

基于二次铝灰的地聚反应稳固化垃圾飞灰

王开, 吴新*, 梁财, 刘道洁, 李军辉 (东南大学能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

摘要: 基于工业生产铝过程中回收的二次铝灰(SAD)的地质聚合反应,提出了一种稳固化城市生活垃圾焚烧飞灰(MSWIFA)的新方法,分析硅铝物质的量之比对飞灰中重金属浸出浓度及地聚物固化体力学性能的影响规律.结果表明,当硅铝物质的量之比小于 2.5 时,二次铝灰-SiO₂ 基固化体与偏高岭土-SiO₂ 基固化体中的重金属浸出浓度均随着硅铝物质的量之比的增加而逐渐降低,2 种固化体的抗压强度随着硅铝物质的量之比的增加而增加;硅铝物质的量之比达到 2.5 时,重金属的浸出浓度与固化体的抗压强度均趋于稳定.XRD 分析结果显示,偏高岭土-SiO₂ 基固化体中聚合物的种类与数量均略高于二次铝灰-SiO₂ 基固化体.但从重金属的浸出浓度与固化体的抗压强度来看,2 类固化体对飞灰中重金属的稳固化效果的差别很小,二次铝灰加上部分硅基材料可以作为偏高岭土的替代品,用于稳固化飞灰重金属的地质聚合反应中.二次铝灰-SiO₂ 基固化体的抗压强度达到 13.65MPa,具备一定的力学性能,可用于部分特定的建筑材料.

关键词: 城市生活垃圾焚烧飞灰; 二次铝灰; 硅铝物质的量之比; 稳固化; 重金属

中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2020)10-4421-08

Experimental study on the stabilization/solidification of MSWIFA by geopolymerization based on secondary aluminum dross.

WANG Kai, WU Xin*, LIANG Cai, LIU Dao-jie, LI Jun-hui(Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Process Control, Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China). *China Environmental Science*, 2020,40(10): 4421~4428

Abstract: A new method for stabilization/solidification of municipal solid waste incineration fly ash (MSWIFA) by geopolymerization based on secondary aluminum dross (SAD) that recycled from the production of aluminum is proposed. The effect of Si/Al molar ratio on the stabilization/solidification of solidified bodies was investigated in the study. When the molar ratio of Si/Al was less than 2.5, the leaching concentration of heavy metals such as Cr, Cd, Pb, Zn and Cu in SAD-SiO₂-based and metakaolin-SiO₂-based solidified bodies decreased significantly and the compressive strength of the cured solidified bodies increased obviously with the enhancement of the Si/Al molar ratio. When the Si/Al molar ratio exceeded 2.5, the leaching concentration of heavy metals and the compressive strength of both the solidified bodies tended to be stable. The result of XRD analysis suggested that the categories and contents of polymers in metakaolin-SiO₂-based solidified bodies were slightly higher than SAD-SiO₂-based solidified bodies. However, the disparity between these two sorts of solidified bodies was tiny, which proved that SAD with silica-based materials could be potential substitutes for metakaolin in order to improve the Si/Al molar ratio and thereby ameliorate the consequent of stabilization and solidification. Furthermore, the solidified wastes could be applied to be certain construction materials because the compressive strength of SAD-SiO₂-based solidified bodies could be increased to be 13.65MPa.

Key words: municipal solid waste incineration fly ash; secondary aluminum dross; Si/Al molar ratio; stabilization/solidification; heavy metal

近年来,城市生活垃圾焚烧飞灰随着中国城市生活垃圾数量的激增而逐年增加,目前国内飞灰年产生量高达 7×10^6 t,每年增长约 8%~10%^[1].地质聚合反应是一种处置垃圾焚烧飞灰的有效方法^[2].通过地质聚合反应生成的地质聚合物因其卓越的力学性能可以看作一种类似于陶瓷的新型材料^[3].

天然的地质聚合材料例如高岭土和粘土,因其良好的化学稳定性、力学特性、低缩性、材料稳定性及环境友好性,常用作飞灰填埋的预处理原料^[4].但过量采用高岭土与粘土会导致土地价值流失.因此,有待寻找替代材料.二次铝灰(SAD)是在工业生产铝的过程中,从盐浴后的一次铝灰中回收的工业

废弃物,年产生量大且难于处理^[5].SAD 因包含氟化物、氰化物、碳化铝、氮化铝等有毒有害物质,目前已被列入《国家危险废物名录》^[6].用 SAD 加上硅基材料,替代高岭土可以实现“以废治废”,对飞灰及 SAD 的资源化处置有深远的影响^[7].

飞灰中的重金属稳固化效果与地质聚合反应的反应程度息息相关,很多研究者发现地质聚合物生成的数量与种类与地聚物基质中硅铝物质的量之比(简称为硅铝物质的量比)有着密切的关联.He

收稿日期: 2020-03-02

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFB0605102)

* 责任作者, 副教授, wuxin@seu.edu.cn

等^[4]提出当硅铝物质的量比为 4.0 时,因为 Si-O-Si 键与硅基数量的增加,固化体表现出更好的力学性能与化学稳定性.Silva 等^[8]提出地聚系统的凝固时间取决于原料中铝的含量,对于固化体的力学性能来说,最优的硅铝物质的量比为 1.7~1.9 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.4\sim3.8$),同时其铝钠比为 0.8~1.0($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=0.8\sim1.0$).

但是,关于使用工业生产废料 SAD 来稳固化飞灰重金属的研究相对较少,其工艺参数需要进一步研究.本文通过研究硅铝物质的量比对不同地聚物基质固化体的重金属毒性浸出与抗压强度变化规律的影响,探究 SAD 在补充硅基的基础上,替代偏高岭土进行地质聚合反应的潜力.采取 Tessier 连续浸提法分析了重金属 Cr、Cd、Pb、Zn 及 Cu 在不同

基质固化体中的形态分布,运用 XRD 探究固化体中的矿相分布,分析重金属稳固化的机理.

1 实验方法

1.1 原料预处理

城市生活垃圾焚烧飞灰(MSWIFA)采集于江苏省江阴市某垃圾焚烧发电厂(炉排炉,干式与半干式),SAD 采样于安徽省某铝产品工厂($d<150\mu\text{m}$),高岭土与纯 SiO_2 粉末(纯度 99.9%, $0.1\sim0.3\mu\text{m}$).使用前,实验原材料在混匀后测量各项原材料的化学组成,并分析原料中部分组分对后续实验的影响.采用 X 射线荧光法(XRF)测定 MSWIFA、SAD、高岭土和 SiO_2 粉末的化学成分及其质量分数.原料组成如表 1 所示.

表 1 MSWIFA、SAD、高岭土及 SiO_2 粉末的化学成分 (wt.%)
Table 1 Chemical composition of MSWIFA, SAD, kaolin and SiO_2 powder (wt.%)

成分	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	MgO	其他
MSWIFA	6.9	3.03	7.55	2.45	52.33	2.31	3.76	12.99	1.72	6.96
SAD	13.64	56.13	2.29	7.53	0.98	0.67	0.03	0.47	n.d.	18.26
高岭土	46.18	40.46	3.76	0.096	0.54	4.332	0.106	0.089	0.322	4.115
SiO_2 粉末	99.43	0.50	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	0.04	n.d.	n.d.

注:n.d.为未检出,下同.

从表 1 可以看出,飞灰中 CaO 的含量占比多达 52.33%,这主要是由于在烟气脱酸过程中喷入了过量的生石灰^[9].此外,飞灰中 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量不可忽视,需要在后续地质聚合反应中予以考虑.飞灰中 Na_2O 和 K_2O 的含量较少,在碱激活过程中影响较小.因此,未将飞灰中碱性氧化物考虑在碱激活剂中,仅考虑外加碱激活剂的添加量.SAD 的主要成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 ,SAD 中的硅铝物质的量比较小,需要添加更多的无定形硅才能达到合适的硅铝物质的量比.本文通过加入纯 SiO_2 粉末,以实验需要的既定硅铝物质的量比制作固化体.后续的实验中可以使用更加廉价的硅基材料如稻壳灰等.

研究表明,地聚物固化体中重金属 Cr、Cd、Pb、Zn 及 Cu 的浸出浓度在碱激活剂添加量达到 6wt.% 时,下降速度趋于稳定^[7,10].过量的碱激活剂会影响固化体的抗压强度.综合考虑重金属的稳固化效率及实验成本,确定碱激活剂的添加量为 6wt.%.

根据 Sabir 等^[11]的研究,SAD 加热到 900℃后,其中 Al_2O_3 的活性基本上不再增长,而高岭土需要在

高温 700~900℃下煅烧 2h 才可以转化为具有良好火山灰活性的偏高岭土^[12].综上考虑,本实验中对 SAD 与高岭土均进行 800℃高温煅烧 2h 的预处理.

为了探究 MSWIFA 原灰中重金属含量,考察后续稳固化处置的效果,需要将各项原料中的重金属元素进行测定.将原料采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 法消解后^[13],用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,型号:Optima 8000,上海希言科学仪器有限公司)测定其重金属浸出浓度.

表 2 原材料消解后的重金属含量
Table 2 Content of heavy metals after digestion

材料	含量(mg/kg)				
	Cr	Cd	Pb	Zn	Cu
MSWIFA	787	111	2622	4803	950
SAD	14.6	0.04	2.0	5.6	21.4
高岭土	5.3	n.d.	n.d.	2.4	8.7
检测限($\mu\text{g/L}$)	0.1	0.01	0.02	0.2	0.02

注:检测限来自 ICP-OES.

从表 2 中可以看出,MSWIFA 原灰在消解后,

重金属含量均偏高,其中按重金属总量来说,Zn 与 Pb 的含量最高,其次是 Cu,Cr 及 Cd.此外,高岭土中的重金属含量很低,部分重金属未检测到,仅有极少量的 Cr,Zn 及 Cu.而 SAD 作为铝生产中的工业废弃物,有少量重金属被消解出,其中 Cr 与 Cu 的含量相对较高,分别达到 14.6,21.4mg/kg.但 SAD 中的重金属总量相对于 MSWIFA 原灰中的重金属含量较低,基本上不会对后续稳固化实验产生影响,在后续地质聚合反应稳固化实验中可忽略不计.另外,应当对实验原材料按 HJ/T 300-2007^[14]进行重金属浸出实验,排除实验原材料中固有的重金属对固化过程的影响.

表 3 主要实验材料的重金属浸出浓度
Table 3 Leaching concentrations of heavy metals in main experimental materials

材料	浸出浓度(mg/L)				
	Cr	Cd	Pb	Zn	Cu
MSWIFA	3.373	3.88	16.43	86.12	28.7
SAD	0.084	0.007	n.d.	0.584	n.d.
高岭土	n.d.	n.d.	n.d.	0.138	n.d.
填埋限	4.5	0.15	0.25	100	40

注:填埋限根据国标GB 16889-2008^[15]所得.

由表 3 可知,MSWIFA 原灰中,重金属 Pb 与 Cd 含量偏高,浸出浓度分别达到 16.43,3.88mg/L,均远远高出填埋场入场标准规定的限值^[15].重金属 Cr,Zn 及 Cu 的浸出浓度虽然小于填埋场入场标准规定的限值,但也接近该限值.此外,高岭土基本上无重金属浸出,SAD 作为工业废料,有少量重金属浸出,但均远低于填埋限,并不会对后续稳固化实验产生影响.实验材料的重金属浸出结果与消解后重金属总量结果相互照应.

1.2 地聚物固化体的制备

先将 SAD 与高岭土按表 4 中的组分与纯 SiO₂ 粉末混合均匀,再将混合后的样品分别置于马弗炉中,在 800℃下煅烧 2h,充分激发 SiO₂ 与 Al₂O₃ 的火山灰活性,高岭土在高温煅烧后转换为偏高岭土^[16-17].冷却后分别称取 50g,与 50g 飞灰进行掺混,加入 40mL 3.75mol/L 的 NaOH 溶液进行碱激活,碱激活剂添加量为 6wt. %.将处理后的浆体置于密闭容器中,使用翻转振荡器(型号:JRY-Z06,湖南金蓉园仪器设备有限公司)振荡 2h(20℃,100r/min),再将

搅拌后的浆体压实注模在 20mm×20mm×20mm 立方体模具中.脱模后在自然条件下养护 28d.根据实验中使用的地聚物基质的种类,可以把 2 类地聚物固化体分别叫做 SAD-SiO₂ 基固化体(SAD-SiO₂-based SB)与偏高岭土-SiO₂ 基固化体(metakaolin-SiO₂-based SB).

表 4 不同硅铝物质的量比的原料组分
Table 4 Composition of matrices at diverse Si/Al molar ratios

Si/Al	原料质量(g)		
	SiO ₂ 粉末	SAD	偏高岭土
1	32.46	67.54	
1.5	45.41	54.59	
2	54.55	45.55	
2.5	61.12	38.88	
3	66.25	33.75	
1	1.40		98.6
1.5	20.14		79.86
2	32.89		67.11
2.5	42.14		57.86
3	49.14		50.86

1.3 分析方法

养护 28d 后,先测量固化体的抗压强度.将失效的固化体破碎成直径小于 1cm 的颗粒,根据 HJ/T 300-2007 对固化体颗粒进行重金属毒性浸出实验,使用 ICP-OES 测量固化体中重金属浸出浓度.运用 Tessier 连续浸提法将重金属形态占比进行归一化处理,分析 2 类固化体中重金属形态分布的区别^[18].使用 X 射线衍射(XRD,型号:Smartlab III,上海仁特检测仪器有限公司)来分析固化体在地质聚合反应后的矿相分布.

2 结果和分析

2.1 重金属浸出结果

2 类固化体的重金属浸出浓度如表 5 所示,与表 3 中 MSWIFA 原灰的重金属浸出浓度相比,当硅铝物质的量比仅为 1.0 时,浸出浓度就已经明显下降:metakaolin-SiO₂-based SB 中的重金属 Cr、Cd、Pb、Zn、Cu 的浸出浓度分别下降了 92.5%、96.7%、97.1%、91.3%、97.1%.在相同的硅铝物质的量比下,SAD-SiO₂-based SB 中相应的重金属浸出浓度分别下降了 90.7%、96.2%、96.9%、90.8%、96.6%.2 种地聚物基质均具有较好的稳固化飞灰重金属的能力.当硅铝物质的量比为 2.0 时,2 种固化体中重金

属的浸出浓度均已满足表 3 中飞灰填埋场入场标准规定的限值.

表 5 不同硅铝物质的量比固化体的重金属浸出浓度(mg/L)

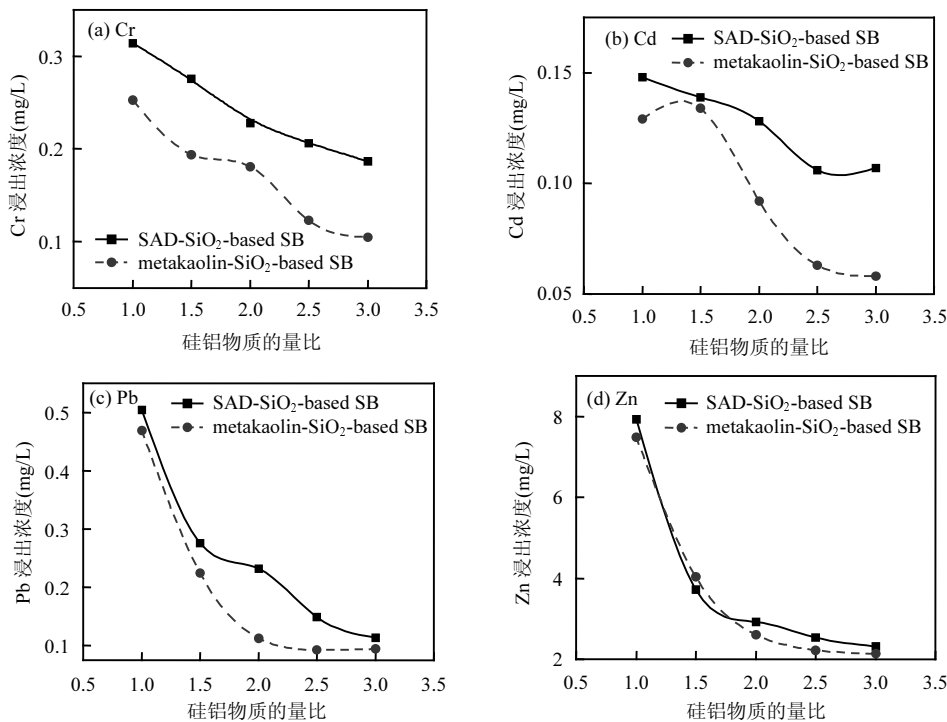
Table 5 Leaching concentrations of heavy metals in the diverse solidified bodies with different Si/Al molar ratios(mg/L)

硅铝物质的量比	Cr		Cd		Pb		Zn		Cu	
	偏高岭土	SAD	偏高岭土	SAD	偏高岭土	SAD	偏高岭土	SAD	偏高岭土	SAD
1.0	0.253	0.314	0.129	0.148	0.469	0.504	7.487	7.921	0.841	0.973
1.5	0.194	0.276	0.134	0.139	0.224	0.276	4.029	3.724	0.785	0.927
2.0	0.181	0.228	0.092	0.128	0.112	0.232	2.606	2.918	0.568	0.832
2.5	0.123	0.206	0.063	0.106	0.093	0.149	2.215	2.536	0.453	0.516
3.0	0.105	0.187	0.058	0.107	0.095	0.113	2.132	2.315	0.417	0.459

如图 1 所示,metakaolin-SiO₂-based SB 中的重金属 Cr,Cd,Pb,Zn,Cu 的浸出浓度均随着硅铝物质的量比的增加而降低.重金属 Zn,Pb 与 Cu 的浸出浓度随着硅铝物质的量比的增加,都可以看到明显的下降:Zn 下降了 72%(由 7.487mg/L 降至 2.132mg/L),Pb 下降了 80%(由 0.469mg/L 降至 0.095mg/L),Cu 下降了 50%(由 0.841mg/L 降至 0.417mg/L).虽然 MSWIFA 原灰中的重金属 Cr 与 Cd 的浸出浓度已经满足填埋场入场标准规定的限值,在固化后仍然有明显下降.此外,对于拥有最高浸出浓度的重金属 Zn,随着硅铝物质的量比从 1.0 增加到 2.5,浸出浓度迅速从 7.487mg/L 下降到 2.215mg/L.当硅铝物质的量比超过 2.5 时,Zn 的浸出浓度趋于平缓.与 Zn 相似,Pb

和 Cu 的浸出浓度变化具有相同的规律.总而言之,在 metakaolin-SiO₂-based SB 中,当硅铝物质的量比从 1.0 增加到 2.5 时,重金属 Cr,Cd,Pb,Zn 及 Cu 的浸出浓度迅速下降,火山灰活性材料对重金属的稳定化效果明显;当硅铝物质的量比达到 2.5 以上时,上述重金属的浸出浓度变化趋于平缓,火山灰活性材料对于重金属的稳定化效果大幅降低.

如图 1 所示,与 metakaolin-SiO₂-based SB 类似,随着硅铝物质的量比从 1.0 增加到 3.0,SAD-SiO₂-based SB 中重金属的浸出浓度均呈现明显的降低.此外,当硅铝物质的量比在 1.0~2.5 的区间内,重金属的浸出浓度下降明显;硅铝物质的量比超过 2.5 后,浸出浓度降速趋缓,基本稳定.



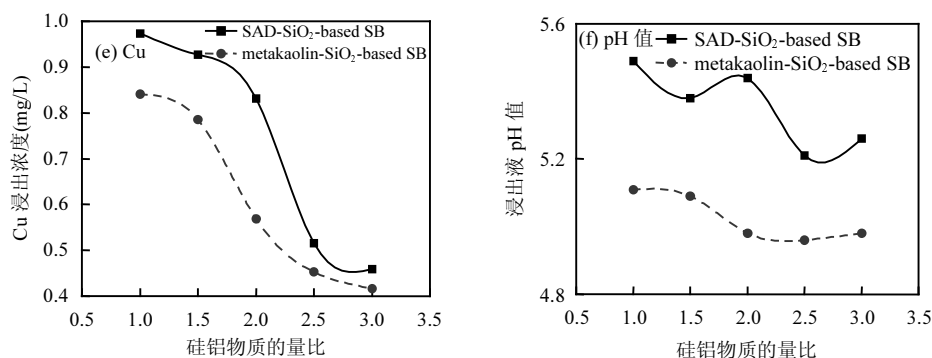


图1 硅铝物质的量比对2类固化体重金属浸出浓度及浸出液pH值的影响

Fig.1 Leaching concentrations and pH values of heavy metals at diverse Si/Al molar ratios

随着硅铝物质的量比的增加,生成地聚物的类型从单硅铝地聚物(PS)-Poly (sialate)逐渐转化为双硅铝地聚物(PSS)-Poly (sialate-siloxo),甚至转换为三硅铝地聚物(PSDS)-Poly (sialate-disiloxo)^[19].随着大量聚合物的生成,固化体的抗压强度大幅上升,同时促进重金属离子被更有效地包裹起来,大大降低了重金属离子浸出的可能性^[20].

通过比较相同硅铝物质的量比的2种不同地聚物基质的固化体,metakaolin-SiO₂-based SB 中的重金属浸出浓度较 SAD-SiO₂-based SB 略低.主要原因是,虽然按相同的硅铝物质的量比制备固化体,但 metakaolin-SiO₂-based SB 中的地聚物基质 SiO₂ 及 Al₂O₃ 的含量略高于 SAD-SiO₂-based SB.

2.2 抗压强度

将自然养护 28d 的不同硅铝物质的量比的固化体进行抗压强度测试,一式 3 份,测量 2 类固化体的平均抗压强度.如图 2,当硅铝物质的量比在一定的区间内,2 类固化体的抗压强度均随着硅铝物质的量比的增加而增加.2 类固化体的抗压强度在硅铝物质的量比从 2.0 增长到 2.5 时迅速增长,metakaolin-SiO₂-based SB 的抗压强度增长了 24%,增长至 16.63MPa;SAD-SiO₂-based SB 的抗压强度达到了 13.65MPa,增长了 51%.受实验条件的影响,未在地聚物基质中加入骨料等,未达到地聚物能够达到的最优抗压强度^[21].当硅铝物质的量比达到 2.5,抗压强度的增长速率趋缓,因为固化体中缺少碱激活剂继续激发 SiO₂ 的活性.固化体抗压强度的显著增加,表现出固化体资源化处置的潜力.Del Valle-Zermeño 等^[22]提出,地聚物固化体可用于非承重的粒状建筑材料,例如轻质骨料,路基材料.比较 2 类固化

体,metakaolin-SiO₂-based SB 在不同的硅铝物质的量比下,其抗压强度均略高于 SAD-SiO₂-based SB.这要归因于 SAD 一般是经盐浴产生的工业废料,表面会附着大量的盐分,会极大地影响地质聚合物的水合过程,进而影响地质聚合物的生成,降低固化体的抗压强度^[23].

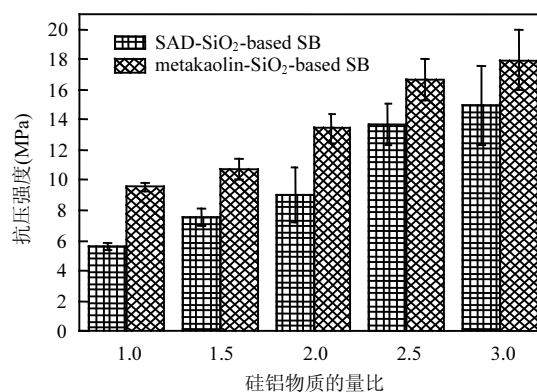


图2 硅铝物质的量比对固化体抗压强度的影响

Fig.2 Effect of Si/Al molar ratio on the compressive strength of solidified bodies

综合考虑稳固化效果以及材料成本,后续的实验中,确定固化体的硅铝物质的量比为 2.5,研究该硅铝物质的量比下固化体中的重金属形态及矿相分布.

2.3 重金属形态

采用 Tessier 连续浸提法分析了 MSWIFA 原灰, metakaolin-SiO₂-based SB 及 SAD-SiO₂-based SB 中的重金属形态^[18].Tessier 连续浸提法将重金属形态分为 5 类:可交换态(FR1),碳酸盐结合态(FR2),铁锰氧化物结合态(FR3),有机结合态(FR4)与残渣态(FR5),可以通过这些重金属形态的占比来分析固化

体的化学稳定性.图3为MSWIFA原灰,metakaolin-SiO₂-based SB及SAD-SiO₂-based SB的重金属形态分布结果.可以看出,MSWIFA原灰中,可交换态与碳酸盐结合态占了较大部分,尤其是重金属Cd,其酸溶态(FR1+FR2)占据了67.13%.

如图3所示,在地聚物稳固化过程后,酸溶态部分的占比下降明显,各类重金属中的酸溶态均小于总量的11.7%,而相对稳定的FR3,FR4及FR5的总占比大幅上升.说明在稳固化过程中,飞灰中的重金属赋存形态从不稳定的酸溶态逐渐向稳定的重金属形态(FR3,FR4及FR5)转变.

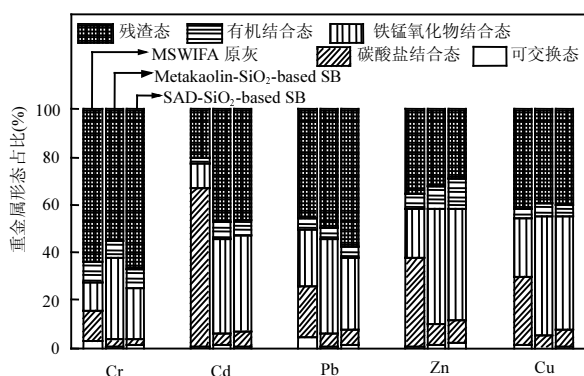


图3 MSWIFA原灰、metakaolin-SiO₂-based SB和SAD-SiO₂-based SB的重金属形态分布

Fig.3 Distribution of the fractions of heavy metals in the raw MSWIFA sample, metakaolin-SiO₂-based SB and SAD-SiO₂-based SB
硅铝物质的量比=2.5

metakaolin-SiO₂-based SB中重金属Cr的主要赋存形式为FR3,FR4和FR5.FR1和FR2分别仅占2.624%和0.636%.在SAD-SiO₂-based SB中,重金属Cr的FR1与FR2的比例分别为1.92%和1.39%,其酸溶态(FR1+FR2)的总比例略高于metakaolin-SiO₂-based SB,这也与固化体毒性浸出的结果相吻合.比较重金属Cd在2类固化体中的赋存形态,metakaolin-SiO₂-based SB中FR1的占比高于SAD-SiO₂-based SB,但metakaolin-SiO₂-based SB中FR2的总量比SAD-SiO₂-based SB低1.881%.对于重金属Pb,2类固化体中FR1的占比相近,而metakaolin-SiO₂-based SB中FR2的比例要高于SAD-SiO₂-based SB.重金属Zn在2种不同固化体中,重金属形态占比差异较小.metakaolin-SiO₂-based SB中,重金属Cu的FR2比SAD-SiO₂-based

SB低2.141%,2类固化体中,均未检测出Cu的FR1.通过Tessier连续浸提法得到的稳固化前后重金属赋存形态分布的变化与固化体的毒性浸出结果相吻合,可以一定程度上证实地质聚合反应良好的稳固化效果,并为进一步分析稳固化机理提供依据.

2.4 矿相分析

采用XRD分析MSWIFA原灰,硅铝物质的量比为2.5的metakaolin-SiO₂-based SB和SAD-SiO₂-based SB的矿相.如图4所示,MSWIFA中CaO峰值最高,因为在烟气处置过程中喷入过量CaO,有利于降低烟气中的酸性物质及二噁英的含量^[9,24].除CaO外,矿相以NaCl、KCl等氯化物为主,SiO₂含量极少,与XRF分析结果吻合.

metakaolin-SiO₂-based SB中的主要矿物相为calcite (CaCO₃), gibbsite (Al(OH)₃), quartz (SiO₂), halite (NaCl), cancrisilite (Na₇[Al₅Si₇O₂₄]CO₃·H₂O), β-Ca₂(SiO₄), katoite (Ca_{2.93}Al_{1.97}Si_{0.64}O_{2.56}(OH)_{9.44})与sodium aluminosilicate (Na₆Al₄Si₄O₁₇).通过XRD图谱可以直观地看出,metakaolin-SiO₂-based SB相较于MSWIFA原灰,生成了新的矿相,且新生成的矿相多为可以增强稳固化效果的硅铝酸盐.halite (NaCl), calcite (CaCO₃), quartz (SiO₂), gibbsite (Al(OH)₃), β-Ca₂(SiO₄), Ca₂Al₂SiO₆(OH)₂及cancrisilite (Na₇[Al₅Si₇O₂₄]CO₃·H₂O)等矿物相在SAD-SiO₂-based SB中测得.在经历了28d的养护后,MSWIFA原灰中的生石灰逐渐转化为固化体中的calcite.

重金属迁移的机理可以用矿相变化来解释.根据之前的文献,重金属离子例如Pb²⁺与Cd²⁺,因为与Ca²⁺具有同样的电荷数和相近的原子半径,所以根据类质同象替代原则,这些金属阳离子可以替换聚合物中Ca²⁺,与网状硅酸盐键合^[25].所以,随着地质聚合物在碱激活下迅速生成,可以吸收溶解在碱液中的重金属阳离子.此外,固化体中其他重金属的浸出浓度也出现了明显的下降,主要是因为重金属离子被包裹在地质聚合物中,形成了固化体优越的化学稳定性.

比较2类固化体在XRD图谱上的差异,可以发现metakaolin-SiO₂-based SB中的矿相分布与SAD-SiO₂-based SB存在较大差异:在metakaolin-SiO₂-based SB中生成了新的矿相katoite (Ca_{2.93}Al_{1.97}Si_{0.64}O_{2.56}(OH)_{9.44})及Na₆Al₄Si₄O₁₇. SAD-

SiO₂-based SB 中生成了与 katoite 元素组成相同但晶相结构不同的 Ca₂Al₂SiO₆(OH)₂ 相。另外,根据图 4 所示的 XRD 图谱,SAD-SiO₂-based SB 中 halite, calcite 以及其他无机盐的衍射峰在强度与数量上均大于 metakaolin-SiO₂-based SB,这说明 SAD-SiO₂-based SB 中具有更多的水溶、酸溶的物质,高盐分会增加重金属浸出的风险,减少地聚物的生成,从而降低固化体的力学性能。

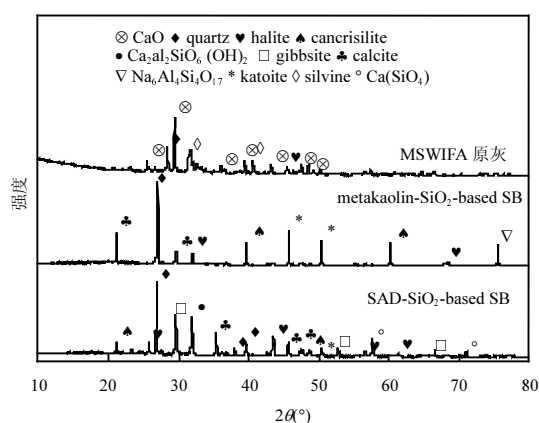


图 4 MSWIFA 原灰、metakaolin-SiO₂-based SB 和 SAD-SiO₂-based SB 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of heavy metals in the raw MSWIFA sample, metakaolin-SiO₂-based SB and SAD-SiO₂-based SB
硅铝物质的量比=2.5

3 结论

3.1 随着硅铝物质的量比(1.0~3.0)的增大,固化体中重金属 Cr、Cd、Pb、Zn、Cu 的浸出浓度均明显降低。当硅铝物质的量比在 1.0~2.5 的区间内,重金属的稳定化效率较高,但当硅铝物质的量比大于 2.5 时,稳定化速度逐渐趋缓。随着硅铝物质的量比的增大(1.0~3.0),2 种固化体的抗压强度均显著增大。

3.2 通过 Tessier 连续浸提法可以发现,在地质聚合反应稳固化后,固化体中的重金属形态从原来的可交换态及碳酸盐结合态转换为更加稳定的残渣态等。SAD-SiO₂-based SB 中的酸溶态比例略高于 metakaolin-SiO₂-based SB。

3.3 根据 XRD 图谱可知,固化体中生成了大量的硅铝酸盐,大幅降低飞灰中的重金属浸出,提高了固化体的力学性能,可作用于特定的建筑材料。

3.4 当 SAD-SiO₂-based SB 的硅铝物质的量比达

到 2.5 时,重金属 Cr、Cd、Pb、Zn 及 Cu 的浸出浓度均满足飞灰进入生活垃圾填埋场处置的入场标准。此外,SAD-SiO₂-based SB 的抗压强度达到 13.65MPa,具备建筑材料的潜力。

参考文献:

- [1] 李 佳,张思奇,倪 文,等.垃圾焚烧飞灰的固化及综合利用研究进展 [J]. 金属矿山, 2019,(12):182-187.
Li J, Zhang S Q, Ni W, et al. Research progress on solidification and comprehensive utilization of MSWI fly ash [J]. Metal Mines, 2019, (12):182-187.
- [2] Galiano Y L, C. Fernández Pereira, Vale J. Stabilization/solidification of a municipal solid waste incineration residue using fly ash-based geopolymers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,185(1):373-381.
- [3] Konstantinos T, Aliko M, Kalliopi A, et al. Solidification/ stabilization of ash from medical waste incineration into geopolymers [J]. Waste Management, 2014,34(10):1823-1828.
- [4] He P, Wang M, Fu S, et al. Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer [J]. Ceramics International, 2016,42(13):14416-14422.
- [5] 郭学益,李 菲,田庆华,等.二次铝灰低温碱性熔炼研究 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012,(3):26-31.
Guo X Y, Li F, Tian Q H, et al. Study on low temperature alkaline smelting of secondary aluminum ash [J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2012,(3):26-31.
- [6] 国家危险废物名录 [Z]. 2018.
National Catalogue of Hazardous Wastes [Z]. 2018.
- [7] 李军辉,吴 新,刘道洁,等.不同处理方法对飞灰稳固化垃圾焚烧灰重金属的影响 [J]. 中国环境科学, 2018,38(11):200-206.
Li J H, Wu X, Liu D J, et al. Effects of different treatment methods on heavy metals in fly ash from municipal solid waste incineration [J]. China Environmental Science, 2018,38(11):200-206.
- [8] Silva P D, Sagoe-Crenstil K, Sirivivatnanon V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃, and SiO₂ [J]. Cement & Concrete Research, 2007,37(4):512-518.
- [9] 张 军,张涌新,郑成航,等.复合脱硫添加剂在湿法烟气脱硫系统中的工程应用 [J]. 中国环境科学, 2014,34(9):2186-2191.
Zhang J, Zhang Y X, Zheng C H, et al. Engineering application of composite desulfurization additives in wet flue gas desulfurization system [J]. China Environmental Science, 2014,34(9):2186-2191.
- [10] Zhao J, Wei X, Li T, et al. Behavior of alkali metals in fly ash during waste heat recovery for municipal solid waste incineration (MSWI) [J]. Energy & Fuels, 2018,32(4):4417-4423.
- [11] Sabir B B, Wild S, Bai J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review [J]. Cement & Concrete Composites, 2001,23(6): 441-454.
- [12] 王春梅,杨立荣,蔡基伟,等.煅烧制度及激发剂对偏高岭土活性的影响 [J]. 武汉理工大学学报, 2009,31(7):126-130.
Wang C M, Yang L R, Cai J W, et al. Effect of calcination system and activator on metakaolin activity [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009,31(7):126-130.

- [13] 刘金环.仪器分析中样品的微波消解处理 [J]. 中国民航大学学报, 1998,(3):54-56.
- Liu J H. Microwave digestion of samples in instrumental analysis [J]. Journal of Civil Aviation University of China, 1998,(3):54-56.
- [14] HJ/T300-2007 固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法 [S]. HJ/T300-2007 Solid waste-Extraction procedure for leaching toxicity-Acetic acid buffer solution method [S].
- [15] GB 16889-2008 生活垃圾填埋场污染控制标准 [S]. 2008. GB 16889-2008 Standard for pollution control on the landfill site of municipal solid waste [S]. 2008.
- [16] 王美荣,林铁松,何培刚,等.热处理温度对偏高岭土活性的影响及其表征 [J]. 硅酸盐通报, 2010,29(2):18-21.
- Wang M R, Lin T S, He P G, et al. Effect of heat treatment temperature on metakaolin activity and its characterization [J]. Silicate Bulletin, 2010,29(2):18-21.
- [17] 孙立,吴新,刘道洁,等.基于硅基的垃圾焚烧飞灰中温热处理重金属稳固化实验 [J]. 化工进展, 2017,36(9):3514-3522.
- Sun L, Wu X, Liu D J, et al. Stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash using thermal treatment with silica-based material [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017,36(9):3514-3522.
- [18] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979,51(7):844-851.
- [19] Davidovits J. Polymers [J]. Advances in Chemical Engineering, 1991, 37(8):359-370.
- [20] Zhan X, Wang L, Hu C, et al. Co-disposal of MSWI fly ash and electrolytic manganese residue based on geopolymeric system [J]. Waste Management, 2018,82(11):62-70.
- [21] 巩思宇.养护温度和时间对碱激发偏高岭土地质聚合物反应过程及性能的影响 [D]. 南宁:广西大学, 2012.
- Gong S Y. Effects of curing temperature and time on the reaction process and properties of alkali activated metakaolin based geopolymer [D]. Nanning: Guangxi University, 2012.
- [22] Del Valle-Zermeño R, Formosa J, Chimenos J M, et al. Aggregate material formulated with MSWI bottom ash and APC fly ash for use as secondary building material [J]. Waste Management, 2013,33(3):621-627.
- [23] Xu H, Van D J S J. the geopolymerisation of alumino-silicate minerals [J]. International Journal of Mineral Processing, 2000,59(3):247-266.
- [24] 李彩银,岳玉晗.石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术的实践 [J]. 金属世界, 2011,(4):50-52.
- Li C Y, Yue Y H. Practice of limestone-gypsum wet flue gas desulfurization technology [J]. Metal World, 2011,(4):50-52.
- [25] 刘成东,刘江浩,梁良,等.粤赣花岗岩型铀矿床矿石中沥青铀矿化学成分特征及成因分析 [J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2017, 40(1):7-14.
- Liu C D, Liu J H, Liang L, et al. Chemical composition characteristics and genesis of pitchblende in granite type uranium deposits in Guangdong and Jiangxi provinces [J]. Journal of East China University of Technology(Science and Technology), 2017,40(1):7-14.

作者简介: 王开(1994-),男,江苏盐城人,东南大学硕士研究生,主要从事垃圾焚烧飞灰重金属稳固化的研究。