第 26卷第 2期
2006年 2月

环 境 科 学 学 报
Acta Scientiae Circumstantiae

Vol. 26, No. 2
Feb., 2006

蒋建国,赵振振,王 军,等. 2006. 焚烧飞灰水泥固化技术研究[J]. 环境科学学报, 26(2): 230 - 235
Jiang J G, Zhao Z Z, Wang J, *et al*. 2006. Study on cement solidification technology in treating with fly ash[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(2): 230 - 235

[免审稿件]责任编辑提示:本刊欢迎广大读者针对免审稿件提出各种意见

焚烧飞灰水泥固化技术研究

蒋建国*,赵振振,王 军,张 妍,杜雪娟

清华大学环境科学与工程系, 北京 100084

收稿日期: 2005-11-10 **修回日期**: 2005-12-31 **录用日期**: 2006-01-04

摘要:对利用水泥固化技术处理城市垃圾焚烧飞灰的效果进行了实验研究,分析了焚烧飞灰的主要化学组成,考察了水洗预处理对飞灰组成及固化效果的影响,研究了不同水泥/飞灰配比下所制得固化块的机械性能和重金属浸出毒性. 结果表明,焚烧飞灰主要元素包括 Cl、Ca、O、K、S、Na等,此外还含有一定量的重金属包括 Zn、Pb、Cu、Cd和 Cr等. 经过水洗预处理,焚烧飞灰中的可溶性盐类大大减少,飞灰固化块的强度得到了一定的提高,重金属浸出毒性则有明显的降低,预处理飞灰所制固化试块在养护 28d后其重金属浸出毒性都能达到相应的控制标准,其中重金属 Pb浸出浓度比原灰所制固化块降低了 11%(飞灰添加量 20%)～59%(飞灰添加量 80%);随着水泥添加量的增加,飞灰固化块的抗压强度也随之提高. 添加 60%水泥的固化块在养护 28d时的抗压强度最高,达 425 N·cm^{-2};预处理飞灰固化块有着较强的抵御环境变化能力,重金属浸出毒性在 pH值 1～13的范围内都比较稳定.

关键词:飞灰;水泥固化;抗压强度;浸出毒性

文章编号: 0253-2468(2006)02-0230-06 **中图分类号**: X705 **文献标识码**: A

Study on cement solidification technology in treating with fly aash

JIANG Jianguo*, ZHAO Zhenzhen, WANG Jun, ZHANG Yan, DU Xujuan

Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

Received 10 November 2005; **received** in revised form 31 December 2005; **accepted** 4 January 2006

Abstract: Experiments have been performed to analyze the effect of treating fly ash by cement solidification technology. The chemical composition of fly ash has been analyzed. And the effect of pretreatment has been investigated. The mechanical characteristics and heavy metal leaching toxicity of test block have also been studied. The result shows that the main elements of fly ash was Cl, Ca, O, K, S and Na, and many heavy metals such as Pb, Zn, Cu, Cd and Cr can be found in fly ash. The heavy metal leaching toxicity of fly ash test block can be evidently reduced after pretrement by washing it with water. The compressive strength of test block with 60% cement ratio can reach 425 N·cm^{-2} after 28-day conservation. The leaching toxicity of fly ash test block stays relatively stable in the pH range of 1 to 13.

Keywords: fly ash; cement solidification; compressive strength; leaching toxicity

近年来,垃圾焚烧技术以其良好的减容效果和能源回收效率逐渐成为垃圾减量化和资源化技术的研究发展方向(李爱玲, 2003). 然而,焚烧产生的飞灰中有大量的有毒重金属(Cr, Pb等),属于国家规定的危险废物,在进入危险废物填埋场之前必须经过稳定化/固化处理. 传统的稳定化/固化处理技术包括石灰固化等,存在着固化体强度不高和对重金属的稳定效果不好等缺点,因此国内外纷纷开展了对新型的稳定化/固化药剂和技术的研究. 有机螯合剂具有极高的重金属捕集效率(蒋建国等, 1999)和长期的生物稳定性(蒋建国等, 2001),在国内外已有广泛研究. 日本等国还有大规模的工程实际应用,但是,过于高昂的价格限制了其进一步的推广. 蒋建国等对可溶性磷酸盐和硅酸盐等无机稳定化药剂进行了较为深入地研究,证明可溶性磷酸盐和硅酸盐对焚烧飞灰的重金属稳定化具有良好

基金项目: 中国高技术研究发展计划(863)项目(No. 2002AA644010);国家十五攻关项目(No. 2003BA604A-11-07)

Supported by the Hi-tech research and development program of China (No. 2002AA644010) and the national Tenth-five year program of China (No. 2003BA604A-11-07)

作者简介: 蒋建国(1970—)男,副教授;通讯作者(责任作者), * E-mail: jianguoj@tsinghua.edu.cn

Biography: JIANG Jianguo(1970—), male, associate Professor; * **Corresponding author**, E-mail: jianguoj@tsinghua.edu.cn

的处理效果.

水泥固化是一种应用比较广泛的固化/稳定化方法,与石灰固化等传统方法相比,具有更好的固化效果.与化学稳定化方法相比,则在成本上具有一定优势.此外,对城市垃圾焚烧飞灰做成份分析后可以发现,在飞灰中含有大量的 SiO_2、Al_2O_3和 CaO等物质,与火山灰材料十分类似.因此飞灰形成的水泥固化体可以在确保安全的前提下进行一定的资源化再利用,如用于修建危险废物填埋场的护坡等.同时,本研究采用的水洗预处理可以去除飞灰中大部分可溶性物质,减少了飞灰的量,在一定程度上减轻了水泥固化增容比较大的问题.目前,国内的不少危险废物填埋场已经开始采用水泥固化技术来控制焚烧飞灰的重金属污染.

本课题考察了原灰样和预处理灰样的化学组成,分析了所制得固化块的机械性能和重金属浸出毒性,对飞灰和水泥的最佳配比以及焚烧飞灰固化块的长期稳定性进行了研究.

1　实验样品及方法 (Materials & methods)

1.1　焚烧飞灰物化性质

(1)样品选取:本实验所用灰样取自南方某城市垃圾焚烧厂,该焚烧厂采用多级炉排焚烧炉,处理规模为 450 $t\cdot d^{-1}$.焚烧尾气采取石灰半干法处理,焚烧飞灰则通过布袋除尘器收集.

(2)焚烧飞灰的元素组成:采用 X射线荧光光谱实验 (XRF)对焚烧飞灰的元素组成进行分析,实验结果见表 1.分析结果表明,盐田垃圾焚烧厂焚烧飞灰的主要元素包括 Cl、O、K、Ca、S、Na等.另外,还含有一定量的重金属,包括 Zn、Pb、Cu、Cd等.飞灰中 CaO含量较高,接近 40%,而 SiO_2、Al_2O_3的含量则较低,二者总量之和不足 7%,该组成不利于焚烧飞灰作为建筑材料的使用.另外,这种飞灰中氯盐和硫酸盐含量较高.这两种盐类的大量存在会对水泥固化有明显的干扰作用.

表 1　焚烧飞灰的化学组成

Table 1　Chemical composition of fly ash

元素及化合物	质量分数	元素及化合物	质量分数	元素及化合物	质量分数	元素及化合物	质量分数
CaO	38.81 %	Fe_2O_3	1.44 %	PbO	0.58 %	CdO	0.08 %
Cl	24.53 %	ZnO	1.25 %	Cr_2O_3	0.29 %	SrO	0.04 %
K_2O	7.73 %	P_2O_5	0.87 %	CuO	0.23 %	ZrO_2	0.03 %
SO_3	8.05 %	Br	0.65 %	SnO_2	0.23 %		
SiO_2	4.82 %	Na_2O	6.24 %	MgO	1.61 %		
Al_2O_3	1.79 %	TiO_2	0.61 %	MnO	0.11 %		

(3)焚烧飞灰的浸出特性:采用翻转式浸出方法(《固体废物浸出毒性浸出方法》(GB5086.1-1997))对焚烧飞灰进行浸出毒性实验,采用等离子发射光谱 (ICP)测定浸出液的重金属浓度,实验结果见表 2.可以看到,该灰样所含的重金属 Pb大大超出了危险废物浸出毒性鉴别标准 (GB5085.3-1996),无法直接进入危险废物填埋场.

表 2　焚烧飞灰的浸出毒性实验结果

Table 2　Heavy metal leaching toxicity of fly ash

试样及标准	浸出液中重金属浓度/($mg\cdot L^{-1}$)								
	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
飞灰原样	4891	0.047	1.465	0.150	4.597	0.083	0.189	163.1	14.59
浸出液的最高允许浓度	-	0.3	10	50	-	-	10	3	50
进入危险废物填埋场的控制限值	-	0.5	12	75	-	-	15	5	75

1.2　实验方法

实验对城市垃圾焚烧飞灰进行预处理.预处理的水洗时间为 20 min,水灰比为 20∶1.把预处理后的焚烧飞灰过滤,除去多余水分;然后在 60℃下恒温 12 h,恒重后将可能形成的块状物破碎,并混合均匀,备用.因飞灰预处理而产生的废水另外存放,以

备后续处理.

按照表 3所列配比,将飞灰 (飞灰原样或者水洗预处理后飞灰)和水泥的混合物用 NYJ-411A型水泥砂浆搅拌机搅拌,1 min后徐徐加入规定量的用水 (加水时间控制在 5 s左右),继续搅拌 3 min.然后,将以 40 mm ×40 mm ×160 mm水泥胶砂试模 (国标 JC/T726-1997)把搅拌好的砂浆做成 40 mm ×40 mm ×160 mm的试块.所制试块喷水养护,分别在试块成型后的 3、7、14、28、60、90 d测量其无侧压抗压强度和重金属浸出毒性.

表 3 固化试块配比方案

Table 3 The ratio of cement and fly ash

序号	质量分数	
	水泥	飞灰
1	60 %	40 %
2	40 %	60 %
3	20 %	80 %

无侧压抗压强度采用 NYL-500压力试验机测量,每个配比测量 6次,去掉最大值和最小值之后,取剩余 4个测量数据的平均值.如果有明显偏差的数据,则首先将其去掉,然后重复上述步骤.在测量试块的重金属浸出毒性时,采用《固体废物浸出毒性浸出方法 ——翻转法 (GB5086.1-1997)》进行试验.用于重金属浸出毒性测量的试样,首先将经过无侧压抗压强度测量的试块破碎至最大粒径小于 5 mm的细小颗粒,在 60℃下烘干,然后混合均匀后即可.所有试块在完成抗压强度测量后,进行浸出毒性检测,检测方法为国标翻转法.所有试验都是在室温下完成的.

2 实验结果及分析 (Results & discussion)

2.1 飞灰水洗预处理结果分析

通过对飞灰进行水洗预处理,能达到减少飞灰质量和提高水泥固化效果的作用.经过水洗预处理后的飞灰成分及质量的变化如表 4所示.

表 4 预处理后飞灰的质量变化

Table 4 The mass change of fly ash after pretreatment

样品	飞灰原样/g	预处理后的灰/g	减少率
1	100	56.2	43.8 %
2	100	57.0	43.0 %
平均	—	—	43.4 %

从表 4可以看出,焚烧飞灰中含有质量分数高达 43.4%的可溶性组分.

分析焚烧飞灰原样和经过预处理飞灰的化学组分.所有飞灰均事先在 60℃时烘干至恒重.结果如表 5所示.

表 5 预处理后焚烧飞灰的化学组成的变化

Table 5 The chemical composition change of fly ash after pretreatment

元素及化合物	质量分数		元素及化合物	质量分数	
	飞灰原样	预处理飞灰		飞灰原样	预处理飞灰
CaO	38.81 %	47.40 %	TiO2	0.61 %	1.14 %
Cl	24.53 %	6.13 %	PbO	0.58 %	0.68 %
K_2O	7.73 %	1.90 %	Cr_2O_3	0.29 %	0.52 %
SO_3	8.05 %	12.82 %	CuO	0.23 %	0.40 %
SiO_2	4.82 %	10.46 %	SnO_2	0.23 %	0.45 %
Al_2O_3	1.79 %	3.91 %	MgO	1.61 %	3.94 %
Fe_2O_3	1.44 %	2.77 %	MnO	0.11 %	0.19 %
ZnO	1.25 %	2.38 %	CdO	0.08 %	0.09 %
P_2O_5	0.87 %	1.89 %	SrO	0.04 %	0.06 %
Br	0.65 %	0.20 %	ZrO_2	0.03 %	0.04 %
Na_2O	6.24 %	2.65 %			

经过预处理后,焚烧飞灰中的氯盐、Na_2O、K_2O等几种盐类明显减少.此外,部分的 CaO也通过水洗得到了去除.而预处理对重金属在飞灰固相中的存在没有明显影响,可能会有少量的 PbO及 ZnO溶出.

水洗过程会产生一定量的废水,其 pH值为 12.77,呈强碱性,重金属含量见表 6,可以看到其中的 Pb和 Zn超标.以浓盐酸调节废水的 pH值,使 pH值维持在 7.0～8.5的范围内,静置 12 h,经处理的废水达到排放标准,直接排放.沉淀下的污泥和飞灰混合,进行水泥固化处理.

表 6　水洗废水的重金属浓度

Table 6　The heavy metal concentration of pretreatment wastewater

试样及标准	浸出液中重金属浓度 /(mg·L^{-1})								
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
水洗废水	0	0	0.36	0.28	5.58	0.04	0.10	36.66	20.82
处理后废水	0	0.01	0.38	0.15	1.25	0.05	0.13	0.86	0.95
最高允许排放浓度	0.5	0.1	1.5	0.5			1.0	1.0	2.0

2.2　试块成型情形及其分析

以飞灰原样所制的试块外表面包裹着一层明显的析出物,该析出物在开始几天时为灰白色,与普通混凝土在养护时期的行为类似,只是析出物的量更大;5、6 d后,白色逐渐褪去,灰色调加重.另外,在盛放以飞灰原样所制试块的托盘底部,出现大量飞灰和水泥的粉末状混合物.这些物质都是因为养护时所喷的水分将试块中的可溶解部分溶出后再次沉淀形成的.以预处理的飞灰所制成的试块则外形整齐,基本上没有析出物.这种试块的水化现象与普通水泥制品类似,只是可能存在着水化速度较慢、形成固化体空隙率较多的现象.

在原灰添加量 80%的情况下,导致试块体积膨胀、稳定性不良的主要原因是飞灰原样中含有大量游离氧化钙(f-CaO).这些游离氧化钙(f-CaO)主要来源于垃圾焚烧系统在烟气脱酸时投加的消石灰.当水泥、飞灰系统发生水化反应时,存在于飞灰原样中的游离氧化钙(f-CaO)也因为水分的存在而同时发生水化反应.与普通的水泥水化反应不同,游离氧化钙(f-CaO)在水化反应时会产生体积膨胀(其体积的膨胀倍数高达其原始体积的 20倍左右).由于游离氧化钙分布的不均匀性,这种膨胀也是不均匀的,不均匀的膨胀导致试块不均匀的受力,从而产生试块的开裂、松散,使之处于不稳定状态之中.游离氧化钙(f-CaO)水化时的体积膨胀直接导致所制试块的体积膨胀,这种膨胀的程度与参与水化反应的游离氧化钙(f-CaO)数量成正比,以飞灰投加量为 80%的试块最为突出.而经过水洗预处理的飞灰则较好的解决了这个问题.

2.3　不同配比对无侧压抗压强度的影响

由于固化后的水泥将作为建材使用,因此固化试块的强度是考察水泥固化效果的重要指标.表 7详细列出了用原飞灰和水洗预处理后飞灰在不同水泥/飞灰配比下制成的固化试块的抗压强度情况.

表 7的结果表明,在水泥质量分数 60%,飞灰质量比 40%的配比时,以飞灰原样制成的试块比以预处理飞灰制成的试块的早期强度要好一些.但是,以预处理飞灰制成的试块的表现更加稳定,后期强度要更好一些.而在水泥 40%,飞灰 60%的配比下,以飞灰原样制成的试块强度要高于预处理飞灰制成的试块,但随着养护时间的增加,预处理飞灰制成的试块强度迅速提高.在水泥 20%,飞灰 80%的配比下,以飞灰原样所制试块在 14、28d时已经因为膨胀而变形、裂缝,已经不能检测.而预处理飞灰则随着养护时间的增加,强度也得到了很大提高.

表 7　飞灰固化试块无侧压抗压强度

Table 7　The compressive strength without side pressure of coupon of fly ash test block

飞灰水泥配比	养护时间 /d	抗压强度 /(N·cm^{-2})	
		飞灰原样	预处理飞灰
水泥 60% 飞灰 40%	3	331.25	218.75
	7	337.50	250.00
	14	412.50	312.50
	28	350.00	425.00
水泥 40% 飞灰 60%	3	287.50	143.75
	7	281.25	175.00
	14	300.00	200.00
	28	281.25	262.5
水泥 20% 飞灰 80%	3	93.75	125.00
	7	62.50	137.50
	14	—	137.50
	28	—	212.50

综上所述,在水泥质量分数高的情况下,预处理飞灰试块的早期强度不如飞灰原样制成的试块,但经过长时间养护,强度会有大幅度的提升.而在水泥质量分数低的情况下,无论是早期强度还是长期养护后的强度,预处理飞灰试块都明显好于飞灰原样制成的试块.

2.4　试块的浸出毒性分析

对固化试块的浸出毒性分析可以反映飞灰固化试块的重金属溶出效果,是检验水泥固化效果的最重要指标.

从图 1中可以看出,当水泥质量分数为 60%

时,以飞灰原样和预处理飞灰所制试块在养护 7d以后,各种重金属的浸出浓度都低于危险废物浸出毒性鉴别标准,因此可以进行资源化再利用.

同样,当水泥质量分数为 40%时,两种试块的浸出毒性结果也满足鉴别标准的要求.但飞灰原样制成的试块经过养护 7d后,在浇水养护时还存在着强度反弹的现象,而且存在焚烧飞灰中含有大量可溶性物质的溶出.如果固化体中存在大量的可溶出物质,它自身的空隙率就会增多,严重时可能产生结构的破坏.因此,综合考虑预处理灰制成的试块安全性更高.

当水泥配比下降为 20%时,重金属 Pb的浸出毒性在养护 14 d前超标,因此这种情况下对其进行资源化再利用是危险的.随着水泥质量的下降,水化反应进行的不充分,固化体不够致密,导致重金属溶出增加,安全性下降.

综合来看,水泥固化一定程度上降低了飞灰的浸出毒性,但效果还有待进一步提高,在实际的工程应用中,更多的应该结合化学稳定化,以降低水泥用量和抑制重金属浸出.

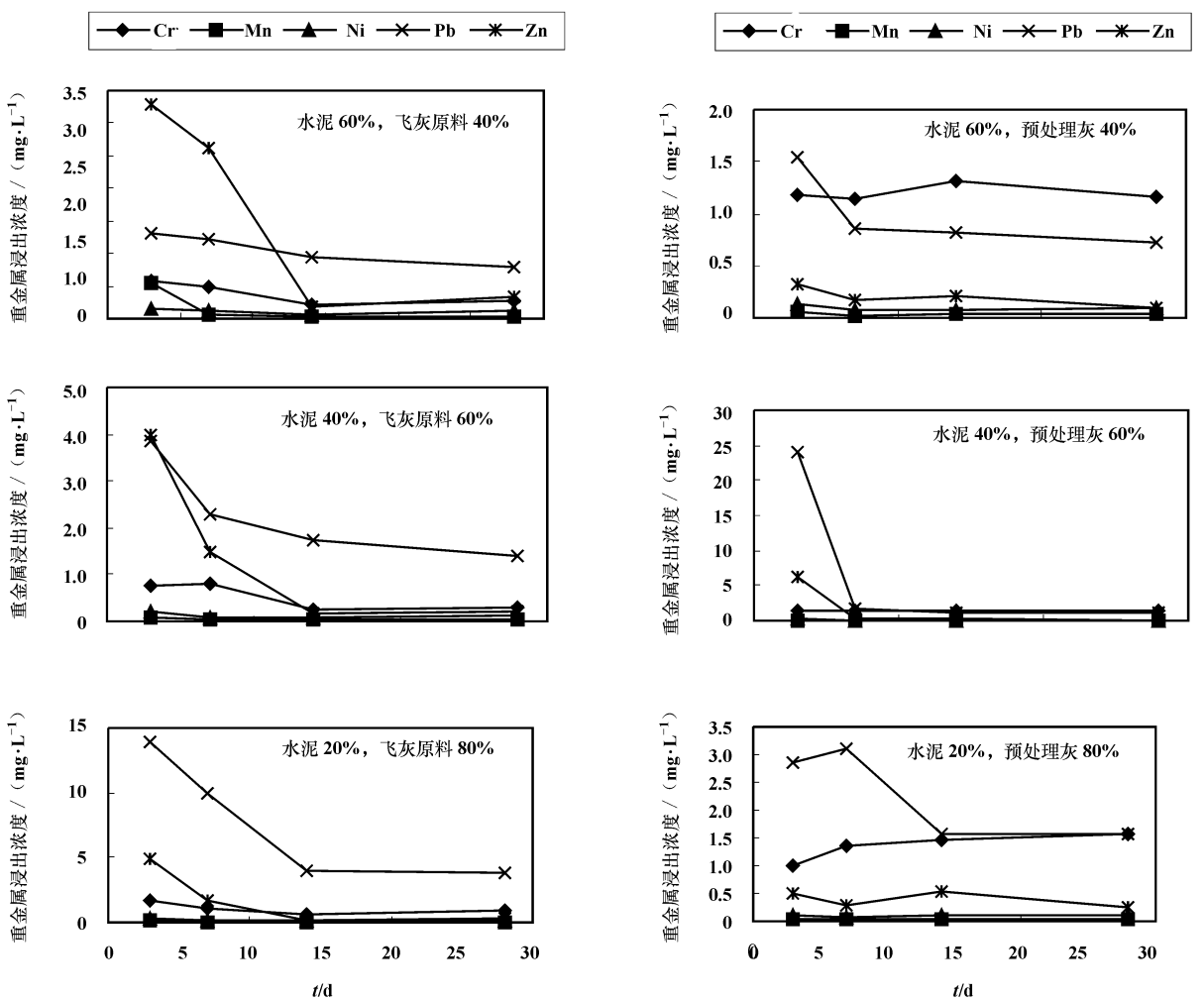


图 1 试块浸出毒性

Fig 1 Heavy metal leaching toxicity of test block

2.5 pH相关性试验

在对焚烧飞灰所制成的试块进行再利用时,考虑到环境变化的影响,要求固化试块有较强的环境适应能力.而在环境中最常遇到的变化因素和对城市垃圾焚烧飞灰中重金属浸出毒性影响最大的因素是 pH值的变化,为此,我们将对所制试块进行 pH值相关性试验,以此来判断焚烧飞灰固化体对环境变化的适应能力.

试验采用日本"环告 13 "的实验方法,对于养护时间为 28d,添加预处理飞灰的 3种配比所制成的

试块,分别进行 pH相关性试验. 其中重金属 Cr、Mn 和 Ni的浸出毒性都远低于鉴别标准. 重金属含量较高的 Pb和 Zn的 pH相关性实验结果如图 2所示.

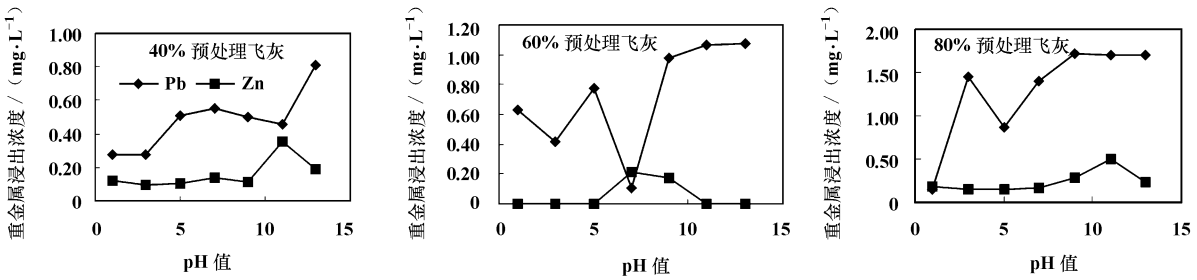


图 2　pH相关性实验结果

Fig 2　Heavy metal leaching toxicity of coupon at different pH value

根据图 2的结果,飞灰原样中含量最多的两种重金属 Pb和 Zn的浸出量都合格, Pb的浸出质量分数最高不到 1.8 mg·L⁻¹,而 Zn则更低,不足 0.5 mg·L⁻¹.

由此可以看出,以预处理飞灰制成的试块有较强的抵御环境变化的能力. 总体上来说, 3种配比所制成的试块在养护 28d以后在使用中是安全的,基本上不会因为环境的变化而导致重金属浸出毒性的升高.

3　结论 (Conclusions)

1)焚烧飞灰经水洗预处理,能基本去除对水泥固化有影响的可溶性物质,水洗预处理飞灰的浸出毒性也较飞灰原样有一定降低,如: Pb从 26.37 mg·L⁻¹降低至 11.54 mg·L⁻¹等.

2)以飞灰原样制成固化体的抗压强度随养护时间的延长而降低. 添加 20%水泥制成固化体的抗压强度从 3 d时的 93.75 N·cm⁻²下降为 7 d时的 62.5 N·cm⁻²,而添加 40%和 60%水泥的固化体则分别从 14 d时的 300.0 N·cm⁻²和 412.5 N·cm⁻²下降至 28 d时的 281.3 N·cm⁻²和 350.0 N·cm⁻². 这可能与焚烧飞灰原样中存在的游离氧化钙 (f-CaO)有关.

3)以预处理飞灰制成的固化体水化效果良好,在整个养护期间,固化体的抗压强度上升. 添加 60%水泥的固化体在养护 28d时的抗压强度最高,达 425 N·cm⁻².

4)焚烧飞灰水洗预处理可以明显降低固化体的浸出毒性. 对于添加 40%和 60%预处理飞灰的固化体,养护 3d后,它们各种重金属的浸出毒性都非常低.

5)当 pH值在 1～13的范围变化时,以水洗预处理后飞灰所制固化试块在养护 28d后其重金属浸出毒性都能达到相应的控制标准.

References:

Aubert J E, *et al* 2004. Use of MSW incineration fly ash in concrete [J]. Cement Concrete Research, 34: 957—963

Jiang Jianguo, Wang Wei, Li Guoding, *et al* 1999. Experimental study on the chemical stabilization technology in treating with fly ash using Heavy Metal chelating agent[J]. Environmental Science (Huanjing Kexue), 20(3): 13—17 (in Chinese)

Jiang Jianguo, Wang Wei, Li Guoding, *et al* 2001. Experimental study on chemical stabilization in treating fly ash with heavy metal chelating agent [J]. Shanghai Environmental Sciences, 20(3): 134—136 (in Chinese)

Jiang Jianguo, Zhang Yan, Xu Xin, *et al* 2005. Heavy Metal Stabilization in Municipal Solid Waste Incineration Flyash Using Soluble Phosphate [J]. Environmental Science (Huanjing Kexue), 26(4): 191—194 (in Chinese)

Li Ailing 2003. Talking about the Present Situation and Developing Tendency of Incineration Technique of Municipal Refuse [J]. Sci/tech Information Development & Economy, 2: 115—116 (in Chinese)

Mangialardi T. 2003. Disposal of incineration fly ash through a combined washing-immobilization process [J]. Journal of Hazardous Materials (B98): 225—240

Minocha A K. 2003. Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge [J]. Cement and Concrete Research, 33: 1695—1701

Park Choon-Keun. 2000. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials[J]. Cement and Concrete Research (30): 429—435

Wu-jang, *et al* 2003. A study on the cementlike properties of municipal waste incination ashes [J]. Cement and Concrete Research, 33: 1795—1799

中文参考文献:

蒋建国, 王　伟, 李国鼎,等. 1999. 重金属螯合剂处理焚烧飞灰的稳定化技术研究 [J]. 环境科学 20(3): 13—17

蒋建国, 王　伟, 李国鼎,等. 2001. 重金属螯合剂处理焚烧飞灰的稳定性实验研究 [J]. 上海环境科学 20(3): 134—136

蒋建国, 张　妍, 许　鑫,等. 2005. 可溶性磷酸盐处理焚烧飞灰的稳定化技术 [J]. 环境科学 26(4): 191—194

李爱玲. 2003. 浅谈城市垃圾焚烧技术现状及发展趋势 [J]. 科技情报开发与经济, 2: 115—116