

硫酸钙对含电镀污泥渣料水泥基材料性能的影响*

成 伟¹ 高 琦¹ 张宇驰² 初汉增¹ 巴明芳^{1#}

(1. 宁波大学土木工程与地理环境学院, 浙江 宁波 315211; 2. 昱源宁海环保科技股份有限公司, 浙江 宁波 315211)

摘要 为了提高危险废物电镀污泥的高值化利用程度, 研究了掺加 CaSO_4 对含磨细粉(由电镀污泥协同建筑渣土高温处理渣料磨细得到)水泥基材料力学性能、微观结构特征及重金属浸出的影响及机理。结果表明: CaSO_4 掺量(基于其在胶凝材料的质量占比)为 0.6% 时, 其长期力学性能较优, 含磨细粉水泥基材料养护 60 d 后抗压强度和抗折强度比未掺加 CaSO_4 时分别提升 20.1% 和 22.2%。适量的 CaSO_4 可以补充含磨细粉水泥基材料基体中 Ca^{2+} 含量, 促进水泥和磨细粉中具有潜在水化活性的组分充分进行水化, 同时使基体中生成更多的钙矾石填充孔隙, 从而增强了基体结构密实度。研究还发现多余钙矾石的形成对重金属离子的固结起到了正向作用, 适量的 CaSO_4 掺加能明显降低含磨细粉水泥基材料基体中有害重金属离子的浸出浓度。当 CaSO_4 掺量为 0.6% 时, 含磨细粉水泥基材料养护 28 d 后, Cu、Ni、Zn 的浸出率比未掺加 CaSO_4 时分别降低了 33.6、31.0、53.0 百分点, 更好地确保了其浸出安全性。

关键词 电镀污泥 磨细粉 CaSO_4 力学性能 重金属浸出

DOI: 10.15985/j.cnki.1001-3865.2023.04.006

Effect of calcium sulfate on properties of cement-based materials containing electroplating sludge slag CHENG Wei¹, GAO Qi¹, ZHANG Yuchi², CHU Hanzeng¹, BA Mingfang¹. (1. College of Civil and Environmental Engineering, Ningbo University, Ningbo Zhejiang 315211; 2. Yuyuan Ninghai Environmental Protection Technology Co., Ltd., Ningbo Zhejiang 315211)

Abstract: To improve the high value utilization degree of electroplating sludge, the effect and mechanism of CaSO_4 on mechanical properties, microstructure and heavy metal leaching of cement-based materials mixed with ground powder (preparation from electroplating sludge and construction residue after high-temperature treatment and grinding) were studied. The results showed that the long-term mechanical properties were better when CaSO_4 dosage (mass fraction of CaSO_4 in cementing material) was 0.6%. The compressive strength and flexural strength were increased by 20.1% and 22.2% respectively after 60 d curing period compared with those without adding CaSO_4 . Microscopical study results showed that the appropriate dosage of CaSO_4 could supplement the Ca^{2+} content in the matrix pore solution of the cement-based material mixed with the ground powder. It could also promote the hydration of the active components with potential hydration in the cement and ground powder. Simultaneously the addition of CaSO_4 caused more ettringite to fill the pores in the matrix and enhanced its compactness. It was found that the formation of ettringite played a positive role in the consolidation of heavy metal ions, and appropriate content of CaSO_4 could significantly reduce the leaching concentration of certain harmful heavy metals in cement-based materials mixed with ground powder. When CaSO_4 dosage was 0.6%, the leaching rates of copper, nickel and zinc was 33.6, 31.0 and 53.0 percent points lower than those of cement-based materials without CaSO_4 after 28 d curing period, ensuring better leaching safety.

Keywords: electroplating sludge; ground powder; CaSO_4 ; mechanical property; heavy metal leaching

电镀行业是我国社会发展和国民经济中不可缺少的基础产业, 也是世界三大污染产业之一^[1]。电镀污泥是电镀工业产生的主要固体废弃物, 含有 Cu、Ni、Zn、Cr、Fe 等重金属。电镀污泥对环境 and 人类健康的危害已经引起了人们的极大关注, 目前已

被列为 HW17 类危险废弃物, 包含 20 多类有害物质^[2-4]。填埋和焚烧是当下电镀污泥主要的处理方式, 不仅浪费大量的土地资源, 还可能引起地表水、土壤及地下水的次生污染, 造成严重的环境破坏。随着可持续经济的深入发展, 电镀污泥的资源化和

第一作者: 成 伟, 男, 1998 年生, 硕士研究生, 主要从事绿色水泥基材料研究。# 通讯作者。

* 浙江省公益技术项目 (No. LGF22E080020); 宁波市科技创新 2025 重大专项 (No. 2020Z100); 国家自然科学基金资助项目 (No. 51978346、No. 51778302)。

表 1 粉料化学组成
 Table 1 Chemical composition of powder

材料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O
P·Ⅱ 52.5	16.31	2.93	70.07	4.05	0.95	3.94	0.96
磨细粉	57.45	20.85	6.09	4.92	1.94	0.96	1.36

绿色化处理要求也越来越高,如何根据电镀污泥的成分安全有效地对其进行高值化利用是未来可持续发展的关注点之一。

当前针对电镀污泥的资源化利用,主要集中在电镀污泥协同建筑渣土等固体废弃物进行高温无害化处理,制备轻质骨料并用在砌体结构和路基材料中^[5-13]。由于电镀污泥高温烧制的轻骨料强度较低,所制备的砌体强度也不高,孔隙结构较差,因此并不能保证长期服役过程中重金属的浸出安全性,这在很大程度上限制了电镀污泥资源化产品在建材行业的有效推广和应用。电镀污泥协同建筑渣土高温无害化处理的主要氧化物组成为硅铝质矿物,具有潜在的水化活性,所以从高值化利用角度考虑,将渣料磨细作为矿物掺合料取代部分胶凝材料制备高强混凝土,不仅可以降低高强混凝土成本,还可以更好地确保电镀污泥高温处理渣料中有害成分的浸出安全性。

由于电镀污泥协同建筑渣土高温烧结渣料中的硅铝相水化活性较低^[14],因此有必要针对渣料活性提升开展研究。针对含硅铝成分的粉煤灰和矿渣粉的活性提升研究已相对比较成熟^[15-17],还有部分学者利用 NaOH、Ca(OH)₂ 及水玻璃等碱性组分,促进体系的二次水化,从而增强基体的强度^[18-20]。XU 等^[21]首次将石膏(主要成分为 CaSO₄)作为改性剂加入到低碱水泥以及飞灰中,研究表明 3%~6%石膏质量分数对掺加飞灰的水泥基材料力学性能有明显改善,自此以后 CaSO₄对水泥混凝土性能的提升作用吸引了诸多学者进行更深入的研究^[22-25],他们认为 CaSO₄的掺加增加了基体水化产物中钙矾石的含量,改善了孔隙结构,使基体更加密实,从而可以获得更好的力学性能。此外,还有些学者在研究了钙矾石对重金属的固结效果后发现,钙矾石对 Zn²⁺ 有较好固化能力,硫铝酸盐水泥对 Zn²⁺ 的固化率为普通硅酸盐水泥的 4 倍,并且钙矾石能把 Cd²⁺、Cu²⁺ 等重金属离子俘获到晶格内,证实 Cd²⁺可固溶于钙矾石晶格中^[26-28]。同时,由于 CrO₄²⁻与 SO₄²⁻化学性质十分接近,有研究认为 Cr 能以 CrO₄²⁻形式进入钙矾石晶格结构,并在其层间结合紧密^[29]。

综合可知,掺加 CaSO₄提高矿物掺合料水泥基材料力学性能以及重金属固结效果切实可行,但当前研究仍不够充分,对电镀污泥的高值化利用程度还不够,本研究拟采用 CaSO₄作为改性剂,研究其对含电镀污泥无害化处理渣料磨细粉水泥基材料力学性能、微观结构及有害重金属离子的浸出的影响及机理,从而为促进电镀污泥的高值化利用提供理论和技术支持。

1 试验介绍

1.1 原材料与配合比

试验选用 P·Ⅱ 52.5 水泥,磨细粉为电镀污泥与建筑渣土以 1:3 的质量比初混搅拌,烧制时混合污泥先经 600~800 ℃低温炉烘干 40 min 以充分脱水,接着经 1 150~1 200 ℃高温窑炉加热 40 min 后经冷却机快速冷却,生成致密的灰褐色或褐色釉体;烧制完成后,经过球形研磨机研磨 25 min,过筛,0.08 mm 筛余率为 4.5%,与普通水泥接近,故可以作为胶凝材料进行掺加。依据《水泥化学分析方法》(GB/T 176—2017),得出建筑渣土与电镀污泥烧失量分别为 8.18%和 12.22%。磨细粉中 Cu、Ni、Zn、Cr 为主要有害金属,浸出量分别为 0.08、0.20、0.40、0.80 mg/L。P·Ⅱ 52.5 水泥与磨细粉的化学组成见表 1。磨细粉中硅铝质组分占比(以质量分数计)接近 80%,但钙质组分占比仅 6%左右,因此磨细粉水化活性较低。试验采用的改性剂 CaSO₄为分析纯,砂为 ISO 标准砂(符合《水泥 试验方法 强度测试》(ISO 679:2009))。

图 1 展示了 P·Ⅱ 52.5 水泥与磨细粉的粒度分

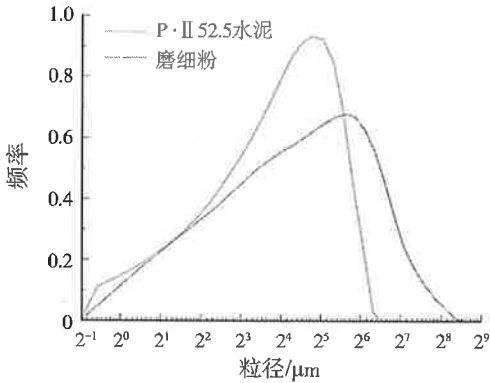


图 1 水泥与磨细粉的粒径分布
 Fig.1 Particle size distribution of cement and ground powder

布,可以看出 P·Ⅱ 52.5 水泥的颗粒直径主要集中在 30 μm 左右,磨细粉的大多数颗粒直径在 50 μm 左右,这也是磨细粉活性较低的原因之一。从 X 射线衍射(XRD)物相图谱可以看出,P·Ⅱ 52.5 水泥中矿物主要为硅酸三钙、铝酸三钙和石英;磨细粉主要是由结晶程度较高的石英、氟磷灰石晶体以及少量的钙长石、斜长石、 CaSO_4 、铁硅氧化物晶体组成(见图 2)。在扫描电子显微镜(SEM)观察磨细粉的微观形貌,可见其粒形不规则,呈多棱角状,微观结构介于晶体与玻璃体之间(见图 3)。

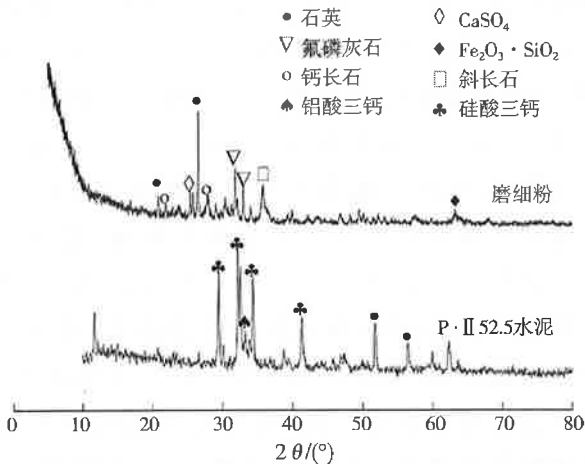
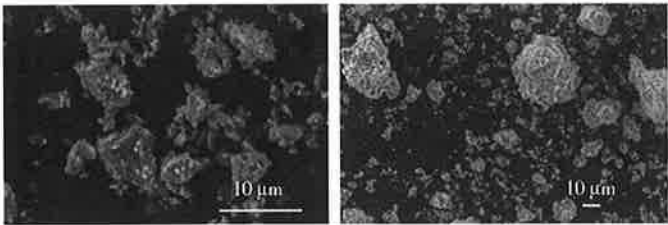


图 2 磨细粉和水泥的 XRD 图谱
Fig.2 XRD spectrum of cement and ground powder



(a) 放大 5 000 倍 (b) 放大 1 000 倍
图 3 磨细粉 SEM 图

Fig.3 SEM images of ground powder

表 2 为 CaSO_4 掺量对掺加磨细粉的水泥基材料性能影响的试验配合比,其中水胶比(质量比)为

0.5,除纯磨细粉和 P·Ⅱ 52.5 水泥组外,磨细粉等量替代水泥质量比例为 30%, CaSO_4 掺量(基于其在胶凝材料的质量占比)为 0、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、5.0%。

1.2 试验方案

1.2.1 CaSO_4 对含磨细粉水泥基材料力学性能的影响试验

按照表 2 所列配合比分别制备尺寸为 40 mm $\times$ 40 mm $\times$ 160 mm 的试样 3 组,拆模后将试样放入温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度为 $90\% \pm 5\%$ 标准养护室中养护至 7、28、60 d 龄期取出,分别测定其抗压强度和抗折强度。

1.2.2 CaSO_4 对含磨细粉水泥基材料体积安定性的影响试验

按照表 2 中的配合比制备 CaSO_4 掺量 0、0.6%、1.0% 的标准稠度净浆,将制好的标准稠度净浆取出一部分分成两等份,使之成球形,再做成直径 70~80 mm、中心厚约 10 mm、边缘渐薄、表面光滑的试饼,接着将试饼放入湿气养护箱内在温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $90\% \pm 5\%$ 下养护 (24 ± 2) h 后,置入沸煮箱中进行体积安定性试验,具体操作参照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)。

1.2.3 CaSO_4 对含磨细粉水泥基材料重金属浸出安全性的影响试验

从表 2 的配合比中选择 CaSO_4 掺量分别为 0、0.6% 配合比的水泥基材料以及纯磨细粉和 P·Ⅱ 52.5 水泥,分别制备尺寸为 40 mm $\times$ 40 mm $\times$ 160 mm 试样 1 组,标准养护至 28 d 龄期后取出,把试样置于 80°C 烘干至恒重后破碎,并用方孔筛筛取粒径为 0.125~0.250 mm 的颗粒作为

表 2 不同掺量 CaSO_4 对含磨细粉水泥基材料性能影响的试验配合比

Table 2 Mixing ratio of effect of different dosage of CaSO_4 on properties of cement-based materials containing ground powder g

编号	P·Ⅱ 52.5 水泥	水	磨细粉	ISO 标准砂	CaSO_4
GP	0	225	450	1 350	0
TS0	450	225	0	1 350	0
CS0	315	225	135	1 350	0
CS0.2	315	225	135	1 350	0.9
CS0.4	315	225	135	1 350	1.8
CS0.6	315	225	135	1 350	2.7
CS0.8	315	225	135	1 350	3.6
CS1	315	225	135	1 350	4.5
CS2	315	225	135	1 350	9.0
CS3	315	225	135	1 350	13.5
CS4	315	225	135	1 350	18.0
CS5	315	225	135	1 350	22.5

待测样品。重金属浸出样品浸出液的制备按照《水泥胶砂中可浸出重金属的测定方法》(GB/T 30810-2014)进行。最后将样品浸出液放入 TAS-990 型原子吸收分光光度计测试其重金属浸出浓度。

1.2.4 CaSO_4 对含磨细粉水泥基材料微观结构特征的影响试验

选择与表 2 水胶比相同、 CaSO_4 掺量分别 0、0.2%、0.6%、5.0% 的水泥净浆,制备成尺寸为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 净浆试样,标准养护至 28 d 龄期,取出一部分试样放入真空饱水机饱水 24 h 后,采用可蒸发水含量法测定其孔隙结构;另一部分试样用小铁锤敲碎后放置在无水乙醇 48 h 终止水化,然后用研钵磨成粉末,80 °C 烘干后采用 V-sorb2800 型 BET 测试仪分析样品微孔结构分布特征,采用 Purkinjie general Instrument XRD-3 型 Cu 靶 XRD 仪和 TA SDT Q600 型热重(TG)分析仪对样品进行 XRD 和 TG 物相特征分析;再取破碎后碎片状样品采用 S-4800 型 SEM 进行微观形貌分析。

2 结果与分析

2.1 CaSO_4 对含磨细粉水泥基材料力学性能的影响

从图 4 可以看出,随着 CaSO_4 掺量的增加,含

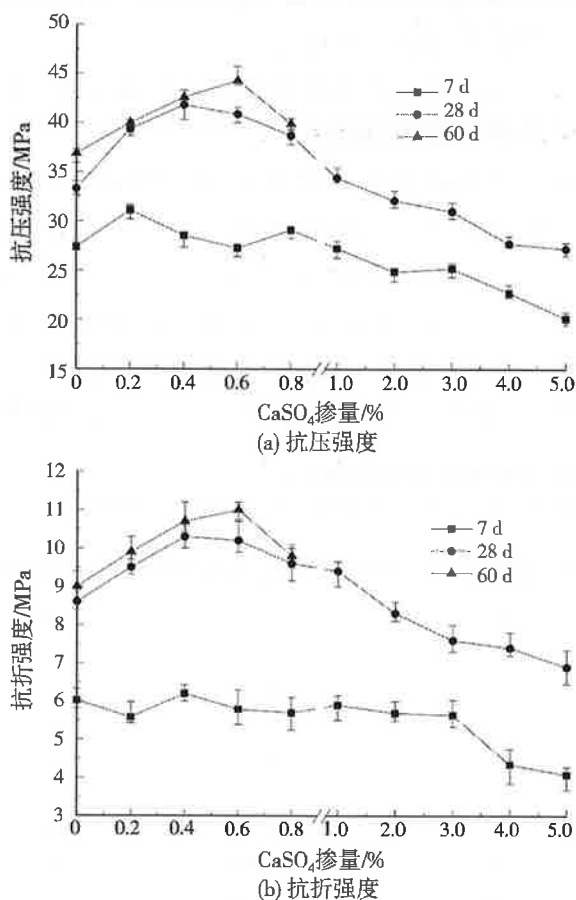


图 4 CaSO_4 对含磨细粉水泥基材料力学性能的影响
Fig.4 Effect of CaSO_4 on mechanical properties of cement-based materials containing ground powder

磨细粉水泥基材料的抗压强度和抗折强度呈现出明显的先升高后降低趋势,尤其是 CaSO_4 掺量超过 0.8% 之后其抗压强度和抗折强度降幅明显增大,并且抗压强度的降幅大于抗折强度,因此 CaSO_4 掺量高于 0.8% 后对含磨细粉水泥基材料的力学性能没有改善作用。

在 28 d 养护龄期时, CaSO_4 掺量为 0.4% 的含磨细粉水泥基材料试样的抗压强度和抗折强度最大,相比空白试样分别提高了 25.6% 和 19.8%;在 60 d 养护龄期时, CaSO_4 掺量为 0.6% 的含磨细粉水泥基材料试样的抗压强度和抗折强度最大,相比空白试样分别提高了 20.1% 和 22.2%。综上所述可以看出,从提高含磨细粉水泥基材料长期力学性能的方面考虑, CaSO_4 适宜掺量为 0.4%~0.6%。这主要是因为随着养护龄期的延长,磨细粉中 Al_2O_3 与 SiO_2 玻璃体网络结构在基体中慢慢解聚,需要与溶解在孔结构中 CaSO_4 发生二次水化反应,生成更多的钙矾石,从而使得基体孔隙率不断降低,其力学性能也明显提高;但基体孔结构中 SO_4^{2-} 过饱和之后,钙矾石会以固相反应形成,其形态为团聚的并向外放射状的针状晶体,比表面积大,产生的膨胀应力大^[30-31],会导致基体产生裂缝,对其力学性能反而产生了负面效应。

2.2 CaSO_4 对含磨细粉水泥基材料力学体积安定性的影响

从图 5 可以看出,除了 CaSO_4 掺量为 0.6% 组别在煮沸操作时边缘磕碰导致试块破损以外,其余试样在煮沸后表面均无裂缝,底部平整,这表明适量掺加 CaSO_4 不会引起体积安定性的问题。

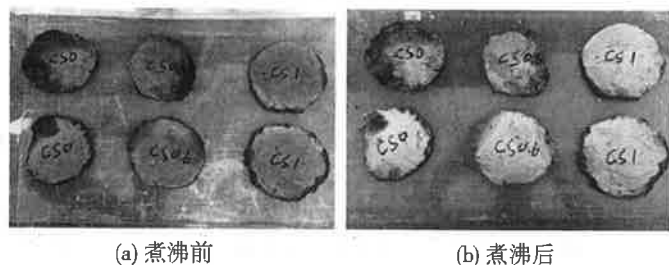


图 5 不同 CaSO_4 掺量试样煮沸前后状态
Fig.5 Samples with different CaSO_4 dosage before and after boiling

2.3 CaSO_4 对磨细粉水泥基材料中重金属离子浸出的影响

GP、TS0、CS0 及 CS0.6 共 4 种样品制备试样在 28 d 龄期时的重金属浸出浓度结果见表 3。P·II 52.5 水泥中并未检测出重金属的存在,30% 磨细粉等量取代水泥之后,基体内重金属含量明显提高。

表 3 重金属浸出质量浓度

Table 3 Leaching concentration of heavy metals

样品	mg/L			
	Cu	Ni	Zn	Cr
GP	0.08	0.2	0.4	0.8
TS0	未检出	未检出	未检出	未检出
CS0	0.063	0.190	0.316	未检出
CS0.6	0.036	0.126	0.083	未检出

图 6 展示 CaSO_4 掺量分别为 0 和 0.6% 时含磨细粉水泥基材料基体的重金属浸出率($r, \%$), 浸出率计算公式见式(1)。

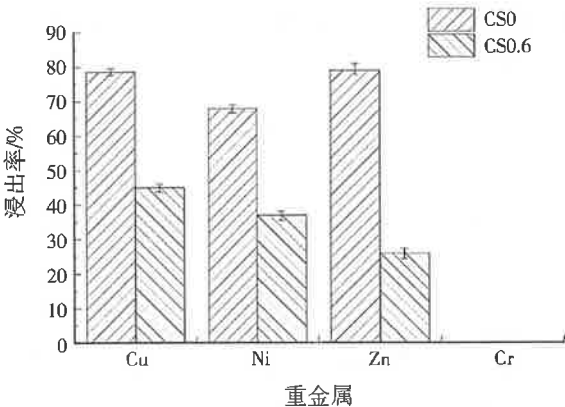


图 6 重金属浸出率
Fig.6 Heavy metal leaching rate

$$r = \frac{w \times V}{m_1 / m_0 \times m_2 \times 1\,000} \times 100\% \quad (1)$$

式中: w 为重金属浸出质量浓度, mg/L ; V 为浸出液体积, L ; m_0 为成型试样后的总质量, g ; m_1 为试样中重金属物质的质量, g ; m_2 为参与浸出的重金属的质量, g 。

从图 6 可以看出, CaSO_4 掺量为 0.6% 时重金属 Cu、Ni、Zn 浸出率较未掺加时分别降低了 33.6、31.0、53.0 百分点, 结合表 3 结果, 可以得出掺加 CaSO_4 能够有效降低 Cu、Ni、Zn 在含磨细粉水泥基材料中的浸出率, 并且掺加 CaSO_4 后各重金属浸出值均小于《水泥窑协同处置固体废弃物技术规范》(GB 30760—2014) 中水泥熟料可浸出重金属限值 (Cr 0.2 mg/L 、Cu 1.0 mg/L 、Ni 0.2 mg/L 、Zn 1.0 mg/L)。

能谱分析的结果表明, Ca、Si、Al 含量较高, 钙硅比(摩尔比)为 1.74, 钙铝比(摩尔比)为 5.57 (见表 4), 而普通硅酸盐水泥中 C-S-H 凝胶钙硅比为 1.47~2.06^[32], 由此可以推断 C-S-H 凝胶和钙矾石相互交叉。表 4 显示重金属 Cr、Ni 摩尔分数分别是 0.38%、0.22%, 由浸出结果可知在浸出液中并未检出 Cr 且只检出少量 Ni, 这主要是由于 CaSO_4 的掺加能促进含磨细粉水泥基材料发生二次水化, 增加水化产物数量同时还优化了基体孔隙结构, 从而进

表 4 元素分布

Table 4 Distribution of elements

元素	质量分数/%	摩尔分数/%
C	20.47	36.96
O	27.74	37.60
Al	2.33	1.87
Si	7.76	5.99
Ca	19.26	10.42
Cr	0.90	0.38
Fe	2.65	1.03
Ni	0.61	0.22

一步增强了基体对重金属的固结能力。

2.4 CaSO_4 对含磨细粉水泥基材料基体微观结构特征的影响

2.4.1 CaSO_4 对含磨细粉水泥基材料孔隙结构的影响

图 7 展示了不同掺量 CaSO_4 对含磨细粉水泥基材料孔隙的影响。随着 CaSO_4 掺量的增加, 总孔隙率先减小后增大, 说明适量 CaSO_4 对基体孔隙有改善作用, 原因是 CaSO_4 能促进基体发生二次水化, 生成的水化产物细化了原本的孔结构, 将一些大孔、介孔分割成对基体影响较小的微孔, 提高了基体的致密性。但是过多的 CaSO_4 会与浆体反应生成大量的钙矾石, 同时还存在大量未反应的 CaSO_4 , 由于钙矾石与 CaSO_4 具有微膨胀性, 因此导致内部产生裂缝, 增加了大孔的数量, 对基体产生负作用。

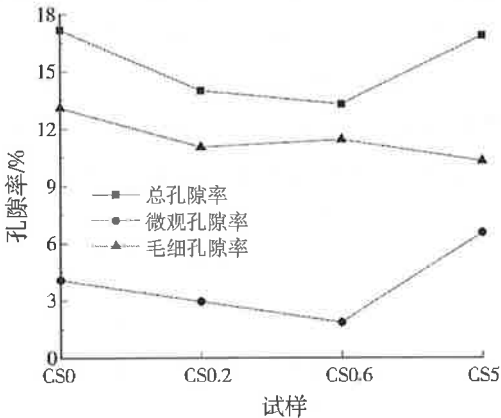


图 7 CaSO_4 对孔隙的影响
Fig.7 Effect of CaSO_4 on porosity

图 8 展示不同掺量 CaSO_4 下的脱附曲线。随着相对压力增加, 脱附量呈递增趋势。掺加 CaSO_4 试样的脱附量均高于未掺加 CaSO_4 的试样, 说明掺加 CaSO_4 后, 基体的总孔和毛细孔均少于掺加前。 CaSO_4 掺量为 0.6% 的试样脱附量较掺加 0.2% 和 5.0% 的试样高, 可达到 44.407 m^2/g , 表明 CaSO_4 掺量为 0.6% 的试样孔隙率最低, 孔隙结构较好。相对压力超过 0.47 后, 脱附量增加趋势出现了飞跃, 这一过程主要是与形成的低密度 C-S-H 凝胶有关,

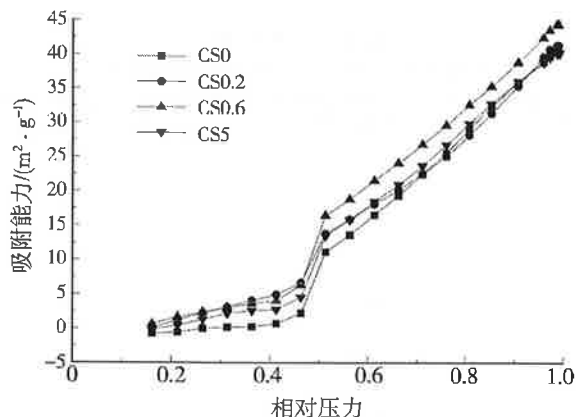

 图 8 CaSO_4 对脱附曲线的影响

 Fig.8 Effect of CaSO_4 on desorption curves

参加 CaSO_4 的试样对氮的脱附量明显高于未参加时,表明 CaSO_4 促进磨细粉的水化反应。 CaSO_4 掺量为 5.0% 的试样脱附量相比 CaSO_4 掺量为 0.6% 的试样低,是因为参加过高的 CaSO_4 在试样中反应不完全,阻碍了水化的进行,反而增大了孔隙率。

图 9 展示了不同掺量 CaSO_4 试样的孔径分布。孔的大小根据直径(或宽度)可以分为微孔(小于 2 nm)、介孔(2~50 nm)、大孔(大于 50 nm)。其中微孔对基体的影响较小,大孔又称为有害孔,数量越多,基体的密实度越差。所有试样的孔径分布曲线明显高而窄,是否掺加 CaSO_4 的试样孔径分布曲线基本一致,但是 1~2 nm 孔径范围内未掺加 CaSO_4 试样的孔数相比掺加 CaSO_4 试样少,2~50 nm 孔径范围内未掺加 CaSO_4 试样的孔数相比掺加 CaSO_4 试样多,超过 50 nm 孔径范围内两者数量接近,说明 CaSO_4 可以促进磨细粉进行二次水化,生成的 C-S-H 凝胶与钙矾石等水化产物增加了微孔数量,并且将一些介孔分割为微孔,从而提升基体的致密程度,优化了体系孔隙结构。

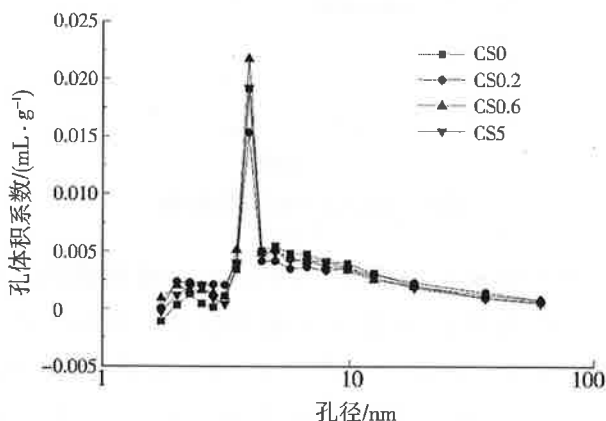

 图 9 不同掺量 CaSO_4 试样孔径分布

 Fig.9 Pore size distribution of samples with different CaSO_4 dosage

2.4.2 CaSO_4 对含磨细粉水泥基材料水化产物物相组成分析

图 10 展示了不同掺量 CaSO_4 试样 XRD 图谱。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰随着 CaSO_4 掺量增加呈现先增大后减小的趋势。在 CaSO_4 掺量为 0~0.6% 时,随着掺量的不断增加,孔隙内的 Ca^{2+} 数量不断增加,与 C-S-H 凝胶反应生成了更多 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,从而导致基体内 pH 不断增大^[33-35],进而促进了水泥的二次水化,增加了水化产物的数量,同时适量的 SO_4^{2-} 与基体内的活性物质生成更多的钙矾石。当 CaSO_4 掺量继续提高后,因水化铝酸钙结构不稳定且体系中硫酸盐的大量存在,逐步转变为钙矾石,消耗了大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,因此 CaSO_4 掺量为 5.0% 的试样相比 CaSO_4 掺量为 0.6% 的试样存在更多的钙矾石和更少的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

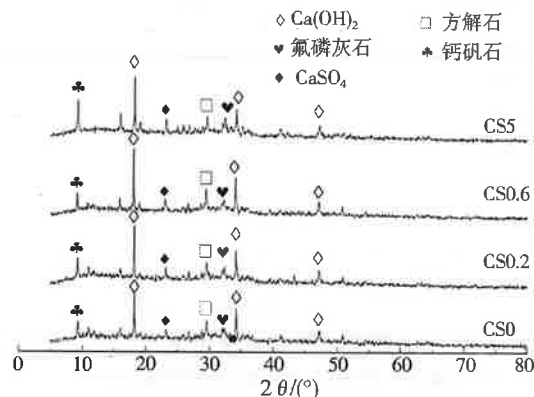
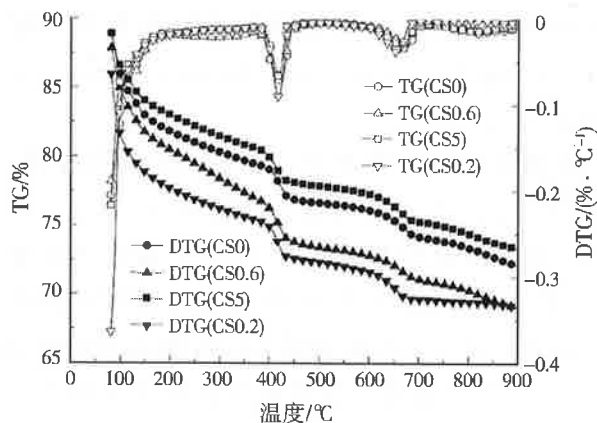

 图 10 不同掺量 CaSO_4 试样 XRD 图谱

 Fig.10 XRD spectrum of samples with different CaSO_4 dosage

图 11 为不同掺量 CaSO_4 试样 TG 图。在 100~200、400~500、600~700 °C 范围存在 3 个较大的吸热峰,其分别对应的是 C-S-H 凝胶与钙矾石等水化产物脱水、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解、 CaCO_3 分解。温度由 100 °C 上升到 200 °C 时, CaSO_4 掺量为 0、0.2%、0.6%、5.0% 的试样质量损失分别为 3.90%、3.73%、4.23%、3.50%,说明 CaSO_4 掺量为 0.6% 时水化产物数量最多,与之前的研究结果相一致。由对应温度的质量损失可以得到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CaCO_3 含量,结



注:DTG 为热重差分,即 TG 对温度做微分所得。

 图 11 不同掺量 CaSO_4 试样的 TG 图

 Fig.11 TG of samples with different dosage of CaSO_4

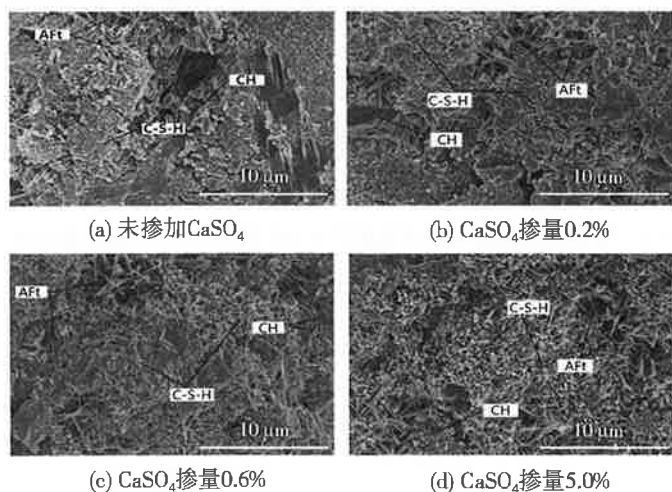
果见表5。随着 CaSO_4 的掺加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量先增加后减少, 这与掺加 CaSO_4 试样 XRD 结果一致。其中 CaSO_4 掺量为 0.6% 时 CaCO_3 含量最低, 因为适量的 CaSO_4 水解产生的 SO_4^{2-} 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Al_2O_3 、 SiO_2 生成 C-S-H 凝胶与钙矾石, 填充了浆体体系孔隙, 提高了密实度, 阻碍了空气中 CO_2 的侵蚀。

表5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CaCO_3 质量分数
Table 5 Mass fraction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 %

成分	CS0	CS0.2	CS0.6	CS5
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	11.59	12.29	14.59	11.14
CaCO_3	4.64	4.55	4.23	4.95

2.4.3 CaSO_4 对磨细粉水泥基材料水化产物微观形貌分析

图12为 CaSO_4 掺量为 0、0.2%、0.6%、5.0% 的试样的 SEM 图。未掺加 CaSO_4 的试样水化产生了板状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-H 凝胶以及少量的针状钙矾石, 总体结构疏松多孔; 掺加 0.2%~0.6% CaSO_4 后, 水化生成了相对更多且完整的针状钙矾石晶体以及 C-S-H 凝胶, 生成的钙矾石晶体与各种水化产物互相穿插, 使得结构更加紧凑完整; 掺加 5.0% CaSO_4 后, 基体出现了不同程度凹陷和缺孔等, 这是因为未反应的部分 CaSO_4 附着在水化产物表面, 影响水化的进行, 同时钙矾石密度小, 比表面积大, 膨胀应力大, 使得体系孔隙增加, 最终导致结构缺陷。



注: 图中 AFt 指钙矾石; C-S-H 指 C-S-H 凝胶; CH 指 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

图12 不同 CaSO_4 掺量试样的 SEM 图

Fig.12 SEM images of samples with different CaSO_4 dosage

3 结 论

(1) CaSO_4 掺量为 0.4%~0.6% 时, 含磨细粉水泥基材料力学性能最优。掺加少量 CaSO_4 后, 水化产物的比表面积增大, 孔隙率降低; 但 CaSO_4 掺量

过高, 反而降低基体的致密性。这是因为 CaSO_4 的适量掺加, 能促进磨细粉中 Al_2O_3 与 SiO_2 玻璃体网络结构的解聚, 促进二次水化反应, 使较为疏松多孔的结构在各种水化产物互相穿插下变得紧凑, 同时在水化产物的孔溶液中补充 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} , 形成更多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和钙矾石, 但过量的 CaSO_4 会导致具有微膨胀性的钙矾石大量产生、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 过饱和, 造成基体产生凹陷、孔洞等缺陷。

(2) CaSO_4 的掺加能优化孔隙结构, 减少孔隙率, 增加基体的密实度, 并且增加的钙矾石能够吸附固结基体中 Cu、Ni、Zn 等重金属, 试验结果显示 CaSO_4 掺量为 0.6% 时, 重金属 Cu、Ni、Zn 浸出率比未掺加 CaSO_4 分别降低了 33.6、31.0、53.0 百分点, 同时掺加 CaSO_4 后的磨细粉水泥基材料中各类重金属浸出量低于 GB 30760—2014 中水泥熟料可浸出重金属限值, 满足实际工程的使用要求, 从而实现了电镀污泥的高值化、资源化利用。

参考文献:

- [1] 张焕然, 王俊娥. 电镀污泥资源化利用及处置技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2016(3): 73-78.
- [2] 易龙生, 冯泽平, 汪洲, 等. 电镀污泥资源化处理技术综述[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(12): 16-20.
- [3] 生态环境部, 国家发展改革委, 公安部, 等. 国家危险废物名录(2021年版)[EB/OL]. [2022-05-06]. https://www.mee.gov.cn/gzk/gz/202112/t20211213_963867.shtml.
- [4] ZHANG C S, GU X S, GAO J, et al. Preparation and mechanical performance of supplementary cementing materials cementitious by electroplating sludge[J]. Key Engineering Materials, 2020, 837: 133-138.
- [5] 王丹丹, 李娜, 彭瑜洲, 等. 裹壳工艺对疏浚底泥免烧骨料性能的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(5): 1543-1549.
- [6] ERTUGRUL E A, MARIA H B, OSMAN G C, et al. New construction materials synthesized from water treatment sludge and fired clay brick wastes[J]. Journal of Building Engineering, 2021, 42: 102471.
- [7] REIS G S D, CAZACLIU B G, COTHENET A, et al. Fabrication, microstructure, and properties of fired clay bricks using construction and demolition waste sludge as the main additive[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258: 120733.
- [8] JAMUDA H. Preparation of bricks using construction and demolition waste and sludge[D]. Rourkela: National Institute of Technology, 2015.
- [9] ZHANG Y, LIAO J, LONG Y, et al. Dating reservoir deposits to reconstruct sediment yields from a small limestone catchment in the Yimeng Mountain region, China[J]. Catena, 2018, 166: 1-9.
- [10] ESMERAY E, ATS M. Utilization of sewage sludge, oven slag

- and fly ash in clay brick production [J]. Construction and Building Materials, 2019, 194: 110-121.
- [11] VILLAREJO L P, MAREINZE S, CARRASCO H B, et al. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks [J]. Applied Clay Science, 2015, 105/106: 89-99.
- [12] MONZÓ J, PAYÁ J, BORRACHERO M V, et al. Use of sewage sludge ash (SSA)-cement admixtures in mortars [J]. Cement & Concrete Research, 1996, 26(9): 1389-1398.
- [13] MEDA S R, SHARMA S K, TYAGI G D. Utilization of waste sludge as a construction material - a review [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 46(9): 4196-4202.
- [14] 高琦, 张宇驰, 巴明芳, 等. 表面处理污泥磨细粉对硅酸盐水泥基材料性能的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(2): 450-460.
- [15] NAWALE S R, PATANKAR S V. Study of pozzolanic activation of various industrial wastes and its suitability in the development of geopolymer matrix [J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 61(2): 197-203.
- [16] SNELLING R, KAZEMI K H, NIELSEN P, et al. Classification and milling increase fly ash pozzolanic reactivity [J]. Frontiers in Built Environment, 2021, 7: 670996.
- [17] ISTUQUE D, REIG L, SORIANO L, et al. Evaluation of the pozzolanic activity of uncontrolled-combusted sewage sludge ash [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2021, 33(6): 0003765.
- [18] ASSI L N, DEEVER E, ELBATABOUNY M K, et al. Investigation of early compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete [J]. Construction and Building Materials, 2016, 112(6): 807-815.
- [19] ZHANG Q L, JI T, YANG Z, et al. Influence of different activators on microstructure and strength of alkali-activated nickel slag cementitious materials [J]. Construction and Building Materials, 2020, 235(2): 117449.
- [20] SU W T, PAPHAWASIT B, JITSANGIAM P, et al. Influence of sodium hydroxide grade on the strength of fly ash-based geopolymer cement [J]. Materials Science Forum, 2020, 998: 317-322.
- [21] XU A M, SARKAR S L. Microstructural study of gypsum activated fly ash hydration in cement paste [J]. Cement and Concrete Research, 1991, 21(6): 1137-1147.
- [22] POON C, KOU S, LAM L, et al. Activation of fly ash/cement systems using calcium sulfate anhydrite (CaSO_4) [J]. Cement & Concrete Research, 2001, 31(6): 873-881.
- [23] MA W, LIU C, BROWN P W, et al. Pore structures of fly ashes activated by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(2): 417-425.
- [24] 易勇, 王秋生, 罗昊. 硫酸钙对高韧性水泥基复合材料力学性能的影响 [J]. 混凝土, 2019(3): 71-73, 77.
- [25] 王文俊, 裴向军, 周立宏, 等. 改性糯米灰浆材料流变性及其结石体力学性能研究 [J/OL]. 工程地质学报, 2022; 1-12. [2022-05-09]. <https://doi.org/10.13544/j.cnki.jeg.2021-0703>.
- [26] 姚燕, 王昕, 颜碧兰, 等. 水泥水化产物结构及其对重金属离子固化研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(5): 1138-1144.
- [27] 马保国, 吴贝, 李相国, 等. Zn^{2+} 对硫铝酸盐和硅酸盐水泥水化性能的影响 [J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(14): 30-34.
- [28] ALBINO V, CIOFFI R, MAROCCOLI M, et al. Potential application of ettringite generating systems for hazardous waste stabilization [J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 51(1/2/3): 241-252.
- [29] 尧璟云, 余其俊, 韦江雄, 等. 铬离子在水泥硬化体中的迁移转换及再分配 [J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(14): 5-9.
- [30] 石云兴, 王泽云, 吴东, 等. 钙矾石的形成条件与稳定性 [J]. 混凝土, 2000(8): 52-54.
- [31] 杨南如, 钟白茜, 董攀, 等. 钙矾石的形成和稳定条件 [J]. 硅酸盐学报, 1984, 12(2): 155-165.
- [32] 王培铭, 吴丹琳, 刘贤萍. 活化粉煤灰对高 C_3S 含量水泥熟料水化过程的影响 [C]//中国科学技术协会学会学术部. 自主创新与持续增长第十一届中国科协年会论文集(2). 北京: 中国科学技术协会声像中心, 2009: 973-981.
- [33] 王娟霞. 水泥结合氯离子能力测试方法与影响因素研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [34] DESCHNER F, WINNEFELD F, LOTHENBACH B, et al. Hydration of portland cement with high replacement by siliceous fly ash [J]. Cement & Concrete Research, 2012, 42(10): 1389-1400.
- [35] 王娟霞. 硫酸盐对水泥孔隙溶液 pH 的影响 [J]. 公路交通科技(应用技术版), 2015, 11(12): 130-132, 136.

编辑: 徐婷婷 (收稿日期: 2022-07-18)