

文章编号: 1000-7598 (2013) 03-0751-06

垃圾焚烧飞灰水泥固化体强度稳定性研究

李江山, 薛 强, 胡竹云, 李先旺

(中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室, 武汉 430071)

摘 要: 针对垃圾焚烧飞灰安全处置技术要求, 采用水泥对其进行固化、稳定化处理, 研究了不同水泥添加量、不同养护时间和渗沥液浸泡时间对固化体无侧限抗压强度及破坏特性的影响, 并对垃圾渗沥液的侵蚀机制进行了分析。结果表明: 当水泥添加量小于 5%, 养护时间小于 3 d 时, 飞灰固化体在渗沥液浸泡下迅速解体, 垃圾渗沥液的侵蚀对飞灰固化体的强度有较大的影响, 浸泡后的固化体呈现出明显的应变软化特征, 而未经浸泡的固化体的强度增长符合 $y=a[1-\exp(-bt)]$ 模式。随着水泥添加量及养护时间的增加, 飞灰固化体无侧限抗压强度增加, 破坏应变减小, 而随着浸泡时间的增加, 飞灰固化体的无侧限抗压强度先增大后减小, 转折点大约在 5~7 d, 破坏应变近似呈线性增大。渗沥液对飞灰固化体的侵蚀主要是其成分抑制了固化体水化反应和破坏了水化产物。研究成果可为垃圾焚烧飞灰的安全处置技术提供理论依据和参数支持。

关 键 词: 垃圾焚烧飞灰; 固化/稳定化; 渗沥液; 无侧限抗压强度

中图分类号: TU 411

文献标识码: A

Study of strength stability of municipal solid waste incinerator fly ash solidified by cement

LI Jiang-shan, XUE Qiang, HU Zhu-yun, LI Xian-wang

(State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

Abstract: According to the technical requirements of safe disposal of municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash, the fly ash is solidified by cement. The unconfined compression strength and destruction characteristics of fly ash solidified blocks with different cement contents, curing times and soaking times are studied. Then the erosion mechanism of leachate is analyzed. The test results show that the fly ash solidified blocks are destructed quickly after soaking in leachate with cement content less than 5% and curing time less than 3 days. The erosion of leachate has a great influence on the strength of fly ash solidified blocks. The fly ash solidified blocks present an obvious strain softening characteristic after soaking. The strength of fly ash solidified blocks without soaking in leachate accords with the mode of $y=a[1-\exp(-bt)]$. With the increase of cement content and curing time, the unconfined compression strength increases and the failure strain decreases. But with the increase of soaking time, the strength increases firstly and then decreases; the turning point is about on 5-7 days; and the failure strain increases linearly. The erosion mechanism is that leachate can inhibit hydration reaction and destroy hydration products of fly ash solidified blocks. The results can provide theoretical basis and data support for the safe disposal of MSWI fly ash.

Key words: municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash; solidification/stabilization; leachate; unconfined compression strength

1 引 言

焚烧技术是垃圾处理技术中应用较早、技术较成熟且符合垃圾处理“三化”原则的热化学处置技术之一^[1]。随着城市生活垃圾产量的激剧增加, 焚烧将成为垃圾处理的最主要方式, 据估计, 我国垃圾焚烧处理率在 2011 年有望达到 24%。但焚烧法产生的飞灰、尾渣含有各种较高浸出浓度的重金属元素, 例如 Pb、As、Cr 和 Cd 等^[2], 同时, 飞灰中还

富集大量的二恶英类有机物质, 因此, 垃圾焚烧飞灰是一种同时具有重金属和持久性有机物危害特性的危险废物, 对人体健康和生态环境具有极大的危害性^[3-4], 因此, 在对其进行最终处置前须经过无害化处理。

目前飞灰的无害化处理技术有固化、稳定化、酸或其他溶剂洗提法等^[5]。前者因其具有操作简单、处理效果好、成本低等优势, 已成为国际上普遍采用的处理方法^[6-7]。

收稿日期: 2012-02-29

基金项目: 国家自然科学基金专项基金(No. 50927904)和面上项目(No. 11002153); 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(No. KZCX2-YW-QN114)。第一作者简介: 李江山, 男, 1987 年生, 硕士研究生, 主要从事污染土多相体作用效应与修复技术研究。E-mail: whrsmjsh@163.com

飞灰经固化、稳定化处理后一般将进行填埋最终处置,我国《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB16889-2008)^[8]对垃圾飞灰入场条件作了较严格的规定,因此,众多学者将入场前飞灰固化体的浸出毒性作为飞灰处理效果评价的标准^[9-10],而对于飞灰固化体强度的系统研究鲜有报道。事实上,固化体强度也是一重要指标,当固化体因强度降低而解体破坏时,其环境风险增大。同时,飞灰固化体进入填埋场后将受到垃圾渗沥液的长期浸泡,其强度将会发生变化,目前,国内外学者在这方面的研究还是空白。

本文采用普通硅酸盐水泥对垃圾焚烧飞灰进行固化、稳定化处理,通过渗沥液对不同水泥添加量和不同养护时间飞灰固化体进行不同龄期的浸泡,研究飞灰固化体无侧限抗压强度和破坏特性及水泥添加量、养护时间、浸泡时间的影响规律,并简要分析渗沥液对飞灰水泥固化体的侵蚀机制。

2 试验材料与试验方法

2.1 试验材料

飞灰样品取自广州李坑垃圾焚烧厂,该厂采用高温机械炉排焚烧系统,烟气净化系统采用石灰半干法尾气净化,布袋除尘器除尘的工艺。飞灰主要由除尘器捕集下来的颗粒物,由烟气反应塔中的反应产物和未反应物组成。在焚烧炉满负荷稳定运行时,采集了飞灰样品。

飞灰是垃圾在高温焚烧过程中形成的以Ca、Si、Al、Fe的化合物为主要成份的非均质颗粒物,采用X射线荧光光谱仪测定焚烧飞灰的主要成分,垃圾焚烧飞灰的主要成分及含量见表1。

试验用垃圾渗沥液取自武汉市某垃圾填埋场,该渗沥液未经处理,其化学成分及含量见表2,COD_{cr}为化学需氧量。

试验用水泥为华新牌32.5#普通硅酸盐水泥,水为生活用自来水。

表1 飞灰化学成分(单位:%)

Table 1 Chemical components of fly ash (unit: %)

CaO	Cl	SO ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	CO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
44.31	20.74	8.25	8.00	4.77	3.44	1.62	2.89	4.13	2.37

表2 垃圾渗沥液化学成分(单位:mg/L)

Table 2 Chemical components of leachate (unit: mg/L)

COD _{cr}	NH ₃ -N	硬度	NO ₃ ⁻	H ⁺	Cl	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
7574	328	821	7.25	638.34	198.18	875.06	206.72	0.01	113.33

2.2 试验方法

试验方案设计如表3所示,将飞灰过2mm筛,称取飞灰和水泥,混合均匀后倒入砂浆搅拌机中,加入自来水,水:(飞灰+水泥)=1:5,先慢速搅拌2min,再快速搅拌3min。采用试样筒(高为8cm,直径为4cm)进行制样,分3层压实成型,试样干密度控制为1.8g/cm³,24h后拆膜,并放于标准养护箱(温度20±2℃,湿度95%以上)中养护,达到养护龄期的试样放于垃圾渗沥液中进行浸泡,以蒸馏水浸泡作对比,试样编号为CK。为保证浸泡过程中渗沥液性质稳定,浸泡箱试验前密封。用滤纸拭去浸泡好的试样周围的残余渗沥液,试样无侧限抗压强度采用《土工试验方法标准》(GB/T50123-1999)^[11]进行测定,轴向应变速率为每分钟应变3%,仪器采用YYW-1新标准石灰土无侧限压力仪。试验过程如图1所示。

在试样浸泡过程中发现,C1试样浸泡7h后散落,C2试样浸泡3d后出现较大的开裂裂缝并破坏,D1、D2试样分别浸泡5h和26h后破坏,D5试样

浸泡5d后出现较大开裂裂缝,F4试样浸泡48d后破坏,E5试样浸泡60d后出现较大开裂裂缝。余下的试样在浸泡过程中都会出现不同程度的剥落现象。

表3 试验方案设计

Table 3 Experimental scheme

试样编号	水泥添加量/%	养护时间/d	浸泡时间/d	试样编号	水泥添加量/%	养护时间/d	浸泡时间/d
A1	10	1	0	C4	10	3	5
A2	10	3	0	C5	20	3	5
A3	10	5	0	D1	10	1	5
A4	10	8	0	D2	10	2	5
A5	10	12	0	D3	10	5	5
A6	10	15	0	D4	10	7	5
A7	10	20	0	D5	20	2	5
A8	10	28	0	E1	20	3	1
B1	20	1	0	E2	20	3	7
B2	20	3	0	E3	20	3	10
B3	20	5	0	E4	20	3	20
B4	20	8	0	E5	20	3	60
B5	20	12	0	F1	10	3	1
B6	20	15	0	F2	10	3	7
B7	20	20	0	F3	10	3	10
B8	20	28	0	F4	10	3	20
C1	0	3	5	F5	10	3	60
C2	5	3	5	CK	10	3	5
C3	8	3	5				



图 1 试验过程
Fig.1 Test process

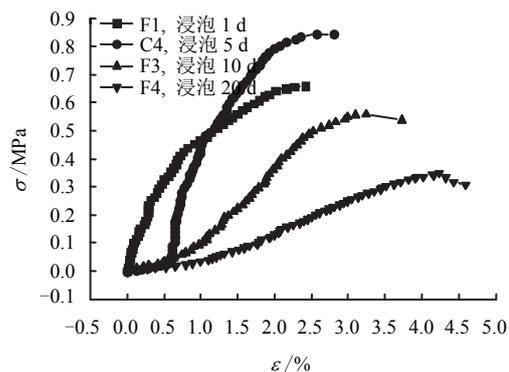
3 试验结果分析

3.1 应力-应变特性

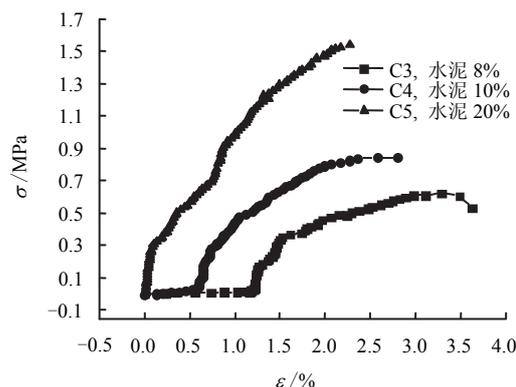
图 2(a)为渗沥液不同浸泡时间作用下的飞灰固化体应力-应变曲线，试样水泥添加量为 10%，养护时间为 3 d。由图可见，各试样应力-应变曲线差异较大，固化体达到极限强度后，很快出现脆性破坏。随着浸泡时间的增加，飞灰固化体应力-应变曲线由应变硬化向应变软化转变。无侧限抗压强度先增大后减小，其机制主要是：在渗沥液浸泡前期，飞灰和水泥的水化作用剧烈，水化作用对飞灰水泥固化体强度的增长作用大于渗沥液侵蚀对固化体强度增长的抑制和破坏作用，而后期水化反应作用逐渐减弱。飞灰固化体的破坏应变持续增大，这是由于渗沥液侵蚀作用下飞灰水泥水化反应受阻及水化产物水解，飞灰固化体强度增加受抑制，应力随应变增长缓慢。

图 2(b)为不同水泥添加量的飞灰固化体的应力-应变曲线，试样养护时间为 3 d，渗沥液浸泡 5 d。图中部分曲线起始端很平缓是由于试样表面松散，试验过程中应变增长速度远大于应力。0%、5%添加量的试样在浸泡过程中已破坏，因此，在实际工程中，应避免水泥添加量过少对飞灰固化体强度的影响，建议其添加量应不小于 10%。从图中可以得到，水泥添加量对飞灰固化体的强度影响较大，随着水泥添加量的增加，飞灰固化体的抗压强度增加，破坏应变减小。当水泥添加量为 20%时，浸泡后的试样仍然呈现出持续应变硬化现象，无侧限抗压强度达到了 1.54 MPa。主要原因是大量水泥水化作用产物形成的凝胶体将飞灰颗粒团包裹，致密的结构阻碍了渗沥液的浸入。

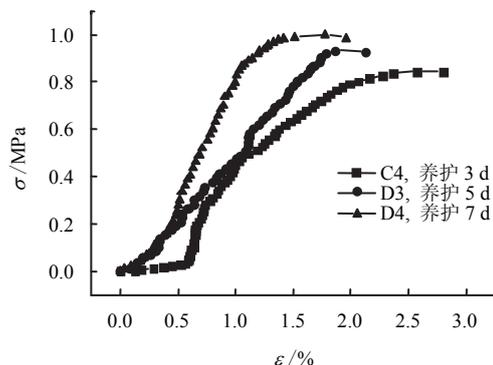
图 2(c)为不同养护时间飞灰水泥固化体应力-应变曲线，试样水泥添加量为 10%，渗沥液浸泡 5 d。养护时间 1 d 和 2 d 下的固化体在浸泡中已经破坏。



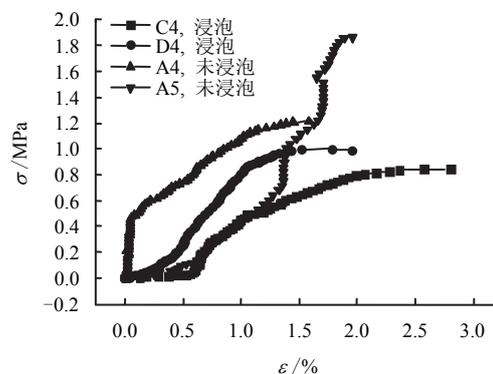
(a) 不同浸泡时间的影响



(b) 不同水泥添加量的影响



(c) 不同养护时间的影响



(d) 渗沥液浸泡、未浸泡的影响

图 2 飞灰固化体应力-应变曲线

Fig.2 Stress-strain curves of fly ash solidified blocks

从图中可以得到，延长飞灰固化体的养护时间可以提高其抗渗沥液侵蚀的能力。随着养护时间的增加，

飞灰固化体的抗压强度提高,破坏应变减小。养护时间内,飞灰、水泥和水充分反应,固化体强度提高,结构变得紧密,稳定后的固化体受垃圾渗沥液的影响较小。在实际工程中,考虑到现场场所空间的限制,固化体养护时间不应小于3 d,以减小渗沥液浸泡对飞灰固化体强度的影响。

图2(d)为垃圾渗沥液浸泡和未浸泡作用下的飞灰水泥固化体应力-应变曲线对比图,从图中可以看出,渗沥液浸泡对飞灰固化体的侵蚀作用明显,未浸泡样的抗压强度增长较快(1.21~1.86 MPa),侵蚀作用使飞灰固化体强度大大降低,应力-应变曲线向应变软化转化。在飞灰固化体最终填埋处置过程中,应分区对其进行填埋,避免渗沥液的侵蚀。

3.2 抗压强度特性

图3反映了垃圾渗沥液浸泡时间对不同水泥添加量飞灰固化体无侧限抗压强度的影响,试样养护时间为3 d。由图可知,对于某一处理水平的飞灰固化体,渗沥液浸泡会大大降低其强度。在不同浸泡时间范围内,其强度变化又是不同的,在浸泡前期,飞灰固化体抗压强度有一定提高,但当浸泡时间继续增加,其强度会持续降低,直至解体破坏,强度从升高到降低的转折点大约在5~7 d。

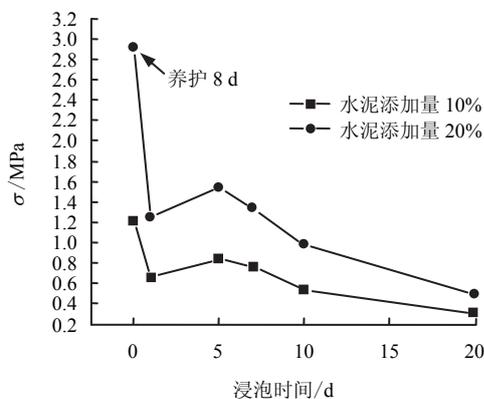


图3 渗沥液浸泡时间对飞灰固化体抗压强度影响
Fig.3 Effect of soaking time of leachate on compressive strength of fly ash solidified blocks

飞灰固化体强度是反映固化效果的重要指标,抗压强度能充分反映飞灰固化体在复杂运输条件及填埋处置条件下的抗解体性能,为研究飞灰水泥固化体自然强度增长特性,取水泥添加量分别为10%、20%,养护龄期为别为1、3、5、8、12、15、20、28 d。从图4中可以得到,固化体抗压强度随养护时间呈现指数增长关系,强度增长主要集中在5~15 d,当水泥添加量为10%时,强度从1.09 MPa增

加到2.24 MPa,养护后期强度变化不大。固化体强度主要是由水泥水化作用产生的,水泥中的熟料矿物和飞灰中加入的水迅速发生化学反应,生成具有空间网络结构的水合硅酸钙和水合铝酸钙等水合产物,同时,也会生成大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 属于一种碱性激发剂,可快速激发飞灰中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等氧化物的活性,活性 SiO_2 和 Al_2O_3 等具有不饱和键,能与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 电离出的 Ca^{2+} 在有水环境下形成硅酸钙和铝酸钙等水化物。水化物的胶凝作用将飞灰中的重金属化合物胶结并包裹于其中,也促进了固化体的强度提高。

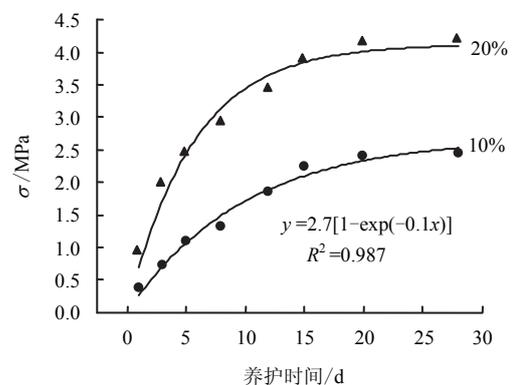


图4 无浸泡作用下飞灰固化体抗压强度
Fig.4 Compressive strength curves of fly ash solidified blocks without soaking

3.3 破坏应变特性

破坏应变 ε 是应力-应变关系曲线上与极限抗压强度对应的应变值,它是衡量飞灰固化体脆性或韧性的一个重要指标。图5为不同水泥添加量飞灰固化体破坏应变随浸泡时间变化规律。从图中可以得到,未经渗沥液浸泡试样的破坏应变较小,而经浸泡后的试样的破坏应变均大于2%,且随浸泡时间的延长近似呈线性增加,说明飞灰固化体的应变软化特性在逐渐加强。

4 渗沥液对飞灰固化体的侵蚀机制分析

为分析垃圾渗沥液对飞灰固化体的侵蚀机制,比较了相同条件下的渗沥液和蒸馏水的侵蚀效应,如图6所示。从图中可以看出,渗沥液的侵蚀作用明显大于蒸馏水,表现为飞灰固化体抗压强度的减小和破坏应变的增加。与未浸泡的飞灰固化体相比,蒸馏水的浸泡对飞灰固化体的强度有较小的影响,强度从1.21 MPa到1.01 MPa。因此,渗沥液对飞灰固化体的侵蚀作用与其化学成分有关。

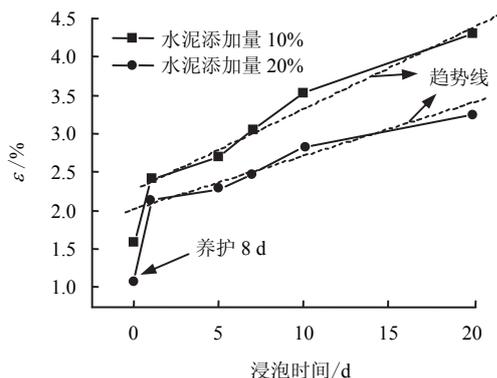


图5 渗沥液浸泡时间对飞灰固化体破坏应变的影响
Fig.5 Effects of soaking time of leachate on failure strain of fly ash solidified blocks

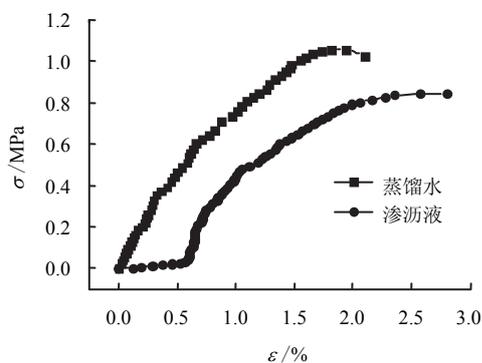


图6 渗沥液和蒸馏水浸泡作用下的飞灰水泥固化体应力-应变曲线
Fig.6 Stress-strain curves of fly ash solidified blocks under the soaking of leachate and distilled water

垃圾渗沥液水质复杂, 含有大量的有机物、金属盐及氨氮等化合物, 主要包括 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 和 CO_3^{2-} 等离子, 同时含有大量的微生物, 呈弱酸性。垃圾焚烧飞灰水泥固化体中含有飞灰、水泥与水相互作用产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和水化硅酸三钙、水化硅酸二钙等水化产物。垃圾渗沥液和水化产物发生反应, 生成新的物质, 从而改变飞灰固化体的物质组成、微观结构, 最终导致其强度变化^[12]。

垃圾渗沥液中的碳酸根离子能与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、水化硅酸三钙和水化硅酸二钙等水化产物相互作用, 生成碳酸钙。反应减少了飞灰固化体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的量, 从而抑制了飞灰中活性物质的激活及水化反应, 飞灰固化体中的胶结物大量减少, 最终造成块体分散解体。

垃圾渗沥液中的硫酸根离子能与飞灰及水泥中的活性物质发生一系列反应, 生成钙矾石甚至石膏, 导致飞灰固化体膨胀, 飞灰固化体体积膨胀会引起内应力增加, 从而导致块体的开裂破坏, 这也验证

了试验中试样开裂破坏的现象。

垃圾渗沥液中的酸可以与飞灰水泥固化体中的胶凝成分发生反应生成非胶凝物质或易溶于水的物质, 使飞灰水泥固化体产生由外及内的逐层破坏, 这与试验现象吻合。酸还促使飞灰固化体中的水化硅酸钙和水化铝酸钙的水解, 从而破坏具有孔隙结构的胶凝体, 使飞灰固化体的强度降低。

另外, 当飞灰固化体开裂后, 在垃圾渗沥液水力作用下, 其孔隙水压力增加, 有效应力减小, 飞灰固化体解体破坏。也有研究表明^[13-14], 溶液中的 Cl^- 、重金属离子会影响水泥及飞灰的水化作用, 从而影响其强度增加。垃圾渗沥液中含有大量的有机污染物, 有关有机物及渗沥液中污染物的浓度对飞灰水泥固化体强度的影响有待进一步研究。

5 结论

(1) 不同水泥添加量、不同养护时间和不同时间渗沥液浸泡作用下飞灰固化体应力-应变曲线差异明显, 飞灰固化体达到极限强度后, 很快出现脆性破坏。未受垃圾渗沥液浸泡的飞灰固化体呈现持续应变硬化现象, 而受垃圾渗沥液浸泡的飞灰固化体在后期则呈现出应变软化现象, 且随浸泡时间的增加而更加明显。

(2) 随着水泥添加量的增加, 飞灰固化体的抗压强度逐渐增加, 而破坏应变则减小; 随着飞灰固化体养护时间的增加, 试验结果有类似的变化规律; 随着垃圾渗沥液浸泡时间的增加, 飞灰固化体的抗压强度先增大后减小, 转折点大约在 5~7 d, 破坏应变持续增加。未受浸泡的飞灰水泥固化体的无侧限抗压强度增长随时间变化符合 $y=a[1-\exp(-bt)]$ 模式。

(3) 考虑飞灰固化体因破裂而带来的环境风险, 在对飞灰进行固化、稳定化处理时, 应适当增加固化剂的添加量, 并延长养护时间。对于用水泥处理飞灰时, 水泥添加量不应小于 10%, 养护时间不应小于 3 d。在对飞灰固化体进行填埋处置时, 应分区进行填埋, 避免垃圾渗沥液的侵蚀。

(4) 基于分析化学原理, 垃圾渗沥液对飞灰水泥固化体的侵蚀作用主要是由于其成分的化学作用, 通过破坏水泥飞灰水化反应过程及其水化产物而使固化体强度降低并解体。

参考文献

- [1] HAN H F, JIN M T, CHI C J, et al. On applicable urban domestic refuse treatment technologies in China[J].

- Environmental Pollution and Control**, 2005, 22(6): 39—41.
- [2] LI M, XIANG J, SONG H. Characterization of solid residues from municipal solid waste incinerator[J]. **Fuel**, 2004, 83(10): 1397—1405.
- [3] 姚玉红, 刘格林. 二恶英的健康危害研究进展[J]. **环境与健康杂志**, 2007, 27(4): 560—562.
YAO Yu-hong, LIU Ge-lin. Research on toxicity of dioxin and its health impact on human health[J]. **Journal of Environment and Health**, 2007, 27(4): 560—562.
- [4] VOGG H, BRAUN H, METZGER M, et al. The specific role of cadmium and mercury in municipal solid waste incineration[J]. **Waste Management & Research**, 1986, 4(1): 65—74.
- [5] MANGIALARDI T. Disposal of MSWI fly ash through a combined washing-immobilization process[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2003, 98(1—3): 225—240.
- [6] 宋珍霞, 王里奥, 林祥, 等. 城市垃圾焚烧飞灰特性及水泥固化试验研究[J]. **环境科学研究**, 2008, 21(4): 163—168.
SONG Zhen-xia, WANG Li-ao, LIN Xiang, et al. Experimental study of properties and cement solidification of municipal solid waste incineration fly ash[J]. **Research of Environmental Sciences**, 2008, 21(4): 163—168.
- [7] FUOCO R, CECCARINI A, TASSONE P, et al. Innovative stabilization/solidification processes of fly ash from an incinerator plant of urban solid waste[J]. **Microchemical Journal**, 2005, 79(1/2): 29—35.
- [8] 中国环境科学研究院等. GB16889—2008 生活垃圾填埋场污染控制标准[S]. 北京: 环境科学出版社, 2008.
- [9] 蒋建国, 赵振振, 王军, 等. 焚烧飞灰水泥固化技术研究[J]. **环境科学学报**, 2006, 26(2): 230—235.
JIANG Jian-guo, ZHAO Zhen-zhen, WANG Jun, et al. Study of cement solidification technology in treating with fly ash[J]. **Acta Scientiae Circumstantiae**, 2006, 26(2): 230—235.
- [10] GALIANO Y L, PEREIRA C F, 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.
- [11] 南京水利科学研究院等. GB/T50123—1999 土工试验方法标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 1999.
- [12] 蓝俊康, 王焰新. 酸性气体对混凝土耐久性的影响及研究进展[J]. **地质灾害与环境保护**, 2002, 13(3): 22—26.
LAN Jun-kang, WANG Yan-xin. Research progress on the acid gases corroding of concrete[J]. **Journal of Geological Hazards and Environment Preservation**, 2002, 13(3): 22—26.
- [13] 陈蕾, 杜延军, 刘松玉, 等. 水泥固化铅污染土的基本应力-应变特性研究[J]. **岩土力学**, 2011, 32(3): 715—721.
CHEN Lei, DU Yan-jun, LIU Song-yu, et al. Experimental study of stress-strain properties of cement treated lead-contaminated soils[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2011, 32(3): 715—721.
- [14] 胡昕, 洪宝宁, 孙秋, 等. Cl^- 和 SO_4^{2-} 对生态土侵蚀试验研究[J]. **深圳大学学报(理工版)**, 2007, 24(4): 368—372.
HU Xin, HONG Bao-ning, SUN Qiu, et al. Experimental study of erosive effects of Cl^- and SO_4^{2-} on ecological soil[J]. **Journal of Shenzhen University (Science and Engineering)**, 2007, 24(4): 368—372.