

DOI: 10.11779/CJGE20230412

基于加速老化试验的铝酸钙水泥基复合材料固化飞灰长期稳定性研究

张文杰¹, 贾志伟², 李西斌³

(1. 台州学院建筑工程学院, 浙江 台州 318000; 2. 荆门市住房和城乡建设局, 湖北 荆门 448000; 3. 浙江农林大学风景园林与建筑学院, 浙江 杭州 311300)

摘要: 酸雨淋滤是影响飞灰固化体长期稳定性的重要因素。在铝酸钙水泥(CAC)中加入磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)和二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)得到CAC基飞灰固化/稳定化复合材料, 基于加速老化试验研究了飞灰固化体的长期稳定性, 通过浸出试验研究了重金属Cd、Pb、Zn的浸出毒性, 进行连续提取试验研究了重金属化学形态变化, 通过X射线衍射和扫描电镜分析揭示了相关机理。结果表明, 固化体中Cd和Pb的浸出质量浓度在模拟老化的第26年达到最低, 之后浸出浓度随时间增加, 到第78年超出了限值; 在模拟的104 a中Zn的浸出质量浓度一直增大。经CAC基复合材料固化/稳定化后, 飞灰中Cd、Pb和Zn的有机结合态和残渣态占比增加, 铁锰氧化物结合态占比减小; 随着老化进行, 铁锰氧化物结合态逐渐增多而残渣态减少, 导致浸出浓度逐渐增加。CAC的水化产物、磷酸盐沉淀以及络合物使飞灰中团聚体增多、孔隙减小, 从而减少了重金属浸出; 加速老化试验之后, 这些成分减少甚至消失, 对重金属的封固效果减弱。本文可为飞灰长期安全处置提供理论依据和技术参考。

关键词: 飞灰; 铝酸钙水泥; 固化/稳定化; 重金属浸出; 长期稳定性

中图分类号: TU432

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2024)09-2002-08

作者简介: 张文杰(1978—), 男, 博士, 教授, 主要从事环境岩土工程方面的研究工作。E-mail: zhwjlyl@163.com。

Research on long-term stability of fly ash solidified by calcium aluminate cement-based materials through accelerated ageing test

ZHANG Wenjie¹, JIA Zhiwei², LI Xibin³

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Taizhou University, Taizhou 318000, China; 2. Jingmen Housing and Urban-Rural Development Bureau, Jingmen 448000, China; 3. School of Landscape Architecture, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China)

Abstract: The leaching under acid rain is an important factor that affects the long-term stability of solidified fly ash. The sodium dihydrogen phosphate (NaH_2PO_4) and sodium diethyl dithiocarbamate (DDTC) are added to the calcium aluminate cement (CAC) to obtain CAC-based materials for solidification of fly ash. The long-term stability of the cured fly ash is investigated through the accelerated ageing tests. The leaching toxicities of Cd, Pb and Zn are studied by leaching tests. The sequential extraction tests are conducted to investigate the chemical species of heavy metals. X-ray diffraction and scanning electron microscopy tests are used to analyze the mechanism involved. The results show that the leaching concentrations of Cd and Pb are the lowest at the 26th year. The concentrations increase afterward and exceed the limits at the 78th simulated year. The leaching concentration of Zn increases continuously during the simulated 104 years. After cured by the CAC-based materials, the heavy metal bound to organic and residual increases, and that bound to Fe-Mn oxides decreases. Along with ageing, the heavy metal bound to Fe-Mn oxides increases and the residual decreases, resulting in an increase in the leaching concentration. The CAC hydration products, phosphate precipitation and complexes increase the amount of aggregates and reduce the pores, thus reducing the leachability of heavy metals. After the accelerated ageing tests, these materials decrease or even disappear, resulting in a decrease in the encapsulation effects. This study provides theoretical basis and technical reference for the long-term safe disposal of fly ash.

Key words: fly ash; calcium aluminate cement; solidification/stabilization; heavy metal leaching; long-term stability

基金项目: 国家自然科学基金项目(52078467)

收稿日期: 2023-05-11

0 引言

焚烧已逐渐取代填埋, 成为中国生活垃圾处理的主要方法, 截至 2020 年, 采取焚烧处理的垃圾已占垃圾处理总量的 62.13%^[1]。飞灰占生活垃圾焚烧后产物的 5%至 30%, 其中含有大量的重金属, 如 Pb、Zn、Cr 和 Cd 等^[2]。随着降雨入渗, 飞灰中一些不稳定的重金属会浸出并污染地下环境, 因此, 需要对飞灰进行处理以减少重金属浸出。

固化/稳定化技术利用水泥或化学药剂固定飞灰中的重金属, 从而降低重金属的浸出浓度^[3-4], 是应用最广泛的飞灰处理技术。飞灰固化/稳定化技术通常都基于普通硅酸盐水泥 (OPC) 体系^[5-6], 然而飞灰中的 Pb、Zn、Cu 等重金属会抑制 OPC 水化^[7-8], 另外飞灰中高含量的氯和硫酸盐也会降低 OPC 的处理效果^[9]。为了满足填埋处置标准, 常在 OPC 体系中添加有机或无机螯合剂形成 OPC 基飞灰固化/稳定化复合材料, 如磷酸盐和二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC)。其中, NaH_2PO_4 的 PO_4^{3-} 能与 Cd、Pb 和 Zn 等重金属形成难溶的磷酸盐沉淀, DDTC 的二硫代氨基甲酸盐则能与 Cd、Pb 和 Zn 等重金属共享电子并形成环状螯合物。Ma 等^[10]发现用 20% (与飞灰干重之比) 的 OPC 和 1% 的二硫代氨基甲酸酯处理飞灰后, Cd 和 Pb 的浸出质量浓度达到了填埋场的处理标准。Chen 等^[11]也发现用 10% 的 OPC 和 2% 的磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4) 处理飞灰后, Pb 的浸出质量浓度达到了填埋场的处理标准。

与 OPC 相比, 铝酸钙水泥 (CAC) 具有耐腐蚀、低碱度、抗渗抗冻、快硬早强等优点, 研究表明, CAC 对污染土中 toxic 重金属的固化效果要优于 OPC^[12-13], 在固化处理飞灰重金属方面 CAC 也具有潜在优势^[14]。Wei 等^[15]发现为了使某固化飞灰中 Pb、Cd 和 Cr 的浸出浓度达标需要 35% 的 OPC, 而使用 CAC 要达到同样效果只需要 25%; Chen 等^[16-17]也发现, 在相同的剂量下 CAC 对飞灰中 Pb 的固化效果优于 OPC。但是, 仅用 CAC 处理飞灰所需掺量仍较高, 导致固化体增容大, 而且水泥用量高也不符合当前“双碳”战略, 因此, 在 CAC 中添加螯合剂形成 CAC 基复合材料从而减少 CAC 用量并提高处理效率的研究具有重要意义。遗憾的是, 目前 CAC 与螯合剂组合处理飞灰的研究尚不多见, 固化/稳定化效果和机理尚未明确。

另外, 当前对飞灰固化/稳定化的研究大多仅关注短期有效性, 对长效性的研究相对较少。固化/稳定化技术的长期安全性受环境因素影响较为明显, 如雨水侵蚀、地下水流动、干湿循环、冻融循环、植物生长

和微生物作用。Du 等^[18]现场调查发现, 水泥和螯合剂处理后的飞灰在经过自然老化 6 a 之后, Pb 和 Cd 的浸出质量浓度分别已超过填埋场入场限值的 15 倍和 8 倍。然而, 基于填埋场现场取样研究固化长效性受实际条件限制, 很难实现上百年跨度上的研究。长期淋滤或浸泡作用下, 水中的 H^+ 量是影响重金属固化处理长效性的主要因素, 对此, 日本岩土-环境保护中心提出了室内的加速老化试验方法, 在日本被广泛用于评估重金属污染土固化/稳定化的长效性^[19], 其试验原理为: 通过控制实验室内固化土试样接触到的 H^+ 总量等于自然条件下多年降 (酸) 雨中的 H^+ 总量, 模拟长历时酸雨淋滤下固化土老化行为。如 Suzuki 等^[19]按单位质量固化干土 100 a 内所能接触到的酸雨 (pH 为 4.0) 中 H^+ 总量 ($1.54 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$), 对每克固化土使用 pH 为 2.8 的 10 mL 硫酸溶液 (对应 H^+ 总量 $1.54 \times 10^{-2} \text{ mmol}$) 做为浸提液, 在震荡条件下进行加速老化试验, 模拟研究了固化土中铅在经历 100 a 酸雨淋滤后的稳定性; Shen 等^[20]考虑不同 pH 的溶液浸出效果不同, 对该方法做了改进, 使用与酸雨相同 pH 的碳酸溶液作为浸提液, 按固化土干密度和降雨量计算出每年酸雨淋滤对应的浸提液量为 1.538 mL, 故 10 mL 浸提液一次震荡循环模拟的老化时间为 6.5 a, 进行不同浸提次数的试验模拟研究了固化土中 Cd 和 Pb 在不同历时酸雨淋滤后的稳定性。虽然该方法使用的固化土破碎样与固化土实际状态有较大差别, 但也使通过实验室内短时间试验模拟长期酸雨淋滤成为可能, 本文借鉴这一试验方法研究固化飞灰的长期稳定性。

本文在 CAC 中加入 NaH_2PO_4 和 DDTC 得到 CAC 基飞灰固化/稳定化材料, 通过毒性浸出试验研究了固化飞灰中重金属 Pb、Zn 和 Cd 的浸出特性, 同时引入加速老化方法模拟不同历时酸雨淋滤条件下固化飞灰的长期稳定性, 通过连续提取试验研究了浸出前后飞灰固化体中重金属的化学形态, 通过 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 分析了飞灰的矿物组成和表面形态变化, 揭示了固化/稳定化飞灰的长期稳定性变化机理。

1 材料与方法

1.1 试验材料

(1) 飞灰

本研究飞灰采集自杭州市萧山区某生活垃圾焚烧厂, 此焚烧厂对处理城市生活垃圾的工艺主要为循环

流化床焚烧工艺。将飞灰在 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 烘干至恒重, 过 1 mm 筛后常温密闭状态下保存待用。使用 Rietveld 法对飞灰中矿物相进行定量分析, 得到矿物成分为: SiO_2 (24.5%)、 NaCl (20.1%)、 CaCO_3 (27.5%)、 KCl (3.0%)、 CaClOH (9.3%)、 CaSO_4 (15.6%)。按《土壤环境监测技术规范: HJ/T166—2006》对飞灰中重金属总量进行测定, Cd 、 Pb 和 Zn 的含量分别为 60.00, 1343.50, 9411.20 mg/kg, 飞灰中重金属的浸出质量浓度如表 1 所示, 按 GB 16889-2008, Cd 、 Pb 和 Zn 的浸出质量浓度分别超出了填埋场入场限值的 19.8 倍, 43.96 倍, 0.86 倍。

表 1 飞灰中重金属的浸出质量浓度

类别	总 Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
浸出值	4.27	0.35	12.31	185.95	3.12	0.03	11.24
限值	4.5	0.5	40	100	0.15	0.05	0.25

(2) CAC 基复合材料

首先进行 OPC 和 CAC 固化处理效果对比的预备试验, 在飞灰中分别加入 10% OPC 和 CAC 进行对比, 结果表明 CAC 的处理效果优于 OPC, 但仅用水泥处理不能满足填埋场入场的浸出浓度要求。因此, 本文使用 CAC 与螯合剂协同固化/稳定化飞灰, 螯合剂采用 NaH_2PO_4 和 DDTc。根据预备试验确定的最优药剂用量与稳定化效率, 本试验 CAC 用量定为 10% 飞灰干重, NaH_2PO_4 和 DDTc 用量均为 0.5% 飞灰干重。

1.2 试样制备

根据表 2 中的方案配制 CAC 基复合材料, 在液固比为 0.5 的情况下通过混合、成型和固化 3 个阶段制备固化样: 在混合阶段, CAC 和飞灰先混合搅拌 10 min, 再将 NaH_2PO_4 和 DDTc 溶解于去离子水后倒入混合物中搅拌 10 min; 在成型阶段, 将混合物倒入直径为 50 mm、高度为 100 mm 的模具中, 放置 1 d; 在固化阶段, 将试样从模具中取出后, 在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度和 95% 的湿度下养护 14 d。

表 2 加速老化试验方案

样品编号	CAC/%	NaH_2PO_4 /%	DDTC/%	加速循环次数
C-0	10	0	0	0
CPD-0	10	0.5	0.5	0
CPD-26	10	0.5	0.5	3
CPD-52	10	0.5	0.5	6
CPD-78	10	0.5	0.5	9
CPD-104	10	0.5	0.5	12

1.3 试验方法

(1) 加速老化试验

本文飞灰固化体的加速老化试验借鉴 Shen 等^[20]的固化污染土加速老化试验方法, 使用与雨水 pH 相同的浸提液, 试验时, 将飞灰固化体破碎并过 9.5 mm 筛后置于锥形瓶内, 按照每克固化体对应 10 mL 浸提液的比例加入浸提液, 将容器固定于水平振荡器上以 75 rpm 的转速振荡 8 h 后, 将混合物静置 1 h, 去掉上清液后将沉淀物在 40°C 下烘干至重量恒定, 此为一个加速循环。所研究地区 (杭州市) 近 20 a 的年均降雨量 1495 mm, 雨水 pH 为 5.6^[21]。每立方米固化体 (按正方体考虑^[19]) 上表面每年接受天然降雨 1495 mm, 飞灰固化体干密度为 1.3 g/cm^3 , 由此确定 1g 飞灰固化体每年接触的雨水量为 1.15 mL。加速老化时间定义为: 在振荡条件下, 每克固化体对应的浸提溶液中 H^+ 总量与自然雨水淋滤浸泡一年所接触的 H^+ 量之比^[19], 因为本文试验浸提液 (pH=5.6 的碳酸溶液) 与雨水 pH 相同, 因此每次震荡浸提模拟的加速老化时间简化为每克固化体对应的浸提液量 (10 mL) 与每年接触的雨水量 (1.15 mL) 之比, 即一个加速循环模拟的老化时间为 8.7 a。本文每组试样的加速循环次数如表 3 所示, 分别循环 3, 6, 9, 12 次, 即模拟老化时间为 26.1, 52.2, 78.3, 104.4 a。在每个循环结束时, 测定烘干样中 Cd 、 Pb 和 Zn 的浸出质量浓度。

(2) 重金属毒性浸出及连续提取试验

根据预试验得出, 试样 C-0 和 CPD-0 的飞灰强度分别为 1.17, 3.02 MPa, 明显高于 1 MPa 的固化稳定化处理标准要求, 因此, 本文不关注抗压强度, 主要研究重金属浸出。固化飞灰样品的重金属浸出质量浓度按照美国危险废物鉴别标准毒性浸出方法 (TCLP, USEPA Method 1311) 测定。鉴于固化体呈弱碱性, 其 $\text{pH} > 5.0$, 制备 $\text{pH} = 2.88 \pm 0.05$ 的醋酸缓冲溶液作为浸提液, 试样经干燥和研磨后, 与浸提液以 1:20 的固液比混合, 在 22°C 下搅拌 18 h。然后用电感耦合等离子体质谱法测量上清液中的 Cd 、 Pb 和 Zn 的质量浓度。

重金属化学形态分析采用 Tessier 连续提取试验^[22], 该方法将重金属分为 5 种形态, 稳定性顺序为: 可交换态 < 碳酸盐结合态 < 铁锰氧化物结合态 < 有机物结合态 < 残渣态, 相应提取步骤如下:

①可交换态: 1 g 样品在加入到 8 mL 浓度 1 mol/L、pH=7 的 MgCl_2 溶液中, 在室温下连续振荡 1 h, 离心后得到上清液, 过滤得到残渣。

②碳酸盐结合态: 上步残渣加入到 8 mL 浓度 1 mol/L 的 NaOAc 溶液中 (用 HOAc 调整 $\text{pH}=5$), 室温

下连续振荡 5 h, 离心分离上清液, 过滤得到残渣。

③铁锰氧化物结合态: 上步残渣加入 20 mL 浓度 0.04 mol/L 的 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 和 25% (v:v) 的 HOAC 混合液, 在 96°C 下振荡 6 h, 离心、过滤得到残渣。

④有机物结合态: 上步残渣加入到 3 mL 浓度 0.02 mol/L 的 HNO_3 和 5 mL 30% 的 H_2O_2 (HNO_3 调整 pH=2), 85°C 下震荡 2 h, 加入 3 mL 30% 的 H_2O_2 , 85°C 下震荡 3 h, 加入 5 mL 3.2 mol/L 的 NH_4OAc 和 20% 的 HNO_3 混合液后, 室温下震荡 0.5 h, 离心、过滤。

⑤残渣态: 上步残渣用浓 HF+浓 HNO_3 +浓 HClO_4 消解, 离心得到上清液。

(3) XRD/SEM 试验

进行 XRD 和 SEM 分析前, 使用无水乙醇浸泡试样以终止其水化反应。XRD 试验中, 飞灰样品粉碎后过 200 目筛, 使用 DX-2700 型 X 射线衍射仪分析矿物成分, 工作条件为: Cu 阳极靶, 电流 25 mA, 电压 35 kV, 步进扫描步长 0.02° , 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$, XRD 图谱使用 High Score Plus v3.0 进行分析。

SEM 试验使用 Gemini-300 型电子扫描显微镜, 选择表面平整且观测面积为 $8\text{ mm}\times 8\text{ mm}$ 样品, 置于 50°C 下烘干 12 h。随后, 对样品进行金属镀膜处理, 再使用 SEM 电镜双面碳导电胶带固定样品, 在加速电压为 20 kV 的条件下, 采集相应 SEM 图像, 分析飞灰样品的表面形貌。

2 试验结果与讨论

2.1 CAC 和 OPC 固化飞灰的重金属浸出浓度对比

仅用水泥进行固化处理, 分别养护 7, 14 d 后进行毒性浸出试验, 得到重金属 Cd、Pb 和 Zn 的浸出质量浓度如图 1 所示。随着水泥掺量和养护龄期增加, 生成了更多水化产物, 封固作用增强, 重金属浸出浓度降低。10% CAC 固化飞灰养护 14 d 后 Cd、Pb、Zn 的浸出质量浓度分别为 1.60, 2.21, 60.32 mg/L, 显低于 OPC 对应的 3.27, 4.21, 92.87 mg/L, 说明 CAC 比同等用量的 OPC 具有更好的处理效果。仅用 CAC 固化时, Cd 和 Pb 的浸出质量浓度明显高于《生活垃圾填埋场污染控制标准: GB 16889—2008》中规定的 0.15, 0.25 mg/L 的质量浓度限值, CAC 水化的主要产物 C_3AH_6 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^[12], 虽然它们通过物理包裹作用可明显降低重金属的浸出 (相比表 1), 但尚不能达到处理目标。因此后文在 10% CAC 基础上引入 NaH_2PO_4 和 DDTC 组成复合材料来处理

飞灰。

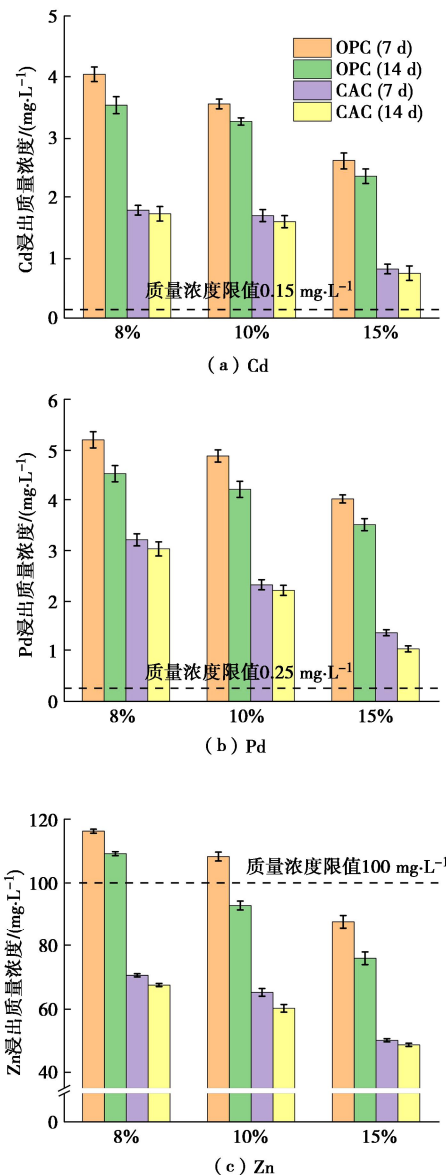


图 1 CAC 和 OPC 固化飞灰的浸出质量浓度

Fig. 1 Leaching concentrations of heavy metals from fly ash solidified by CAC and OPC

2.2 老化试验后 CAC 基复合材料固化飞灰的浸出毒性

按表 2 的试验方案进行加速老化试验后, 通过浸出试验得到各重金属的浸出质量浓度如图 2 所示, 其中 C、P、D 分别表示固化剂 CAC、 NaH_2PO_4 、DDTC, 数字表示试样加速老化的时长 (a)。未进行加速老化的试验中, 相比只用 CAC 对飞灰进行固化 (C-0), 添加 0.5% 的 NaH_2PO_4 和 DDTC 后 (CPD-0), 重金属 Cd、Pb、Zn 的浸出质量浓度进一步降低, 分别为 0.12, 0.16, 10.21 mg/L, 已经满足填埋场进场质量浓度限值要求, 这说明少量添加辅助药剂可明显提高 CAC 对飞灰重金属 Cd、Pb、Zn 的即时固化效果。

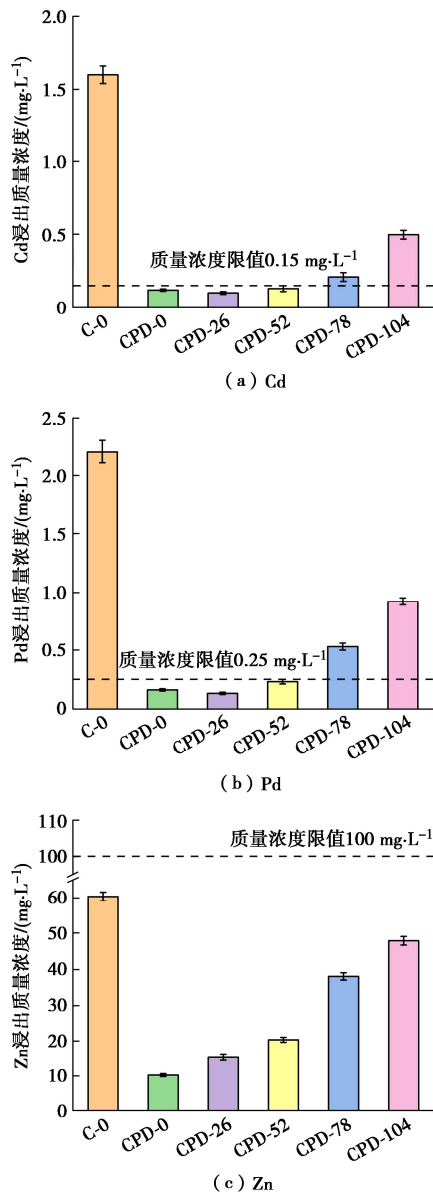


图2 加速老化试验前后重金属浸出质量浓度

Fig. 2 Leaching concentrations of heavy metals before and after accelerated ageing tests

在加速老化 26 a 后 (CPD-26), Cd 和 Pb 浸出质量浓度降低, 分别降至 0.10, 0.12 mg/L, 这可能是由于 NaH_2PO_4 和 DDTC 与重金属 Cd 和 Pb 进一步反应降低了重金属的浸出^[23]。随着老化时间继续增长, Cd 和 Pb 的浸出质量浓度增加: 在模拟的第 52 年, Cd 和 Pb 的浸出质量浓度分别为 0.13, 0.23 mg/L, 低于但已接近标准限值; 78 a 后浸出质量浓度分别为 0.21, 0.53 mg/L, 已分别高于标准限值的 40% 和 112%, 说明固化处理的长期稳定性值得关注。而对于 Zn, 在模拟的 0~104 a 内, 其浸出质量浓度一直增加, 这主要是因为 Zn 的迁移性比 Cd 和 Pb 更强, 但老化 104 a 后的浸出质量浓度仍明显低于仅使用 CAC 的未老化试样质量浓度 (C-0), 且低于质量浓度限值标准。

2.3 重金属化学形态分布

对加速老化试验后的固化飞灰进行 Tessier 连续提取试验, 结果如图 3 所示, NA 表示未处理的飞灰。可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化结合态、有机物结合态和残渣态比例分别用 F1、F2、F3、F4、F5 表示。在原灰 (NA) 中 Cd、Pb 和 Zn 的 F1 和 F2 很低, Cd 和 Pb 的化学形态主要是 F3, 分别占 76.67% 和 64.01%, Zn 的 F3 占比为 30.50%。F3 是一种亚稳定状态, 在酸碱条件下容易转为 F1 和 F2^[24], 因此原灰中浸出质量浓度超标。仅用 CAC 固化后 (C-0), 各重金属的稳定态 F5 增加, 其中 Cd 和 Pb 的 F4 减少、Zn 的 F3 减少, 因此仅用 CAC 处理后浸出毒性一定程度上降低。用 CAC 基复合材料处理后, Cd、Pb 和 Zn 的 F3 减少、F5 进一步增加, 说明本文 CAC 基复合材料能够使重金属由活性较高的较不稳定化学态转变为稳定态, 从而显著降低浸出风险。

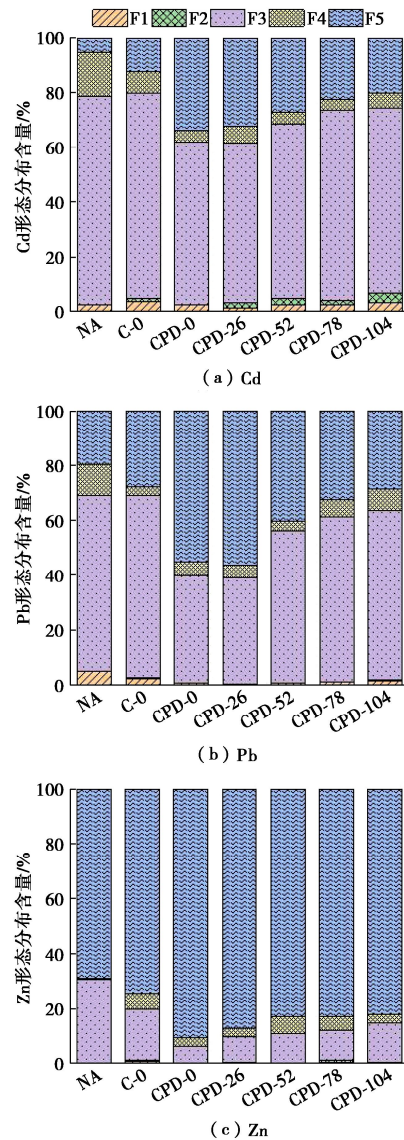


图3 加速老化试验前后重金属化学形态分布

Fig. 3 Speciation distribution of heavy metals before and after accelerated ageing tests

在加速试验模拟的 26 a, Cd 和 Pb 的 F3 略有下降, 随时间继续增长, F3 又逐渐增大、F5 减少, 同时比例较低的 F1 或 F2 不同程度增大, 这与图 2 中 Cd 和 Pb 浸出质量浓度在第 26 年稍有下降、随后又逐渐增加的结果一致。而对于 Zn, 从第 0 到 104 a 间, F3 一直在增加, F4、F5 相应减少, 这解释了浸出试验中浸出质量浓度随老化时间逐渐增加。

2.4 XRD 分析

图 4 为原灰、固化后飞灰及加速老化 104 a 后的 XRD 图谱。经 CAC 基复合材料固化/稳定化后, CAC 的水化产物 C_3AH_6 和 $Al(OH)_3$ 作为新的物相出现^[17]; 此外, 由于飞灰和 CAC 中 Ca^{2+} 含量较高, 易产生 $CaCO_3$ 和 $CaSO_4$ 等沉淀物, 它们的封固作用有效降低了重金属的浸出浓度。CPD-0 中检测到了 $Pb_3(PO_4)_2$ 和羟基磷灰石 (HAP), 这可能是由于重金属与 NaH_2PO_4 反应, 形成了磷酸盐类不溶性晶体, 而 HAP 能有效地固定重金属, 特别是 Pb 和 Zn, 主要的固定机制是生成 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 和 $Zn_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ^[25], 这是 CPD-0 的重金属浸出浓度较 C-0 大幅度减少的原因之一。

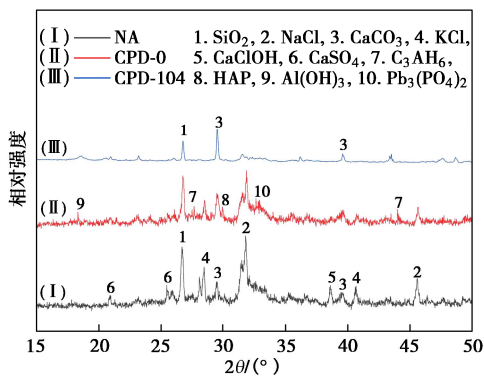


图 4 原灰、固化飞灰和老化 104 a 后的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of fly ash solidified fly ash and those aged 104 years

此外, DDTC 与飞灰中重金属发生螯合反应形成络合物, 如 $C_{10}H_{20}ZnN_2S_4$ 等, 生成的三维空间结构产物提高了重金属的稳定性, 降低了重金属的浸出。但在 CPD-0 中没有发现新的络合物结晶相, 这是由于 DDTC 容易与各种不同重金属形成络合物, 使得各类重金属络合物可能都存在但含量普遍很低或结晶程度较差, 未达到 XRD 检测限。从 XRD 检测到重金属结晶相数量较少的结果可以推断出, CAC 基复合材料固化/稳定化飞灰中重金属的主要机理是各类非晶体形式产物的包封作用。经过加速老化 104 a (CPD-104), C_3AH_6 、HAP、 $Al(OH)_3$ 、 $Pb_3(PO_4)_2$ 等物相峰值强度均不同程度下降甚至消失, 说明长期雨水淋滤下不溶性物相减少、对重金属的封固作用减弱。而 $CaCO_3$ 有较

小幅度的升高, 这是由于在 CO_2 溶液对飞灰固化体不断淋滤浸泡的过程中, CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 发生反应, 但这远不能抵消上述不溶物相减少导致的封固性能下降。

2.5 SEM 分析

用 CAC 基复合材料处理前后飞灰的 SEM 图像示于图 5。可见原灰为散粒状, 不规则的粗糙颗粒聚集在一起形成多孔的珊瑚状大颗粒, 片状与小粒径块状飞灰结合, 高倍放大后可见多个较细的不规则颗粒聚集成团, 孔隙较大。处理后 (CPD-0) 独立的飞灰颗粒基本消失, 且出现了大量针状和纤维状结构, 这些结构是 CAC 的水化产物 C_3AH_6 和 $Al(OH)_3$, 飞灰颗粒被生成的固相晶体和胶体所连接或包裹, 起到对重金属封固作用。加速老化试验之后 (CPD-104), 整体结构仍较密实, 孔隙较少, 仍然覆有一层针状和纤维状物相, 这说明在老化 104 a 后 CAC 基复合材料提供的固化作用仍然有效, 只是 C_3AH_6 和 $Al(OH)_3$ 等有所减少, 因此随老化时间增长浸出浓度稍有增加。



图 5 原灰、固化飞灰和老化 104 a 后的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of fly ash solidified fly ash and those aged 104 years

3 结 论

本文研究了 CAC 基复合材料固化/稳定化飞灰后重金属 Cd、Pb 和 Zn 的浸出行为, 主要得到以下 4 点结论。

(1) 对 CAC 基复合材料处理后的飞灰中进行加速老化试验, 在模拟的 0~104 a 间, Cd 和 Pb 的浸出质量浓度先稍有降低后增大, 在第 78 年超过浸出质量浓度限值; Zn 的浸出质量浓度一直增大, 但始终低于浸出质量浓度限值。

(2) 连续提取试验表明, CAC 基复合材料处理后重金属的亚稳定态 F3 减少, 稳定态 F5 增加, 浸出风险降低。随老化时间增长, F3 逐渐增大、F5 减少, 同时不稳定态 F1 和 F2 不同程度增大, 因此浸出浓度随老化时间逐渐增加。

(3) XRD 分析表明, 利用 CAC 基复合材料治理飞灰后生成了 C_3AH_6 、 AH_3 、 $Pb_3(PO_4)_2$ 和 HAP 等新物相; 加速老化 104 a 后, 新物相减少甚至消失, 因此对重金属的封固效果减弱。

(4) SEM 分析表明, CAC 基复合材料处理后大量针状和纤维状结构使得飞灰结构致密、孔隙明显减少, 能对重金属起到较好的封固效果; 老化 104 a 后针状和纤维状结构有所减少, 封固作用减弱导致浸出浓度增加。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2020[M]. 北京: 中国统计出版社, 2020. (National Bureau of Statistics of China. China Statistical Yearbook of 2020[M]. Beijing: China Statistical Press, 2020. (in Chinese))
- [2] LIMA A T, OTTOSEN L M, RIBEIRO A B. Assessing fly ash treatment: remediation and stabilization of heavy metals[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, **95**: S110-S115.
- [3] WANG L, ZHANG Y Y, CHEN L, et al. Designing novel magnesium oxysulfate cement for stabilization/solidification of municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **423**: 127025.
- [4] 冯世进, 李浩东, 曹剑锋, 等. 入场飞灰重金属协同处置及环境风险评估研究[J]. *岩土工程学报*, 2023, **45**(4): 699-708. (FENG Shijin, LI Haodong, CAO Jianfeng, et al. Evaluation of collaborative disposal of heavy metals in MSWI fly ash along with its environmental risk assessment[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2023, **45**(4): 699-708. (in Chinese))
- [5] LI W H, GU K, YU Q W, et al. Leaching behavior and environmental risk assessment of toxic metals in municipal solid waste incineration fly ash exposed to mature landfill leachate environment[J]. *Waste Management*, 2021, **120**: 68-75.
- [6] FAN C, WANG B, ZHANG T. Review on cement stabilization/solidification of municipal solid waste[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018: 5120649.
- [7] DU Y J, WEI M L, REDDY K R, et al. New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with heavy metals: leaching, strength and microstructure characterization[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, **146**: 179-188.
- [8] GARG N, WHITE C E. Mechanism of zinc oxide retardation in alkali-activated materials: an in situ X-ray pair distribution function investigation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(23): 11794.
- [9] YAKUBU Y, ZHOU J, PING D, et al. Effects of pH dynamics on solidification/stabilization of municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **207**: 243-248.
- [10] MA W C, CHEN D M, PAN M H, et al. Performance of chemical chelating agent stabilization and cement solidification on heavy metals in MSWI fly ash: a comparative study[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **247**: 169-177.
- [11] CHEN W M, WANG F, LI Z, et al. A comprehensive evaluation of the treatment of lead in MSWI fly ash by the combined cement solidification and phosphate stabilization process[J]. *Waste Management*, 2020, **114**: 107-114.
- [12] NAVARRO-BLASCO I, DURAN A, SIRERA R, et al. Solidification/stabilization of toxic metals in calcium aluminate cement matrices[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **260**: 89-103.
- [13] CALGARO L, CONTESSI S, BONETTO A, et al. Calcium aluminate cement as an alternative to ordinary Portland cement for the remediation of heavy metals contaminated soil: mechanisms and performance[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, **21**(4): 1755-1768.
- [14] CONTESSI S, CALGARO L, DALCONI M C, et al. Stabilization of lead contaminated soil with traditional and alternative binders[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,

- 382: 120990.
- [15] WEI G X, LIU H Q, ZHANG S G. Using of different type cement in solidification/stabilization of MSWI fly ash[J]. *Advanced Materials Research*, 2011(291-294): 1870-1874.
- [16] CHEN L, WANG L, CHO D W, et al. Sustainable stabilization/solidification of municipal solid waste incinerator fly ash by incorporation of green materials[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **222**: 335-343.
- [17] CHEN L, WANG Y S, WANG L, et al. Stabilisation/solidification of municipal solid waste incineration fly ash by phosphate-enhanced calcium aluminate cement[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **408**: 124404.
- [18] DU B, LI J T, FANG W, et al. Comparison of long-term stability under natural ageing between cement solidified and chelator-stabilised MSWI fly ash[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **250**: 68-78.
- [19] SUZUKI T, NAKAMURA A, NIINAE M, et al. Lead immobilization in artificially contaminated kaolinite using magnesium oxide-based materials: immobilization mechanisms and long-term evaluation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **232**: 380-387.
- [20] SHEN Z T, HOU D Y, XU W D, et al. Assessing long-term stability of cadmium and lead in a soil washing residue amended with MgO-based binders using quantitative accelerated ageing[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **643**: 1571-1578.
- [21] DU E Z, DONG D, ZENG X T, et al. Direct effect of acid rain on leaf chlorophyll content of terrestrial plants in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **605**: 764-769.
- [22] TESSIER A P, CAMPBELL P, BISSON M X. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [23] LIU W G, DUAN H, WEI D Z, et al. Stability of diethyl dithiocarbamate chelates with Cu(II), Zn(II) and Mn(II)[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, **1184**: 375-381.
- [24] JIAO F C, ZHANG L, DONG Z B, et al. Study on the species of heavy metals in MSW incineration fly ash and their leaching behavior[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, **152**: 108-115.
- [25] NAG M, SAFFARZADEH A, NOMICHI T, et al. Enhanced Pb and Zn stabilization in municipal solid waste incineration fly ash using waste fishbone hydroxyapatite[J]. *Waste Management*, 2020, **118**: 281-290.

《岩土工程学报》征订启事

《岩土工程学报》创办于1979年,是我国水利、土木、力学、建筑、水电、振动等六个全国性学会联合主办的学术性科技期刊。由南京水利科学研究院承办,国内外公开发行。主要刊登土力学、岩石力学领域中能代表当今先进理论和实践水平的科学研究和工程实践成果等。报道新理论、新技术、新仪器、新材料的研究和应用。欢迎国家自然科学基金项目及其他重要项目的研究成果向本刊投稿,倡导和鼓励有实践经验的作者撰稿,并优先刊用这些稿件。主要栏目有黄文熙讲座、综述、论文、短文、工程实录、焦点论坛、讨论和简讯等。

本刊为全国中文核心期刊、中国科学引文数据库(CSCD)核心期刊和中国科技核心期刊。本刊被“工程索引 Ei Compendex 数据库”“Scopus 数据库”等国际数据库收录。本刊官网(www.cgejournal.com)全文发布本刊所有刊载文章,“中

国知网”“万方网”“维普网”全文收录本刊。

本刊读者对象为土木建筑、水利电力、交通运输、矿山冶金和油气资源等行业中从事岩土力学与岩土工程专业的科研、设计、施工、监理和学习人员。

本刊为月刊, A4 开本, 双栏排版, 222 页, 每月中旬出版, 每期定价 40 元, 全年定价 480 元。

本刊国际标准刊号 ISSN 1000 - 4548, 国内统一刊号 CN 32 - 1124/TU, 国内发行代号 28 - 62, 国外发行代号 MO 0520。欢迎广大读者在全国各地邮局订购, 也可在编辑部订购(不另收邮费)。编辑部订购地址: 南京虎踞关 34 号《岩土工程学报》编辑部; 邮编: 210024; 联系电话: 025-85829534, 85829543, 85829553, 85829556; 传真: 025-85829555; E-mail: ge@nhri.cn。

(本刊编辑部)