

DOI: 10.11779/CJGE201804008

飞灰固化工程材料在碳化条件下的强度及环境特性研究

唐 强^{1, 2, 3}, 潘玲玲¹, 高玉峰^{2, 3}, 陈 甦^{*1}, 尹立新^{2, 3, 4}

(1. 苏州大学轨道交通学院, 江苏 苏州 215137; 2. 河海大学岩土力学与堤坝工程教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 3. 江苏省岩土工程技术工程研究中心(河海大学), 江苏 南京 210098; 4. 常熟理工学院经济与管理学院, 江苏 常熟 215500)

摘 要: 螯合剂常用于固定重金属污染物, 水泥可有效提升材料的强度, 而碳化效应对水泥基材料工作性能有着显著影响。因此, 采用水泥和螯合剂对固体废弃物焚烧飞灰进行协同处理制备固化飞灰复合工程材料, 并探究碳化效应对其强度及环境友好性的影响。结果表明, 常规养护 28 d 的飞灰复合材料强度达到 3~6 MPa, 高达规范中水泥土强度标准的 7.5 倍, 且其强度随着龄期及水泥掺量的增加而增大, 而碳化效应可有效的提升材料的强度特性; 经处理后的飞灰复合材料中重金属 Cd、Pb、Ni 和 Cr 的浸出分别仅为原灰的 2.0%, 1.0%, 19.2% 和 14.1%, 碳化试样浸出略高, 但仍满足固废浸出标准; 碳化深度随养护龄期的增加而增大, 与水泥掺量呈反比。优良的工作性能和环境友好性使材料在建设工程领域展示出极大的资源化利用潜力和价值。

关键词: 焚烧飞灰; 碳化效应; 固化稳定化; 强度; 环境特性

中图分类号: TU432

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2018)04-0645-10

作者简介: 唐 强(1985-), 男, 副教授, 主要从事环境岩土工程等方面的教学和科研工作。E-mail: tangqiang@suda.edu.cn。

Strength and environmental behaviors of solidified fly ash under carbonation effect

TANG Qiang^{1, 2, 3}, PAN Ling-ling¹, GAO Yu-feng^{2, 3}, CHEN Su¹, YIN Li-xin^{2, 3, 4}

(1. School of Rail Transportation, Soochow University, Suzhou 215137, China; 2. Key Laboratory of Ministry of Education for Geomechanics and Embankment Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. Jiangsu Research Center for Geotechnical Engineering Technology, Hohai University, Nanjing 210098, China; 4. College of Economics and Management, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

Abstract: The cemented solidification/stabilization has been widely adopted for fly ash around the world, since it can effectively enhance strength and restrict heavy metals. However, the carbonation effect has a significant impact on the performance of cement-based materials. Thus, the carbonation on strength characteristics and heavy metal toxicity of samples solidified with cement and chelating agent is evaluated. The test results show that the strength of samples after 28 d of standard curing has reached 3~6 MPa, which is 7.5 times more than that of cement soil. Besides, the carbonated specimens with chelating agent of 6% show the highest strength is more than those with 3% and 9%. Considering the leachability of heavy metals, the leaching concentration of Cd, Pb, Ni and Cr of cement-chelated solidified fly ash is only 2.0%, 1.0%, 19.2% and 14.1% of raw fly ash, respectively. Compared with the samples cured under standard condition, the carbonated specimens show higher leachability. Both of them reach the leaching standards and are environment-friendly. Furthermore, the carbonation depth increases with the curing time and is inversely proportional to the cement content.

Key words: fly ash; carbonation; solidification /stabilization; strength; environmental characteristic

0 引 言

对固体废弃物焚烧处理因其显著的无害减量(减重 80%以上, 减容 90%以上)及资源化(发电、供热、建材)效果, 逐渐受到国内外的广泛认同和大力发展^[1]。在法国、丹麦和波兰等一些发达国家, 固废焚烧处理所占比率达 60%, 在日本这一数据更是高达 90%^[2]。在国内, 自 2004 年至 2015 年, 中国焚烧厂数量从 47

基金项目: 国家自然科学基金项目(51708377); 中国博士后科学基金面上项目(2016M591756); 江苏省自然科学基金青年项目(BK20170339); 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(17KJB560008); 江苏省建设系统科技项目(2016ZD18); 江苏省博士后科研资助计划项目(1601175C); 苏州市建设系统科研项目

收稿日期: 2017-02-06

*通讯作者(E-mail: xiaowozi@hotmail.com)

座迅速增加到 262 座，固废焚烧处理率上升至近 40%^[3]。根据相关规划，中国生活垃圾焚烧能力 2020 年将超过 40 万 t/d，2025 年焚烧能力可达 50 万 t/d。

作为副产物，垃圾焚烧过程中不可避免的产生了大量飞灰，以西欧为例，每年垃圾焚烧将产生 1.2×10^6 t 飞灰^[4]。由于垃圾成分复杂且常含有废旧电池、电器元器件等重金属成分较多的物件，因此，飞灰中富集了高浓度的重金属：澳大利亚焚烧飞灰中 Zn 和 Pb 含量分别为 19000 mg/L 和 4500 mg/L，高达环境质量的 63.3 倍和 45 倍^[5]；日本焚烧飞灰中 Cu、Pb 和 Zn 的含量分别为 1800，3750 和 21000 mg/L^[6]；此外，国内沈阳地区飞灰中 Ni 和 Zn 含量也高达 10761 mg/L 和 1147 mg/L^[7]。

尽管如此，飞灰中极高的 Si、Ca 含量与本身所含有的水硬性成分使其具有了潜在资源化利用价值^[8]。在土木建筑工程领域，考虑到控制重金属的迁移浸出（环境友好性）及提高材料强度（工程特性），化学螯合药剂稳定及水泥固化将同时应用于本研究，对飞灰进行前处理。碳化效应已证明对水泥基材料工作性能及耐久性有着显著影响，因此作为环境友好型的岩土及建筑工程材料，螯合飞灰水泥固化体这一复合材料在碳化效应下的环境及强度特性有必要进行深入研究^[9]。基于以上考量，本研究将以螯合剂和水泥协同处理飞灰制备复合材料，在螯合剂掺量、水泥掺量、养护龄期、碳化条件等因素影响下探究飞灰复合材料强度特性变化规律，并基于重金属浸出特性探讨该复合材料使用中的环境友好性，再结合 XRD（X 射线衍射）、XRF（X 射线荧光光谱分析）、SEM（扫描电镜）、BET-N₂（氮气吸附）等微观理化特性测试结果揭示飞灰强度生成机制及其中重金属污染物稳定化机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本研究中所用飞灰取自苏州市常熟垃圾焚烧厂，该厂位于辛庄镇南湖荡南岸，焚烧量为 600 t/d，飞灰产量高达 25 t/d。前期研究表明，有机螯合剂处理后的飞灰具有较好的抗碱抗酸性能且可有效降低重金属浸出，因此本研究中采用的化学药剂为二硫代氨基甲酸盐螯合剂。本研究所用的水泥为商品化普通硅酸盐水泥，型号为 PO•325。

表 1 所示为飞灰的部分理化特性，根据 JGS 0211 标准测得飞灰的电导率 EC 为 78.3 mS/cm；酸碱度按照规范 JGS 0212 使用 pH 计（PH-2603，Lohand，China）测试。首先，称取过 2 mm 筛的风干飞灰试样 10 g，放入广口瓶中，加入纯水 50 mL（灰水比为 1：5），

振荡 30 min，静置 3 h。第二，将试样悬液倒入小烧杯中至杯中容积的 2/3 处，将小烧杯置于电动磁力搅拌器上。第三，将玻璃电极放入杯中，直至电极球部被悬液浸没，电极与杯底应保持适量距离。最后，待悬液搅拌 1 min 后，使用 pH 计测得飞灰的酸碱度为 12.9。用筛分法和沉降分析法对飞灰进行颗粒粒径分析，飞灰的主要成分为砂粒，含量高达 78.40%，粘粒和粉粒含量分别为 12.59%和 9.01%，不均匀系数、曲率系数分别为 4.99，0.73；此外，根据 BET-N₂测得飞灰的比表面积为 8.008 m²/g，与粉土类似，平均孔径为 84.81 Å，其相关系数为 0.999，表明该测试结果具有较高的可靠性。

表 1 飞灰的基本物理化学指标

Table 1 Physical and mechanical properties of fly ash			
物理指标	标准	单位	飞灰
最小干密度 (非压实)	JIS A 1224	g/cm ³	0.51
最大干密度 (非压实)	JGS A 0162	g/cm ³	0.78
塑限	GB/T50123-1999	%	54.42
液限	GB/T50123-1999	%	85.36
塑限指数	GB/T50123-1999		30.94
膨胀指数	ASTM D 5890-06	mL/2g-sol id	4.00
天然含水量	JIS A 1203	%	2.5
渗透系数	JIS A 1218	m/s	8.92×10^{-7}
pH	JGS 0211		12.9
EC	JGS 0212	mS/cm	78.3
持水性	JGS 0151	%	128.7
粒径分析	GB/T50123—1999		
黏粒(≤0.005 mm)		%	12.59
粉粒(0.075~0.005 mm)		%	9.01
砂粒(2~0.075 mm)		%	78.40
不均匀系数			4.99
曲率系数			0.73
BET-N ₂ 吸附			
相关系数 (R ²)		—	0.999
比表面积		m ² /g	8.008
平均孔径		Å	84.81
总孔容		mL/g	1.812×10^{-2}

表 2 列出了 X 射线荧光光谱分析（XRF）测得飞灰和水泥的化学组成（JSX-3400R，JEOL，日本），XRF 的结果一般以氧化物形式表达。飞灰主要由金属氧化物和非金属氧化物组成^[10]。可以看出，本试验中

所用飞灰的主要元素为 Ca, CaO 含量高达 45.81%, Na₂O、K₂O 和 SiO₂ 含量分别为 3.35%, 3.84% 和 2.66%; 水泥中 CaO、SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量分别为 53.80%, 25.40% 和 8.89%。图 1 为飞灰的 X 射线衍射 (XRD) 图谱, 在 2θ 为 (26.68°, 38.28°, 55.72°, 60.76°, 62.36°)、(29.44°, 48.64°)、(50.80°, 81.60°) 和 34.12° 等角度分别检测到了氯化钙的氢氧化物 (CaClOH)、碳酸钙 (CaCO₃)、氯化钙水合物 (Ca(ClO)₂·4H₂O) 以及氢氧化钙 (Ca(OH)₂), 很好的印证了飞灰的 XRF 测试分析结果。Qian 等对飞灰进行 X 射线衍射试验时采用角度 2θ 为 15°~50°, 且在图谱中检测到了 CaClOH、CaCO₃ 等^[11]; Sua-Iam 等在角度 2θ 为 10°~70° 范围内对飞灰、水泥材料进行了 X 射线衍射, 研究发现飞灰中存在 SiO₂、Al₂O₃ 等^[12]; Tian 等在研究飞灰的物理化学性质和重金属污染时对飞灰的 XRD 衍射角度范围为 10°~70°, 并检测到了 NaCl、KCl 等成分, 均与本试验中 XRD 检测成分一致^[13]。根据 Zhou 等对飞灰 XRD 试验的衍射角度 2θ 从 5° 开始, 在 5°~10° 范围内未检测到有效特征峰^[14]。而 Li 等对飞灰进行 XRD 试验时在 2θ 为 9.0° 处检测到了 SiO₂ 成分, 即在 5°~10° 范围内存在衍射峰^[15]。

表 2 飞灰及水泥材料的化学组成

Table 2 Chemical compositions of fly ash and cement			
化学成分	单位	飞灰	水泥
SiO ₂	%	2.66	25.40
Al ₂ O ₃	%	1.12	8.89
Fe ₂ O ₃	%	0.74	2.02
CaO	%	45.81	53.80
MgO	%	1.00	4.56
SO ₃	%	5.36	3.68
Na ₂ O	%	3.35	0.24
K ₂ O	%	3.84	
TiO ₂	%	0.11	0.31
ZnO	%	0.56	
PbO	%	0.19	

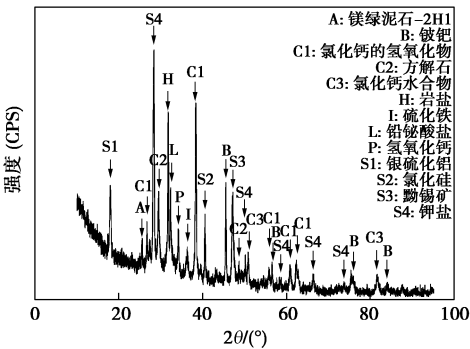


图 1 飞灰的 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD of fly ash

1.2 试验方法

将焚烧飞灰和普通硅酸盐水泥置于电热鼓风恒温干燥箱在 105℃ 条件下烘干 24 h (101-4A, 乐傲, 中

国), 之后放入干燥器中冷却至室温。首先, 按设计配合比 3%, 6%, 9% (螯合剂/飞灰干重) 将添加蒸馏水稀释过的螯合剂溶液倒入飞灰中搅拌均匀并于室温下静置 24 h, 对飞灰进行螯合处理。第二, 将充分螯合后的飞灰溶液置于电热鼓风恒温干燥箱中 105℃ 下烘干并通过干燥器冷却至室温。利用粉碎机将成块的螯合飞灰充分粉碎得到螯合飞灰试样。第三, 将设计配合比为 10%, 20%, 30% 和 40% (水泥/飞灰干重) 的水泥加入螯合飞灰中并搅拌均匀, 然后掺加 60% (蒸馏水/飞灰干重) 蒸馏水充分搅拌, 并将混合浆液注入 70 mm×70 mm×70 mm 试模中振捣密实并包裹聚乙烯薄膜以防止水分过快挥发, 于室温下静置 24 h 后脱模。最后, 将成型后的飞灰复合材料送入恒温恒湿标准养护箱中以温度 20±2℃ 和湿度 90±2% 进行养护 (YH-60B, 鑫鑫路业, 中国), 龄期为 7, 14, 28 d, 养护期间控制各试件间距不小于 50 mm。将需碳化试样放入碳化箱 (HTX-12X, 东吴, 中国), 在碳化温度 20±2℃, 碳化湿度 70%±2%, CO₂ 浓度 20%±3% 条件下分别养护 7, 14 和 28 d。

至对应龄期 (7, 14 和 28 d), 取样并根据 JPEG 40—2007 《公路土工试验规程》采用微机控制电子试验机 (LDS-50, 辰达, 中国), 对不同工况条件下的试样进行无侧限抗压强度测试, 控制轴向应变速度为 1 mm/min, 当百分表达到峰值再继续压 3%~5% 应变值后停止试验。基于试验的准确性, 本试验均设置了 3 个平行样。基于应力位移数据计算其无侧限抗压强度 (q_u)、割线模量 (E_{50}) 和破坏应变 (ϵ)。其中, E_{50} 是一个变形参数, 定义为

$$E_{50} = \frac{\sigma_{1/2}}{2\epsilon_f}, \tag{1}$$

式中, $\sigma_{1/2}$ 是压缩应变为破坏应变一半对应的破坏应力^[16]。

待无侧限抗压强度试验结束后, 从对应试块取样并置于电热鼓风恒温干燥箱在 105℃ 条件下烘干 24 h。将烘干后的样品充分粉碎至颗粒尺寸小于 9.5 mm。根据美国环境保护局法 1311 (毒性浸出程序), 利用 1 mol/L 的冰醋酸和 1 mol/L 的氢氧化钠配置萃取剂, 使得萃取剂的 pH 为 2.88±0.05。其次, 称取 50 g 样品, 按照液固比 20:1 (L/kg) 将飞灰溶于萃取剂中。随后, 将该混合溶液装入 2 L 的提取瓶中, 固定在翻转振荡器上, 在温度 23±2℃ 条件下以 30±2 r/min 的速度翻转震荡 18±2 h。翻转震荡之后, 将混合液通过 0.45 μm 硼硅酸盐玻璃纤维过滤器中过滤并滴加适量硝酸保存。最后, 通过原子吸收分光光度计 (AAS) (TAS—990, 普析通用, 中国) 对不同工况条件下的滤出液中重金属浓度检测^[17-18]。

至不同碳化龄期时 (7, 14 和 28 d), 将飞灰固化体试样通过压力试验机上的劈裂法或干锯法从一端开始破型, 每次切除的厚度为试样的一半。其次, 刷去所切得试样部分断面上残留的粉末。最后, 滴加或喷上酚酞酒精溶液, 约经 30 s 后测量各点碳化深度 (GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》)。对飞灰和螯合飞灰试样进行喷金处理之后, 进行扫描电镜 (SEM) 测试 (JSM-5610LV, 日立, 日本), 加速电压为 10 kV^[19-20]。

2 结果与分析

2.1 强度特性

表 3 所示为常规养护和碳化效应条件下不同配比飞灰复合材料的割线模量 E_{50} 。可以看出, 在常规养护及碳化条件下, 随着水泥掺量和养护龄期的增大, 试样的割线模量大体呈现先增大后减小的趋势。根据 Du 等研究发现, 一方面, 随着水泥从 12% 增加到 18%、养护龄期从 7 d 增加到 90 d, 固化土的割线模量 E_{50} 缓慢增大。另一方面, 割线模量 E_{50} 随着固化土中 Zn 含量的增加而降低, 当 Zn 含量 $\geq 0.05\%$ 时, E_{50} 下降趋势较为明显^[21]。下图 4 可以看出, 养护前飞灰中重金属 Zn 含量为 2.45 mg/L, 随着水泥掺量从 10% 增加到 40%、养护龄期从 7 d 增加到 28 d, Zn 的浸出浓度逐渐减小, 即飞灰固化体中 Zn 的含量增多, E_{50} 显著降低。二者反应同时发生, 试样的割线模量表现为先增大后减小。

表 3 不同配比条件下飞灰固化体的割线模量 E_{50}

Table3 E_{50} of fly ash matrices with different ratios

螯合剂/%	水泥/%	E_{50} /MPa					
		常规养护			碳化效应		
		7 d	14 d	28 d	7 d	14 d	28 d
3	10	6.02	13.55	14.97	12.35	39.73	32.22
	20	14.88	28.71	28.89	34.33	54.13	58.25
	30	23.22	58.93	40.61	20.06	83.49	28.39
	40	20.83	53.66	53.52	38.50	55.74	9.49
6	10	11.41	29.69	15.48	12.98	31.41	10.50
	20	16.87	38.78	9.44	14.09	31.61	29.41
	30	19.83	48.19	35.33	10.02	63.63	14.83
	40	16.71	17.49	13.86	3.19	21.00	27.99
9	10	3.54	1.86	10.70	5.30	8.38	11.32
	20	11.94	15.35	26.48	14.25	9.19	23.83
	30	13.60	20.37	10.05	20.91	20.36	66.17
	40	6.28	14.64	30.29	7.23	9.91	37.34

图 2 和图 3 分别为碳化和常规养护条件下飞灰固化体的破坏应变图和无侧限抗压强度图。在常规养护

条件下, 养护龄期为 7 d 的飞灰固化体强度较低, 范围为 0.29~1.68 MPa。一方面, 飞灰中存在高含量的未燃物, 不仅减少了起胶结作用的水泥水化产物数量, 而且会破坏水化产物的结构, 使水泥体难以形成彼此粘结紧密的整体结构, 因此固化体早期强度较低^[22]。另一方面, 飞灰中的未燃物也会延迟水泥的凝结时间, 其原因是未燃物具有多孔性及疏水性, 容易将水泥熟料包裹在未燃物的微孔内部, 形成保护膜, 阻碍水分与水泥熟料充分接触, 使水化反应延缓, 从而延迟水泥固化的凝结时间, 即在龄期为 7 d 时, 固化体强度普遍较低。

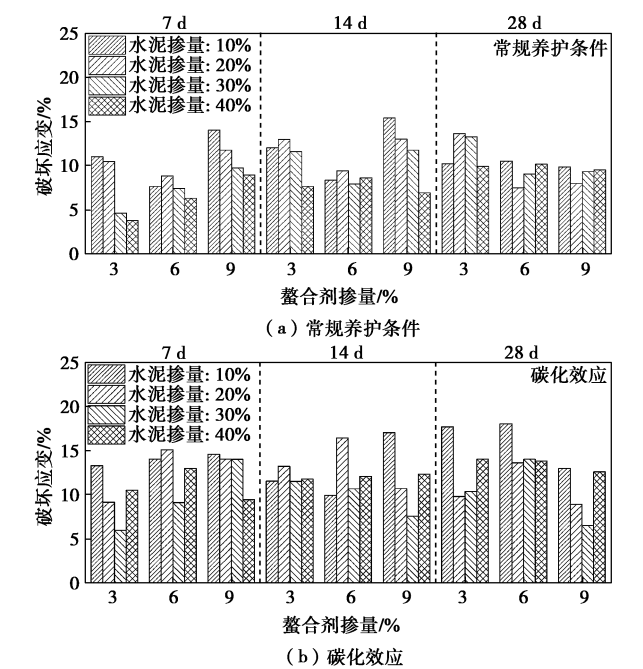


图 2 不同配比条件下飞灰固化体的破坏应变

Fig. 2 Failure strains of fly ash matrices with different ratios

随着养护龄期及水泥掺量的增加, 飞灰固化体无侧限抗压强度显著增大, 破坏应变逐渐减小。当螯合剂掺量为 9%, 水泥掺量为 10%, 飞灰固化体的强度在早期 (7~14 d) 从 0.29 MPa 增长到 0.62 MPa, 增长了 1.14 倍; 而水泥掺量为 40% 时, 固化体强度在早期 (7~14 d) 增长了 2.33 倍。随着水泥掺量的增加, 飞灰固化体在早期强度增长较快。固化体强度主要是由水泥水化作用产生的, 由上表 2 可以看出, 水泥中含有 53.80% 的 CaO, 飞灰中 CaO 含量也高达 45.81%, 水泥和飞灰中的熟料矿物与水迅速发生水化反应和火山灰反应, 生成具有空间网络结构的水合硅酸钙和水合铝酸钙等水合产物。同时, 上表 2 表明, 飞灰中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的含量分别为 2.66% 和 1.12%, 水泥中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 成分分别高达 25.40% 和 8.89%, 水泥水化反应会生成大量的 Ca(OH)₂, Ca(OH)₂ 属于一种碱性激发剂, 可快速激发飞灰和水泥中的 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃

等氧化物的活性,活性 SiO_2 和 Al_2O_3 等具有不饱和键,能与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 电离出的 Ca^{2+} 在有水环境下形成硅酸钙和铝酸钙等水化物,在早期(7~14 d)显著促进了固化体的强度。在水泥掺量 10%~20%条件下,龄期为 14~28 d 的飞灰固化体强度已达到 2~6 MPa,远高于各相关规范中水泥土 0.4~0.8 MPa 的强度标准,除水泥的胶结硬化效果外,飞灰自身所含有的水硬性成分起到了非常显著的作用。

就整合剂掺量而言,在早期(7~14 d),当水泥掺量低于 20%时,飞灰固化体的无侧限抗压强度随着整合剂掺量的增加而降低;当水泥掺量高于 20%时,固化体强度无显著变化。这是由于早期重金属 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等的存在对水泥水化反应存在负面影响,阻碍了水泥水化并延迟了初凝和终凝时间,早期强度较低。查甫生研究指出,重金属的污染可能会对材料的生态功能、强度和工程性质产生不利影响^[23]。随着整合剂掺量增加,重金属 Al^{3+} 、 Pb^{2+} 等主要受到整合剂的稳定化作用,该稳定化作用一方面消耗了水泥和飞灰中大量的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 等成分,使发生水化反应和火山灰反应的物质减少,宏观表现为水泥水化/火山灰反应受到抑制;另一方面整合作用使得飞灰中游离的重金属离子显著减少,促进了水化反应的发生,两者同时进行,宏观表现为强度略有降低^[24]。

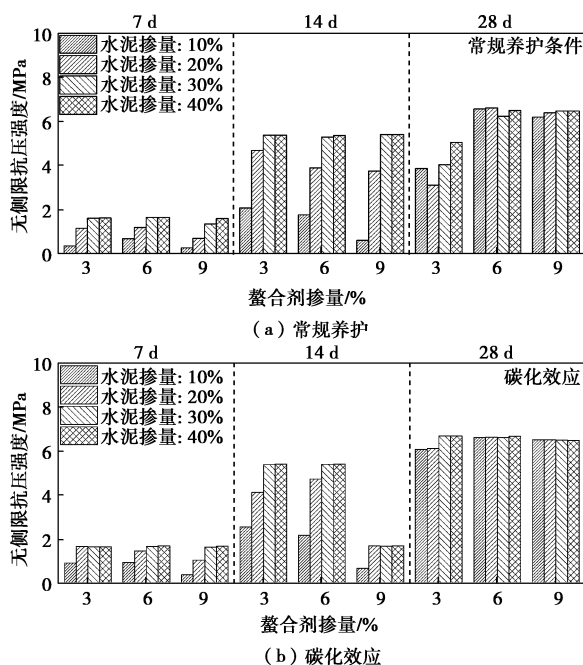
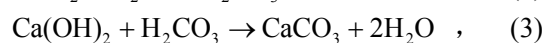
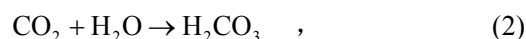


图3 不同配比条件下飞灰固化体的无侧限抗压强度

Fig. 3 Compressive strengths of fly ash matrices with different ratios

在碳化条件下,28 d 龄期的碳化试样强度高达 6.07~6.66 MPa,是水泥土强度标准的 8~15 倍,且碳化试样强度均略大于常规养护试样。就整合剂掺量

而言,整合剂掺量为 6%的试样强度大于整合剂掺量 3%和 9%的试样,即当整合剂掺量为 6%时,飞灰固化体强度最大。针对水泥掺量,水泥掺量对碳化试样强度具有促进作用。当整合剂掺量为 3%,养护龄期为 7 d 时,水泥掺量 40%的试样比水泥掺量 10%的强度增长了 79.95%;养护龄期为 14 d 时,水泥掺量 40%的试件比水泥掺量 10%的强度增长了 111.88%;养护龄期 28 d 时,强度仅增长了 9.83%。同样,在整合剂为 6%,养护龄期为 7 d,水泥掺量 40%的试件比水泥掺量 10%的强度增长了 78.57%;养护龄期为 14 d 时,强度增长了 148.66%;而养护龄期 28 d 时,强度仅增长了 0.87%。由此可以说明,在龄期较短(7 d)时,随着水泥掺量增加,飞灰固化体强度增长较快;龄期为 14 d 是飞灰固化体强度增长最快的期间;龄期为 28 d 时,水泥掺量对飞灰固化体强度影响不大。由上表 1 可以发现,飞灰的比表面积为 $8.008 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 84.81 \AA ,孔隙孔径均较大,在早期(7 d),空气中的 CO_2 易于进入飞灰固化体颗粒间的孔隙中,溶于固化体孔隙溶液中形成碳酸,与氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)反应形成碳酸钙,具有骨架作用,固化体强度增长较快,反应方程如下^[25]



碳化生成的碳酸钙主要以方解石的形式存在,反应所消耗的 Ca^{2+} 由水化硅酸钙(C-S-H)凝胶脱钙获取;碳化后,C-S-H 凝胶的钙硅比降低,浆体的比表面积增大,平均孔径降低^[26]。在硅酸盐水泥中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生碳化反应的同时,C-S-H 也会发生碳化反应,产物会转变成无定形硅胶,Ca/Si 越低、结晶度越差、水泥浆体孔隙溶液中的碱含量越高的 C-S-H 凝胶更易于碳化,且碳化速度越快,深度越大^[27]。在中期(7~14 d),随着水泥掺量的增加,水泥水化反应持续进行,水化产物填充了固化体颗粒间的孔隙,使得固化体密度增大,强度也有所增大^[28]。在后期,一方面,由于固化体颗粒间的孔隙被水化产物所填充,降低了整体渗透率,阻碍了 CO_2 进一步扩散进入系统^[29]。另一方面,随着 CO_2 进一步进入固化体内部孔隙系统,水化产物氢氧化钙和氢氧化镁转变为碳酸钙和碳酸镁的过程会有所减缓。

2.2 重金属浸出特性

图 4 为常规养护条件下不同配比的飞灰固化体的重金属浸出浓度。试验可得,未固化前飞灰中重金属 Cd 和 Pb 的浸出浓度分别为 6.40 和 15.50 mg/L,均超出固体废弃物浸出毒性标准;此外,原灰中 Ni、Cr

和 Cu 的浸出浓度分别为 1.04, 0.85 和 0.19 mg/L。常规养护后, 经过水泥和螯合剂双重稳定化处理后的飞灰复合材料中重金属与原灰相比显著降低, 其中 Cd、Pb 的浸出浓度范围为 0.02~0.13 和 0.04~0.16 mg/L, 仅为原灰的 2.0%和 1.0%; 重金属 Ni、Cr 和 Cu 的浸出浓度范围分别为 0.08~0.20, 0.03~0.12 和 0.03~0.13 mg/L, 均远小于固废浸出标准, 展现出良好的环境友好性。

可以看出, 飞灰中重金属的浸出浓度随着养护龄期增加而减少, 其中 Cd 和 Zn 的浸出浓度降低较为显著。研究表明, 浸提液 pH 对重金属浸出毒性也存在影响。随着浸提液 pH 值的升高, 提液中重金属浓度逐渐降低, 特别是当 pH 值达到 10 左右时, 重金属浸出迅速减少^[30]。而本试验所采用的浸提液 pH 为 2.88 ± 0.05, 呈现酸性, 随着养护龄期的增加, 水泥水化反应持续进行, 提供了高碱性环境, pH 值逐渐增大, 重金属可能同 OH⁻或硅酸盐矿物结合成含钙的盐类, 吸收进高比表面积 of C-S-H 中。在硬化水泥浆体的 C-S-H 结构中, Zn 取代 C-S-H 中的 Ca 或与 C-S-H 表面的 Ca 反应形成 Ca 和 Zn 的氧化物; Pb 通常存在

于水泥熟料颗粒的表面, 抑制水泥的水化。Cu 通常在水泥颗粒表面形成不溶性沉淀物, 从而延缓水泥的水化。Cr 吸收进水化产物 C-S-H 中, 而 Cd 离子沉淀^[31]。

就水泥掺量来说, 水泥对重金属具有一定固化作用, 飞灰中重金属浸出浓度整体呈现下降趋势。这主要与水泥固化机理有关, 一方面, 由下图 5 (a) 可得飞灰结构单元体排列较为疏松且边缘较为毛糙, 比表面积很大且孔容孔径也较大, 水泥水化产物的微孔数量较多, 具有很大的比表面积 (C-S-H 胶体 10-50 m²/g), 大量吸附了重金属离子; 另一方面, 二价和三价重金属阳离子与 Aft (钙矾石) 中的 Ca²⁺和 Al³⁺发生同晶置换作用, 从而将重金属稳定在水泥结构中^[31]。其中重金属 Cr 的浸出浓度在早期 (7~14 d) 先降低, 在后期 (14~28 d) 增大, 这是由于在水泥掺量较低时, Cr 主要受 pH 影响, 固化体包裹吸附为次要因素; 水泥掺量较高时, 重金属 Cr 的浸出浓度随着龄期呈现下降趋势, 固化体的包裹吸附作用开始体现, 与 pH 相互作用使得重金属 Cr 的浸出浓度显著降低^[32]。此外, 螯合飞灰中重金属浸出减少具有显著效果。从图 5 (a) 中飞灰可以看出, 飞灰颗粒边缘较为毛糙, 粒径较小,

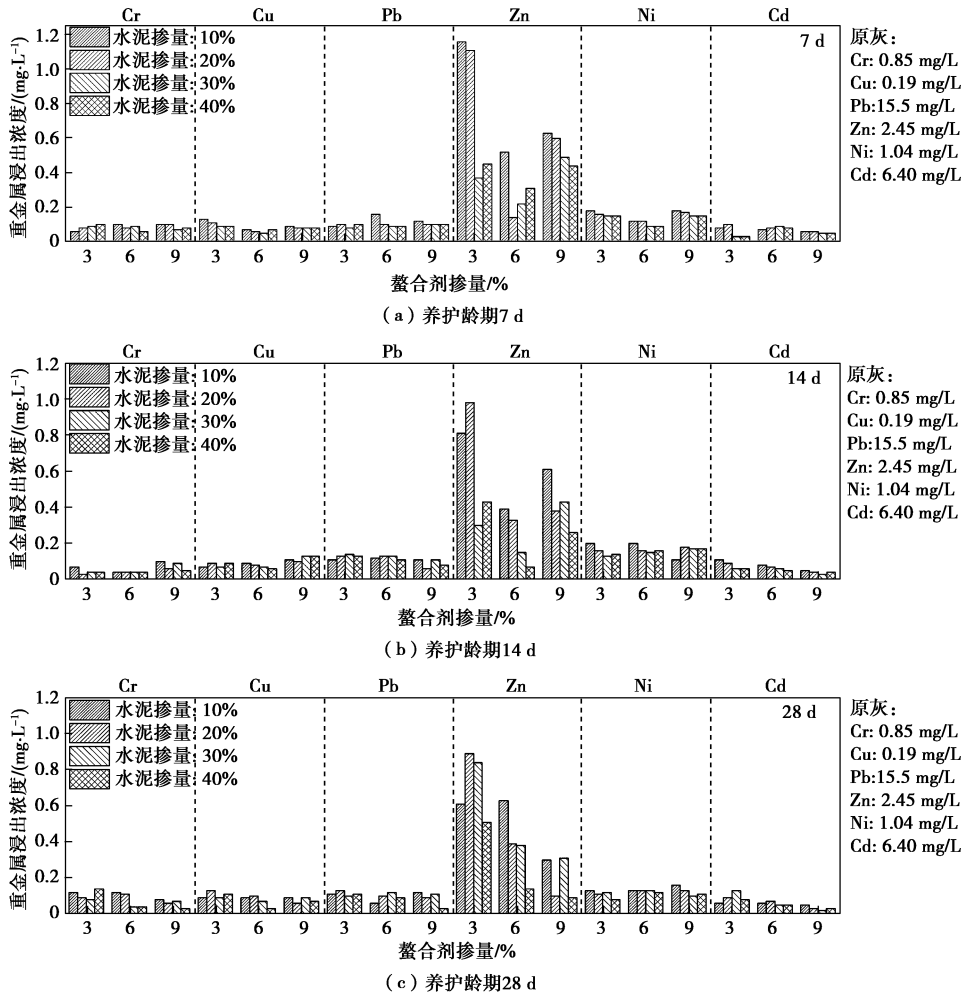
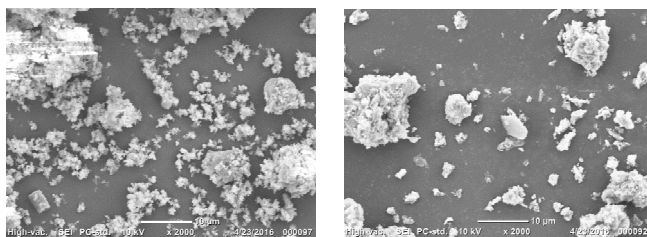


图 4 常规养护条件下固化体重金属浸出浓度

Fig. 4 Leaching concentrations of heavy metals of matrices under standard condition

表面物质结构较为松散,这与 Bhattacharjee 等的观察结果相似^[33]。螯合飞灰如图 5 (b) 所示,螯合飞灰颗粒边缘较为光滑,颗粒之间间距较大,这主要是基于两方面原因。一方面,飞灰与火山灰成分类似。Namarak 等研究发现,早期较高的养护温度会加速火山灰反应和水化反应的进行,固化体密实度增加^[34]。螯合飞灰颗粒在高温 105℃ 烘干过程中加速了火山灰反应的发生,密实度增加,比表面积减小。另一方面,螯合剂的有效基团与飞灰中重金属反应,形成沉淀或共沉淀附着于飞灰颗粒表面或孔隙中,在飞灰表面形成稳定的包裹体,使其拥有较为致密的表面结构,比表面积减小^[35]。因此,减小了螯合飞灰与浸出液的接触面积,降低了飞灰中重金属的浸出;此外,章定文等在研究水泥固化土时发现,当水泥掺量为 12%,水泥完全水化反应所需要的水分为 4%~5.5%^[36]。由上表 1 可以得到,飞灰的持水性能高达 128.7%,螯合飞灰较小的比表面积大大减少了飞灰对水分的吸收,促进了水分与水泥熟料的接触,从而促进了水化反应的进行。螯合剂与重金属螯合反应中,螯合剂分别与 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 反应形成平面正方形结构和四面体结构,与 Fe^{3+} 反应形成正八面体结构,如下图 6 所示^[37]。当螯合剂掺量为 6% 时对重金属 Cu 的稳定化效果最佳,掺量继续增加时,无明显效果。在螯合剂和水泥协同固化稳定化作用下,飞灰中重金属 Pb 的浸出浓度降低了至少 98%,剩余的 2% 是以难溶的金属化合物形式存在,不溶于浸提液。



(a) 飞灰

(b) 螯合飞灰

图 5 飞灰与螯合飞灰的电镜扫描照片

Fig. 5 SEM photos of fly ash and chelated-fly ash

图 7 绘制了碳化作用下重金属 Cr、Cu、Pb、Zn、Ni 和 Cd 在不同配比条件下的浸出浓度。在碳化条件下,固化后的飞灰试样中重金属 Cr、Ni 和 Cd 的浸出浓度范围分别为 0.047~0.141, 0.092~0.219 和 0.022~0.136 mg/L,均略大于常规养护试样;在碳化条件下,飞灰复合材料的浸出浓度虽然有所增大,但整体稳定,且当螯合剂 3%、水泥 10% 条件时浸出均已满足一般固废浸出标准。因此,碳化条件下,飞灰中重金属也得到有效控制,不影响该材料的资源化使

用。

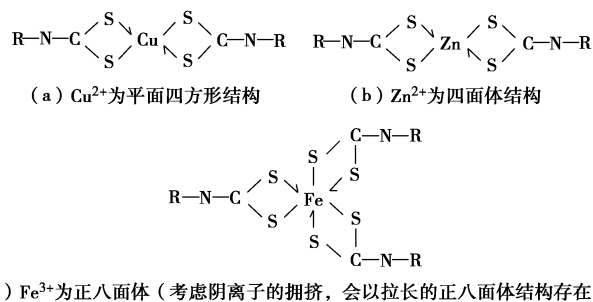
(c) Fe^{3+} 为正八面体 (考虑阴离子的拥挤,会以拉长的正八面体结构存在)

图 6 螯合剂与重金属反应示意图

Fig. 6 Schematic diagram of reaction of chelating agent and heavy metals

对比碳化条件下 7, 14 和 28 d 的重金属浸出浓度可以发现,随着龄期逐渐增加,重金属的浸出浓度显著减小。就水泥掺量而言,重金属 Cr 的浸出浓度随着水泥掺量的增加而减小。Cr 的固定化效果主要取决于铬的氢氧化物的溶解性而不是表面吸附作用,水泥中生石灰的加入使得溶液呈现高碱性,而铬的氢氧化物在该溶液中不溶^[30]。就螯合剂而言,当螯合剂掺量 3% 时,重金属 Pb 浸出浓度范围仅为 0.0679~0.124 mg/L;螯合剂掺量 6% 时,重金属 Pb 浸出浓度范围为 0.0829~0.116 mg/L;螯合剂掺量 9% 时,重金属 Pb 浸出浓度范围为 0.0307~0.130 mg/L。说明在螯合剂和水泥协同固化稳定化作用下,飞灰中重金属 Pb 的浸出浓度降低了 99%。螯合剂显著降低了飞灰中重金属浸出浓度。

2.3 碳化深度特性

就水泥掺量而言,碳化速度随着水泥掺量的增加而减小,飞灰固化体抗碳化能力具有一定的提高。其主要原因是水泥作为一种胶凝材料,不仅能够密实飞灰固化体内部空间,而且水泥在水化过程中产生的碱性物质起到了重要的抗碳化作用,因此随着水泥掺量的增加,飞灰固化体越密实,产生的水化产物越多,其本身的碱性越强,抗碳化能力也越强^[38];此外,碳化 7, 14, 28 d 飞灰固化体碳化深度分别为 2.6, 4.1 及 4.6 mm,碳化速度逐渐降低,先期碳化生成的碳酸钙等沉淀物附着在水泥水化产物表面,阻挡水化产物与二氧化碳接触,阻碍了碳化反应的进一步发生。另外,碳化作用下,试样孔隙体积减小,液相连通程度降低,即土体更加密实,二氧化碳在水泥固化土中的扩散速率减小,导致碳化反应速率减慢^[36]。就螯合剂掺量来说,螯合剂掺量为 6% 的飞灰固化体的碳化深度小于螯合剂 3% 和 9% 的试样,这是由于重金属离子的存在对碳化深度起促进作用。

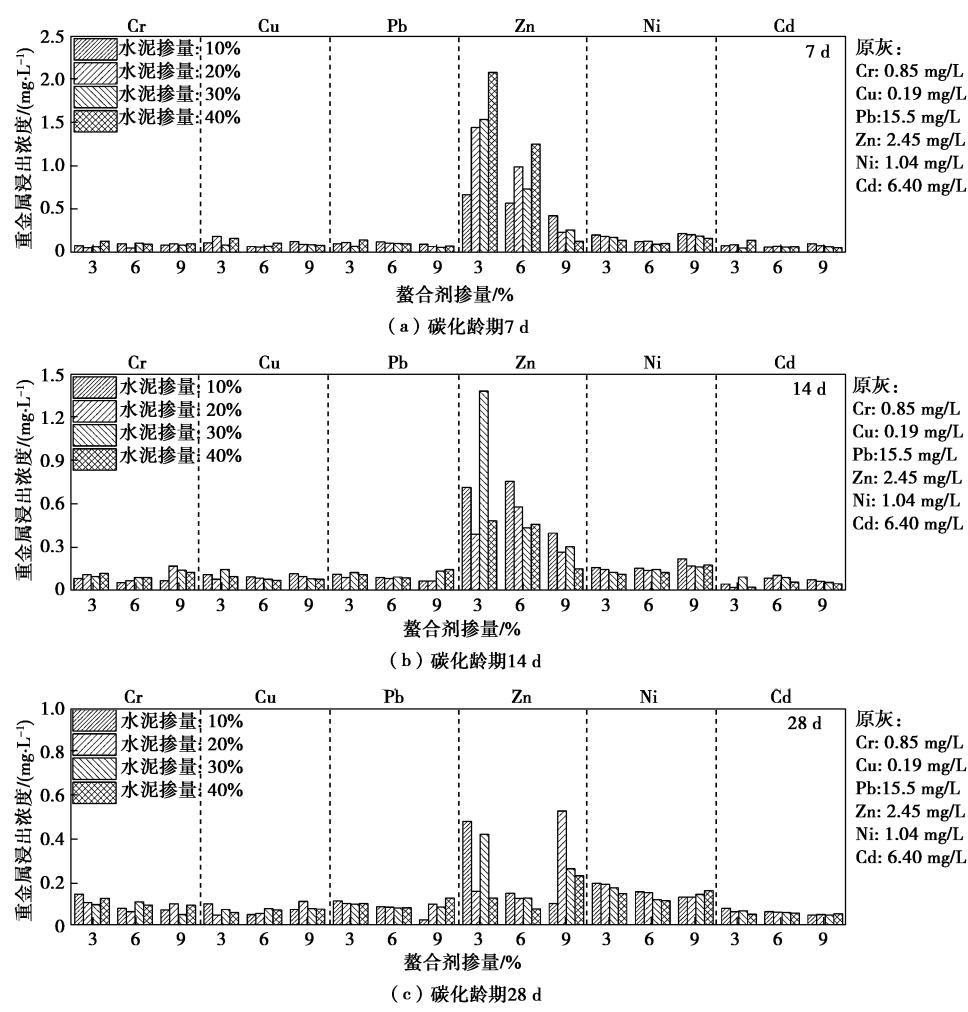


图 7 碳化条件下不同配比飞灰固化体重金属浸出浓度

Fig. 7 Leaching concentrations of heavy metals of matrices under carbonation condition

3 结 语

本文采用水泥和螯合剂协同处理焚烧飞灰，探究飞灰复合材料在碳化效应下强度形成和环境特性的影响，分别从水泥掺量、螯合剂掺量、养护龄期、碳化龄期等角度进行飞灰固化/稳定化的效果研究。结果表明，在强度方面，常规养护 28 d，水泥掺量 10%~20% 的飞灰固化体强度已达到 3~6 MPa，远高于水泥土强度标准，且其强度和 E_{50} 随着养护龄期及水泥掺量的增加而增大，破坏应变逐渐减小。在碳化条件下，碳化试样强度均大于养护试样，且碳化试样强度在早期（7 d）增长较快，中期最快，后期变缓。在浸出方面，经过水泥和螯合剂双重稳定化处理后的飞灰复合材料中 Cd、Pb 的浸出浓度范围为 0.02~0.13 mg/L 和 0.04~0.16 mg/L ，仅为原灰的 2.0% 和 1.0%，碳化试样浸出略高，但两者均满足固废浸出标准，具有良好的环境友好性。在碳化深度方面，碳化深度与养护龄期成正比，与水泥掺量成反比。

参考文献:

[1] 建设部人事教育司等. 城市生活垃圾卫生填埋处理技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005. (Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. The sanitary landfill technology for municipal solid waste[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2005. (in Chinese))

[2] European Commission. Eurostat Statistical books, Europe in figures, Eurostat yearbook 2012[M]. Belgium, 2015.

[3] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 (2002-2015)[DB]. 2015[Dec. 4th]. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj>. (National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. China Statistical Yearbook, 2002-2015[DB]. 2015[Dec. 4th]. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj>. (in Chinese))

[4] GALIANO Y L, PEREIRA C F, VALE J. Stabilization/solidification of a municipal solid waste incineration residue using fly ash-based geopolymers[J]. J Hazard Mater, 2011,

- 185: 373 – 381.
- [5] BENEDIKT N, PHILIPP A, FRANZ W. Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash: a comparison[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, **105**: 195 – 201.
- [6] BRUGGEN V D B, VOGELS G, VAN H P, et al. Simulation of acid washing of municipal solid waste incineration fly ashes in order to remove heavy metals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, **57**(S1/S2/S3): 127 – 144.
- [7] 刘汉桥, 张书庭, 张于峰, 等. 医疗垃圾焚烧飞灰的水泥固化效果试验[J]. *天津大学学报*, 2010, **43**(1): 32 – 36. (LIU Han-qiao, ZHANG Shu-ting, ZHANG Yu-feng, et al. Experiment on solidification of hospital waste incineration fly ash using cement[J]. *Journal of Tianjin University*, 2010, **43**(1): 32 – 36. (in Chinese))
- [8] TANG Q, LIU Y, GU F, et al. Solidification/stabilization of fly ash from a municipal solid waste incineration facility using Portland cement[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016: 1 – 10.
- [9] 徐善华, 孔德亮, 李安邦, 等. 完全碳化混凝土单轴受压力学性能试验[J]. *西安建筑科技大学学报*, 2015, **47**(2): 187 – 191. (XU Shan-hua, KONG De-liang, LI An-bang, et al. Study on mechanical property of carbonized concrete under monotonic loading[J]. *Journal of Xi'an University of Architecture & Technology*, 2015, **47**(2): 187 – 191. (in Chinese))
- [10] TANG Q, ZHANG Y, GAO Y F, et al. Use of cement-chelated solidified mswi fly ash for pavement material: mechanical and environmental evaluations[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2017, **54**: 1553 – 1566.
- [11] QIAN G, ZHANG H, ZHANG X, et al. Modification of MSW fly ash by anionic chelating surfactant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **121**(1): 251 – 258.
- [12] SUA-IAM G, MAKUL N. Rheological and mechanical properties of cement-fly ash self-consolidating concrete incorporating high volumes of alumina-based material as fine aggregate[J]. *Construction & Building Materials*, 2015, **95**: 736 – 747.
- [13] TIAN Z, ZHANG B, HE C, et al. The physiochemical properties and heavy metal pollution of fly ash from municipal solid waste incineration[J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2015, **98**: 333 – 341.
- [14] ZHOU M, GE X, WANG H, et al. Effect of the CaO content and decomposition of calcium-containing minerals on properties and microstructure of ceramic foams from fly ash[J]. *Ceramics International*, 2017, **43**(12): 9451 – 9457.
- [15] LI B, DENG Z, WANG W, et al. Degradation characteristics of dioxin in the fly ash by washing and ball-milling treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **339**: 191 – 199.
- [16] 汤怡新, 刘汉龙, 朱 伟. 水泥固化土工程特性试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2000, **22**(5): 549 – 554. (TANG Yi-xin, LIU Han-long, ZHU Wei. Study on engineering properties of cement-stabilized soil[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2000, **22**(5): 549 – 554. (in Chinese))
- [17] TANG Q, TANG X W, HU M M, et al. Removal of Cd(II) from aqueous solution with activated firmiana simplex leaf: behaviors and affecting factors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**: 95 – 103.
- [18] TANG Q, TANG X W, LI Z Z, et al. Adsorption and desorption behaviour of Pb(II) on a natural kaolin: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, **84**: 1371 – 1380.
- [19] TANG Q, KATSUMI T, INUI T, et al. Influence of pH on the membrane behavior of bentonite amended Fukakusa clay[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, **141**: 132 – 142.
- [20] TANG Q, KATSUMI T, INUI T, et al. Membrane behavior of bentonite amended compacted clay[J]. *Soils and Foundations*, 2014, **54**(3): 329 – 344.
- [21] DU Y J, WEI M L, JIN F, et al. Stress-strain relation and strength characteristics of cement treated zinc-contaminated clay[J]. *Engineering Geology*, 2013, **167**(12): 20 – 26.
- [22] 李江山, 薛 强, 胡竹云, 等. 垃圾焚烧飞灰水泥固化体强度稳定性研究[J]. *岩土力学*, 2013, **34**(3): 751 – 756. (LI Jiang-shan, XUE Qiang, HU Zhu-yun, et al. Study of strength stability of municipal solid waste incinerator fly ash solidified by cement[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2013, **34**(3): 751 – 756. (in Chinese))
- [23] 查甫生, 刘晶晶, 崔可锐, 等. 水泥固化稳定重金属污染土的工程性质试验研究[J]. *工业建筑*, 2012, **42**(11): 74 – 77. (ZHA Fu-sheng, LIU Jing-jing, CUI Ke-rui, et al. Engineering properites of solidified and stabilized heavy mental contaminated soils with cement[J]. *Industrial Construction*, 2012, **42**(11): 74 – 77. (in Chinese))
- [24] 杜延军, 蒋宁俊, 王 乐, 等. 水泥固化镉污染高岭土强度及微观特性研究[J]. *岩土工程学报*, 2012, **34**(11): 2114

- 2120. (DU Yan-jun, JIANG Ning-jun, WANG Le, et al. Strength and microstructure characteristics of cement-based solidified/stabilized zinc-contaminated kaolin[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2012, **34**(11): 2114 - 2120. (in Chinese))
- [25] PU L, UNLUER C. Investigation of carbonation depth and its influence on the performance and microstructure of MgO cement and PC mixes[J]. Construction & Building Materials, 2016, **120**: 349 - 363.
- [26] 何娟, 杨长辉. 碳化对碱-矿渣水泥浆体微观结构的影响[J]. 建筑材料学报. 2012, **15**(1): 126 - 130. (HE Juan, YANG Chang-hui. Influence of carbonation on microstructure of alkali-activated slag cement pastes[J]. Journal of Building Materials, 2012, **15**(1): 126 - 130. (in Chinese))
- [27] 何娟, 杨长辉. 硅酸盐水泥混凝土的碳化分析[J]. 硅酸盐通报, 2009, **28**(6): 1225 - 1229. (HE Juan, YANG Chang-hui. Analysis of carbonation on portland cement concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, **28**(6): 1225 - 1229. (in Chinese))
- [28] HOVER K C. The influence of water on the performance of concrete[J]. Constr Build Mater, 2011, **25**(7): 3003 - 3013.
- [29] MO L, PANESAR D K. Effects of accelerated carbonation on the microstructure of Portland cement pastes containing reactive MgO[J]. Cem Concr Res, 2012, **42**(6): 769 - 777.
- [30] TANG Q, KIM H J, ENDO K, et al. Size effect on lysimeter test evaluating the properties of construction and demolition waste leachate[J]. Soils and Foundations (JGS) 2015, **55**(4): 720 - 736.
- [31] 贺杏华, 侯浩波, 张大捷. 水泥对垃圾焚烧飞灰的固化处理试验研究[J]. 环境污染与防治, 2006, **28**(6): 425 - 428. (HE Xing-hua, HOU Hao-bo, ZHANG Da-jie. Study on cement solidification of municipal solid waste incineration fly ash[J]. Environmental Pollution and Control, 2006, **28**(6): 425 - 428. (in Chinese))
- [32] PEREIRA C F, RODRIGUEZ-PINERO M, VALE J. Solidification/ stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash analysis of the stabilization process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, **B82**: 183 - 195.
- [33] BHATTACHARJEE A, MANDAL H, ROY M, et al. Microstructural and magnetic characterization of fly ash from Kolaghat Thermal Power Plant in West Bengal, India[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2011, **323**(23): 3007 - 3012.
- [34] NAMARAK C, SATCHING P, TANGCHIRAPAT W, et al. Improving the compressive strength of mortar from a binder of fly ash-calcium carbide residue[J]. Construction & Building Materials, 2017, **147**: 713 - 719.
- [35] 谭笑, 孙杨雨, 冉真真, 等. 垃圾焚烧飞灰中重金属的稳定化研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2016, **43**(3): 7 - 13. (TAN Xiao, SUN Yang-yu, RAN Zhen-zhen, et al. Stabilization of heavy metals in the fly ash from solid waste incineration[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2016, **43**(3): 7 - 13. (in Chinese))
- [36] 章定文, 曹智国, 张涛, 等. 碳化对水泥固化铅污染土的电阻率特性影响规律[J]. 岩石力学与工程学报, 2014, **33**(12): 2563 - 2572. (ZHANG Ding-wen, CAO Zhi-guo, ZHANG Tao, et al. Effect of carbonation on electrical resistivity of cement solidified lead-contaminated soils[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2014, **33**(12): 2563 - 2572. (in Chinese))
- [37] 张旭健, 王廖沙, 王文丰, 等. 一种新型重金属螯合剂处理垃圾焚烧飞灰进入生活垃圾填埋场的可行性研究[J]. 环境卫生工程, 2014(4): 30 - 32. (ZHANG Xu-jian, WANG Liao-sha, WANG Wen-feng, et al. Feasibility of waste incineration fly ash treated by a new kind of heavy metal chelator to enter domestic waste landfill sites[J]. Environmental Sanitation Engineering, 2014(4): 30 - 32. (in Chinese))
- [38] 耿欧, 张鑫, 张铨铠. 再生混凝土碳化深度预测模型[J]. 中国矿业大学学报, 2015, **44**(1): 54 - 58. (GENG Ou, ZHANG Xin, ZHANG Cheng-kai. Prediction models of the carbonization depth of recycled concrete[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2015, **44**(1): 54 - 58. (in Chinese))