

文章编号:1007-9629(2011)06-0000-00

# 利用城市垃圾焚烧飞灰研制硫铝酸盐水泥 及其水化特性研究

施惠生<sup>1</sup>, 吴凯<sup>1</sup>, 郭晓潞<sup>1</sup>, 邓恺<sup>2</sup>, R. TRETTIN<sup>3</sup>, 张震<sup>3</sup>

(1. 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 华润水泥控股有限公司, 广东 深圳 518001; 3. Institute for Building and Material Chemistry, University of Siegen, Siegen 57068, Germany)

**摘要:**以城市垃圾焚烧飞灰(以下简称焚烧飞灰)为主要原料,在实验室电炉里成功烧成了硫铝酸盐水泥熟料.研究了硫铝酸盐水泥熟料的烧成过程、组成及其形貌特征,并分析掺加适量石膏的硫铝酸盐水泥水化及重金属浸出特性.结果表明:将焚烧飞灰作为主要原料可以煅烧出以 $C_4A_3\bar{S}$ 和 $C_2S$ 为主要矿物的硫铝酸盐水泥熟料,焚烧飞灰在生料中的掺量不宜超过30%(质量分数,下同);烧成熟料表面疏松多孔,显现多层且无规则、细小的晶体;制备硫铝酸盐水泥时,掺入5%~10%的无水石膏均能使所配制的产品具有优异的物理性能;硫铝酸盐水泥硬化水泥浆体孔隙率和中值孔径随着水化龄期的延长而不断降低;硫铝酸盐水泥对重金属离子固化效果较好,水化各龄期的浸出浓度均远低于标准规定的浓度限值.

**关键词:**城市垃圾焚烧飞灰;硫铝酸盐;熟料;形貌;重金属

中图分类号:TQ172

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2011.06.000

## Preparation of Sulphoaluminate Cement from Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash and Its Hydration Properties

SHI Hui-sheng<sup>1</sup>, WU Kai<sup>1</sup>, GUO Xiao-lu<sup>1</sup>, DENG Kai<sup>2</sup>, R. TRETTIN<sup>3</sup>, ZHANG Zhen<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. China Resources Cement Holding Limited, Shenzhen 518001, China; 3. Institute for Building and Material Chemistry, University of Siegen, Siegen 57068, Germany)

**Abstract:** Municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash was successfully used as a raw material in sintering sulphoaluminate cement clinker in the laboratory. In this paper, the clinkerization process, morphology and compositions of the clinker were investigated. The hydration properties of sulphoaluminate cement and the toxicity leaching characteristics of heavy metals were also studied. The results show that the good quality clinkers in which  $C_4A_3\bar{S}$  and  $C_2S$  were presented as major phases can be sintered by using the MSWI fly ash as raw material, and the optimal amount of MSWI fly ash in the raw mix was about 30%. Microstructure of produced clinker was loose and lacunary and appeared to be irregular-tiny crystal. The sulphoaluminate cement with reasonable strength can be prepared by grinding the clinker with appropriate amount of gypsum. Porosity and mean pore diameter of harden cement paste decrease with the curing age. The results also indicate that the concentrations of all the investigate elements in the leachates were far below the regulatory limit up to 28 days, and the produced cements would not present a leaching hazard to environment.

收稿日期:2010-08-30; 修订日期:2010-11-30

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)(2006AA06Z363)

第一作者:施惠生(1953—),男,上海人,同济大学教授,博士,博士生导师. E-mail:shs@tongji.edu.cn

**Key words:** Municipal solid waste incinerator fly ash; sulphoaluminate; clinker; morphology; heavy metals

城市垃圾焚烧飞灰由于含有二噁英、总呋喃,以及较高浸出浓度的 Cd, Pb, Zn, Cr 等有害重金属和盐类,因此被公认为是一种有毒废弃物<sup>[1-2]</sup>。但垃圾焚烧飞灰并不是化学惰性物质,其主要化学成分属于 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 体系,具有一定的胶凝性,可探索其作为原料来煅烧水泥熟料的可行性<sup>[3-4]</sup>。

本文依据水泥熟料烧成的基本理论,在远低于硅酸盐水泥熟料煅烧温度的条件下,拟通过高温烧结(>1 100 °C)去除飞灰中的剧毒性有机物(如二噁英等),固结重金属并利用 CaO 吸收焚烧飞灰中的硫等,煅烧以硫铝酸钙(3CaO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaSO<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> S̄)及 C<sub>2</sub>S 为主要矿物组成的节能水泥,并进一步研究其化学组成、微观形貌和水化特性,从而实现焚烧飞灰的资源化利用,并减少二次环境污染、节约资源和能源,为节能减排和水泥产业绿色化发展做出贡献。

## 1 试验

### 1.1 原材料

焚烧飞灰取自苏州垃圾焚烧厂,其主要化学组成(质量分数,本文所涉及的组成、掺量等均为质量分数)见表 1。试验采用 CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等化学试剂作为校正原料。上述原料均粉磨至全部通过 0.076 mm 筛。

表 1 试验用垃圾焚烧飞灰主要化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of MSWI fly ash %

CaO	SiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
33.84	13.86	10.73	6.23	3.68	3.20	2.82	1.45
MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZnO	PbO	BaO	CuO	IL
1.32	1.01	0.57	0.50	0.22	0.13	0.12	20.31

### 1.2 试验方法

本文根据硫铝酸盐水泥的三率值法来配制原料。在前期试验和查阅大量文献<sup>[5-12]</sup>的基础上,确定了利用焚烧飞灰制备硫铝酸盐水泥熟料的率值:碱度  $C_m = 1.05$ ; 铝硫比  $P = 2.5$ ; 铝硅比  $n = 3$ 。焚烧飞灰在原料中的掺量约为 30%。

按比例配制各原料并均匀混合后放入试模中,在 200 kN 压力下,稳压 2 min 后卸压,制成  $\phi 30 \times 50$  mm 的圆形试饼,然后放入铂金坩锅中,再置于纳博热(Nabertherm)硅碳棒高温炉中,以 30 °C/min

的速率分别升温至 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200 °C 并在 1 200 °C 下保温 15, 30, 45 和 60 min。采用日本理学 D/max 2550 型 X 射线衍射仪(XRD)对各个阶段烧成的熟料矿物进行分析,工作条件为:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描角度为 5°~70°,扫描速率为 10°/min。对烧成的硫铝酸盐水泥熟料,采用 Bruker-Axs 公司的 SRS 3400 型 X 射线荧光光谱(XRF)分析其化学组成;采用 FEI 公司 Quanta-200 FEG 型场发射环境扫描电镜(ESEM)观察其形貌特征。

优选烧成的熟料,掺加适量无水石膏(PG)后共同粉磨制成硫铝酸盐水泥,并进行物理性能测试。抗压强度试验水灰比为 0.3,成型 1 cm × 1 cm × 1 cm 试块,分别测定试样 1, 3, 7, 28, 56 d 的强度;选取部分水化样,采用 XRD 分析其水化产物组成;采用压汞法(MIP)研究各水化龄期孔结构特征,试验仪器为美国 Quantachrome 公司的自动扫描-60 型测孔仪,测孔区间为 1.77~21 340 nm。

为评估烧成的硫铝酸盐水泥对环境可能造成的影响,选择最佳石膏掺量下制备的水泥,测试 Zn, Cu, Cd, Ni, Cr 和 Pb 这 6 种重金属元素在其水化过程中的浸出量。试验时,按照抗压强度测试方法准备试样,并养护至各龄期,然后按标准 HJ 557—2009《固体废物浸出毒性浸出方法—水平振荡法》进行重金属浸出试验。对所得浸出液,采用 Prodigy-Leeman 型 ICP-AES 等离子原子发射光谱仪测定样品中各重金属含量,并与 GB 5085.3—2007《危险废弃物鉴别标准—浸出毒性鉴别》中规定的浓度限值进行比较。

## 2 结果与讨论

### 2.1 熟料形成过程分析

硫铝酸盐水泥熟料试样按其煅烧温度、保温时间分别编号为:SA-800-0, SA-900-0, SA-1000-0, SA-1100-0, SA-1200-0, SA-1200-15, SA-1200-30, SA-1200-45 和 SA-1200-60,其 XRD 分析结果如图 1 所示。

由图 1 可见,800 °C 时,体系中主要物相为 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> ( $d = 0.489, 0.269, 0.245$  nm), CaSO<sub>4</sub> ( $d = 0.349, 0.285$  nm) 和 Ca<sub>10</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> ( $d = 0.287, 0.279, 0.343$  nm),并没有出现明显的 f-CaO 和 CaCO<sub>3</sub> 特征峰。这说明 CaCO<sub>3</sub> 已完全分解,而生成的 CaO 部分与铝质原料反应生成了 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>,部分与硅

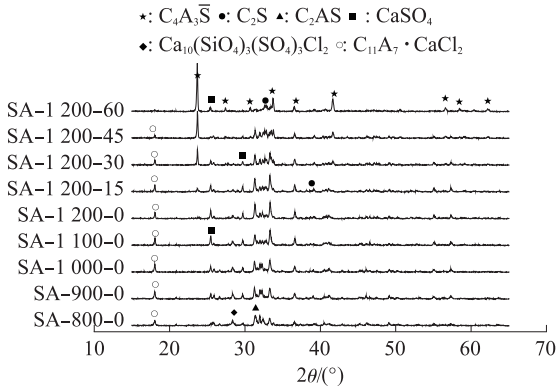
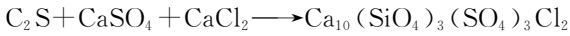
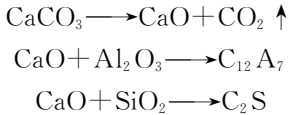
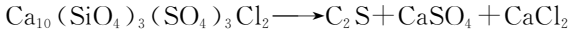


图1 硫铝酸盐水泥熟料形成过程的XRD图谱  
Fig. 1 XRD patterns of sulphoaluminate cement clinker

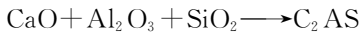
质原料生成了  $C_2S$ 。同时部分  $C_2S$  与  $CaSO_4$ 、飞灰中的氯盐共同反应生成了  $Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$ 。800 °C 以下发生的主要反应可概括为:



随着煅烧温度不断升高,  $C_{12}A_7$  特征峰逐渐增强, 同时  $C_2S$  形成量也逐渐增多。到 1 100 °C 时,  $Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$  的特征峰消失, 煅烧过程可能发生如下分解反应<sup>[13-14]</sup>:



同时, 在 1 100 °C 的图谱上可以见到  $C_2AS$  的特征峰 ( $d=0.285\text{ nm}$ ), 这是由于:



当试样在 1 200 °C 下煅烧并保温 15 min 时开始出现  $C_4A_3\bar{S}$  的特征峰 ( $d=0.376\text{ nm}$ ), 说明此时  $C_4A_3\bar{S}$  开始形成。但一般认为硫铝酸盐熟料中  $C_4A_3\bar{S}$  在 950 °C 时就应该开始生成, 且主要发生如下反应:



而本试验中由于升温速度较快, 可能推迟了  $C_4A_3\bar{S}$  的初始形成时间。随着保温时间的延长,  $C_4A_3\bar{S}$  的生成量逐渐增多, 同时  $CaSO_4$  和  $C_{12}A_7$  的特征峰也显著降低, 煅烧过程可能发生如下反应:



在本文试验条件下, 可以认为  $C_4A_3\bar{S}$  矿物的形成主要有两个途径: 一是因  $C_2AS$  吸收  $CaO$ ,  $CaSO_4$ ; 二是由  $C_{12}A_7$  与  $CaSO_4$ ,  $CaO$  共同反应。

当试样在 1 200 °C 下煅烧并保温 60 min 时, 熟料中的主要矿物为  $C_4A_3\bar{S}$  和  $C_2S$ , 此外还有少量  $f-CaSO_4$ 。由于原料中 Fe 含量很低, 所以熟料中未见显著的铁相。

## 2.2 熟料组成及形貌特征

### 2.2.1 熟料的组成特征

表 2 为试样 SA-1200-60 的 XRF 分析结果。由表 2 可见, 熟料中含有超过 1% 的 Cl 元素, Cl 元素主要以  $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$  的形态存在于熟料中。

表 2 SA-1200-60 熟料的主要组成

Table 2 Chemical composition (by mass) of clinker SA-1200-60 %

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Total
43.4	9.08	28.8	1.08	12.8	2.12	1.02	0.24	98.30

在对熟料化学组成分析的基础上, 采用鲍格法对烧成熟料的矿物组成进行计算。考虑到部分少量元素对主要矿物组成不会造成影响, 因此仅估算  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $C_2S$  和  $CaSO_4$  这 3 种矿物的含量, 结果为  $C_4A_3\bar{S}$ : 70.21%;  $C_2S$ : 26.02%;  $CaSO_4$ : 3.25%。

### 2.2.2 熟料的形貌特征

硫铝酸盐水泥熟料 SA-1200-60 的环境扫描电镜 (ESEM) 分析结果如图 2 所示。由图 2(a) 可见, 熟料表面疏松多孔, 显现多层且无规则的松枝状。在图 2(b) 中, 可以清晰地看到大量外形呈六角形板状或无规则、细小的  $C_4A_3\bar{S}$  晶体, 只有 1~5 μm, 晶粒之间晶界并不清晰。并可见大量晶体之间相互溶解结合, 这可能是高温液相溶蚀所致。对图 2(c) 中点 A 进行的 EDS 能谱分析 (图 2(d)) 也验证了上述推论。

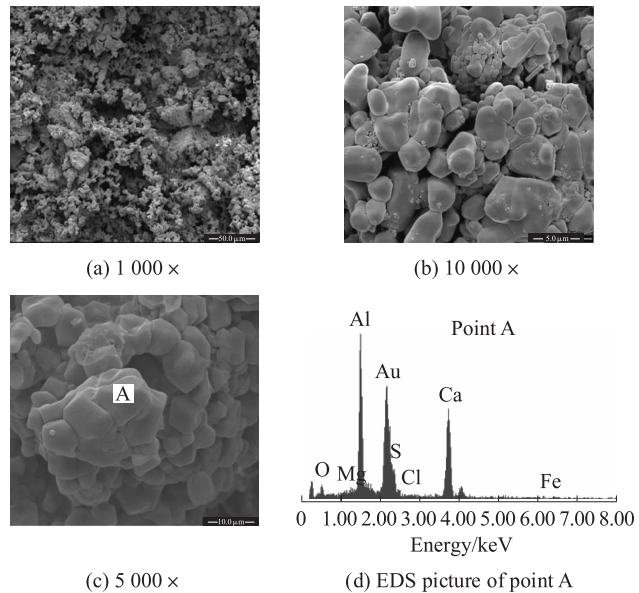


图 2 熟料 SA-1200-60 的 ESEM-EDS 图谱  
Fig. 2 ESEM-EDS patterns of clinker SA-1200-60

## 2.3 石膏掺量对水泥物理性能影响

### 2.3.1 石膏掺量对抗压强度影响

选取熟料 SA-1200-60, 分别掺加 0, 5%, 10%,

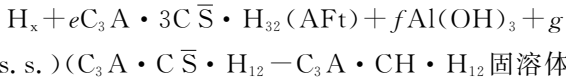
20%无水石膏制成硫铝酸盐水泥,其各龄期抗压强度如表 3 所示。

表 3 石膏掺量对硫铝酸盐水泥抗压强度影响

Table 3 Compressive strength of sulphoaluminate cement MPa

Sample	Gypsum content (by mass)/%	1 d	3 d	7 d	28 d	56 d
SA100	0	0	0	66.9	112.5	121.5
SA95PG05	5	24.1	94.1	104.1	110.6	140.4
SA90PG10	10	26.6	86.4	97.0	107.0	113.3
SA80PG20	20	14.8	67.3	74.5	89.4	100.6

由表 3 可见,未掺石膏的试样 SA100 在水化前 3 d 强度偏低且压力机无法感量。这是由于该试样中石膏含量偏低(其  $\text{CaSO}_4$  含量约为 3%)。已有研究表明,石膏的存在对硫铝酸盐水泥水化具有重要的促进作用,其水化主要反应可表示如下<sup>[15-17]</sup>:



从上述反应式可以看出,水泥中  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  和  $\text{CaSO}_4$  的比例会影响到水化产物中  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{C}\bar{\text{S}} \cdot \text{H}_x$  与 AFt 生成量,而  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{C}\bar{\text{S}} \cdot \text{H}_x$  对强度发挥的贡献远低于 AFt。当石膏含量不足时,反应更易生成  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{C}\bar{\text{S}} \cdot \text{H}_x$ 。在不同石膏掺量下,试样 SA95PG05 在各龄期中的强度值均较为理想,到 56 d 时依然保持增长趋势;试样 SA90PG10 在水化 1 d 时强度较高,但后期增长较 SA95PG05 缓慢;试样 SA80PG20 在各龄期中的强度均不高,且后期增长缓慢。综上可知,当外掺石膏量为 5% 时,所制备的硫铝酸盐水泥表现出较好的抗压强度性能。

2.3.2 石膏掺量对物理性能的影响

选取掺加 5% 和 10% 无水石膏制成的硫铝酸盐

水泥为研究对象,测定各试样的标准稠度用水量和凝结时间,并与上海双鹤水泥厂生产的超-30(C-30)硫铝酸盐水泥进行对比。表 4 为各试样标准稠度用水量和凝结时间。

表 4 硫铝酸盐水泥的标准稠度用水量和凝结时间

Table 3 Water requirement of normal consistency and setting time of sulphoaluminate cement

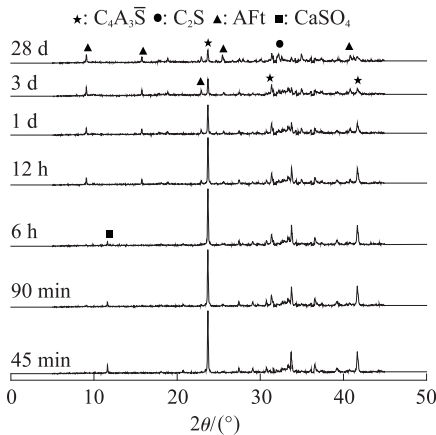
Sample	Water requirement of normal consistency/%	Setting time/min	
		Initial	Final
SA95PG05	28	34	65
SA90PG10	27	15	40
C-30	30	35	65

由表 4 可见:掺加 5% 和 10% 石膏的硫铝酸盐水泥标准稠度用水量相似,表明石膏掺量对水泥标准稠度用水量影响不大;C-30 水泥由于掺入了一定量的活性混合材,其需水量达到了 30%。同时还可发现,石膏掺量对硫铝酸盐水泥的凝结时间影响显著。试样 SA90PG10 的初、终凝时间均远低于试样 SA95PG05。考虑到凝结时间太快不利于试验操作,因此选用试样 SA95PG05 进行后续试验。

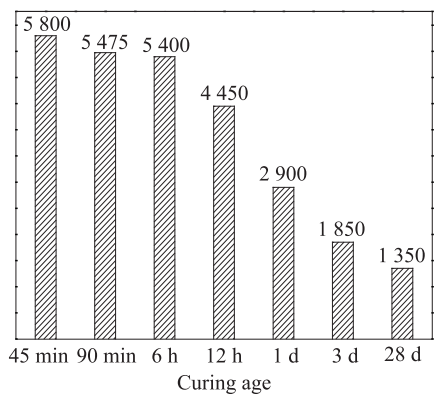
研究结果表明,利用焚烧飞灰研制硫铝酸盐水泥时,石膏掺量可根据实际需要进行调节,在 5%~10% 范围内,均能配制出物理性能优异的水泥。

2.4 水泥水化产物 XRD 分析

图 3(a)是硫铝酸盐水泥试样 SA95PG05 水化 45,90 min,6,12 h,1,3,28 d 产物的 XRD 图谱。从中可知,水化 45 min~6 h 时,几乎看不到 AFt 的特征峰( $d=0.972 \text{ nm}$ ),但可以清楚看到  $\text{CaSO}_4$  的特征峰( $d=0.762 \text{ nm}$ )。同时, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  的特征峰( $d=0.376 \text{ nm}$ )相对强度值有所下降,但幅度并不明显(如图 3(b)所示)。这表明该试样在前 6 h 水化很慢。



(a) XRD pattern of hydration products



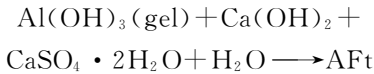
(b)  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  peak intensity at  $d=0.376 \text{ nm}$

图 3 SA95PG05 水化产物 XRD 衍射图及  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  特征峰值 ( $d=0.376 \text{ nm}$ )

Fig. 3 XRD pattern of hydration products and  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  peak intensity at  $d=0.376 \text{ nm}$

水化 6 h~3 d 时,  $C_4A_3\bar{S}$  的特征峰相对强度值由 5 400 降至 1 850, 总的下降幅度达 71.3%, 而 AFt 的特征峰峰高随龄期发展不断增加, 且  $CaSO_4$  的特征峰在这一阶段逐渐消失, 说明这一阶段水化反应迅速, 水化产物不断增加. 水化 3~28 d 时, AFt 特征峰峰高虽有所增加, 但幅度并不明显, 同时  $C_4A_3\bar{S}$  的特征峰峰高下降趋缓, 说明后期水化反应速度变慢.

在图 3(a) 中, 未见有显著的  $Ca(OH)_2$  特征峰, 这是由于  $Ca(OH)_2$  可能与其他水化产物发生了如下的二次反应:



按照  $C_4A_3\bar{S}$  参与水化反应的速度, 硫铝酸盐水泥表现出“两头小, 中间大”的特征. 初期(0~6 h), 其水化反应非常缓慢, 反应生成的 AFt 含量较低; 中期(6 h~3 d), 其反应速度最快, 绝大部分的水化反应都集中在该阶段完成; 后期(3~28 d), 未水化的  $C_4A_3\bar{S}$  继续进行反应, 但反应速度较中期已大为减缓.

## 2.5 硬化水泥浆体 MIP 分析

硬化水泥浆体孔结构是水泥水化反应的外部表现之一, 而硫铝酸盐水泥具有与其他水泥不同的水化反应过程, 必然要形成自己独特的水泥石结构. 但目前对于硫铝酸盐水泥孔结构研究较少. 本文利用压汞法研究 SA95PG05 在不同水化龄期的孔结构特征, 由于硫铝酸盐水泥水化速度快、早期抗压强度较高, 因此测试的龄期选取为: 3, 6 h, 1, 3, 7, 28 d.

图 4 和表 4 分别为各龄期硬化硫铝酸盐水泥浆体的孔径分布微分曲线和相关参数. 孔径分布微分曲线与横轴包纳的面积表示总孔隙体积, 在一定孔径范围内, 曲线峰值越高说明该区间内孔隙总体积越大. 微分曲线峰值所对应的孔径即为最可几孔径, 其物理意义为: 硬化水泥浆体中小于该孔径则不能形成连通的孔道, 也即为出现几率最大的孔径. 由图 4 可知, 随着水化龄期增长, 曲线峰值越来越低且不断左移, 孔径分布微分曲线与横轴包纳的面积越来越小, 即总孔隙率体积不断减少, 最可几孔径值不断降低.

由表 4 可见, 硬化硫铝酸盐水泥浆体的孔隙率和中值孔径随着水化龄期的延长而不断降低. 其中, 在水化 6 h 到 1 d 这个区间内, 孔隙率下降了 5.65%, 中值孔径由 267 nm 下降到 134 nm, 最可几孔径由 600 nm 下降到 300 nm, 孔结构特征变化最为显著, 说明这一阶段水化反应速度最快, 生成的水化产物量较多, 不断填充孔隙, 使得结构更加密实. 这与

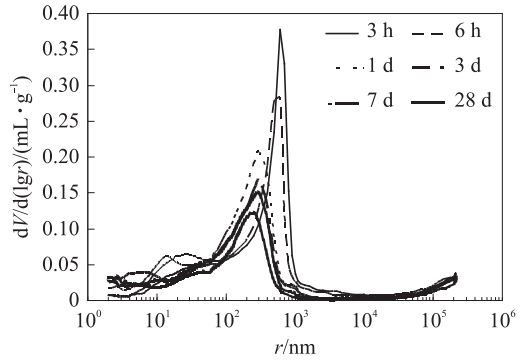


图 4 硬化水泥浆体的孔径分布微分曲线  
Fig. 4 Differential curve of pore size distribution

图 4 所得结论较为吻合. 水化 7~28 d 时, 中值孔径由 123 nm 减至 114 nm, 下降幅度并不明显. 这是由于硫铝酸盐水泥水化后期反应速度已趋于平缓, 孔结构较为稳定.

从孔径分布来看(表 4), 大孔含量随龄期变化不明显, 而毛细孔则随龄期延长而不断减少. 总体而言, 随龄期延长, 过渡孔和凝胶孔不断增加, 水泥浆体的孔向“小型化”发展. 在各水化龄期中, 毛细孔在所有孔中所占比重最大, 是硬化硫铝酸盐水泥浆体中最主要的孔, 过渡孔含量次之, 凝胶孔和大孔含量较少.

表 4 硬化水泥浆体孔径分布参数  
Table 4 Parameter of pore size distribution

Curing age	Porosity/%	Media pore diameter/nm	Pore size distribution/%			
			>1 000 nm	100~1 000 nm	10~100 nm	<10 nm
3 h	39.43	352	13.03	64.91	18.56	3.51
6 h	39.01	267	13.17	56.33	25.31	5.19
1 d	33.36	134	10.54	47.31	32.02	10.12
3 d	30.73	132	12.44	44.63	27.24	15.68
7 d	27.72	123	11.98	43.81	32.23	11.98
28 d	22.78	114	12.83	40.70	31.44	15.04

## 2.6 硬化水泥浆体中重金属的浸出

表 5 为硫铝酸盐水泥试样 SA95PG05 水化各龄期的重金属浸出浓度. 由表 5 可见, 除 Cu 外其他元素在 28 d 时均已无法检测. 此外, 所有 6 种元素在各龄期的浸出浓度都远低于 GB 5085.3—2007 规定的限值, 这表明烧成的硫铝酸盐水泥对其具有良好的固化效果, 一方面部分元素在煅烧过程中进入熟料矿物的结构当中, 另一方面水化生成的 AFt 和凝胶具有较强的固结重金属离子的能力<sup>[18-19]</sup>. 因此, 利用焚烧飞灰煅烧的硫铝酸盐水泥对环境的影响在安全范围之内.

表5 各龄期重金属浸出浓度

Table 5 Concentrations of heavy metals in leachates at different curing ages mg/L

Age/d	Cd	Cr	Cu	Zn	Ni	Pb
1	0.006	0.019	0.046	0.034	0.014	0.012
3	ND	0.008	0.034	0.019	0.007	ND
7	ND	ND	0.026	0.013	ND	ND
28	ND	ND	0.012	ND	ND	ND
Regulatory limit	<1	<15	<100	<100	<5	<5

Note: ND—not detected(<0.005 mg/L).

### 3 结论

(1)垃圾焚烧飞灰作为主要原料可以煅烧出以  $C_4A_3\bar{S}$  和  $C_2S$  为主要矿物的硫铝酸盐水泥熟料. 水泥生料配比中焚烧飞灰适宜掺量约为 30%, 所采用率值宜控制为: 碱度  $C_m = 1.00 \sim 1.05$ ; 铝硫比  $P = 2.5$ ; 铝硅比  $n = 3$ .

(2)水泥煅烧过程中, 可以认为  $C_4A_3\bar{S}$  矿物的形成主要通过两个途径: 一是因  $C_2AS$  吸收  $CaO$  和  $CaSO_4$ ; 二是由  $C_{12}A_7$  与  $CaSO_4$ 、 $CaO$  共同反应. 烧成熟料表面疏松多孔, 显现多层且无规则的松枝状, 微观形貌呈六角形板状或无规则、细小的晶体.

(3)石膏对  $C_4A_3\bar{S}$  水化的促进作用是硫铝酸盐水泥强度发挥的决定因素, 石膏掺量在很大程度上影响着熟料中矿物的水化程度和水化产物的形成量, 对水泥的物理性能产生重要影响. 石膏掺量可根据实际需要进行调节, 在 5%~10% 范围内, 均能配制出物理性能优异的水泥.

(4)硬化硫铝酸盐水泥浆体的孔隙率和中值孔径随着水化龄期的增长而不断降低. 水化 6 h 到 1 d 孔结构特征变化最为显著. 在各水化龄期中, 毛细孔在所有孔中所占比重最大, 是硬化水泥浆体最主要的孔, 过渡孔含量次之, 凝胶孔和大孔含量最少.

(5)试验所制备的硫铝酸盐水泥对重金属离子的固化效果良好. 除  $Cu$  外,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Ni$ ,  $Cr$  和  $Pb$  在 28 d 时均已无法检测, 且 6 种重金属离子在各龄期的浸出浓度都远低于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》所规定的浓度限值. 因此, 利用焚烧飞灰煅烧的硫铝酸盐水泥对环境的影响在安全范围之内.

### 4 致谢

本文部分试验工作在德国 Siegen 大学建筑和材料化学学院完成, 感谢 Siegen 大学建筑和材料化学学院 R. Trettin 教授和张震博士在试验过程中给

予的支持和帮助.

### 参考文献:

- [1] 章骅, 何晶晶. 城市生活垃圾灰渣及其性质分析[J]. 上海环境科学, 2002(6): 356-360.  
ZHANG Hua, HE Ping-jing. Municipal Solid waste Incineration Ashes and their Properties[J]. Shanghai Environmental Sciences, 2002(6): 356-360. (in Chinese)
- [2] HASSENLIHS F, LICATA A. Analysis of heavy metals emission data from municipal waste combustion[J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 47(1-3): 77-102.
- [3] AUBERT J E, HUSSON B, SARRAMONE N. Utilization of municipal solid waste incineration(MSWI) fly ash in blended cement; Part 1: Processing and characterization of MSWI fly ash [J]. Journal of Hazardous Material, 2006, 136(3): 624-631.
- [4] 岳鹏, 施惠生, 舒新玲. 城市生活垃圾焚烧灰渣胶凝活性的初步研究[J]. 水泥, 2003(5): 12-15.  
YUE Peng, SHI Hui-sheng, SHU Xin-ling. Preliminary research on cementitious activities of municipal solid wastes incineration ash[J]. Cement, 2003(5): 12-15. (in Chinese)
- [5] 王燕谋, 苏慕珍, 张量. 硫铝酸盐水泥[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1999: 76-186.  
WANG Yan-mou, SU Mu-zhen, ZHANG Liang. Sulphoaluminate cement[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 1999: 76-186. (in Chinese)
- [6] BERETKA J, CIOFFI R, MARROCCOLI M, et al. Energy-saving cements obtained from chemical gypsum and other industrial wastes [J]. Waste Management, 1996, 16(1): 231-235.
- [7] LIU Xiao-cun, LI Yan-jun Li. Effect of MgO on the composition and properties of alite-sulphoaluminate cement[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(7): 1125-1129.
- [8] LI Hao-xuan, AGRAWAL D K, CHENG Ji-ping, et al. Microwave sintering of sulphoaluminate cement with utility wastes [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(9): 1257-1261.
- [9] 冉斌. 高贝利特-硫铝酸盐水泥熟料的煅烧试验[J]. 水泥, 2006(11): 7-8.  
RAN Bin. Sintering test of high belit-sulphoaluminate cement clinker[J]. Cement, 2006(11): 7-8. (in Chinese)
- [10] SINGH M, KAPUR P C, PRADIP. Preparation of calcium sulphoaluminate cement using fertiliser plant wastes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(1): 106-113.
- [11] 李德栋. 硫铝酸盐水泥的红外光谱研究[J]. 硅酸盐学报, 1984, 12(1): 119-126.  
LI De-dong. Infrared spectroscopic study of sulfoaluminate cement[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1984, 12(1): 119-126. (in Chinese)
- [12] 刁江京, 辛志军, 张秋英. 硫铝酸盐水泥的生产与应用[M]. 北京: 中国建筑材料工业出版社, 2006: 1-4.  
DIAO Jiang-jing, XIN Zhi-jun, ZHANG Qiu-ying. The production and application of sulphoaluminate cement[M]. Beijing: China Building Material Industry Press, 2006: 1-4.

- [13] SIMON J S, EBBE J, NIELS L, et al. Chlorellestadite in the preheater system of cement kilns as an indicator of HCl formation[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(3): 431-437.
- [14] SIOMON J S, HANSEN S. Nonstoichiometry in chlorellestadite[J]. *Solid State Sciences*, 2005, 7(1): 97-102.
- [15] SU M, DENG J, WU Z, et al. Research on the chemical composition and microstructures of sulpho-aluminate cement clinker[C]//9th International Congress on the Chemistry of Cements. New Delhi: [s. n.], 1992: 94-100.
- [16] ANDAC M, GLASSER F P. Pore solution composition of calcium sulphoaluminate cement [J]. *Advanced Cement Research*, 1999, 11(1): 23-26.
- [17] SHARP J H, LAWRENCE C D, YANG R. Calcium sulphoaluminate cements-low-energy cements[J]. *Advanced Cement Research*. 1999, 11(1): 3-13.
- [18] PEYSSON S, PERA J, CHABANNET M. Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(12): 2261-2270.
- [19] LUZ C A, ROCHA J C, CHERIAF M, et al. Use of sulphoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 837-845.