]. *Waste Manage Res*, 2002, 20 (1): 55-68.
- [12] SAKAI S, HIRAOKAB M. Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes[J]. *Waste Management*, 2000, 20(2): 249-258.
- [13] RIO S, VERWILGHEN C, RAMAROSON J, NZIHO A, SHARROCK P. Heavy metal vaporization and abatement during thermal treatment of modified wastes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(3): 521-528.
- [14] WANG K S, CHIANG K Y, CHU W T. Fate and partitioning of heavy metals affected by organic chloride content during a simulated municipal solid waste incineration process[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 1997, A32(7): 1877-1893.
- [15] CHAN C C Y, KIRK D W. Behaviour of metals under the

- conditions of roasting MSW incinerator fly ash with chlorinating agents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, B64(1): 75–89.
- [16] 付中华, 张延玲, 王玉刚, 李士琦, 韩先会. 复杂体系中物质饱和蒸气压测试装置的设计及有效性检验[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(7): 1433–1439.
- FU Zhong-hua, ZHANG Yan-ling, WANG Yu-gang, LI Shi-qi, HAN Xian-hui. Designing and testing of the apparatus to measure matter's saturated vapor pressure in complex system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(7): 1433–1439.
- [17] ABANADES S, FLAMANT G, GAGNEPAIN B, GAUTHIER D. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration[J]. *Waste Manage Res*, 2002, 20(1): 55–68.
- [18] BALE C W, CHARTRAND P, DEGTEROV S A, ERIKSSON G, HACK K, MAHFOUD R B, MELANÇON J, PELTON A D, PETERSEN S. FactSage thermochemical software and databases[J]. *CALPHAD*, 2002, 26(2): 189–228.
- [19] ZHANG Yan-ling, SHIBATA E, KASAI E, NAKAMURA T. Vapor pressure of zinc and chloride in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag system[J]. *Materials Transaction*, 2006, 47(5): 1341–1346.
- [20] 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 Int*, 2002, 42(10): 1065–1070.
- [21] HIROSUMI T, MORITA K. Solubility of chlorine in aluminosilicate slag systems[J]. *ISIJ Int*, 2000, 40(10): 943–948.
- [22] 付中华, 张延玲, 王玉刚, 李士琦. 熔融条件下飞灰中 Zn、Pb 的挥发行为及其影响因素[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(S1): 473–481.
- FU Zhong-hua, ZHANG Yan-ling, WANG Yu-gang, LI Shi-qi. Vaporization behaviors of Zn and Pb in fly ash and the effects of influential factors in smelting process[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, 9(S1): 473–481.

(编辑 龙怀中)