

文章编号:1007-9629(2024)08-0691-10

水泥协同垃圾焚烧飞灰固化渗滤液污泥试验研究

梁仕华, 王杰, 王羽心, 冯德奎*

(广东工业大学 土木与交通工程学院, 广东 广州 510006)

摘要:采用硫铝酸盐水泥协同生活垃圾焚烧飞灰作为胶凝材料对渗滤液污泥进行固化,通过无侧限抗压强度试验、浸出毒性分析和微观测试,探索水泥与飞灰的复合固化效果和固化机理.结果表明:当水泥掺量不小于20%时,固化试样的28 d无侧限抗压强度满足填埋强度要求;飞灰是水泥固化渗滤液污泥的优良辅助固化剂,其对水泥固化试样无侧限抗压强度的增强效应存在最优掺量;10%的飞灰可替代10%的水泥而使固化试样达到更好的固化效果;复掺30%或40%水泥+15%飞灰的试样可同时满足填埋强度和浸出毒性的要求.

关键词:渗滤液污泥;垃圾焚烧飞灰;固化;重金属浸出毒性

中图分类号:X799.3

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.08.004

Experimental Study on Solidification/Stabilization of Leachate Sludge by Cement and MSWI Fly Ash

LIANG Shihua, WANG Jie, WANG Yuxin, FENG Deluan*

(School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Leachate sludge was solidified by using sulphoaluminate cement (SAC) and municipal solid waste incineration fly ash as cementitious materials. The composite curing effect and curing mechanism of cement and fly ash were explored through an unconfined compressive strength test, leaching toxicity analysis and microscopic test. The results show that when the cement content is not less than 20%, 28 d unconfined compressive strength of the cement solidified sample meets the landfill strength requirements. Fly ash is an excellent auxiliary curing agent for cement solidified leachate sludge, and its enhancement effect on the unconfined compressive strength of cement solidified samples has an optimal dosage. 10% fly ash can replace 10% cement to achieve a better curing effect. The samples with 30% or 40% cement + 15% fly ash can meet the requirements of landfill strength and leaching toxicity at the same time.

Key words: leachate sludge; municipal solid waste incineration fly ash; solidification; heavy metal leaching toxicity

随着城市化,尤其是大型和特大型城市的发展,人口密度持续增加,生活垃圾清运量呈现指数式增长的态势.2021年中国的生活垃圾清运量已达到2.5亿t,其中30%采用卫生填埋处理^[1].新鲜和陈腐生活垃圾在填埋过程中将持续产生污染物浓度极高的渗滤液,其产量仅2020年即达到0.5亿t^[2-3].目前渗滤液通

常需要采用膜生物反应器(MBR)生化处理联合反渗透膜(RO)处理以实现达标排放的目标^[4-5].渗滤液在进行生化处理过程中将产生大量的渗滤液污泥(LS),其物理化学性质与常规的市政污泥相似,但具有更高的含水量和有机质含量,卫生填埋是其主要的处理方式^[6].然而,渗滤液污泥因其极高的含水量和有机质含

收稿日期:2023-10-11; 修订日期:2023-12-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52078142)

第一作者:梁仕华(1976—),男,湖北孝感人,广东工业大学教授,硕士生导师,博士. E-mail:liangshihuagdut@126.com

通讯作者:冯德奎(1985—),男,广东南海人,广东工业大学讲师,博士. E-mail:wolfuan@126.com

量而在天然状态下呈现流塑状,基本不具备强度,无法满足填埋场的填埋强度要求(无侧限抗压强度不小于50 kPa)^[7-8].因此,渗滤液污泥在填埋前需要进行有效的预处理.有机质中的腐殖酸对水泥水化反应有抑制作用,且对水化产物有分解作用^[9].硫铝酸盐水泥对抑制微生物的繁殖具有潜在作用^[10],同时其主要水化产物为钙矾石和铝胶(AH₃),相较于普通硅酸盐水泥(OPC)的水化产物氢氧化钙(CH)和水化硅酸钙凝胶(C-S-H)具有更好的抗酸性侵蚀性能^[11].因此本文选择硫铝酸盐水泥作为渗滤液污泥的主固化剂.

固化/稳定化技术是渗滤液污泥预处理的有效方法,而普通硅酸盐水泥是最常用的固化剂^[12].然而,硅酸盐水泥对高含水量和高有机质含量介质的固化效果不佳,甚至在水泥掺量较高的条件下仍然出现固化试样不成形的情况^[13].矿渣水泥、磷酸镁水泥和硫铝酸盐水泥(SAC)已被证明可有效固化含水量和有机质含量较高的软土和污泥^[14-16].虽然矿渣水泥、磷酸镁水泥和硫铝酸盐水泥可在一定程度上改善普通硅酸盐水泥对高含水量和高有机质含量介质固化效果较差的问题,但是其掺量一般比较高^[17].大量水泥的应用将消耗大量的自然资源和排放大量的二氧化碳,与中国提出的“碳达峰、碳中和”双碳国家战略部署相悖.已有研究表明,在水泥的基础上添加一定比例的外掺剂可有效优化水泥的固化效果^[18].但是,采用矿粉、石灰、石膏和钢渣等常规外掺剂作为水泥

固化渗滤液污泥的辅助固化剂不仅会侵占填埋场相对紧张的库容,也会增加相应的成本.

最近十年,垃圾焚烧发电厂的数量快速增加,相应的垃圾焚烧副产物产量激增,其中作为危废的飞灰,其产量已达到1 000万 t/年^[19].如何对其进行高效环保的处理已成为生活垃圾闭环处理系统中的关键棘手问题^[20].值得关注的是,垃圾焚烧飞灰(MSWI fly ash,以下简称飞灰)的矿物成分与水泥较为接近,在适当的条件下具有一定的胶凝活性^[21].已有研究表明,飞灰可有效提高固化剂的胶凝效应^[16,22-24].

本文采用硫铝酸盐水泥协同飞灰固化渗滤液污泥,分析水泥和飞灰掺量(质量分数,文中涉及的掺量、组成等均为质量分数)对渗滤液污泥固化试样无侧限抗压强度和浸出毒性的影响规律,探索复合固化剂的微观控制机制,以期对环境友好,高效环保的生活垃圾副产物(渗滤液污泥和飞灰)共处理技术的应用提供试验依据和科学支撑.

1 试验

1.1 试验材料

1.1.1 渗滤液污泥

渗滤液污泥取自中国南方某生活垃圾卫生填埋场,其在天然状态下呈现黑褐色、果冻状,表面粗糙、结构疏松且有刺激性气味,其表面形态、微观结构及粒度分布如图1所示.

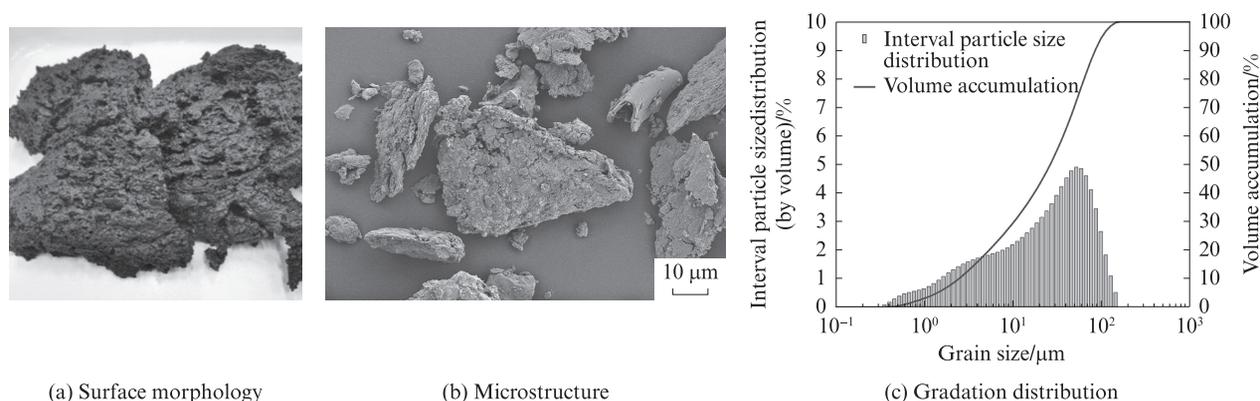


图1 渗滤液污泥的表面形态、微观结构及粒度分布

Fig. 1 Surface morphology, microstructure and gradation distribution of LS

渗滤液污泥的基本物理性质和矿物成分如表1和图2所示.由表1可以看出:渗滤液污泥的含水量和有机质含量非常高,分别达到761.1%和71.2%;其液限为414.2%,相应的液性指数达到2.29.由图2可以看出,渗滤液污泥的主要矿物成分为碳酸钙、碳酸镁钙和石英,同时还含有较多的可溶性氯化钠和氯化钾.此处有必要指出,实际上渗滤液污泥主要由

有机质构成,其矿物含量相对较低,而其中一半以上的有机质是以胞外聚合物和微生物的形式存在^[25].渗滤液污泥团聚体主要由污泥颗粒和胞外聚合物组成^[26].胞外聚合物覆盖于污泥颗粒表面并通过其不断分泌的胞外蛋白和多糖而使污泥颗粒紧密结合,进而形成多孔絮凝状结构,如图3所示.其中大量的水分被化学吸附于渗滤液污泥团聚体内部而难以通过

表1 渗滤液污泥的基本物理性质
Table 1 Basic physical properties of leachate sludge

Water content(by mass)/%	Organic content (by mass)/%	Specific gravity	pH value	Density/(g·cm ⁻³)	Plastic limit/%	Liquid limit/%	Liquidity index
761.1	71.2	1.59	7.1	1.01	144.5	414.2	2.29

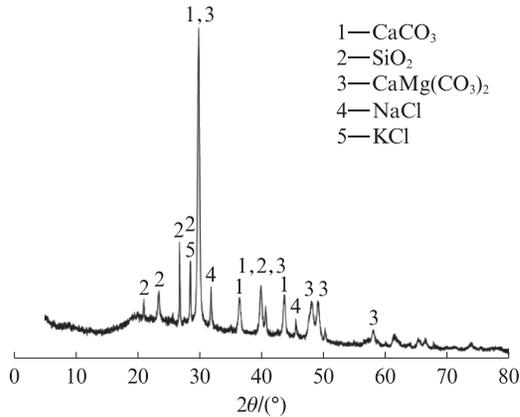


图2 LS的矿物成分
Fig. 2 Mineral composition of LS

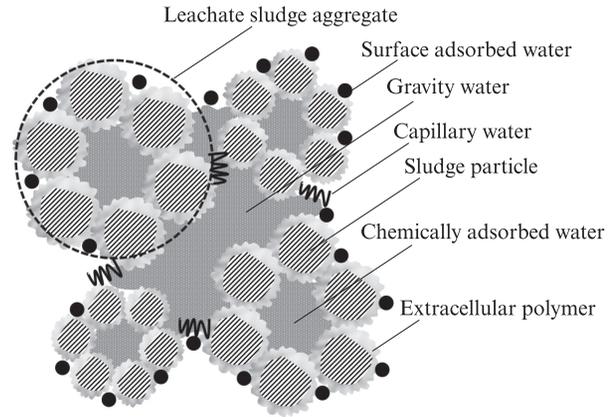


图3 LS中水的存在形式
Fig. 3 Water form in leachate sludge

物理方法去除.此外,由于渗滤液污泥结构疏松,污泥颗粒比表面积大且带负电荷^[25],其内部还存在重力水、毛细水以及表面吸附水.因此,渗滤液污泥的含水量非常高,达到761.1%.

1.1.2 水泥和飞灰

飞灰取自中国广州某垃圾焚烧发电厂,呈灰黑色粉末状,烘干后颜色变淡至灰白色,外观形态为不

规则的棉絮状,含水率低.

硫铝酸盐水泥和飞灰的化学组成如表2所示.由表2可以看出,飞灰具有与水泥相似的化学组成,因而具有一定的胶凝活性,同时也有望激发水泥颗粒的水化反应,促进更多的胶凝物质生成.为此,本文采用硫铝酸盐水泥协同飞灰对渗滤液污泥进行固化/稳定化.

表2 硫铝酸盐水泥和飞灰的化学组成
Table 2 Chemical composition (by mass) of SAC and MSWI fly ash

Material	CaO	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Other
SAC	47.07	10.07	11.54	24.37	2.70	1.13	0.09	0.49	0.99	0.25	1.30
MSWI fly ash	28.01	6.92	8.96	2.07	1.48	1.88	0.85	13.19	6.58	26.80	3.26

飞灰的矿物成分和微观结构分别如图4、5所示.由图4、5可以看出,飞灰的主要矿物成分为石英、碳酸钙、硫酸钙、氯化钠和氯化钾,其微观结构疏松多孔,颗粒尺寸小,比表面积大.

1.2 试样制备

设置水泥掺量(w_c)为10%、20%、30%、40%、50%,飞灰掺量(w_f)为0%、5%、10%、15%、20%,均以渗滤液污泥质量计.首先将称量好的水泥和飞灰掺入渗滤液污泥中,人工搅拌均匀,置于水泥胶砂搅拌机中搅拌5 min以形成均匀的混合浆体;然后将混合浆体分3层装入涂有凡士林的圆柱形PVC模具中(尺寸为39.1 mm×80.0 mm),每次置入混合浆体后即将模具置于振动台上振动2 min,以去除装样过程中形成的气泡;装样完毕后,将试样放于标准养护箱((20±2)°C,相对湿度大于95%)中养护24 h后脱

模,脱模后的试样继续放置于养护箱中养护至拟定龄期.

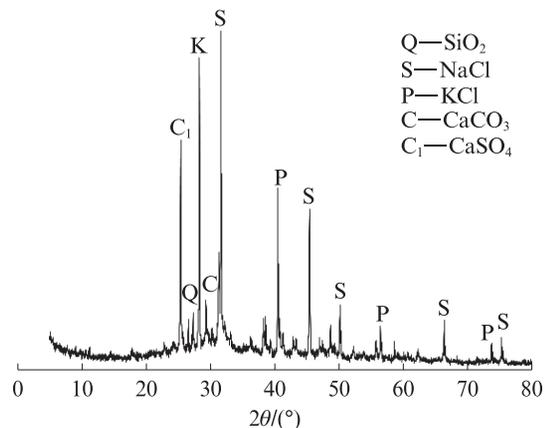


图4 飞灰的矿物成分
Fig. 4 Mineral composition of MSWI fly ash

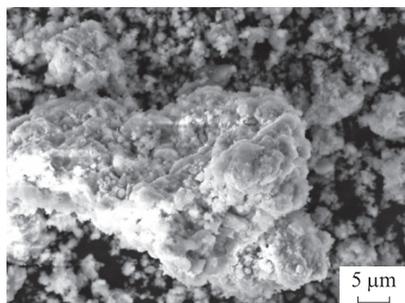


图5 飞灰的微观结构

Fig. 5 Microstructure of MSWI fly ash

1.3 测试方法

按照 GB/T 50123—2019《土工试验方法标准》对固化试样进行无侧限抗压强度试验.采用应变控制式无侧限压缩仪,加载速率为 1.6 mm/min.每组平行试样为 3 个,结果取平均.

采用硫酸硝酸法进行浸出毒性试验.首先将浓硫酸与浓硝酸以质量比 2:1 混合,加入去离子水中配置成 pH 值为 3.20 的浸提剂;接着取粉碎后的试样粉末以固液比 0.1 kg/L 与浸提剂倒入锥形瓶中混合,利用恒温水平震荡仪在 23 °C 下以 30 r/min 震荡 18 h;然后进行固液分离;最后采用电感耦合等离子体质谱仪进行重金属含量的测定.

将达到设计龄期的试样用无水乙醇淬冷后,放置在烘箱中于 65 °C 下烘 24 h,然后破碎,制成微观测试试样备用.采用场发射扫描电子显微镜(SEM)对试样进行微观形貌测试.采用 X 射线衍射仪(XRD)对试样进行矿物成分分析,扫描速率为 5(°)/min,步长为 0.02°.

2 结果与讨论

2.1 无侧限抗压强度

2.1.1 水泥掺量的影响

不掺加飞灰时,水泥固化渗滤液污泥(C-LS)试样的无侧限抗压强度(UCS)如图 6 所示.

由图 6 可以看出:C-LS 试样的 UCS 随水泥掺量增加而快速增加,随养护龄期延长而缓慢增加;当 $w_c \geq 20\%$ 时,各龄期下 C-LS 试样的 UCS 均满足填埋强度要求.硫铝酸盐水泥熟料中的石膏含量较高,其在水化过程中将生成水化硅酸钙(C-S-H)和钙矾石(ettringite)^[27].另外,硫铝酸盐水泥属于早强水泥,其 7 d 立方体抗压强度可达其 28 d 立方体抗压强度的 80% 以上^[28].因此,C-LS 试样的 UCS 随养护龄期延长仅略微增加.随着水泥掺量的增加,水泥水化反应生成的水化硅酸钙和钙矾石数量增加,水化产物对渗滤液污泥孔隙的填充效应及其与污泥颗粒的胶

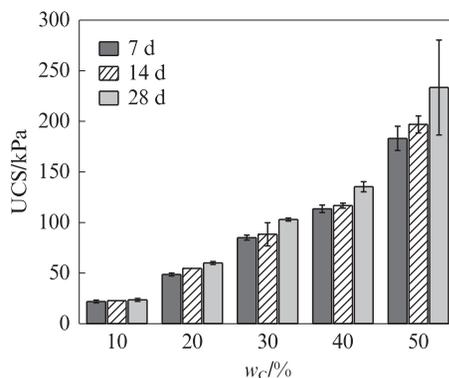


图6 水泥固化渗滤液污泥试样的无侧限抗压强度

Fig. 6 UCS of SAC solidified leachate sludge samples

结程度增加,因此 C-LS 试样的 UCS 增加.但值得指出的是,渗滤液污泥中 NaCl 含量较高,在水泥水化形成的碱性环境中,NaCl 将与水化产物生成不具凝胶效应的 Friedle 盐^[29],一方面损耗了部分水化产物,另一方面生成的 Friedle 盐以膜的形式覆盖于水泥熟料颗粒的表面而抑制其后续水化.此外,渗滤液污泥的有机质含量非常高,有机质中的腐殖酸会抑制水泥的水化反应和火山灰反应;同时,腐殖酸通过离子键和配位络合作用与水泥水解释放的 Ca^{2+} 发生反应,生成不溶于水和不具凝胶效应的钙质腐殖酸^[30].因此,虽然掺 20% 水泥固化试样的 UCS 即可满足填埋强度要求,但是 C-LS 试样的整体强度不高,表现为当水泥掺量达到 50% 时,C-LS 试样的 UCS 仅为 233.4 kPa.

2.1.2 飞灰掺量的影响

水泥协同飞灰固化渗滤液污泥(CF-LS)试样的无侧限抗压强度如图 7 所示.

需要指出的是,当飞灰掺量为 20%,水泥掺量为 10% 时,所得试样不成形,其 UCS 记为 0 kPa.由图 7 可以看出:CF-LS 试样的 UCS 随飞灰掺量增加呈现先增加后减小的趋势,说明掺入适量的飞灰可有效促进水泥的固化效果,提高试样的 UCS;而过量的飞灰会对水泥的固化效果产生负面影响,甚至导致复掺飞灰试样的 UCS 低于相同固化剂掺量下单掺水泥的试样;当水泥掺量 $w_c \leq 30\%$ 时,最优飞灰掺量为 5%,当 $w_c > 30\%$ 时,最优飞灰掺量为 15%;当 $w_c = 10\%$ 时,复掺 5%~20% 飞灰的 CF-LS 试样 28 d UCS 均小于 50 kPa,不满足填埋强度要求;当 $w_c = 20\%$ 时,复掺 5%~10% 飞灰的 CF-LS 试样 28 d UCS 大于 100 kPa,满足填埋强度要求,而复掺 15%~20% 飞灰的 CF-LS 试样 28 d UCS 小于 40 kPa,不满足填埋强度要求;当 $w_c \geq 30\%$ 时,复掺 0%~20% 飞灰的 CF-LS 试样 28 d UCS 均大于

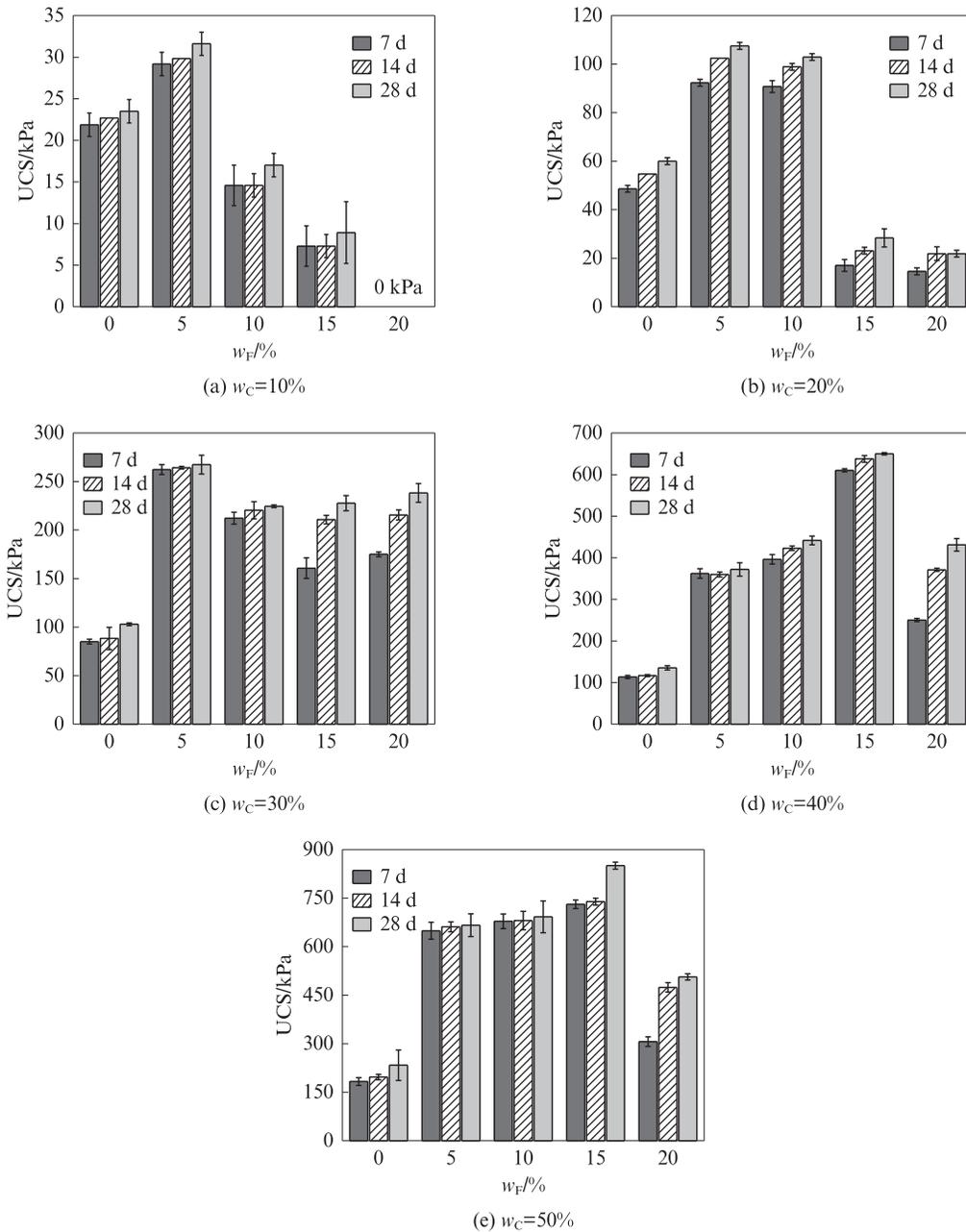


图7 水泥协同飞灰固化渗滤液污泥试样的无侧限抗压强度
Fig.7 UCS of SAC and MSWI fly ash solidified leachate sludge samples

100 kPa,满足填埋强度要求.

由图7还可以看出,在7、14、28 d龄期下:20%水泥+10%飞灰的CF-LS试样的UCS大于单掺30%水泥的C-LS试样;30%水泥+10%飞灰的CF-LS试样的UCS大于单掺40%水泥的C-LS试样;40%水泥+10%飞灰的CF-LS试样的UCS大于单掺50%水泥的C-LS试样.由此可知,以10%的飞灰替代10%的水泥即可使渗滤液污泥达到更好的固化效果.因此,采用飞灰作为水泥的部分替代品可有效实现有害废物资源化和水泥消耗减量化的节能环保目的,达到垃圾焚烧飞灰与渗滤液污泥的危废/固废“共处理”目标.

飞灰对水泥固化渗滤液污泥试样强度的提升作用主要体现在以下3个方面:①飞灰中的重金属元素对水泥水化反应有促进作用.飞灰中的重金属离子水解产生的氢离子对水泥熟料水化反应具有促进作用^[31];飞灰中的重金属离子与系统中的钙离子反应生成重金属氢氧化物,此过程消耗系统中的钙离子进而加速水泥熟料中硅酸三钙的分解^[32];飞灰中的重金属离子可有效平衡反应环境中的负电荷,提供水泥水化反应的成核靶点,促进水化产物的生成,从而提高固化试样的UCS^[33].②飞灰可抑制Friedle盐的生成^[29].飞灰具有较大的比表面积,对渗滤液污泥中的自由水有较强的吸附性,可以将部分水吸附在

其表面而形成一层结合水膜,使水泥-飞灰-污泥颗粒体系的混合更加均匀和充分;同时,自由水的减少可有效减少渗滤液污泥中可溶氯盐颗粒的溶解,降低反应体系中氯离子的浓度,进而抑制 Friedle 盐的生成,促进水泥的水化反应,从而提高固化试样的 UCS.③飞灰本身的胶凝活性对固化试样的强度具有提升作用^[20].飞灰的元素组成与水泥较为相似,并且飞灰的颗粒粒径非常小,因此飞灰本身具有一定的胶凝活性,可有效协同水泥发生水化反应,生成更多的胶凝物质,从而提高固化试样的 UCS.

值得指出的是,过量的飞灰将对水泥的固化效果产生负面影响,其主要影响机制体现在以下 2 个方面:①过量的飞灰参与固化污泥骨架的构建^[16].飞灰本身密度较低,呈松散的飞絮状,飞灰-水泥-污泥体系中,如飞灰掺量过高则剩余较多的飞灰将参与固化污泥的骨架构建,削弱骨架的刚度,导致固化试样的 UCS 降低.②飞灰中的 Al 元素与水泥水化环境中的 OH⁻ 反应生成氢气^[34],导致固化试样内部出现较多因氢气逸出而残留的孔洞,其骨架结构遭到削弱,UCS 相应降低.

2.2 浸出毒性分析

由 2.1 可知,虽然单掺 20% 水泥的 C-LS 试样的 UCS 可满足填埋强度要求,但是其强度处于较低水平,容易在受到外界扰动时快速降低.而复掺 30% 或 40% 水泥+15% 飞灰的 CF-LS 试样的固化效果较好,但 CF-LS 试样中含有重金属含量较高的飞灰和渗滤液污泥(其 Zn 元素含量大于 GB 16889—2008 标准^[26]中的限值).

渗滤液污泥和飞灰中均含有重金属元素,其浸出毒性测试结果如表 3 所示.由表 3 可以看出,渗滤液污泥中 Zn 元素和飞灰中 Cr、Cd、Pb、Zn 元素的浸出毒性大于规范限值.因此,需要对水泥/飞灰固化试样的浸出毒性进行分析,确保其重金属浸出毒性满足填埋场的填埋要求^[26],进而评估其适用性和有效性.为此,在 LS 固化效果已经满足填埋强度要求的前提下,着重对固化效果较优的复掺 30% 或 40% 水泥+15% 飞灰固化试样(分别记作试样 C30F15-LS 和 C40F15-LS)进行浸出毒性分析,结果如表 3 所示.

由表 3 可以看出,水泥协同飞灰固化试样的重金属浸出毒性均低于飞灰自身的浸出毒性和 GB 16889—2008 标准^[26]中的限值,因此水泥协同飞灰胶凝材料可有效固定渗滤液污泥中的重金属元素.水泥协同飞灰胶凝材料主要通过以下 4 种方式对渗滤液污泥中的重金属元素进行固定,其固定机理如图 8 所示:

表 3 固化试样重金属浸出毒性
Table 3 Leaching toxicity of solidified samples

Unit: mg/kg

Type	Leaching content				Limit value ^[26]
	LS	MSWI fly ash	C30F15-LS	C40F15-LS	
Hg	ND	14.35	2.32	0.75	25
Cd	ND	350.00	15.20	14.80	20
Cr	440.00	2 000.00	331.84	229.61	1 000
Ni	40.00	68.00	31.23	19.02	200
Pb	6.00	2 300.00	507.66	424.34	1 000
Zn	4 200.00	10 400.00	2 069.58	1 664.31	4 000

Note: ND indicates that the detection value is below the threshold.

①重金属被 C-S-H 凝胶物理吸附^[35];②重金属离子分别与钙矾石和 Friedel 盐中的 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 进行离子交换而被固定^[36-37];③重金属离子与环境中的阴离子团形成重金属盐而发生化学沉淀^[38];④重金属被物理包封于水泥协同飞灰胶凝材料内部^[39].

2.3 固化机理分析

为探索水泥协同垃圾焚烧飞灰对渗滤液污泥的固化机理,选择 28 d 龄期时 40% 水泥掺量下的典型 C-LS(记作 C40-LS)和 CF-LS 试样(飞灰掺量为 5%、10%、15% 和 20% 的试样分别记作 C40F5-LS、C40F10-LS、C40F15-LS、C40F20-LS)进行微观结构测试和矿物成分分析.

2.3.1 微观结构分析

不同飞灰掺量渗滤液污泥固化试样的 SEM 图如图 9 所示.

由图 9 可以看出:飞灰掺量为 0% 的试样 C40-LS 中存在大量未胶结的污泥团聚体,且试样内部的孔隙较多,微观结构较为松散,C-S-H 和钙矾石胶凝材料较少,难以对污泥团聚体进行有效胶结,其 UCS 仅为 135.3 kPa;飞灰掺量为 5% 的试样 C40F5-LS 微观结构较为密实,污泥团聚体表面覆盖较多的水泥协同飞灰水化产物,C-S-H 和钙矾石胶凝材料较多,但呈现分散分布的形态,未形成连续分布的胶结结构,其 UCS 较试样 C40-LS 增加 175%,但仍然只有 372 kPa;飞灰掺量为 10% 的试样 C40F10-LS 与试样 C40F5-LS 相似,表面有多种水化产物,但是存在明显的孔洞和裂隙,在极大程度上削弱了试样的强度增长,其 UCS 仅有 441.7 kPa;在飞灰掺量为 15% 的试样 C40F15-LS 中可观察到零星未参与反应的飞灰颗粒,污泥团聚体表面基本完全覆盖连续分布的 C-S-H 凝胶,部分钙矾石晶体与 C-S-H 凝胶形成空间互锁的胶结结构,可有效提高固化试样的骨架刚度,污泥团聚体被 C-S-H 和钙矾石

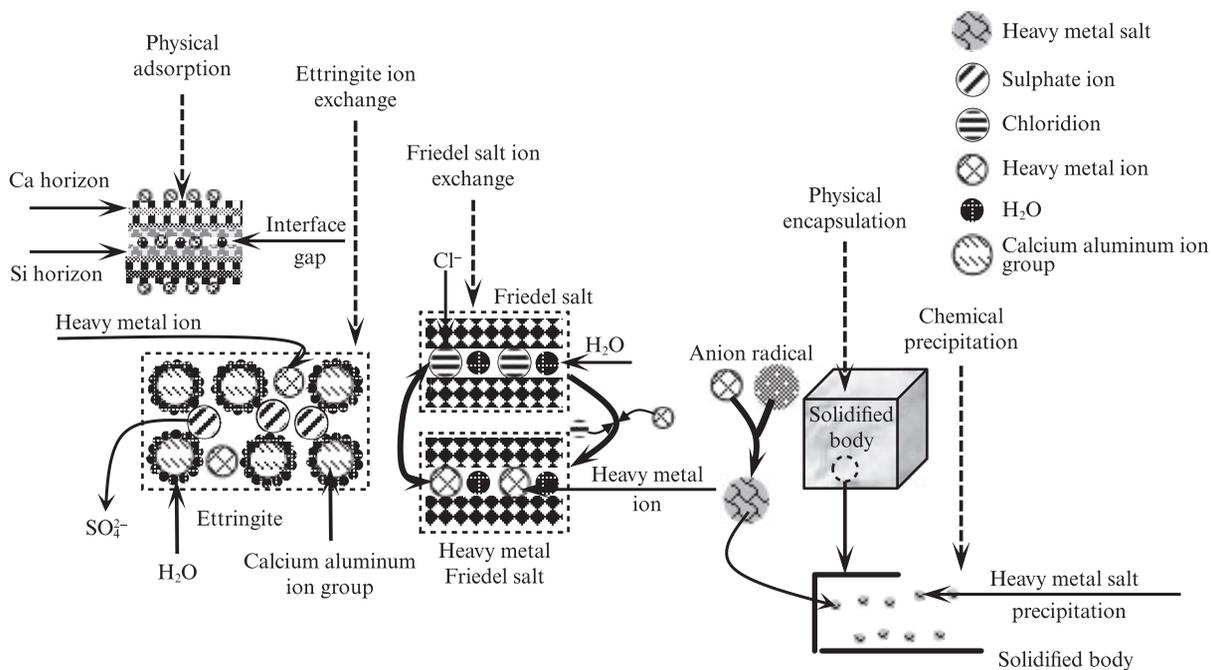


图8 水泥协同飞灰胶凝材料的重金属固定机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of heavy metal immobilization mechanism of SAC and MSWI fly ash^[38-39]

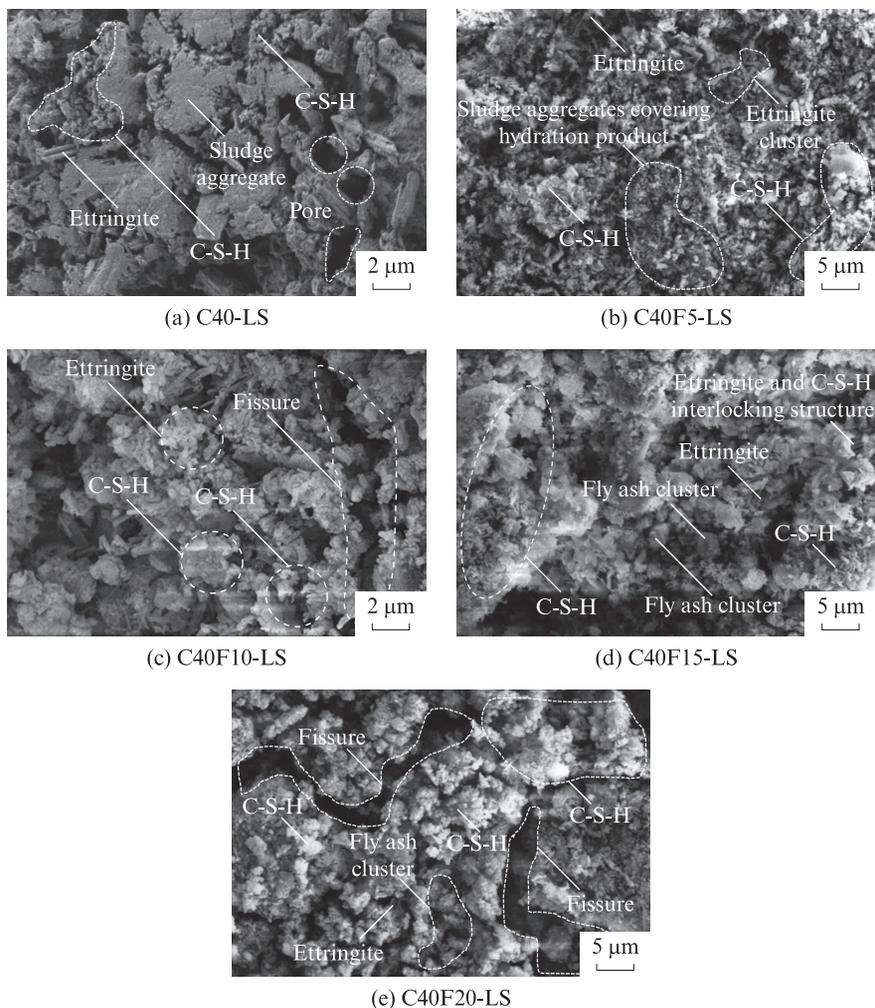


图9 不同飞灰掺量渗滤液污泥固化试样的SEM图

Fig. 9 SEM images of leachate sludge samples solidified by SAC and MSWI fly ash of different contents

胶凝材料有效包裹和胶结,其 UCS 较高,达到 650.0 kPa,是试样 C40-LS 的 4.8 倍;飞灰掺量为 20% 的试样 C40F20-LS 中仍然可以观察到连续分布的 C-S-H 凝胶,但其内部存在未参与反应的飞灰团簇,说明此时飞灰已过量,轻质低强的飞灰开始参与固化试样的骨架构建,导致骨架刚度降低,过量飞灰中的 Al 元素与水泥水化过程中产生的 OH⁻ 反应生成氢气,由此导致试样内部出现延伸长度和张开宽度较大的裂隙,固化试样的微观结构进一步劣化,其 UCS (431.1 kPa) 较试样 C40F15-LS 有所降低,但仍高于试样 C40-LS (135.3 kPa)。总体而言,CF-LS 试样水化产物的生成数量与分布形态与 C-LS 试样有较大的不同,说明飞灰的掺入改变了水泥的水化特性,同时利用自身的胶凝活性,促进了固化试样内部水化产物的生成,提高了固化试样的 UCS。

2.3.2 矿物成分分析

不同飞灰掺量渗滤液污泥固化试样的 XRD 图谱如图 10 所示。

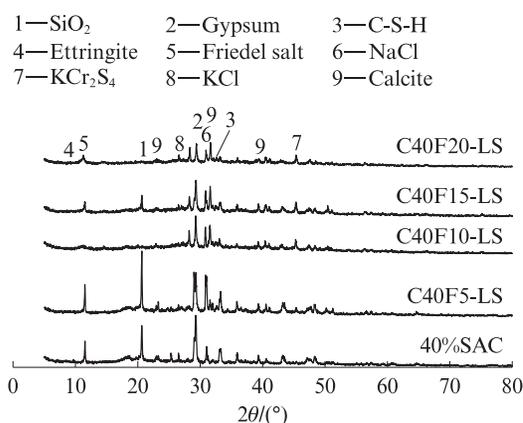


图 10 不同飞灰掺量渗滤液污泥固化试样的 XRD 图谱
Fig. 10 XRD patterns of leachate sludge samples solidified by SAC and MSWI fly ash of different contents

由图 10 可以看出:(1)固化试样中均检出 C-S-H 和钙矾石的衍射峰,说明水泥协同飞灰的主要水化产物为 C-S-H 凝胶和钙矾石晶体;同时,复掺飞灰的 CF-LS 试样中 C-S-H 和钙矾石的衍射峰显著高于单掺水泥的 C-LS 试样,说明飞灰可有效促进水泥的水化反应,生成更多的水化产物,进而提高固化试样的 UCS^[40];但是飞灰掺量为 20% 的试样 C40F20-LS 中 C-S-H 和钙矾石的衍射峰较飞灰掺量为 15% 的试样 C40F15-LS 有所降低,说明过量的飞灰会抑制水泥的水化反应,导致固化试样的 UCS 降低。(2)固化试样中同时也检出石膏(gypsum)的衍射峰。石膏是硫铝酸盐水泥的重要组成矿物^[28]。复掺飞灰的 CF-LS 试样中石膏衍射峰明显小于单掺水泥的 C-LS 试样,

说明飞灰可促进石膏的反应而生成钙矾石晶体,即促进水泥的水化反应。(3)固化试样中还检出 Friedel 盐的衍射峰,对于飞灰掺量为 0% 的试样 C40-LS,其 XRD 图谱中 Friedel 盐的衍射峰较高,说明参与反应的氯离子来源于渗滤液污泥;对于飞灰掺量较高的试样 C40F5-LS 和 C40F20-LS,其 XRD 图谱中 Friedel 盐的衍射峰已相对较低,说明 Friedel 盐的衍射峰随着飞灰掺量的增加而减小,即飞灰的掺入可抑制体系中 Friedel 盐的生成。这是因为,随着飞灰掺量的增加,固化试样内部生成的 C-S-H 和钙矾石胶凝材料增加,由此可更好地胶结和包封渗滤液污泥团聚体,减小其中的 NaCl 晶体在水中的溶解,进而降低反应环境中的 Cl⁻ 浓度,抑制 Friedel 盐的生成。(4)此外,CF-LS 试样中检出了 KCl 的衍射峰,其主要来源为试样中未参与反应的飞灰。试样 C40-LS 和 C40F5-LS 中 KCl 的衍射峰强度较低;而试样 C40F20-LS 中 KCl 的衍射峰强度较高,说明此时飞灰的掺入已经过量,宏观上表现为试样 C40F20-LS 的 UCS 与试样 C40F15-LS 相比有所降低。(5)值得指出的是,CF-LS 试样中还检出了重金属盐 KCr₂O₄ 的衍射峰,说明渗滤液污泥和飞灰中的部分重金属经过化学沉淀而包封于固化试样内部^[38]。

3 结论

(1)硫铝酸盐水泥协同垃圾焚烧飞灰可有效地对渗滤液污泥进行固化。固化试样的无侧限抗压强度随水泥掺量增加而增加,当水泥掺量大于 20% 时,水泥固化试样在各试验龄期条件下的无侧限抗压强度满足填埋场的填埋强度要求(不小于 50 kPa)。

(2)垃圾焚烧飞灰可有效提高硫铝酸盐水泥对渗滤液污泥的固化效果,固化试样的无侧限抗压强度随飞灰掺量增加呈现先增大后减小趋势,最优飞灰掺量分别为 5% (水泥掺量不大于 30%) 和 15% (水泥掺量不小于 40%)。飞灰作为水泥的部分替代品可有效实现有害废物资源化和水泥消耗减量化的节能目标,达到飞灰与渗滤液污泥的危废/固废“共处理”目标。

(3)硫铝酸盐水泥协同垃圾焚烧飞灰胶凝材料可对飞灰中的重金属元素进行有效固定。复掺 30% 或 40% 水泥+15% 飞灰试样的重金属浸出毒性远小于飞灰本身及规范限值,水泥掺量不小于 30% 的复掺飞灰固化试样可同时满足填埋强度和浸出毒性要求。

(4)硫铝酸盐水泥协同垃圾焚烧飞灰胶凝材料主要通过物理吸附、离子交换、化学沉淀和物理包封

4种方式实现对重金属的固定.

参考文献:

- [1] 中国国家统计局. 中国统计年鉴—2022[M]. 北京:中国统计出版社, 2021.
National Bureau of Statistics of China. China statistical yearbook—2022[M]. Beijing: China Statistics Press, 2021. (in Chinese)
- [2] CHENG X Q, WEI C, KE X, et al. Nationwide review of heavy metals in municipal sludge wastewater treatment plants in China: Sources, composition, accumulation and risk assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 437:129267.
- [3] ABUNAMA T, MOODLEY T, ABUALQUMBOZ M, et al. Variability of leachate quality and polluting potentials in light of leachate pollution index (LPI) - A global perspective[J]. *Chemosphere*, 2021, 282:18.
- [4] WISZNIOWSKI J, ROBERT D, SURMACZ-GORSKA J, et al. Landfill leachate treatment methods: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2006, 4(1):51-61.
- [5] RENOU S, GIVAUDAN J G, POULAIN S, et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3):468-493.
- [6] WU C, TANG M, ZHANG H, et al. Effect of the physicochemical properties of municipal sludge from different areas in China and their influence on dewatering performance[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(1): 271-278.
- [7] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 生活垃圾卫生填埋处理技术规范:GB 50869—2013[S]. 北京:中国计划出版社, 2013.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Technical code for municipal solid waste sanitary landfill:GB 50869—2013[S]. Beijing:China Planning Press, 2013. (in Chinese)
- [8] 中国环境保护部. 生活垃圾填埋场渗滤液处理工程技术规范: HJ 564—2010[S]. 北京:中国环境出版社, 2010.
Ministry of Environmental Protection of China. Leachate treatment project technical specification of municipal solid waste landfill:HJ 564—2010[S]. Beijing:China Environmental Science Press, 2010. (in Chinese)
- [9] FENG G H, GUO Y B, TAN W. Effects of thermal hydrolysis temperature on physical characteristics of municipal sludge[J]. *Water Science and Technology*, 2015, 72(11):2018-2026.
- [10] ALEXANDER M G, FOURIE C. Performance of sewer pipe concrete mixtures with portland and calcium aluminate cements subject to mineral and biogenic acid attack[J]. *Materials and Structures*, 2011, 44(1):313-330.
- [11] TREMBLAY H, DUCHESNE J, LOCAT J, et al. Influence of the nature of organic compounds on fine soil stabilization with cement[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2002, 39(3): 535-546.
- [12] 王荣,董俊全,范衍琦,等. 超高含水率泥炭土的固化机理及强度特性[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(10):1047-1054.
- [13] 宋树祥,郑超,杨昆,等. 掺砂水泥固化华南滨海软土的强度和干湿循环特性试验研究[J]. *工业建筑*, 2023, 53(12):190-197.
SONG Shuxiang, ZHENG Chao, YANG Kun, et al. Experimental study on strength and dry-wet cycle characteristics of coastally soft soil in south China cemented by sand and cement[J]. *Industrial Construction*, 2023, 53(12):190-197. (in Chinese)
- [14] 徐超,郭宏峰,杨晓明,等. 普硅水泥和矿渣水泥加固滨海软土效果对比分析[J]. *岩土力学*, 2009, 30(9):2737-2740.
XU Chao, GUO Hongfeng, YANG Xiaoming, et al. Comparison analyses of the effects of marine soft soil improved by Portland cement and slag cement[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2009, 30(9):2737-2740. (in Chinese)
- [15] 俞良晨,闫超,郭书兰,等. 有机质含量对磷酸镁水泥固化土性质的影响研究[J]. *工程地质学报*, 2020, 28(2):335-343.
YU Liangchen, YAN Chao, GUO Shulan, et al. Study on the effect of organic content on properties of magnesium phosphate cement solidified soil[J]. *Journal of Engineering Geology*, 2020, 28(2):335-343. (in Chinese)
- [16] 梁仕华,冯德奎. 硫铝酸盐水泥协同垃圾焚烧副产物固化浓缩液污泥的强度和水稳定性试验研究[J]. *岩土力学*, 2022, 43(6): 1453-1468.
LIANG Shihua, FENG Deluan. Experimental study on strength and water stability of concentrated solution sludge solidified with sulfoaluminate cement collaborating waste incineration by-products[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2022, 43(6): 1453-1468. (in Chinese)
- [17] 李青,姚凯,李俊潼,等. 氢氧化钙对碱矿渣材料硫酸盐结晶破坏的抑制机理[J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(4):437-442, 448.
LI Qing, YAO Kai, LI Juntong, et al. Inhibition mechanism of calcium hydroxide on sulfate crystallization damage of alkali-activated slag materials[J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(4):437-442, 448. (in Chinese)
- [18] ZHAO H, SUN W, WU X M, et al. The properties of the self-compacting concrete with fly ash and ground granulated blast furnace slag mineral admixtures[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 95:66-74.
- [19] TAN L, MENG Y, JU T, et al. Synthesis and application of geopolymers from municipal waste incineration fly ash(MSWI FA) as raw ingredient-A review[J]. *Resources, Conservation & Recycling*, 2022, 182:106308.
- [20] FAN C C, WANG B M, QI Y, et al. Characteristics and leaching behavior of MSWI fly ash in novel solidification/stabilization binders[J]. *Waste Management*, 2021, 131:277-285.
- [21] CHEN W M, WANG F, LI Z, et al. A comprehensive evaluation of the treatment of lead in MSWI fly ash by the combined cement solidification and phosphate stabilization process[J]. *Waste Management*, 2020, 114:107-114.
- [22] CHEN Z L, LU S Y, TANG M L, et al. Mechanical activation of fly ash from MSWI for utilization in cementitious materials[J].

- Waste Management, 2019, 88:182-190.
- [23] QIAN G R, CAO Y L, CHUI P C, et al. Utilization of MSWI fly ash for stabilization/solidification of industrial waste sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 129(1-3):274-281.
- [24] 王玉莹, 支丽玲, 马鑫欣, 等. 好氧颗粒污泥胞外聚合物组分特征分析[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2020, 52(2):153-160.
WANG Yuying, ZHI Liling, MA Xinxin, et al. Characterization of extracellular polymeric substances from aerobic granular sludge [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2020, 52(2): 153-160. (in Chinese)
- [25] 蒋心茹, 姬高升, 刘杨, 等. 市政污泥胞外聚合物(EPS)的形成过程与解聚方法研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2020, 26(5): 1282-1289.
JIANG Xinru, JI Gaosheng, LIU Yang, et al. Overview of extracellular polymeric substance (EPS) generation and disaggregation in municipal sewage sludge[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2020, 26(5):1282-1289. (in Chinese)
- [26] 中国环境科学研究院. 生活垃圾填埋场污染控制标准: GB 16889—2008[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
Chinese Research Academy of Environmental Sciences. Standard for pollution control on the landfill site of municipal solid waste: GB 16889—2008[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008. (in Chinese)
- [27] BALONIS M, LOTHENBACH B, LE SAOUT G, et al. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(7): 1009-1022.
- [28] 建筑材料科学研究院水泥研究所. 硫铝酸盐水泥水化、硬化及其特性[J]. 硅酸盐学报, 1978, 6(3):123-140, 225.
Cement Research Division, Research Institute of Building Materials. Hydration and hardening of sulfoaluminate cement and its properties[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1978, 6(3):123-140, 225. (in Chinese)
- [29] XING H F, YANG X M, XU C, et al. Strength characteristics and mechanisms of salt-rich soil-cement [J]. Engineering Geology, 2009, 103(1/2):33-38.
- [30] CHEN H E, WANG Q. The behaviour of organic matter in the process of soft soil stabilization using cement[J]. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 2006, 65(4): 445-448.
- [31] CHEN Q Y, HILLS C D, TYRER M, et al. Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(3): 817-825.
- [32] CHEN Q Y, TYRER M, HILLS C D, et al. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review [J]. Waste Management, 2009, 29(1):390-403.
- [33] TAN J W, DE VLIIEGER J, DESOMER P, et al. Co-disposal of construction and demolition waste(CDW) and municipal solid waste incineration fly ash (MSWI FA) through geopolymer technology[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 362:132502.
- [34] KIM J Y, AN J W, NAM B H, et al. Investigation on the side effects of municipal solid waste incineration ashes when used as mineral addition in cement-based material[J]. Road Materials and Pavement Design, 2016, 17(2):345-364.
- [35] TANG J F, SU M H, WEI L Z, et al. Comprehensive evaluation of the effectiveness on metals recovery and decontamination from MSWI fly ash by an integrating hydrometallurgical process in Guangzhou[J]. Science of the Total Environment, 2020, 728, 138809.
- [36] HAVUKAINEN J, ZHAN M X, DONG J, et al. Environmental impact assessment of municipal solid waste management incorporating mechanical treatment of waste and incineration in Hangzhou, China[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 141: 453-461.
- [37] ZHANG Y Y, WANG L, CHEN L, et al. Treatment of municipal solid waste incineration fly ash: State-of-the-art technologies and future perspectives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 411:125132.
- [38] QUINA M J, BORDADO J C, QUINTA-FERREIRA R M. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview[J]. Waste Management, 2008, 28(11), 2097-2121.
- [39] JIANG G H, MIN X B, KE Y, et al. Solidification/stabilization of highly toxic arsenic-alkali residue by MSWI fly ash-based cementitious material containing Friedel's salt: Efficiency and mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 425: 127992.
- [40] YU J C, QIAN J S, TANG J Y, et al. Effect of ettringite seed crystals on the properties of calcium sulfoaluminate cement[J]. Construction and Building Materials, 2019, 207:249-257.