

垃圾焚烧飞灰玻璃化的控制参数

张金龙, 李要建, 王贵全, 邓 晶, 徐永香, 盛宏至
(中国科学院力学研究所, 北京 100190)

摘 要: 通过模拟飞灰残渣的方法, 研究了垃圾焚烧飞灰玻璃化技术中玻璃体的形成条件, 实验发现 1350 °C 下 Cl 和 S 不影响玻璃体的形成; 相比于在炉内慢速冷却, 熔体经空气中自然冷却更容易形成玻璃体; 空气自然冷却时, 高 Ca 组分比高 Na 组分更难形成玻璃体, 而炉内慢速冷却时, 高 Na 组分更难形成玻璃体; Al 对玻璃体的形成具有促进和抑制的双重作用; B₂O₃ 可以代替 SiO₂ 组建网络结构形成玻璃体. 定义 O/F , 给出计算公式中各系数的经验值, 得出玻璃体的形成条件为炉内慢速冷却时, $O/F < 3.2$; 空气自然冷却时 $O/F < 3.4$. 利用深圳市生活垃圾焚烧飞灰与添加剂 SiO₂ 和 B₂O₃ 的玻璃化实验进一步验证了玻璃体的形成条件.

关键词: 焚烧; 飞灰; 玻璃化; S; Cl; SiO₂

中图分类号: X705 文献标志码: A 文章编号: 1006-8740(2012)02-0186-06

Parameter on Waste Incinerator Fly Ash Vitrification

ZHANG Jin-long, LI Yao-jian, WANG Gui-quan, DENG Jing, XU Yong-xiang, SHENG Hong-zhi
(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The vitrification parameter was investigated by cooling and solidifying the molten simulated municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash. The results indicated that the vitrification was unaffected by Cl and S from fly ash in melting process at 1350 °C; the melt was more easily vitrified by air cooling than by in-furnace cooling; Ca²⁺ had more destructive effect on vitrification network structure than Na ion in the air-cooling condition, and the reverse happened in in-furnace cooling condition; Al ion played a dual role in the vitrification process; a part of B ion could replace Si ion to build the network structure as network former. O/F was defined, the empirical data of coefficient were given, and the condition for vitrification was obtained, i.e. $O/F < 3.2$ in the case of in-furnace cooling and $O/F < 3.4$ in the case of air cooling, which was validated by MSWI fly ash, sampled from MSWI plant in Shenzhen, vitrified with SiO₂ and B₂O₃.

Keywords: incinerate; fly ash; vitrification; S; Cl; SiO₂

焚烧法具有资源化、减量化的技术优势, 作为主要的固体废物(城市生活垃圾、医疗废物、工业固体废物等)处理手段正在被广泛应用, 但是焚烧并不能一次性解决垃圾和废物的无害化问题^[1]. 在焚烧过程中会产生焚烧飞灰, 因其重金属浸出率高于国家标准, 被列为国家危险废物. 若按处理量 3% 的飞灰产量计算, 2009 年我国生活垃圾焚烧飞灰的产量已达到 60 万吨. 熔融玻璃化技术是将焚烧飞灰配合辅助

添加剂加热熔融, 经冷却形成化学性质稳定的玻璃体, 玻璃体的主体结构为由 [SiO₄] 四面体构成的“短程有序、长程无序”的网络结构^[2], 重金属及其他金属阳离子链接在网络结构当中, 玻璃体的重金属浸出率极低^[3], 可以作为铺路等建筑材料. 熔融玻璃化技术根据熔融方式不同分为电熔融法和燃烧熔融法, 等离子体玻璃化技术是电熔融法之一, 具有操作简易、升温快速、气氛可控、设备体积小、能量输入灵活等

收稿日期: 2011-05-01.

基金项目: 中国科学院知识创新工程领域前沿项目资助.

作者简介: 张金龙 (1983—), 男, 博士研究生, dillon_911@163.com.

通讯作者: 盛宏至, hz_sheng@imech.ac.cn.

技术优势,具有工业应用前景,但相应的基础研究尚不足.

玻璃化技术的关键是形成玻璃体,国内外学者开展了相关研究. Haugsten 等^[4]实验指出冷却速率越快,越容易形成玻璃体. Li 等^[5]发现碱基度在 0.24 ~ 1.24 时可得到无定形的玻璃体. Park 等^[6]在实验中提高 SiO₂ 含量,使玻璃化效果大大提高. Guo 等^[7-8]通过实验发现,当碱基度大于 0.99 时,不管是空气冷却还是水淬冷却都有结晶相析出. 李要建^[9]使用等离子体电弧熔融法得到了良好的玻璃体,并从玻璃体硅氧网络结构角度指出形成玻璃体的条件是氧硅比小于 3,当氧硅比大于 3 时就会有结晶相析出,而碱基度并不适合作为衡量玻璃体形成的参数.

加入少量 B₂O₃ 是降低熔融温度、节约能耗的有效方法. 焚烧飞灰如以硅钙为主,氧硅比可以作为形成玻璃体的控制条件,但是当焚烧飞灰中其他元素含量较多,且添加如 B₂O₃ 等能组建网络结构的成分时,氧硅比就不再适合作为玻璃体形成的条件,需要研究新的玻璃体形成条件.

本文前期工作探索了等离子体电弧熔融法的玻璃体形成条件^[10],但是等离子体电弧温度过高,难以用接触式方法测量熔体温度,同时由于弧光影响,光学非接触方法也很难准确测量熔体温度,其升温 and 降温过程也不易控制,所以不适合进行机理性研究,因而本文采用硅碳棒电阻式熔融炉开展玻璃化的控制参数研究.

1 实验装置和冷却方式

实验冷却条件分为停止加热后搁置坩埚在炉内的慢速冷却(炉冷)和从炉膛中取出坩埚放置在空气中的自然冷却(空冷). 熔融炉的最高工作温度 1 350 °C,标定功率 5 kW,控温精度 ± 1 °C,实验气氛为空气. 使用 CIT-1TD 比色式红外测温仪(900 ~ 3 000 °C)测量坩埚物料表面在炉冷和空冷时的降温曲线如

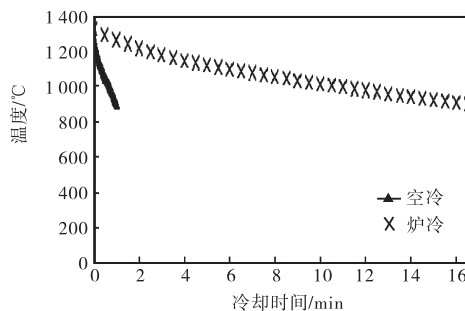


图 1 炉冷与空冷的降温曲线

图 1 所示,可以看出从 1 350 °C 冷却到 900 °C,炉冷需要 16.5 min,而空冷只需要 1 min.

2 飞灰高温残渣组分和模拟方法

实验使用的焚烧飞灰收集于深圳市某生活垃圾焚烧厂的布袋除尘器,表 1 为 XRF-1800 顺序扫描 X 射线荧光光谱仪测量的焚烧飞灰主要成分. 将 100 g 飞灰分别在 1 050 °C、1 150 °C、1 250 °C 和 1 350 °C 温度下保持 40 min,空冷后得到残渣,使用 S 4800 冷场发射扫描电子显微镜焚烧飞灰(EDX)测量残渣的主要元素含量,检测结果如图 2,其中 25 °C 表示焚烧飞灰的初始成分.

表 1 焚烧飞灰的成分分析

化学成分	质量分数/%	化学成分	质量分数/%
CaO	44.57	Fe ₂ O ₃	1.36
MgO	1.10	Al ₂ O ₃	1.07
K ₂ O	7.69	SO ₃	6.75
Na ₂ O	10.05	Cl	19.80
SiO ₂	6.76		

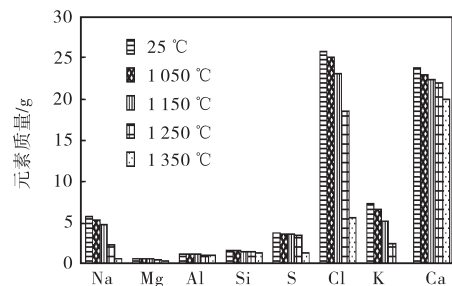


图 2 高温残渣的主要元素质量

图 2 显示随温度的升高,元素 Mg、Al 和 Si 的质量几乎不变;元素 Na、K、Ca 和 Cl 的质量逐步下降;元素 S 在 1 250 ~ 1 350 °C 会大量挥发,导致在 1 350 °C 时质量陡降. 1 350 °C 时,原灰中 87% 的 Na、61% 的 S、78% 的 Cl、100% 的 K 和 16% 的 Ca 挥发到气相中,此时 S 和 Cl 的含量很少,相对来讲更容易玻璃化.

为进一步考察 1 350 °C 时残渣中 S 和 Cl 对玻璃化的影响,在 100 g 焚烧飞灰中分别添加 15 g 和 20 g 的 SiO₂,在 1 350 °C 下保持 40 min,空冷后得到产物,测量产物中 S 和 Cl 的质量,见图 3. 从图 3 的对比可以看出 S 和 Cl 的质量会随 SiO₂ 添加量的增加而显著减少,说明物料中 SiO₂ 质量的升高会促进 S 和 Cl 的挥发. 另外,添加 15 g SiO₂ 的产物为含有杂质的玻璃化渣,添加 20 g SiO₂ 的产物经 D8advance 型 X-射线衍射仪检测没有出现尖锐衍射峰,说明形成了良好玻璃体^[10],这就表明在 1 350 °C 下若将

100 g 焚烧飞灰制成良好的玻璃体需要添加 15 g 以上的 SiO₂. 以上两点分析说明焚烧飞灰形成的玻璃体中 S 和 Cl 含量很少,即在 1 350 °C 下研究玻璃体的形成参数时,可以不考虑 Cl 和 S 的影响.

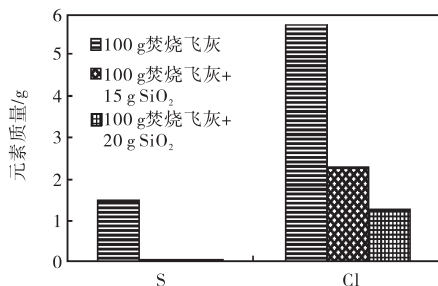


图 3 残渣产物中 S 和 Cl 的元素质量

在上述结论的基础上,飞灰残渣的模拟成分包括 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Na₂O(通过 Na₂CO₃ 引入)和 K₂O(通过 K₂CO₃ 引入)以及添加剂 B₂O₃. 本文中玻璃化控制参数实验的处理温度均为 1 350 °C,升温时间为 5 min,恒温保持时间为 40 min;为更清晰显示组分之间的数量关系,使用摩尔分数形式给出样品的组分含量;冷却方式分为炉冷和空冷两种方式.

3 实验结果与分析

3.1 冷却方式对玻璃体形成的影响

表 2 列出同组分样品在两种冷却方式下玻璃体的形成情况,可以看出加快冷却速率可以促进玻璃体的形成,这与 Haugsten 等^[4]的实验结论相同. 加快冷却速率可以增加熔体结构中聚集体的形成几率^[11],同时受到冷却时熔体黏度迅速升高的影响,聚集体的位置被固定下来,这样就容易形成短程有序而长程无序的玻璃体. 由于不同的冷却方式对玻璃体的形成有很大影响,所以需要在两种冷却方式下分别研究玻璃体的形成条件.

表 2 冷却方式的影响

样品编号	实验组分的摩尔分数					冷却方式	玻璃体
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃		
1#	0.5	0.2	2.8	3.0	0.4	空冷 炉冷	是 否

3.2 Na 和 Ca 对玻璃体形成的影响

在玻璃体的网络结构中 Na 和 Ca 同时与 Si 竞争氧原子并力图按自身结构需要排列. 但由于 Na 和 Ca 在电荷和离子半径上的差异,对网络结构的影响作用有差别,实验数据见表 3. 炉内冷却时,2#和 3#样品中碱金属和碱土金属氧化物提供的氧总数都是

3.5, 2#样品以 Na₂O 为主, 3#样品以 CaO 为主, 其他成分含量相同, 结果显示, 2#样品没有形成玻璃体, 3#样品形成了玻璃体. 这说明炉内冷却时, 高 Na 组分比高 Ca 组分更难形成玻璃体; 对比 4#和 5#样品的结果可以看出, 空冷时, 高 Ca 组分比高 Na 组分更难形成玻璃体.

表 3 Na 和 Ca 的影响

样品编号	实验组分的摩尔分数					冷却方式	玻璃体
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃		
2#	2.5	0.2	0.8	3	0.2	炉冷	否
3#	0.5	0.2	2.8	3	0.2	炉冷	是
4#	1.8	0.2	0.8	2	0.1	空冷	是
5#	0.5	0.2	2.1	2	0.1	空冷	否

从离子势来看, Ca²⁺ 的离子势为 1.89, Na⁺ 的离子势为 1.02, 所以 Ca²⁺ 比 Na⁺ 争夺氧离子的能力强^[12], 在熔体中更容易聚集起晶体结构, 所以高 Ca 组分比高 Na 组分更难形成玻璃体. 但炉内冷却的时间长, 熔体黏度上升缓慢, Na⁺ 的离子半径小、电荷低, 更容易调整位置形成晶体, 而 Ca²⁺ 离子半径大、电荷高, 在熔体中的位置相对 Na⁺ 固定, 所以冷却速率的降低对 Na⁺ 的影响更大, 因而, 在炉内冷却时, 高 Na 组分比高 Ca 组分的样品更难形成玻璃体.

3.3 Al 对玻璃体形成的影响

表 4 显示玻璃体的形成结果随 Al 含量的变化情况, 对比 6#和 3#样品的实验结果可以看出, 由于添加了 Al₂O₃, 6#样品的产物由非玻璃体转变成玻璃体; 对比 3#和 1#样品的实验结果发现, 当 Al₂O₃ 的含量继续增加时, 会使已经形成的玻璃体又变成非玻璃体.

表 4 Al 的影响

样品编号	实验组分的摩尔分数					冷却方式	玻璃体
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃		
6#	0.5	0.2	2.8	3	0	炉冷	否
3#	0.5	0.2	2.8	3	0.2	炉冷	是
1#	0.5	0.2	2.8	3	0.4	炉冷	否

杨晓晶等^[13]利用 Raman 光谱研究 Al₂O₃ 含量对玻璃中结构单元配位体分布的影响发现: 引入 Al₂O₃ 可以使链状结构单元丰度减小、层状结构单元丰度增大, 而三维网络结构单元丰度基本不变化. 李如璧等^[14]利用 MAS NMR 技术对 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元铝硅酸盐玻璃中 Al³⁺ 离子的占位进行了系统的定量研究, 发现进入四面体的 Al³⁺ 与总 Al³⁺ 的比值在 0.60 ~ 0.66. 结合表 4 的实验结果, 可以说明 Al₂O₃ 在玻璃

体形成的过程中发挥着双重作用：一方面结合游离氧形成[AlO₄]四面体结构连接层状网络，起到补网的作用；另一方面未进入四面体的 Al³⁺又限制网络结构的发展。一般来讲，Al₂O₃ 含量较低时有利于玻璃体的形成，含量较高时抑制玻璃体的形成。

3.4 B₂O₃对玻璃体形成的影响

在焚烧飞灰中添加 B₂O₃ 可以显著地降低焚烧飞灰的熔点^[15]，进而可以降低熔融处理温度，这有利于重金属迁移到玻璃体当中^[16]，所以有必要研究 B₂O₃ 对玻璃体形成的影响。表 5 显示添加 B₂O₃ 前后玻璃体的形成情况，对比 1# 和 7# 样品结果可以看出，添加 B₂O₃ 有助于形成玻璃体；对比 3# 和 8# 样品结果可以看出，B₂O₃ 可以替代 SiO₂ 形成玻璃体。

表 5 B₂O₃ 的影响

样品编号	实验组分的摩尔分数						冷却方式	玻璃体
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃		
1#	0.5	0.2	2.8	3	0.4	0	炉冷	否
7#	0.5	0.2	2.8	3	0.4	0.2	炉冷	是
3#	0.5	0.2	2.8	3	0.2	0	炉冷	是
8#	0.5	0.2	2.8	2	0.2	0.5	炉冷	是

B₂O₃ 在网络结构中存在[BO₃]三角体和[BO₄]四面体两种形式的配位体，其中[BO₄]四面体可以与[SiO₄]四面体连接组成网络，而[BO₃]三角体不能与四面体相连，并且会促进熔体分相。但在游离氧充足时，B 更多地形成[BO₄]四面体，少部分形成[BO₃]三角体^[17]。由于 B 同时存在两种结构的配位体，所以与 Si 完全参与网络形成的情况不同，而是大部分以四面体结构连接进网络当中。

3.5 玻璃体的形成条件

在玻璃研究领域依据氧化物在网络结构中发挥的作用，把能够单独形成玻璃体的氧化物称为网络形成体氧化物，如实验组分中的 SiO₂ 和 B₂O₃；把不具有玻璃形成倾向，处于网络之外的氧化物称为网络外体氧化物，如 CaO、K₂O 和 Na₂O；把不能单独形成玻璃、性质介于网络形成体和网络外体之间的氧化物称为网络中间体氧化物，如 Al₂O₃。

从各成分对玻璃体影响的实验分析中可以看出，形成玻璃体的关键是网络外体氧化物与网络形成体氧化物的数量关系。定义 *O/F* 为某熔融温度下组分中相对氧含量与网络形成体含量的比值

$$O/F = [C_1(n_{Na_2O} + n_{K_2O}) + C_2n_{CaO} + 2n_{SiO_2} + 3n_{Al_2O_3} + 3n_{B_2O_3}] / [n_{SiO_2} + 2C_3n_{Al_2O_3} + 2C_4n_{B_2O_3}]$$

式中：*n_i* 表示 *i* 物质的摩尔分数，*i* = Na₂O, K₂O,

CaO, SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃；C₁ ~ C₄ 为系数。

在两种冷却方式下，通过改变样品的组分比例，共设计了 43 组实验，观察不同组分的玻璃体形成情况。依据实验结果从玻璃体到非玻璃体，样品的 *O/F* 值由低到高的顺序，确定 C₁ ~ C₄ 的经验值如表 6。

表 6 C₁ ~ C₄ 的经验值

取值条件		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
炉冷	无 B ₂ O ₃	1.00	0.9	0.2	0
	含 B ₂ O ₃	1.00	0.9	0.3	0.8
空冷	无 B ₂ O ₃	0.90	1.0	0.2	0
	含 B ₂ O ₃	0.95	1.0	0.3	0.9

根据表 6 给出的经验值，计算两种冷却方式下实验组分的 *O/F* 值，如图 4 和图 5 所示。实验得到的固体产物分为 3 种：一种形成了良好的玻璃体，表观为均匀、澄清、透明的玻璃态物质；另一种为岩石状的固体，即非玻璃体；还有一种处于两者中间状态的物质，表观为部分区域玻璃化，部分区域为结晶固体，称之为过渡状态。从图 4 和图 5 总结出玻璃体的形成条件为：炉冷时，*O/F* > 3.3 时不能形成玻璃体，3.2 < *O/F* < 3.3 时形成过渡状态的物质，*O/F* < 3.2 时可以形成良好的玻璃体；空冷时，*O/F* > 3.5 时不能形成玻璃体，3.4 < *O/F* < 3.5 时形成过渡状态的物质，*O/F* < 3.4 时可以形成良好的玻璃体。

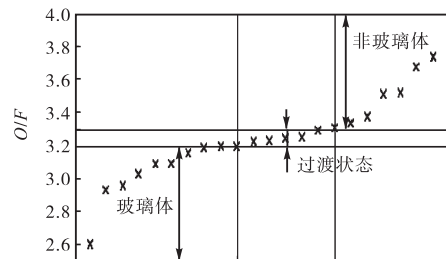


图 4 炉冷时玻璃体的形成条件

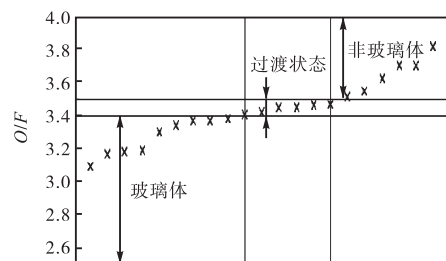


图 5 空冷时玻璃体的形成条件

3.6 焚烧飞灰的玻璃化实验

焚烧飞灰样品在 1350 °C 下保持 40 min 空冷得到高温残渣，其化学成分为 Na₂O 2.28%、MgO 1.74%、Al₂O₃ 4.85%、SiO₂ 10.46%、SO₃ 8.03%、Cl 12.37%、

CaO 60.28%, 此时, 焚烧飞灰的挥发量为 45.45%。以此计算 100 g 焚烧飞灰添加 20 g、15 g 和 10 g 的 SiO₂ 时组分的 O/F 值分别为 3.2、3.5 和 4.0。混合物料的玻璃化实验条件与高温残渣的实验条件相同, 结果显示: 添加 20 g SiO₂ 的组分形成了澄清、透明、均匀的深茶色玻璃体; 添加 15 g SiO₂ 的产物大部分区域为透明的深茶色玻璃态物质, 但在内部镶嵌许多的灰白色球形杂质, 属于过渡状态的物质; 添加 10 g SiO₂ 没有形成玻璃体, 外观为沙石状固体。在加入 10 g SiO₂ 的基础上再添加 5 g B₂O₃ 可以形成良好的绛色玻璃体, 此时组分的 O/F 值为 3.2; 100 g 焚烧飞灰添加 10 g B₂O₃ 也可以形成良好的绛色玻璃体, 此时组分的 O/F 值为 3.2。以上焚烧飞灰的玻璃化实验进一步验证了空冷下的玻璃体形成条件, 说明由模拟方法得出的玻璃体形成条件可以用来指导焚烧飞灰的玻璃化控制参数。

4 结 语

焚烧飞灰玻璃化技术的关键是形成玻璃体, 所以在玻璃化技术的研究中应该以形成玻璃体为前提条件, 在国内外学者的研究中往往忽略了这一点, 孤立地研究某种控制参数的影响作用。本文以研究玻璃体的形成条件为目的, 首先研究了焚烧飞灰在不同温度下元素组分的变化情况, 指出 1 350 °C 的残渣中杂质少、易玻璃化, 并进一步实验证明了 1 350 °C 下 Cl 和 S 不影响玻璃体的形成。在此基础上提出模拟方法, 通过调节模拟组分的配比, 研究了不同组分在玻璃体形成过程中发挥的作用, 提出以 O/F 作为衡量玻璃体形成的参数, 最后通过 43 组实验给出 O/F 计算公式中系数的经验值, 确定了玻璃体的形成条件, 并通过焚烧飞灰的玻璃化实验验证了由模拟方法得出的实验结论。

参考文献:

- [1] Mangialardi T. Sintering of MSW fly ash for reuse as a concrete aggregate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, B87: 225-239.
- [2] Li Yaojian, Tian Junguo, Nie Rui. The formation mechanism of low leaching glassy slag during plasma arc vitrification treatment of fly ash [C]// *Proceedings of the IT3'08 Conference*. Montreal, Quebec, Canada, 2008.
- [3] Nishigaki M. Reflecting surface-melt furnace and utilization of the slag[J]. *Waste Management*, 1996, 16: 445-452.
- [4] Haugsten K E, Gustavson B. Environmental properties of vitrified fly ash from hazardous and municipal waste Incineration[J]. *Waste Management*, 2000, 20: 167-176.
- [5] Li C T, Huang Y J, Huang K L, et al. Characterization of slags and ingots from the vitrification of municipal solid waste incineration ashes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42: 2306-2313.
- [6] Park Kwinam, Hyun Jangsoo, Maken Sanjeev. Vitrification of municipal solid waste incinerator fly ash using brown's gas[J]. *Energy Fuels*, 2005, 19: 258-262.
- [7] Kuo Yiming, Wang Jianwen, Wang Chih-Ta, et al. Effect of water quenching and SiO₂ addition during vitrification of fly ash (I): On the crystalline characteristics of slags[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 991-1001.
- [8] Kuo Yiming, Wang Jianwen, Chao How-Ran, et al. Effect of cooling rate and basicity during vitrification of fly ash (II): On the chemical stability and acid resistance of slags[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 554-562.
- [9] 李要建. 有害元素在等离子体处理危险废物中的迁移规律[D]. 北京: 中国科学院力学研究所, 2009.
Li Yaojian. The Transfer Mechanism of Hazardous Elements During the Process of PP/V Treatment of Hazardous Wastes[D]. Beijing: Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2009 (in Chinese).
- [10] Zhang Jinlong, Li Yaojian, Xu Yongxiang, et al. The impact of additives on the formation and leaching characteristics of the vitrified slag[C]// *International Thermal Treatment Technologies (IT3) & Hazardous Waste Combustors (HWC) 2009*. Bangkok, Thailand, 2009.
- [11] 徐培苍, 李如璧, 尚通明, 等. 硅酸盐熔体团粒结构类声子振动的高温拉曼光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(5): 1261-1265.
Xu Peicang, Li Rubi, Shang Tongming, et al. A study of phonon vibration like modes for aggregation structure in silicate melts by high temperature raman spectrum[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(5): 1261-1265 (in Chinese).
- [12] 赵彦钊, 殷海荣. 玻璃工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 61-62.
Zhao Yanzhao, Yin Hairong. *Glass Technology*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 61-62 (in Chinese).

- [13] 杨晓晶, 李家治, 许淑惠. Al_2O_3 含量对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃结构单元 Q_n 分布影响[J]. 西北轻工业学院学报, 1994, 12(2): 45-50.
Yang Xiaojing, Li Jiazhi, Xu Shuhui. Effect of Al_2O_3 on the distribution of structural Unit q_n in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses by raman spectroscopy[J]. *Journal of Northwest Institute of Light Industry*, 1994, 12(2): 45-50(in Chinese).
- [14] 李如璧, 徐培苍, 莫宣学. 三元硅酸盐玻璃相中 Al_3^+ 离子结构状态的 MASNMR 谱研究[J]. 波谱学杂志, 2003, 20(1): 37-42.
Li Rubi, Xu Peicang, Mo Xuanxue. $^{27}\text{Al}^{3+}$ ions in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aluminosilicate glasses studied by MAS-NMR [J]. *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, 2003, 20(1): 37-42(in Chinese).
- [15] 陈德珍, 张鹤声, 龚佰勋. 垃圾焚烧炉飞灰的低温玻璃固化初步研究[J]. 上海环境科学, 2002, 21(6): 344-350.
Chen Dezhen, Zhang Hesheng, Gong Baixun. Preliminary study on MSWI fly ash vitrification at lower temperature[J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2002, 21(6): 344-350(in Chinese).
- [16] 张晓萱, 席北斗, 王琪, 等. 垃圾焚烧飞灰熔融过程中重金属的固化机理以及熔渣浸出特性的研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(5): 330-332.
Zhang Xiaoxuan, Xi Beidou, Wang Qi, et al. Solidification of heavy metals in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash during melting process and leaching characteristic of its melting products[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2005, 27(5): 330-332(in Chinese).
- [17] 万军鹏, 程金树, 陆平. $n(\text{B}_2\text{O}_3)/n(\text{SiO}_2)$ 对硼硅酸盐玻璃结构和性能的影响[J]. 玻璃与搪瓷, 2007, 35(3): 15-21.
Wang Junpeng, Cheng Jinshu, Lu Ping. Influence of $n(\text{B}_2\text{O}_3)/n(\text{SiO}_2)$ on the structure and properties of borosilicate glass[J]. *Glass & Enamel*, 2007, 35(3): 15-21(in Chinese).