

胶结充填用冶金渣协同垃圾焚烧飞灰固镉机理

杨恒[✉],倪文,张思奇,马旭明

北京科技大学土木与资源工程学院,北京 100083
✉通信作者, E-mail: yangheng2018@126.com

摘要 胶结充填采矿协同利用垃圾焚烧飞灰是解决飞灰日益激增的新思路,可大量资源化利用飞灰并固化其中的重金属离子. 本文以矿渣-钢渣基胶凝材料(简称冶金渣胶凝材料)分别结合4种城市垃圾焚烧(MSWI)飞灰制备胶凝材料,并以全尾砂作为骨料制成胶结充填料,测定充填料试样的流动度、抗压强度以及 Cd^{2+} 浸出质量浓度:冶金渣-垃圾焚烧飞灰基充填料试样的流动度为240~265 mm,满足矿山充填的泵送要求;28 d抗压强度均大于8.88 MPa,满足一般矿山充填1~6.5 MPa的强度要求; Cd^{2+} 浸出液质量浓度低于饮用水标准 $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的限值. 通过X射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)和热重-差示扫描量热法(TG-DSC)分析表明胶凝材料的主要水化产物组成为钙矾石、Friedel盐和C-S-H凝胶;通过X射线光电子能谱(XPS)发现 Cd^{2+} 对 Al^{3+} 的结合能有较大影响,钙矾石、Friedel盐可能对镉离子有固化作用.

关键词 冶金渣; 垃圾焚烧飞灰; 胶凝材料; 镉
分类号 TD981

Mechanisms of solidification of cadmium in municipal solid waste incineration fly ash using a slag cemented backfill agent

YANG Heng[✉], NI Wen, ZHANG Si-qi, MA Xu-ming

School of Civil and Resources Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
✉Corresponding author, E-mail: yangheng2018@126.com

ABSTRACT In cement production, the synergistic use of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash provides a novel approach to solve the problem of the increasing productions of fly ash and heavy metal ions. In this study, slag-steel slag based cementitious material (referred to as metallurgical slag cementitious materials) was combined with four types of MSWI fly ash for preparing cementitious materials, all of which use sand as a binder. According to the determination of fluidity, compressive strength and Cd^{2+} leaching concentration of filler samples, the following are found: (1) the flow rate of filler material prepared from metallurgical slag and fly ash is 240-265 mm, which fulfills the pumping requirement of mine filling; (2) the 28-day compressive strength values are >8.88 MPa, which meets the general mine filling strength requirements (1-6.5 MPa); and (3) the Cd^{2+} leachate concentration is lower than the drinking water standard of $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ limit. The results of X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and thermogravimetry-differential scanning calorimetry show that the leading hydration products of gelling materials are ettringite, Friedel, and C-S-H. Furthermore, X-ray photoelectron spectroscopy results reveal that Cd^{2+} has a great effect on the binding energy of Al^{3+} . Ettringite and Friedel salts are found to have a curing effect on cadmium ions.

KEY WORDS metallurgical slag; waste incineration fly ash; cementitious materials; cadmium

目前北京全市垃圾焚烧比例约28%,垃圾焚烧日处理量1.7万t,年产垃圾焚烧飞灰约18.6万t;

到2018年底垃圾焚烧日处理量将达到2.5万t,年产垃圾焚烧飞灰约27.4万t.如实现垃圾百分之百

焚烧,垃圾焚烧飞灰年产量将达到约 90 万 t. 垃圾焚烧飞灰产量近年来增长迅猛且垃圾焚烧飞灰中富含包括镉在内的各种重金属元素,还有微量的二恶英等有机物,被列为危险废弃物. 镉是一种剧毒的重金属毒物,在水体沉积物中,容易发生再次迁移,通过食物链进入人体造成危害. 镉在体内的半衰期为 10~30 a^[1],是目前最易在人体蓄积的有毒物质,垃圾焚烧飞灰中的 Cd 主要以 CdO、CdCl₂ 和 Cd(OH)₂ 的形式存在.

国内外对垃圾焚烧飞灰主要采取的处理方式为稳定化后送入填埋场填埋和水泥窑协同处置^[2]. 水泥窑协同处置垃圾焚烧飞灰存在飞灰用量少、不稳定,生产水泥能耗高,排放大量 CO₂ 等问题. 不适宜大量处置飞灰,并且对环境的影响较大. 填埋目前面临以下问题^[3]: 飞灰产量巨大,填埋场库容不足; 填埋场投资成本高; 螯合剂长期固化效果不稳定等. 在水泥固化稳定化填埋领域,主要研究方式为: 单独用水泥固化垃圾焚烧飞灰和在水泥中添加一种或两种掺和料,如矿渣、粉煤灰等固化垃圾焚烧飞灰,但始终没有摆脱对水泥的依赖. 另一方面,固化体需要填埋场库容,没有解决与日俱增的垃圾焚烧飞灰与填埋场库容不足的矛盾.

试验利用钢渣、矿渣、脱硫石膏和垃圾焚烧飞灰作为胶结剂代替水泥,掺入尾砂制成矿山胶结充填料充入地下. 既可以节约资源与成本,又可以综合利用冶金渣和危废垃圾焚烧飞灰,达到以废治废的目的. 固化体用做矿山胶结充填材料,可以解决填

埋场库容不足的问题,因此具有十分重要的现实价值与意义. 试验主要讨论冶金渣—垃圾焚烧飞灰基充填料试样的工作性能、强度性能、固镉效果和固镉机理.

1 试验原料

(1) 钢渣: 金泰成转炉钢渣经破碎、烘干、多道除铁、粉磨至比表面积 400 m²·kg⁻¹.

(2) 矿渣: 金泰成水淬高炉矿渣经干燥、除铁后粉磨至比表面积 400 m²·kg⁻¹. 矿渣的碱性系数为 $M_o = (w(CaO) + w(MgO)) / (w(SiO_2) + w(Al_2O_3)) = 1.05 > 1$ 属于碱性矿渣,质量系数 $K = (w(CaO) + w(MgO) + w(Al_2O_3)) / (w(SiO_2) + w(MnO_2) + w(TiO_2)) = 2.13 > 1.2$,符合国标 GB203—2008《用于水泥中的粒化高炉矿渣》中规定的高活性矿渣.

(3) 尾砂: 金泰成尾砂,主要成分为石英.

(4) 水泥: P·O 42.5 普通硅酸盐水泥.

(5) 脱硫石膏: 金泰成石膏经烘干粉磨至比表面积 640 m²·kg⁻¹.

(6) 垃圾焚烧(MSWI)飞灰: 选自 4 个炉排炉垃圾焚烧发电厂,北京高安屯垃圾焚烧发电厂(GAT),北京鲁家山垃圾焚烧发电厂(L),四川垃圾焚烧发电厂(SC),湖北垃圾焚烧发电厂(HB). 各原料的化学成分见表 1,4 种垃圾飞灰的物相组成分析见图 1,原料重金属离子浸出质量浓度见表 2,从表 2 中可以得出,仅有 GAT 飞灰为镉浸出质量浓度高于饮水标准的高镉飞灰,着重对其进行机理研究.

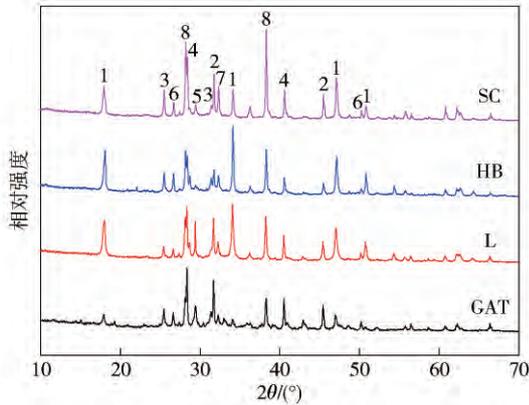
表 1 原料主要化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of the raw materials

%

试样	CaO	Cl	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
GAT	34.96	20.12	6.63	4.26	7.97	4.55	2.82	2.18
L	46.18	15.43	6.26	3.94	3.92	2.68	1.57	1.05
HB	45.94	12.52	4.24	2.80	5.09	6.58	1.57	2.63
SC	41.61	18.45	7.18	3.88	6.42	2.66	1.21	0.90
钢渣	40.48	0.06	0.27	0.14	0.28	17.94	9.05	6.89
矿渣	38.03	0.05	0.76	0.48	1.14	29.42	10.98	17.10
脱硫石膏	35.47	0.34	0.03	0.16	37.40	2.07	1.10	1.03
尾砂	27.04	0.06	2.17	0.63	0.91	37.66	13.57	6.53
试样	Fe ₂ O ₃	ZnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	CdO	Cr ₂ O ₃	PbO	LOI
GAT	0.998	0.302	0.464	0.0150	0.0028	0.0150	0.0912	14.00
L	0.595	0.436	0.329	0.0111		0.0111	0.0693	17.16
HB	1.660	0.335	0.529	0.0163		0.0163	0.0972	15.41
SC	0.612	0.562	0.280	0.0116	0.0048	0.0116	0.1090	15.78
钢渣	15.94	0.005	1.500	0.2680		0.2680		1.94
矿渣	0.297		0.026	0.0076		0.0076		0
脱硫石膏	0.332	0.006	0.023	0.0036		0.0036		21.97
尾砂	6.220	0.008	0.218	0.0033				4.60

将4种垃圾焚烧飞灰原样进行X射线衍射分析,观察其物相组成,得到图1所示结果。从图1中可以看出,4种垃圾焚烧飞灰主要成分为一些碱性化合物,如Ca(OH)₂、CaO、CaClOH等。图1中GAT的Ca(OH)₂衍射峰强度最低,HB和L的Ca(OH)₂衍射强度最高,说明GAT的Ca(OH)₂含量最低,HB和L的Ca(OH)₂含量最高。



1 羟钙石 (Ca(OH)₂); 2 岩盐 (NaCl); 3 无水石膏 (CaSO₄); 4 钾盐 (KCl); 5 方解石 (CaCO₃); 6 石英 (SiO₂); 7 氧化钙 (CaO); 8 碱式氯化钙 (CaClOH)

图1 4种垃圾焚烧飞灰X射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of four types of municipal waste incineration fly ash specimens

表2 4种垃圾焚烧飞灰原样和冶金渣重金属浸出质量浓度

Table 2 Leaching concentration of heavy metal ions for the four types of municipal waste incineration fly ash and slag specimens μg·L⁻¹

试样	Cd	Cr	Cu	Zn	Pb
GAT	2600	<10	6800	31700	3030
L	<1	311	126	353	6710
HB	<1	159	<7	98	2934
SC	<1	179	<7	517	5913
矿渣	0.07	6.59	1.94	6.33	0.32
钢渣	0.08	8.51	1.90	10.2	11
饮水标准	5	50	1000	1000	10

2 试验及分析方法

2.1 试样制备

2.1.1 胶砂试块的制备

将垃圾焚烧飞灰、钢渣、矿渣和脱硫石膏按15%、4%、67%和14%质量分数进行混合,按80%质量分数添加水,按1:4的胶砂质量比添加尾砂,制成冶金渣—垃圾焚烧飞灰充填料,试件尺寸为40 mm × 40 mm × 160 mm,在温度40 ± 1 °C、相对湿度90%以上的环境下将充填料试块养护至强度测试龄期,测

定其28 d的抗压强度。

2.1.2 净浆试块的制备

为防止尾砂中SiO₂的干扰,一般制备净浆试块进行X射线衍射、红外、热重和X射线光电子能谱分析等。按照胶砂试块制备比例将垃圾焚烧飞灰、钢渣、矿渣、脱硫石膏进行混合,加入一定量的水,注入尺寸为30 mm × 30 mm × 50 mm的净浆模具,养护条件跟砂浆块一致。

由于垃圾焚烧飞灰固化体浸出液中镉的含量,远远低于各种微观分析的检测限,一般重金属离子的浸出浓度不高,因此添加硝酸镉进行X射线衍射、红外、热重、X射线光电子能谱分析。添加硝酸镉的量考虑到以下3方面问题:不超过文献中的最大添加量^[4];高于最低的检仪器测限,即X射线光电子能谱分析仪1%的质量分数检测限;安全问题。保持原来的固相质量分数不变,在条件设定的一定量的水中加入不同量的硝酸镉,经过多次尝试,质量分数为3%的硝酸镉溶液能够满足以上要求。将4种垃圾焚烧飞灰中添加质量分数为3%的硝酸镉进行研究。

2.1.3 浸出液的制备

浸出试验根据国标水平振荡法HJ557—2009《固体废物浸出毒性方法水平振荡法》进行。将养护28 d样品破碎,再通过3 mm孔径的筛子,称取干基重量100 g试样,置于2 L提取瓶中,液固比10 L:1 kg。盖紧瓶盖后垂直固定在水平震荡装置上,调节震荡频率为110 ± 10 min⁻¹、振幅为40 mm,在室温下震荡8 h后取下提取瓶,静置16 h,在压力过滤器上装好滤膜并收集浸出液,按照各待测物分析方法要求进行保存。

2.2 测试方法

试验原料比表面积根据GB8074—2008《水泥比表面积(勃氏法)》标准测定,充填料浆流动度根据GB/T2419—2005《水泥胶沙流动度测定方法》标准测定。

抗压强度测定:将试块养护至规定龄期,抗压强度测定参照GB/T17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》进行。

净浆试样的测定:将净浆试块破碎,置于无水乙醇中浸泡24 h以终止反应,然后在40 °C下烘干至恒重,破碎,研磨至70 μm以下。X射线衍射测试用RigakuUltima-IV型X射线衍射仪(Cu靶,波长为15.406 nm,工作电流为40 mA,工作电压为40 kV,扫描范围10°~100°,步长为0.02°)测定各龄期净浆试样的物相。扫描电镜采用SUPRA 55 SAPHIRE

型场发射扫描电子显微镜观察水化 28 d 净浆试样的微观形貌. 红外采用 NEXU-670 型红外光谱仪 (FTIR) 分析水化产物的化学结构, 波数范围为 400 ~ 4000 cm^{-1} . X 射线光电子能谱分析采用日本岛津集团 Kratos 公司 Ultra X 射线光电子能谱仪进行 Cd、Al、Si、Ca、Na、O、Fe、S 元素次外层电子结合能测试.

浸出液的测定: 浸出液中重金属离子浓度, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定.

3 试验结果

经过前期大量试验得出冶金渣-垃圾焚烧飞灰胶结体系充填料抗压强度最优配比的方案, 现将 4 种垃圾焚烧飞灰、钢渣、矿渣、脱硫石膏按照 15%、4%、67% 和 14% 的质量分数进行试验. 胶砂质量比 1:4, 料浆中固相质量分数为 80%, 养护温度 40 ± 1 $^{\circ}\text{C}$.

3.1 充填料抗压强度及流动性能

矿山充填料性能的重要指标有两个: 流动度和抗压强度. 我国矿山实际胶结充填强度一般 1 ~ 6.5 MPa, 大部分在 3 MPa 左右, 相比北美、北欧的 0.7 ~ 2.5 MPa 要高很多, 但比苏联的 3 ~ 8 MPa 要低, 根据具体情况而定^[5]. 胶结体料浆的流动度一般为 180 ~ 240 mm, 流动度达到 250 mm 以上可以实现自重输送^[6].

表 3 为冶金渣-垃圾焚烧飞灰充填料体系试验结果. 表中 Y 表示用冶金渣固化, P 表示用普通硅酸盐水泥固化. 从表 3 可以看出 4 种垃圾焚烧飞灰冶金渣固化体养护 28 d 的流动度为 240 ~ 265 mm, 因此都能满足膏体充填的泵送流动度的要求. 28 d 抗压强度最高为 27.43 MPa, 最低为 8.88 MPa, 都远远高于一般实际要求的强度, 因此抗压强度也都能满足矿山充填体的强度要求. 用水泥固化高镉的 GAT 飞灰试验组 GAT-P, 其流动度为 235 mm, 低于 GAT-Y 组的 245 mm, 28 d 抗压强度为 14.03 MPa, 接近 GAT-Y 组的一半, 说明冶金渣固化高镉 GAT 飞灰的效果优于普通硅酸盐水泥.

表 3 中 28 d 抗压强度从大到小依次为 GAT-Y 组、SC-Y 组、HB-Y 组和 L-Y 组; 而从图 1 中分析的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量, 从高到低依次为 L-Y、HB-Y、SC-Y 和 GAT-Y. 碱含量越高, 抗压强度越低^[7]. 这主要是因为高碱含量固化体, 早期过多过快的生成水化产物 C-S-H 凝胶等, 分布不均, 影响后期水化.

表 3 充填料的制备方案及强度

Table 3 Preparation plan and compressive strength of the filling samples

编号	流动度/mm	28 d 抗压强度/MPa
GAT-Y	245	27.43
L-Y	265	8.88
HB-Y	240	9.04
SC-Y	245	11.95
GAT-P	235	14.03

3.2 充填料固镉性能分析

鉴于钢渣、矿渣和脱硫石膏中不含镉, 因此将垃圾焚烧飞灰原料浸出液中的 Cd^{2+} 浓度和固化后的固化体浸出液中的 Cd^{2+} 浓度进行对比, 以评价 Cd^{2+} 的固化效果. 对于浸出液中的其他重金属离子, 选用饮用水中重金属离子的浓度作为评价标准.

试验主要研究对 Cd^{2+} 的固化效果, 但同时固化体对于 4 种垃圾焚烧飞灰中其他重金属离子也有良好的固化效果. 所有超标重金属离子固化后, 浸出液都低于饮水标准的限值. 因此 MSWI 飞灰运用于胶结充填具有现实意义.

表 2 为试验原料重金属离子浸出浓度, 钢渣和矿渣浸出液中镉含量是低于饮水标准的, 超标的镉只来自于 GAT 垃圾焚烧飞灰. 由表 2 可以看出, 垃圾焚烧飞灰原样中 GAT 的 Cu、Zn、Cd 和 Pb 超标; L、HB、SC 的 Pb 和 Cr 超标; 表 4 为 4 种垃圾焚烧飞灰固化体养护 28 d 重金属离子浸出浓度. 相比于未固化的垃圾焚烧飞灰原样, 4 种垃圾焚烧飞灰固化后的各个重金属离子浸出浓度都低于饮用水标准, 说明充填料对重金属离子有固化作用, 而且固化后重金属离子浓度都能达标. 冶金渣固化高镉 GAT 飞灰 GAT-Y 和水泥固化高镉 GAT 飞灰 GAT-P, 重金属离子浸出浓度都能低于饮水限值.

表 4 28 d 重金属离子浸出质量浓度

Table 4 Leaching concentration of heavy metal ions at 28 d

试样	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$				
	Cd	Cr	Cu	Zn	Pb
GAT	<1	4	11	4	1
L	<1	4	7	17	3
HB	<1	5	12	17	2
SC	<1	5	11	12	1
GAT-P	<1	2	2	3	1
饮水标准	5	50	1000	1000	10

3.3 X 射线衍射分析

冶金渣-垃圾焚烧飞灰固化体养护 28 d 的 X 射

线衍射图谱如图 2 所示. 由图 2(a) 可知, 二水石膏都有剩余, 未反应完全. 垃圾焚烧飞灰原料中的石

英也有残余. 从图 2 得出, 主要水化产物有钙矾石, Friedel 盐.

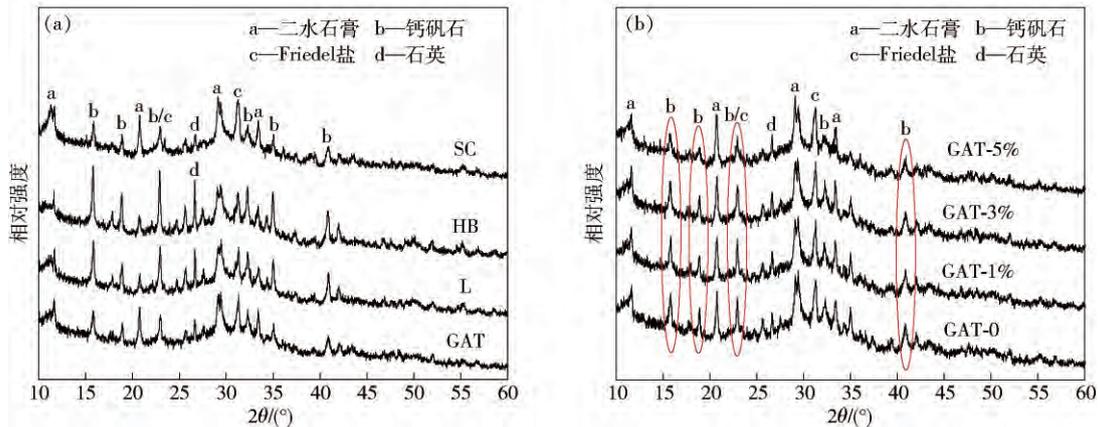


图 2 冶金渣-垃圾焚烧飞灰固化体养护 28 d X 射线衍射图谱. (a) 4 种垃圾焚烧飞灰各添加 3% 镉; (b) GAT 飞灰添加不同质量分数的镉
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of municipal waste incineration fly ash-solidified bodies cured for 28 d: (a) 4 kinds of waste incineration fly ash added 3% cadmium; (b) GAT fly ash added different mass concentrations of cadmium

对于高镉 GAT 飞灰, 研究添加 0、1%、3% 和 5% 的硝酸镉对其的影响. 从图 2(b) 可以看出, 随着镉的浓度的增加, 钙矾石的衍射峰不断降低, 结晶数量不断减少, 说明镉的加入会影响钙矾石晶体的生长. 图 2(b) 中 GAT-0 的钙矾石衍射峰依次在衍射角 15.800, 18.919, 22.939, 32.100, 40.919 处, 对应的半高宽依次为 0.307, 0.439, 0.327, 0.491, 0.418. GAT-5% 的钙矾石衍射峰依次在衍射角 15.820, 18.882, 22.959, 32.302, 40.881 处, 对应的半高宽依次为 0.344, 0.226, 0.322, 0.363, 0.437. 衍射角有轻微的偏移, 半高宽有明显的变化, 可能是 Cd^{2+} 的加入使晶格畸变所致.

3.4 红外光谱分析

图 3 为 4 种垃圾焚烧飞灰添加 3% 镉净浆试块养护 28 d 的红外光谱图. 从图 3 中可以看出 4 种垃圾焚烧飞灰的特征峰位置基本一致, 主要产物基本相同. 3411.07 和 1624.15 cm^{-1} 为 C-S-H 凝胶和钙矾石中结晶水的 O-H 键的特征峰. GAT 在 3600 cm^{-1} 附近有明显峰形, 为 $Ca(OH)_2$ 中 O-H 伸缩振动峰. GAT 在 3411.07 和 1624.15 cm^{-1} 的特征峰相对其他 3 种垃圾焚烧灰更强, 透过率更低, 吸收率更高, 官能团数量越多, 说明反应生成的 C-S-H 凝胶和钙矾石也越多, 因此抗压强度也越大. 1435.40 cm^{-1} 是 CO_3^{2-} 的非对称伸缩振动带, 主要是试样碳化引起.

451.26 cm^{-1} 附近表征 Si-O 弯曲振动. 975.02 cm^{-1} 处为硅酸盐特征吸收峰带^[8], 并且也是 C-S-H 凝胶特征峰, 由硅氧四面体中 Si-O 键非对称伸缩振

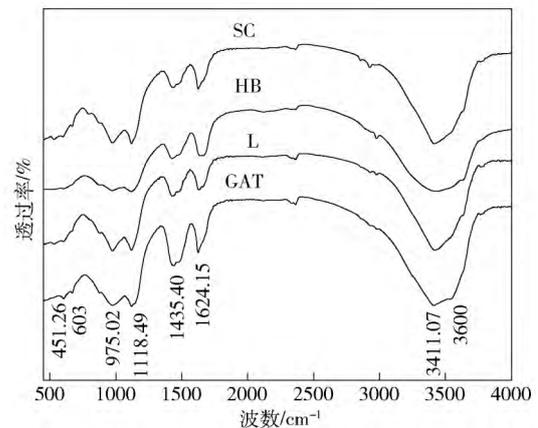


图 3 4 种垃圾焚烧飞灰各添加 3% 镉固化体养护 28 d 红外图谱
Fig. 3 IR spectra of the municipal waste incineration fly ash-solidified bodies added 3% cadmium cured for 28 d

动引起.

1118.49 cm^{-1} 为 S-O 不对称伸缩峰带^[9], 603 cm^{-1} 由 SO_4^{2-} 弯曲振动引^[10], 说明水化产物中残余大量未反应完的二水石膏以及生成了钙矾石, 这和 X 射线衍射分析结果相一致.

综上所述, 红外分析说明水化产物除了 X 射线衍射分析的钙矾石、Friedel 盐外还有 C-S-H 凝胶.

3.5 热重分析

图 4 为 4 种垃圾焚烧飞灰添加 3% 镉净浆试块养护 28 d 的热重差示扫描量热曲线图. 从图 4 可以看出, 4 种垃圾焚烧飞灰固化体都有一个明显的失重段, 范围为 50 ~ 150 $^{\circ}C$, 分别对应于 117.8 $^{\circ}C$, 119.2 $^{\circ}C$, 123.4 $^{\circ}C$ 和 127.5 $^{\circ}C$ 4 个吸热峰, 说明这个吸热峰造成的失重在总失重中占有较大比例, 而

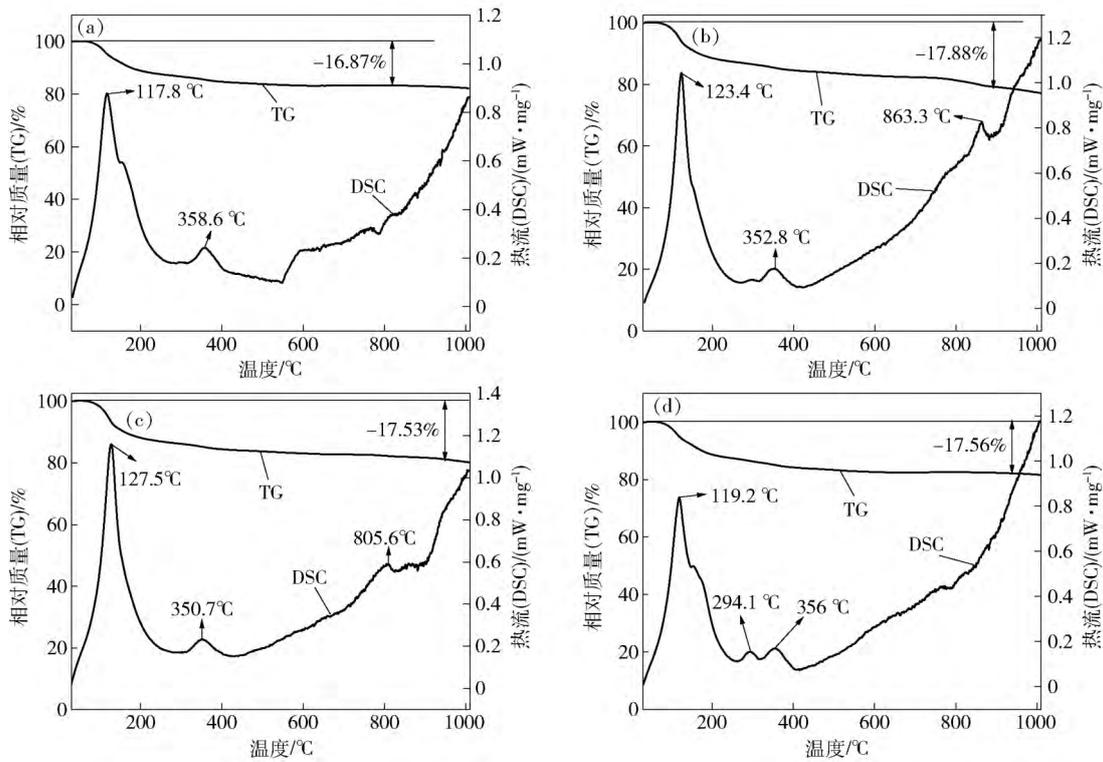


图 4 4 种垃圾焚烧飞灰添加 3% 镉固化体养护 28 d 的热重差示扫描量热图谱. (a) GAT; (b) L; (c) HB; (d) SC

Fig. 4 TG-DSC spectra of the municipal waste incineration fly ash-solidified bodies added 3% cadmium cured for 28 d: (a) GAT; (b) L; (c) HB; (d) SC

且这 4 个吸热峰是由 C-S-H 凝胶、钙矾石和 Friedel 盐脱水引起. SC 在 294.1 °C 存在吸热峰, 为 Friedel 盐脱吸附水^[11]引起.

4 种垃圾焚烧飞灰固化体在 350 °C 左右都有吸热峰, 对应 Friedel 盐脱羟基, 证明反应生成了铝酸盐水化产物. L 中 863.3 °C 对应 C-S-H 脱水后形成的硅酸钙转变成 β-硅灰石^[12]. HB 中 805.6 °C 对应碳酸钙分解的吸热峰.

综上所述, 热重验证了水化产物钙矾石、Friedel 盐和 C-S-H 凝胶的存在.

4 固镉机理分析

4.1 扫描电子显微镜分析

图 5 为高镉的 GAT 飞灰的扫描电子显微镜图片和点 1 的能谱图, 从图 5(a) 中点 1 附近可以看到一些点状、条状和透明状物质. 结合表 5 中的元素含量可以知道, 点 1 处含有大量的 Ca、Si、S 和 Al 等元素, 应该为棒状的钙矾石和透明状的凝胶的胶结物质, 点 1 的能谱显示还含有一定量的镉, 说明镉很有可能进入了钙矾石中.

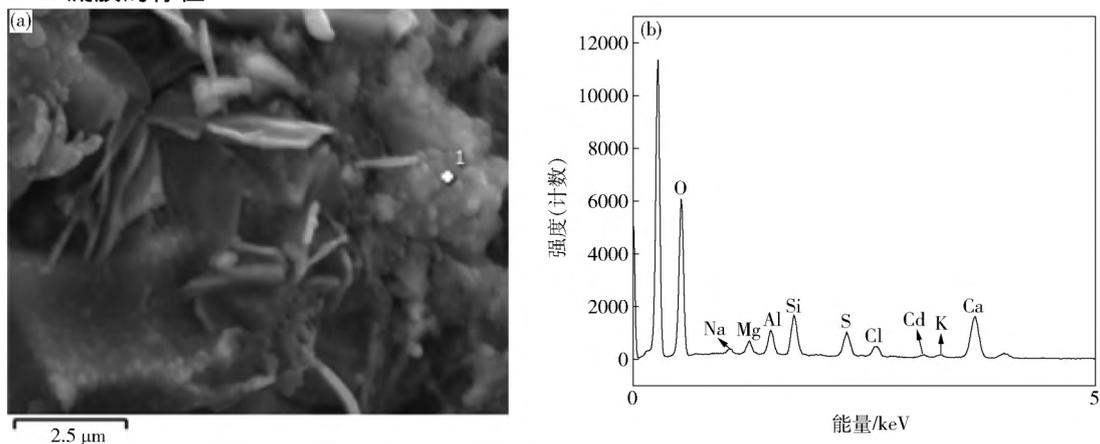


图 5 GAT 飞灰固化体养护 28 d 的扫描电子显微镜图片 (a) 和点 1 的能谱图 (b)

Fig. 5 SEM (a) and EDS (b) spectra of GAT municipal waste incineration fly ash-solidified bodies cured for 28 d

表 5 各元素质量分数
Table 5 Mass fractions of the relevant elements

O	Ca	Si	S	Al	Cl	Cd	Na	Mg	P	K
42.66	28.40	7.42	6.39	3.93	3.87	3.25	0.84	1.89	0.31	1.04

4.2 X 射线光电子能谱分析

以高镉的 GAT 垃圾焚烧飞灰净浆试样为研究对象,图 6 为拟合后 GAT 垃圾焚烧飞灰在不同养护龄期时 Cd 的能谱对比图谱以及养护 28 d 添加与不添加 Cd²⁺ 试样 Al 的能谱对比。

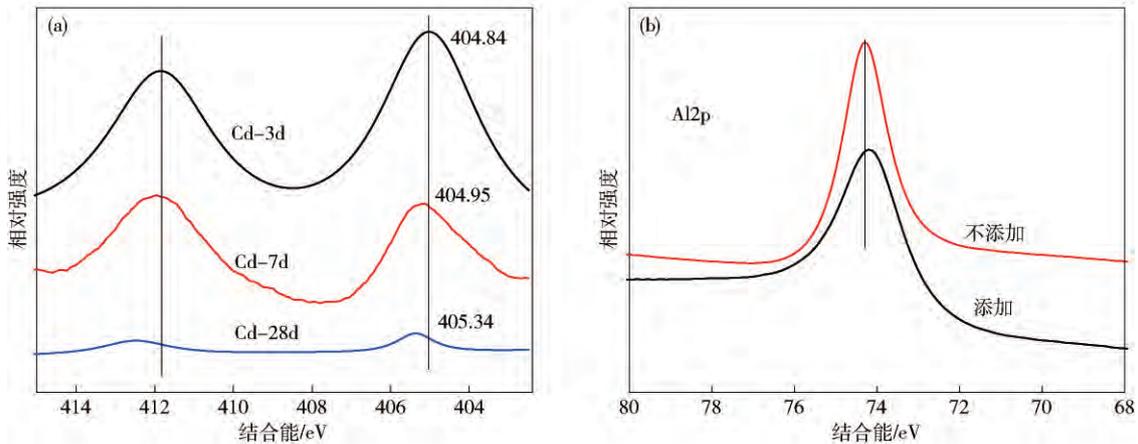


图 6 GAT 垃圾焚烧飞灰固化体不同养护龄期能谱。(a) 添加硝酸镉的 GAT 试样镉的结合能;(b) 添加与不添加硝酸镉的 GAT 试样养护 28 d 铝的结合能

Fig. 6 XPS spectra of GAT municipal waste incineration fly ash-solidified bodies cured at different ages: (a) cadmium binding energy of the GAT sample added cadmium nitrate; (b) binding energy of aluminum in the GAT sample with or without the addition of cadmium nitrate cured for 28 d

了反应,使 Cd 的结合能在不断变化。

4.2.2 Al³⁺ 等离子结合能的变化

从图 6(b) 和表 6 可以看出,充填料试块养护 28 d,添加 Cd²⁺ 的试样和未添加 Cd²⁺ 的试样相比,Al2p 的结合能明显减小,说明添加 Cd²⁺ 对 Al³⁺ 产生了较大的影响,使其结合能发生了改变,电荷向负方向移动。O1s 和 Si2p 的结合能减小的很少,几乎不变。

Al 的次外层电子结合能下降说明铝的离子性在降低,主要原因可能是由于镉更多的进入了硅(铝)氧四面体网络或其他具有更弱电负性的阴离子的复盐,说明含镉物相的结晶度在提高,或使镉的离子性提高的物相比例在增加,或从 Cd(OH)₂ 的状态向更稳定的盐类状态转化。

表 6 各元素内层电子结合能

Table 6 Core level binding energies of certain elements eV

试样	Al2p	O1s	Ca2p	Si2p
GAT-0	74.13	532.65	347.64	101.78
GAT-3%	73.81	532.61	347.49	101.66
变化量	0.32	0.04	0.15	0.12

4.2.1 Cd 结合能的变化

从图 6(a) 中可以看出,添加 Cd²⁺ 的 GAT 固化体养护 3、7 和 28 d 时分别在 404.84、404.95 和 405 eV 处检测到有 Cd3d 的特征谱峰。Cd 的结合能随着养护龄期的增长而不断变大,说明 Cd 离子参与

氧作为桥梁起到了传递电子云密度的作用,而所有带正电荷的质子相互竞争由镉化合物的加入所提供的电子云。从表 6 各元素内层电子结合能的变化可以看出,Al³⁺ 的变化最大,Ca²⁺ 次之,Si⁴⁺ 最小,说明镉主要结合进入了含钙以及含铝的物相。又因为 Si⁴⁺ 的结合能下降,说明一定是由硅的四配位同构化效应而固化的镉引起,如图 7。当 Al³⁺ 结合进入硅氧四面体网络时,则网络体会因缺少正电荷,而出现电荷不平衡。为了达到电荷平衡的稳定状态,网络体就会结合一些一价和二价的金属阳离子,因此二价的 Cd²⁺ 就会与 Al³⁺ 结合形成稳定的铝氧四面体网络,从而对 Cd²⁺ 实现固化。

镉的电负性很小,而且小于该体系内所有其他含量较高的元素,因此镉的化合物的引入会使体系内所有其他主要元素的核外电子云密度升高,次外层激发能减小。

Albino 证实了 Cd²⁺ 可固溶于钙矾石晶格中^[13]。蓝康俊等^[14] 也证实了在 SO₄²⁻ 存在时,Cd²⁺ 可进入钙矾石晶格,形成 Ca-Cd 钙矾石{(Ca,Cd)₆[Al(OH)₆]₂}·3SO₄·26H₂O。

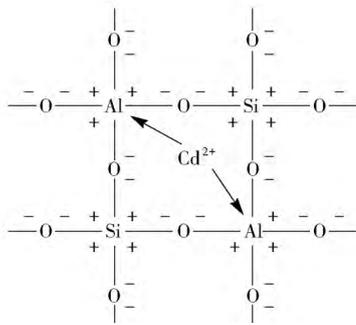
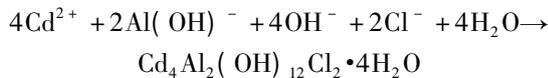


图7 硅的四配位同构化效应固化镉示意图

Fig.7 Schematic diagram of the four ligand isomerization effects of silicon during the curing cadmium

张娟娟等^[15]配制了 Friedel 盐和镉溶液,研究 Friedel 盐对 Cd²⁺ 的固化效果. 结果表明 Friedel 盐在溶液中部分溶解,Cd²⁺ 与溶解的 Al(OH)⁴⁺ 等结合形成 Cd₄Al₂(OH)₁₂Cl₂·4H₂O 沉淀^[16],该过程可表示如下:



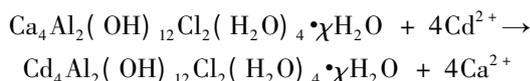
即,Cd²⁺ 既可与钙矾石的铝结合,又可与 Friedel 盐溶解的铝结合形成沉淀,从而被固化.

4.2.3 Ca²⁺ 结合能的变化

表6中Ca_{2p}的结合能也有一定的减少,添加Cd²⁺对Al_{2p}结合能的影响最大,对Ca_{2p}的结合能的影响次之. 这是由于钙矾石(Ca[Al(OH)₆]₃·(SO₄)₃·26H₂O)和Friedel盐是主要的水化产物,钙矾石和Friedel盐都是含有较高的铝和钙的复盐,不能排除一定量的镉被此类复盐结合,而最有利的结合状态是以类质同象方式或者取代复盐中的钙的位置.

此外Cd²⁺与Ca²⁺的电负性相近,并且离子半径之差小于15%,Cd²⁺可能与Ca²⁺发生置换,Cd²⁺既可与Friedel盐中的Ca²⁺发生置换^[17],也可与C-S-H凝胶中的Ca²⁺发生置换^[17-18].

Friedel盐在水溶液中易形成Ca₄Al₂(OH)₁₂Cl₂(H₂O)₄·χH₂O^[17],发生如下反应:



因此Cd²⁺的加入会使Ca²⁺的结合能发生改变.

综上所述,Cd²⁺可与钙矾石的铝,以及Friedel盐溶解的铝结合而被固化. 此外Cd²⁺还可与Friedel盐和C-S-H凝胶中的Ca²⁺发生置换而被固化.

5 结论

(1) 在胶砂质量比1:4,料浆中固相质量分数

80% 养护温度40±1℃的条件下,垃圾焚烧飞灰、脱硫石膏、矿渣、钢渣按照15%、14%、67%、4%的质量配比制备的胶结充填料,均能满足膏体充填的流动度和养护28d的抗压强度要求,并且性能都优于水泥固化体. 垃圾焚烧飞灰中Cd²⁺离子的固化效果显著,其他重金属离子也均低于饮用水限值.

(2) 钢渣、矿渣、脱硫石膏和垃圾焚烧飞灰胶结充填料试块主要水化产物有钙矾石、Friedel盐和C-S-H凝胶且4种垃圾焚烧飞灰的水化产物基本相同.

(3) Cd²⁺可与钙矾石的铝,以及Friedel盐溶解的铝结合而被固化. 此外Cd²⁺还可与Friedel盐和C-S-H凝胶中的Ca²⁺发生置换而被固化.

参 考 文 献

- [1] Ding H, Yang X F. Advances in risk assessment of early health effects of cadmium hazards in the environment. *Foreign Med Sci Sect Hygiene*, 2007, 34(5): 279
(丁鸿,杨杏芬. 环境镉危害早期健康效应风险评估的研究进展. 国外医学(卫生学分册), 2007, 34(5): 279)
- [2] Luo Z T, Xiao Y L, Yang J J, et al. Progress on the solidification of toxic heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash. *Environ Pollut Prevent*, 2012, 34(8): 58
(罗忠涛,肖宇领,杨久俊,等. 垃圾焚烧飞灰有毒重金属固化稳定技术研究综述. 环境污染与防治, 2012, 34(8): 58)
- [3] Jiang X G, Chang W. Review for treatment and application of municipal solid waste incineration fly ash. *J Zhejiang Univ Technol*, 2015, 43(1): 7
(蒋旭光,常威. 生活垃圾焚烧飞灰的处置及应用概况. 浙江工业大学学报, 2015, 43(1): 7)
- [4] Zhang J W. *Research on the Backfilling Materials of Iron Mine* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015
(张静文. 铁矿矿山充填采矿用胶结充填料研究[学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2015)
- [5] Lu P. Theory and practice of defining the strength of cemented fills. *Gold*, 1992, 13(3): 14
(卢平. 确定胶结充填体强度的理论与实践. 黄金, 1992, 13(3): 14)
- [6] Zhou A M. *Mine Waste Cementation Filling*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007
(周爱民. 矿山废料胶结充填. 北京: 冶金工业出版社, 2007)
- [7] Chen X F, Lu C X. Effect of alkali on hydration process and properties of cement. *J Chin Ceram Soc*, 1993, 21(4): 301
(陈旭峰,陆纯焯. 碱对硅酸盐水泥水化硬化性能的影响. 硅酸盐学报, 1993, 21(4): 301)
- [8] Ma X M, Ni W, Liu X. Experimental study on performance optimization of steel slag powder and preparation of non-clinker concrete. *Mater Rev*, 2016, 30(8): 135
(马旭明,倪文,刘轩. 钢渣粉性能优化及制备无熟料混凝土

- 的试验研究. 材料导报, 2016, 30(8): 135)
- [9] Criado M, Fernandez-Jimenez A, Palomo A. Alkali activation of fly ash: Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio Part I: FTIR study. *Microp Mesop Mater*, 2007, 106(1-3): 180
- [10] Zhang Y S, Sun W, Jia Y T, et al. Composition and structure of hardened geopolymer products using infrared ray analysis methods. *J Wuhan Univ Technol*, 2005, 27(11): 27
(张云升, 孙伟, 贾艳涛, 等. 用 IR 探索地聚合物水泥硬化产物的组成和结构. 武汉理工大学学报, 2005, 27(11): 27)
- [11] Li X Y. *Solidification/Stabilization of Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash and the Characterization of Active Mineral Hydration Products* [Dissertation]. Shanghai: Donghua University, 2015
(李新颖. 城市生活垃圾焚烧飞灰固化稳定化机制及活性矿物水化产物表征[学位论文]. 上海: 东华大学, 2015)
- [12] El-Didamony H, Amer A A, El-Sokkary T M, et al. Effect of substitution of granulated slag by air-cooled slag on the properties of alkali activated slag. *Ceram Int*, 2013, 39(1): 171
- [13] Albino V, Cioffi R, Marroccoli M, et al. Potential application of ettringite generating systems for hazardous waste stabilization. *J Hazard Mater*, 1996, 51(1-3): 241
- [14] Lan J K, Ding K, Zhao F M, et al. Chemical entrapment of Cd (II) by ettringite. *J Wuhan Univ Technol*, 2007, 29(10): 1
(蓝俊康, 丁凯, 赵付明, 等. 钙矾石对 Cd(II) 的化学俘获. 武汉理工大学学报, 2007, 29(10): 1)
- [15] Zhang J J, Zhao H, Cao H B, et al. Adsorption kinetics of Friedel's salt for removal of Cd^{2+} from low concentration wastewater. *Chin J Process Eng*, 2012, 12(4): 590
(张娟娟, 赵赫, 曹宏斌, 等. Friedel 盐对废水中低浓度 Cd^{2+} 的吸附动力学. 过程工程学报, 2012, 12(4): 590)
- [16] Ma J Y, Li Z B. Chemical equilibrium modeling and experimental measurement of solubility for Friedel's salt in the $\text{Na-OH-Cl-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system up to 200 °C. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49(19): 8949
- [17] Zhang D N, Jia Y F, Ma J Y, et al. Removal of arsenic from water by Friedel's salt (FS: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$). *J Hazard Mater*, 2011, 195: 398
- [18] Pomiès M P, Lequeus N, Boch P. Speciation of cadmium in cement: Part I. Cd^{2+} uptake by C-S-H. *Cem Concr Res*, 2001, 31(4): 563