

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.077



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



表面处理污泥渣料磨细粉水泥基材料活性激发及其机理

成伟¹, 高琦¹, 张宇驰², 巴明芳¹, 初汉增¹

(1. 宁波大学土木与环境工程学院, 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:为了更好地提高掺加表面处理污泥与建筑渣土高温烧结渣料磨细粉(简称磨细粉)的火山灰活性,研究了Ca(OH)₂对掺加磨细粉硅酸盐水泥基材料的力学性能和重金属浸出规律的影响及机理,并通过XRD、SEM、BET、TG等微观测试技术分析材料的微观结构特征。结果表明:Ca(OH)₂掺量为磨细粉水泥基材料中胶凝材料总质量的0.6%~0.8%时,磨细粉水泥基材料力学性能较优,在60 d时抗折强度和抗压强度较基准组分别提高了11.0%和7.8%;微观测试结果表明,少量的Ca(OH)₂能增大磨细粉水泥基材料硬化浆体的比表面积,增加水化产物数量,提高硬化浆体结构密实性,但Ca(OH)₂掺量超过胶凝材料总质量的0.8%之后,对磨细粉水泥基材料结构和性能则会产生负面效应。研究还发现,掺加占胶凝材料总质量0.8%的Ca(OH)₂能有效降低磨细粉水泥基材料中有害重金属的浸出浓度,其中Cu、Ni、Zn浸出率比基准组分别降低了17.5%、13.0%、40.8%,可以确保磨细粉水泥基材料中有害重金属Cu、Ni、Zn和Cr的浸出值均低于《水泥窑协同处置固体废物技术规范》(GB/T 30760—2014)中规定的浸出浓度限值。

关键词:表面处理污泥;氢氧化钙;活性激发;重金属浸出浓度;建筑渣土

中图分类号:TU521.4 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2024)06-0183-09

Activation and mechanism of pulverized surface treatment sludge

CHENG Wei¹, GAO Qi¹, ZHANG Yuchi², BA Mingfang¹, CHU Hanzeng¹

(1. College of Civil and Environmental Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, P. R. China;

2. Yuyuan Ninghai Environmental Protection Technology Co., Ltd, Ningbo 315211, Zhejiang, P. R. China)

Abstract: In order to improve the pozzolanic activity of the pulverized powder from the high temperature sintering slag of surface treatment sludge and construction residue, the effect and mechanism of Ca(OH)₂ on mechanical properties and heavy metal leaching of Portland cement-based materials were studied, and the microstructure characteristics of the materials were analyzed by XRD, SEM, BET, TG and other microscopic testing techniques. The results show that when Ca(OH)₂ content is 0.6%~0.8% of the total mass of ground

收稿日期:2022-04-20

基金项目:浙江省公益技术项目(LGF22E080020);宁波市“科技创新2025”重大专项(2020Z100)

作者简介:成伟(1998-),男,主要从事绿色低碳水泥基材料研究,E-mail:Chengwei_826@163.com。

巴明芳(通信作者),女,教授,博士生导师,E-mail:Bamingfang@nbu.edu.cn。

Received: 2022-04-20

Foundation items: Zhejiang Public Welfare Technology Project (No. LGF22E080020); Ningbo “Science and Technology Innovation 2025” Major Special Project (No. 2020Z100)

Author brief: CHENG Wei (1998-), main research interest: green low carbon cement-based materials, E-mail: Chengwei_826@163.com.

BA Mingfang (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: Bamingfang@nbu.edu.cn.

powder cement-based materials, the mechanical properties of cement-based materials mixed with grinding powder are better. At 60 days, the flexural strength and compressive strength increased by 11.0% and 7.8%, respectively. Microscopic test results show that a small amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ can not only increase the specific surface area of ground powder cement-based materials' hardened slurry, but also increase the number of hydration products, and improve the structural compactness of hardened slurry. However, when the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ exceeds 0.8% of the total mass of cement-based hardened slurry, it has a negative effect on the structure and properties of cement-based materials. It is also found that the addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ can reduce the leaching concentration of harmful heavy metals in cement-based materials with the addition of the ground powder. The leaching rates of Cu, Ni and Zn were 17.5%, 13.0% and 40.8% lower than those of blank group. It can ensure that the leaching values of harmful heavy metals Cu, Ni, Zn and Cr in cement-based materials mixed with grinding powder are lower than the leaching concentration limits specified in the *Technical Specification for Coprocessing of Solid Waste in Cement Kiln* (GB/T 30760—2014).

Keywords: surface treatment sludge; calcium hydroxide; active excitation; heavy metal leaching concentration; architecture sediment

表面处理污泥是一种典型的以铜、铬、镍、铁、锌等重金属为主的有害物质,一般是在表面处理行业处理过程中重金属遇碱沉淀产生的,严重污染了自然环境^[1]。表面处理污泥属于HW17类危险废物,包含20类有害物质,随着中国工业化进程的加快,其产量逐步提高,近年来表面处理污泥年产量均超过1 000万t,并且还有不断增长的趋势^[2-3]。目前对表面处理污泥的处理方式主要有热处理、材料化、有价金属回收等^[4],其中热处理技术(包括焚烧、离子电弧、微波等)能耗巨大,非常不利于碳减排政策的落实^[5-10];材料化处理通常将其制成黏土砖、陶瓷等,尽管有一定资源化利用,但是高值化程度远远不够,并且含有重金属溶出的风险,影响环境和人体健康^[11-16];而有价金属回收对污泥内重金属含量要求较高,若含量不足成本会大大提高。因此,寻求一种对表面处理污泥高值、安全的资源化利用途径至关重要。

将表面处理污泥与含硅铝质的建筑渣土污泥以一定的比例配伍,高温进行无害化烧结制成的陶粒磨细作为矿物掺合料掺加到高强混凝土中取代一部分胶凝材料,不仅可以降低混凝土成本,还可以更好地确保有害物质浸出安全性^[17]。然而,尽管磨细粉体中虽然含有一定量的 SiO_2 和 Al_2O_3 ,但其火山灰活性较低,因此,需要对其进行活性激发,以便更好地实现其高值化安全利用。针对含有 SiO_2 和 Al_2O_3 成分的粉煤灰、矿渣粉等的活性激发已有较多研究^[18-19],目前学者们常用的激发剂有 NaOH 、 Na_2SiO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等^[20-25],其激发的核心在于激发剂为胶凝材料的水化环境提供了更多的 OH^- ,而 OH^- 可促使基体中的硅氧聚合键破坏,加速生成C-S-H凝胶和水化铝酸钙^[26]。与此同时,研究表明,

Ca^{2+} 是形成胶凝性水化产物的“基石”^[27], $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的掺入为水化产物的孔溶液提供更多的 Ca^{2+} ,促进了水化的进行。

基于以上研究,笔者采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对掺加磨细粉水泥基材料进行活性激发,进而采取微观测试技术探究其活性激发机理,同时对有害物质的迁移转化行为进行检测,为促进表面处理污泥的高值化安全利用提供一定的技术途径。

1 试验

1.1 原材料及配合比

选用海螺牌P·II 52.5水泥,磨细粉(ground powder, GP)为昱源宁海环保科技股份有限公司将表面处理污泥与建筑渣土以1:3的配比经窑炉高温烧制磨细而制成,磨细粉中有害重金属浸出浓度如表1所示,可以看出,磨细粉中有害重金属主要是铜、铬、镍、锌等。P·II 52.5与磨细粉化学组成见表2,从表中可以看出P·II 52.5的钙硅比是磨细粉的40.5倍,由于磨细粉的硅铝比较高,故推测其火山灰活性较高。

表1 磨细粉重金属浸出含量

mg/L			
Cu	Ni	Zn	Cr
0.08	0.2	0.4	0.8

表2 化学组成

原材料	化学组成/%						
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	SO_3	K_2O
P·II 52.5	16.31	2.93	70.07	4.05	0.95	3.94	0.96
GP	57.45	20.85	6.09	4.92	1.94	0.96	1.36

图 1 为 P·II 52.5 与磨细粉的激光粒度分布图,可以看出,P·II 52.5 的颗粒直径尺寸主要集中在 30 μm 左右,磨细粉的大多数颗粒直径尺寸在 50 μm 左右。图 2 为 P·II 52.5 和磨细粉的 XRD 物相分析图,从图中可以看出,P·II 52.5 中矿物组成主要是硅酸三钙、铝酸三钙以及少量赤铁矿;磨细粉主要是由 SiO₂、氟磷灰石晶体以及少量的赤铁矿、钙长石、硬石膏、铁硅氧化物晶体组成。图 3 是磨细粉的微观形貌,从该图可见其微观结构介于晶体与玻璃体之间,颗粒棱角分明。

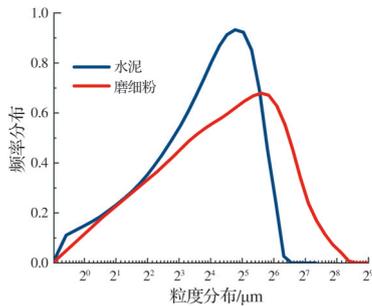


图 1 水泥与磨细粉的粒度分布

Fig. 1 particle size distribution of cement and ground powder

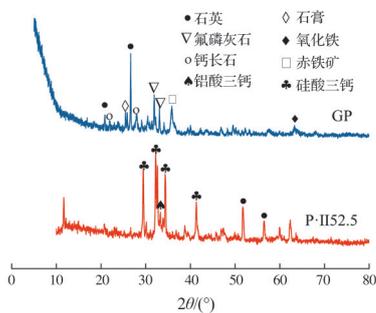


图 2 磨细粉 XRD 图谱

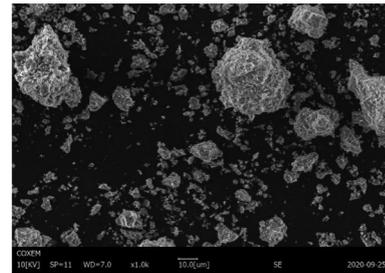
Fig. 2 XRD spectrum of ground powder

表 3 为不同 Ca(OH)₂ 掺量磨细粉水泥基材料的配合比,GP 表示仅添加磨细粉的试样,TS0 表示仅添加 P·II 52.5 的试样,CH0~CH5 分别表示 Ca(OH)₂ 占磨细粉水泥基材料中胶凝材料质量的 0、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1%、2%、3%、4% 及 5%。其中水胶比为 0.5,磨细粉替代水泥比例为 30%。Ca(OH)₂ 为市售分析纯化学试剂,砂为 ISO 标准砂。

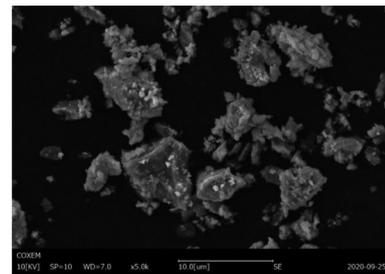
1.2 试验方案

1)磨细粉水泥基材料力学性能测试方法

按照表 3 配合比成型 40 mm×40 mm×160 mm 试件,试件置于 20 °C,湿度为 95% 的标准养护室内 24 h 后拆模,拆模后重新放入标准养护室,养护至 7、28、60 d 龄期后测定其抗压强度和抗折强度。



(a) 放大 1 000 倍



(b) 放大 5 000 倍

图 3 磨细粉微观形貌

Fig. 3 SEM images of ground powder

表 3 不同 Ca(OH)₂ 掺量试验配合比

Table 3 Table 3 Experimental mix ratio of different Ca(OH)₂ dosage

编号	配合比/g				
	P·II 52.5	H ₂ O	GP	标准砂	CH
GP	0	225	450	1 350	
TS0	450	225	0	1 350	
CH0	315	225	135	1 350	
CH0.2	315	225	135	1 350	0.9
CH0.4	315	225	135	1 350	1.8
CH0.6	315	225	135	1 350	2.7
CH0.8	315	225	135	1 350	3.6
CH1	315	225	135	1 350	4.5
CH2	315	225	135	1 350	9
CH3	315	225	135	1 350	13.5
CH4	315	225	135	1 350	18
CH5	315	225	135	1 350	22.5

2)磨细粉水泥基材料孔隙测试方法

按照表 3 配合比中 CH0、CH0.2、CH0.6、CH0.8 试验组成型 2 mm×2 mm×2 mm 净浆试件养护至 28 d,取出试块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。

按照表 3 配合比中 CH0、CH0.2、CH0.6、CH0.8 试验组成型 2 mm×2 mm×2 mm 净浆试件养护至 28 d,取出部分试件在研磨皿中研成粉末(乙醇终止水化),采用 V-sorb2800 仪器进行 BET 分析。

3)磨细粉水泥基材料物相组成和微观形貌测试方法

按照表 3 配合比中 CH0、CH0.2、CH0.6、

CH0.8 试验组成型 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 净浆试件养护至 28 d, 取出试件用小铁锤敲碎取部分碎片, 用无水乙醇终止水化后, 部分样品研成粉末, 分别采用 Purkinjie general Instrument XRD-3 型 Cu 靶 X 射线仪、TA SDT Q600 热重分析仪、傅立叶红外光谱仪进行 XRD、TG 和 IR 分析; 碎片状样品采用日立 S-4800SEM 扫描电镜测定微观形貌。

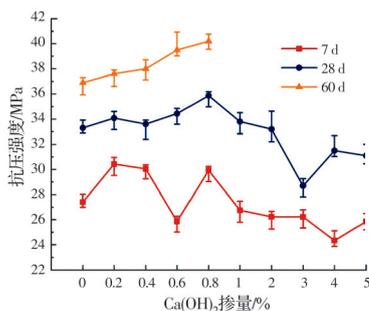
4) 磨细粉水泥基材料重金属浸出测试方法

按照表 3 配合比中 GP、TS0、CH0、CH0.8 试验组成型 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 试件一组, 养护至 28 d 后取出并干燥。将干燥后的试件破碎磨细, 并用方孔筛取粒径为 $0.125 \sim 0.25\text{ mm}$ 的颗粒作为待测试样。测试浸出液的制备参照《水泥胶砂中可浸出重金属的测定方法》(GB/T 30810—2014)。将待测浸出液放入 TAS-990 原子吸收分光光度计测试其重金属浸出浓度。

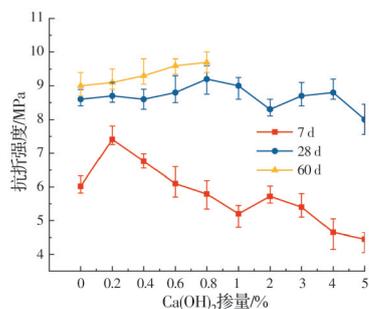
2 结果与分析

2.1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对磨细粉水泥基材料力学性能的影响

图 4 是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对磨细粉水泥基材料力学性能的影响, 由于 $1\% \sim 5\%$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 掺量试件在 7、28 d 时的力学性能随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 掺量的增加而持续降低, 并不具备研究意义, 因此, 60 d 时的力学性能并没有测试。从图 4 看出, 在 7 d 龄期时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 掺量为 0.2% 的试件抗压强度和抗折强度相比基



(a) 抗压强度



(b) 抗折强度

图 4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对磨细粉水泥基材料力学性能的影响

Fig. 4 Mechanical properties of ground cement-based materials with $\text{Ca}(\text{OH})_2$

准组分别提高了 11% 和 23.5%; 在 28 d 龄期时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 掺量为 0.6% 的试件抗压强度和抗折强度相比基准组分别提高了 7.7% 和 9.3%; 在 60 d 龄期时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 掺量为 0.8% 的试件抗压强度和抗折强度相比基准组分别提高了 11% 和 7.8%。因此可以得出, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 掺量为 0.6%~0.8% 时, 磨细粉水泥基材料力学性能较优。分析其原因可以发现, 随着水泥的水化, 磨细粉中活性 Al_2O_3 与 SiO_2 在碱性水泥浆体中慢慢释放, 从而使更多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应。但是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 掺量过量时, 孔溶液中 Ca^{2+} 含量过饱和, 附着在水化产物表面, 破坏了界面, 其力学性能反而会产生负效应。

2.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对磨细粉水泥基材料孔隙的影响

1) 可蒸发水含量法测定孔隙结构

图 5 是不同掺量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对孔隙的影响, 由图 5 可知, 随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 掺量的增加, 总孔隙率及毛细孔孔隙率先减小后增加, 说明少量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 能促进二次水化反应, 生成的水化产物细化了混凝土孔隙结构, 将大量气孔及连通孔分割成较小的孔隙, 提高了混凝土致密性。但是掺量过高的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 导致 pH 值上升, 生成了较多的活性 Al_2O_3 、 SiO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 激发剂; 反应生成水化产物覆盖在了未水化的水泥颗粒上, 阻碍了水泥水化, 减少了后续水化产物 C-S-H 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的数量, 导致大孔孔隙率与总孔隙率的上升。

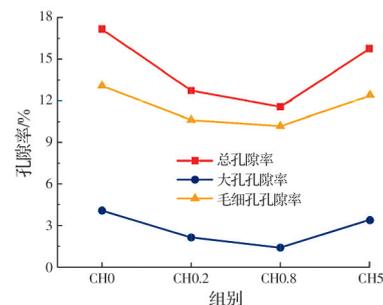


图 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对孔隙的影响

Fig. 5 Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on porosity

2) BET 测定孔隙结构

图 6 是不同掺量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 试样脱附曲线, 从图 6 可以看出, 随着相对压力增加, 试样中氮的脱附量也随之增加。其中单掺 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 试样的脱附量均高于未掺加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的试样, 尤其在相对压力超过 0.47 之后, 脱附量增加趋势出现了飞跃。并且单掺 0.8% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的试样吸附量较单掺 0.2%、5% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱附量高, 达到 $45.283\text{ m}^2/\text{g}$, 尤其是 P/P_0 等于 0.5 时吸附量发生了突变, 这一过程主要是与形成的低密度 C-S-H 凝胶有关^[28], 表明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 主要促进二次水化反应。单掺 5% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的试

样脱附量相比单掺 0.8% 的 Ca(OH)₂ 的试样脱附量少,是因为 Ca(OH)₂ 的掺量过高导致 pH 上升,反而阻碍了水泥水化,减少了后续水化产物 C-S-H 凝胶生成量。

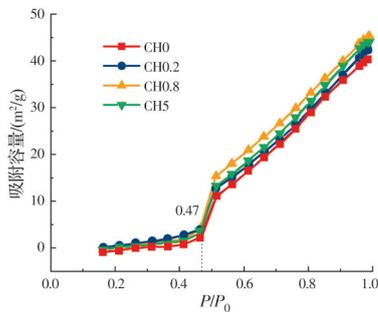


图 6 不同掺量 Ca(OH)₂ 试样脱附曲线

Fig. 6 Desorption curves of samples with different content of Ca(OH)₂

表 4 为不同掺量 Ca(OH)₂ 硬化浆体的比表面积,从表中可以看出,掺加 Ca(OH)₂ 激发剂后试样硬化浆体比表面积有所增加,在掺量为 0.8% 时达到最大,后有所降低,但仍大于未掺加 Ca(OH)₂ 时,说明 Ca(OH)₂ 在改善孔结构方面有一定的优势。

表 4 硬化浆体比表面积

Table 4 Specific surface area of hardened paste

组别	比表面积/(m ² /g)
CH0	40.359
CH0.2	42.421
CH0.8	45.283
CH5	44.352

图 7 是不同掺量 Ca(OH)₂ 试样孔径分布图。吴中伟等^[29]根据不同孔径对水泥基材料性能的影响,将孔分成小于 20 nm 的无害孔、20~100 nm 的少害孔、100~200 nm 的有害孔,并且指出减少 100 nm 以上的有害孔,增加 50 nm 以下的少害孔和无害孔,可以提高水泥基材料的结构性能和耐久性。由图 7 可知,所有样品的孔径分布曲线明显高而窄,掺和未掺 Ca(OH)₂ 样品的孔径分布曲线基本一致,但 1~10 nm 孔径范围内未掺 Ca(OH)₂ 试样的孔相比

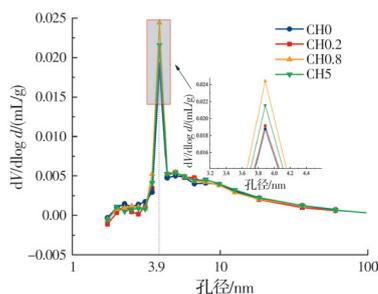


图 7 不同掺量 Ca(OH)₂ 试样孔径分布图

Fig. 7 Pore size distribution of samples with different dosage of Ca(OH)₂

掺 Ca(OH)₂ 试样数量少,在 3.9 nm 处尤为明显, Ca(OH)₂ 掺量为 0.8% 时比进贡体积的对数为 0.024,大于其他组别,未掺 Ca(OH)₂ 的试样仅为 0.018,超过 10 nm 孔径范围内两者数量差不多,说明 Ca(OH)₂ 的掺入可以适量增加体系的无害孔的数量,优化孔隙结构,提高基体的结构性能和耐久性。

2.3 Ca(OH)₂ 对磨细粉水泥基材料物相组成和微观形貌的影响

1) Ca(OH)₂ 对磨细粉水泥基材料水化产物物相组成分析

图 8 是 28 d 龄期不同掺量 Ca(OH)₂ 试样 XRD 图谱,从图 8 中 Ca(OH)₂ 衍射峰值可知,水泥浆体中 Ca(OH)₂ 的总量随着掺入 Ca(OH)₂ 的增加先增后减,在 Ca(OH)₂ 掺量为 0.8% 时达到峰值,同时其水泥浆体中 AFt 的量也符合相同的规律,这些现象说明, Ca(OH)₂ 具有一定的激发作用, Ca(OH)₂ 的增加使得浆体中 pH 上升,破坏了 Al₂O₃ 与 SiO₂ 玻璃体网络结构,促使活性 Al₂O₃、SiO₂ 与 Ca(OH)₂ 发生火山效应产生 C-S-H 凝胶与 AFt,但如果 Ca(OH)₂ 掺量过大,使得 pH 再次上升直至氢氧化钙饱和和结晶,就会使较多的活性 Al₂O₃、SiO₂ 与 Ca(OH)₂ 反应生成 C-S-H 凝胶覆盖在未水化的水泥颗粒上,阻碍水泥水化,减少后续水化产物 C-S-H 凝胶与 Ca(OH)₂ 的量。

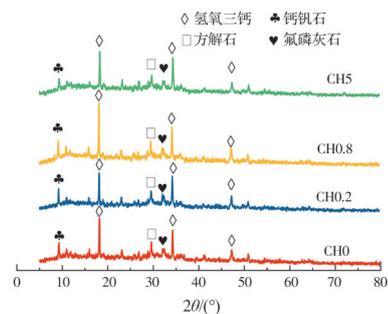


图 8 不同掺量 Ca(OH)₂ 试样 XRD 图谱

Fig. 8 XRD spectrum of samples with different dosage of Ca(OH)₂

图 9 是不同掺量 Ca(OH)₂ 试样 28 d 的 TG 图,从该图可以看出,在 100~200 °C、400~500 °C 和 600~700 °C 之间存在 3 个较大的吸热峰,其分别对应的是水化产物 C-S-H 凝胶与 AFt 脱水、Ca(OH)₂、CaCO₃ 分解。试样中有 CaCO₃ 吸热峰表明试样有部分碳化, CaCO₃ 数量的变化也间接反映了 Ca(OH)₂ 含量的变化。从图 9 中可以得到当温度从 100 °C 升到 200 °C 时, CH0~CH5 组别质量损失分别为 3.87%、3.89%、4.26%、3.98%,说明 Ca(OH)₂ 掺量为 0.8% 时水化产物数量最多,与之前的研究

结果相一致。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CaCO_3 的DTG失重曲线所包围的面积即对应的数量,将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CaCO_3 含量具体化,结果如表5所示。

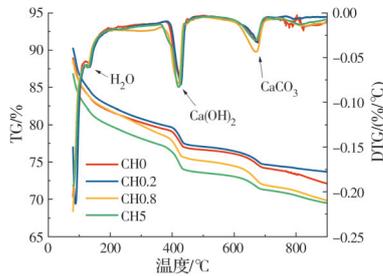


图9 不同掺量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 试样TG图

Fig. 9 TG of samples with different dosage of $\text{Ca}(\text{OH})_2$

表5 硬化浆体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CaCO_3 含量

Table5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 of the harden past

组别	CH含量/%	CaCO_3 含量/%
CH0	11.59	4.64
CH0.2	11.75	4.3
CH0.8	14.27	6.18
CH5	11.92	4.3

表5是硬化浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 含量,由表5中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 数量变化可知,随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的掺入, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量随龄期的增长先增加后减少,这些现象与XRD分析结果一致,其中CH0.8组别 CaCO_3 的数量在所有试样中最多,另外3组 CaCO_3 的数量相差不大,也间接印证了XRD中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分析结果。

图10是不同掺量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 试样28d的IR图,从图10可知, 730 cm^{-1} 附近为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 振动吸收峰,其强度从低到高依次为CH0.8、CH0.2、CH5、CH0,这是由于pH值的升高破坏了 Al_2O_3 与 SiO_2 玻璃体网络结构,生成了活性 Al_2O_3 与 SiO_2 ,但是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 掺量过大,使得孔溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 过饱和,多余的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 附着在水化产物表面,阻碍水化进行,减少了水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,从而阻碍了 Al_2O_3 与 SiO_2 玻璃体网络结构解聚。 3570 cm^{-1} 附近为 OH^- 的伸缩振动吸收峰,其峰值强度代表的是水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的量,由低到高分别为CH0.8、CH5、CH0.2、CH0,其结果与试样XRD分析结果一致。

2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对磨细粉水泥基材料水化产物微观形貌分析

图11为不同 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 掺量试样SEM图。未掺激发剂的SEM如图11(a)所示,在28d时产生了板状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-H凝胶,以及少量针状AFt,结构较为疏松多孔。掺入适量的激发剂后如图11(b)、(c)所示,在28d时生成了相对较多完整的针状AFt

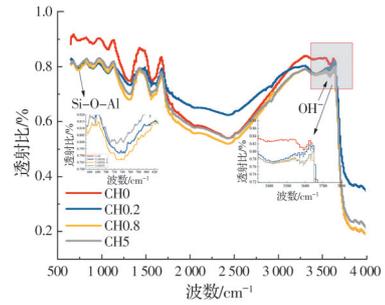


图10 不同掺量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 试样IR图

Fig. 10 IR of samples with different dosage of $\text{Ca}(\text{OH})_2$

晶体以及C-S-H凝胶,这是由于 Al_2O_3 与 SiO_2 玻璃体网络结构被激发剂解聚产生了活性 Al_2O_3 与 SiO_2 ,然后发生二次水化反应,生成了棒状、管状、珊瑚状等形态的C-S-H凝胶和针状AFt晶体与各种水化产物互相穿插,使结构紧凑。掺入过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 激发剂后如图(d)所示,整体结构不紧凑,甚至产生凹陷裂缝等缺陷,这是由于大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 激发剂的掺入,使浆体pH上升,阻碍了浆体水化进程。

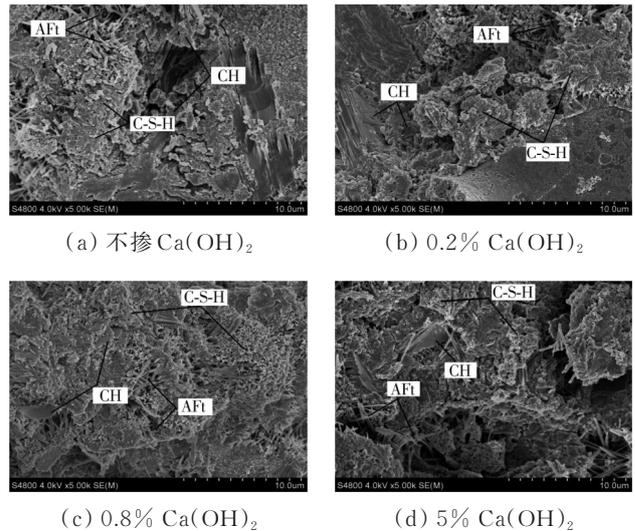


图11 不同 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 掺量试样SEM图

Fig. 11 SEM images of samples with different dosage of $\text{Ca}(\text{OH})_2$

2.4 磨细粉水泥基材料中重金属离子的固结及机理分析

表6是不同试样重金属浸出含量表,其重金属浓度都根据磨细粉与水泥体积比例进行换算,图12是不同 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 下磨细粉水泥基材料重金属浸出

表6 重金属浸出值

Table 6 Leaching value of heavy metals

组别	Cu/%	Ni/%	Zn/%	Cr/%
GP	0.08	0.2	0.4	0.8
T50	0	0	0	0
CH0	0.063	0.190	0.316	0
CH0.8	0.049	0.162	0.132	0

率图,从图 12 可知 Ts30CS0.6 中重金属 Cu、Ni、Zn 浸出率比 Ts30 分别降低了 17.5%、13%、40.8%,同时重金属 Cr 的浸出率都为 0。磨细粉水泥基材料中重金属浸出量均低于《水泥窑协同处置固体废物技术规范》(GB/T 30760—2014)规定的水泥熟料浸出含量的限值(如表 7 所示),并且重金属浸出浓度也满足《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)控制标准指标要求。

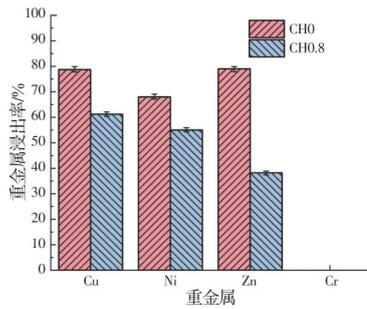


图 12 重金属浸出率图

Fig. 12 Heavy metal leaching rate

表 7 水泥熟料中可浸出重金属含量限值

Table 7 Limits of leachable heavy metals in cement clinker

重金属	限值/(mg/L)
铅(Pb)	0.3
镉(Cd)	0.03
铬(Cr)	0.2
铜(Cu)	1.0
镍(Ni)	0.2
锌(Zn)	1.0

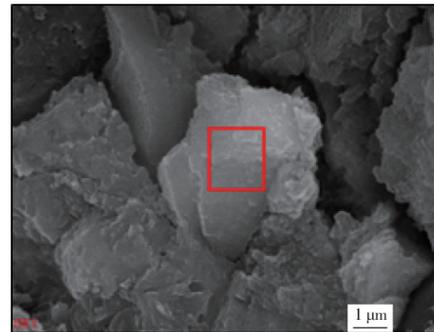
图 13 是 Ca(OH)₂ 掺量为 0.8% 时磨细粉水泥基材料基体水化产物的 EDS 图,表 8 为图 13(a) 中标示位置各元素含量分布表。从表 8 可以看到,该区域 Ca、Si、Al 含量较高,钙硅比为 1.97,钙铝比为 15.73,而普通硅酸盐水泥中 C-S-H 凝胶钙硅比为 1.47~2.06^[30],由此可以推断该扫描区域为 C-S-H

表 8 各元素含量表

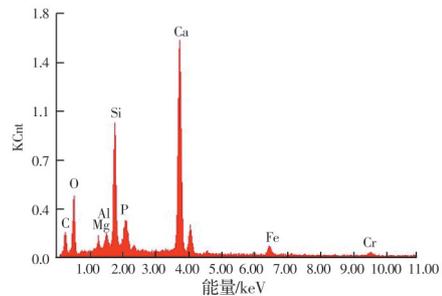
Table 8 Content of each element

元素	质量百分数/%	原子百分数/%
C	18.24	31.90
O	27.55	35.98
Mg	1.17	1.01
Al	1.41	1.10
Si	11.72	8.76
P	2.31	1.57
Ca	33.01	17.30
Fe	4.08	1.53
Cr	0.51	0.85

凝胶。表 8 显示重金属 Cr 原子百分数是 0.85%,由浸出结果可知在浸出液中并不存在 Cr,这主要是由于 Ca(OH)₂ 的掺入能促进磨细粉水泥基材料发生二次水化,增加水化产物数量的同时还优化了基体孔隙结构,从而进一步增强了基体对重金属的固结能力。



(a) 微观扫描图



(b) EDS 能谱分析图

图 13 Ca(OH)₂ 掺量为 0.8% 的试样 EDS 图

Fig. 13 EDS diagram of sample with Ca(OH)₂ content of 0.8%

3 结论

1) Ca(OH)₂ 掺量为胶凝材料质量的 0.6%~0.8% 时,掺加磨细粉水泥基材料力学性能较优,随着激发剂掺量增大磨细粉水泥基材料的力学性能会降低。掺入少量 Ca(OH)₂,会增大磨细粉水泥基材料硬化浆体的比表面积,减小体系微观孔隙结构,但激发剂掺量过高,反而会降低体系致密性。

2) Ca(OH)₂ 的掺入,能促进磨细粉水泥基材料中 Al₂O₃ 与 SiO₂ 玻璃体网络结构的解聚,发生二次水化反应,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。但过量的激发剂导致 pH 上升,从而影响水泥中 C₃S、C₂S 与水发生反应,反而阻碍了水泥水化,减少了后续水化产物与晶体 Ca(OH)₂ 数量。

3) Ca(OH)₂ 掺量为胶凝材料质量的 0.6%~0.8% 时,掺加磨细粉水泥基材料砂浆对重金属 Cu、Ni、Zn 和 Cr 的固结比率较好,其重金属浸出量均低于《水泥窑协同处置固体废物技术规范》(GB/T 30760—2014)规定的水泥熟料浸出含量的限值以

及《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)控制标准指标要求。

参考文献

- [1] YU Y, WANG H, HU J H. Co-treatment of electroplating sludge, copper slag, and spent cathode carbon for recovering and solidifying heavy metals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126020.
- [2] 国家危险废物名录(2021年版)[J]. 中华人民共和国国务院公报, 2021(4): 18-46.
National list of hazardous wastes(2021) [J]. *Gazette of the State Council of the People's Republic of China*, 2021(4): 18-46. (in Chinese)
- [3] WU P, ZHANG L J, LIU Y D, et al. Enhancing Cu-Zn-Cr-Ni co-extraction from electroplating sludge in acid leaching process by optimizing Fe^{3+} addition and redox potential [J]. *Environmental Engineering Science*, 2019, 36(9): 1244-1257.
- [4] 黄凯华, 杜建伟, 贺框, 等. 电镀污泥的处理处置技术与研究现状[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(24): 1728-1733.
HUANG K H, DU J W, HE K, et al. Technologies and research progress for treatment and disposal of electroplating sludge [J]. *Electroplating & Finishing*, 2020, 39(24): 1728-1733. (in Chinese)
- [5] 唐红玲, 刘坤, 阮文权. 城市污泥处置与资源化技术综述[J]. 广东化工, 2020, 47(7): 166-167.
TANG H L, LIU K, RUAN W Q. Review of municipal sludge disposal and resource utilization technology [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, 47(7): 166-167. (in Chinese)
- [6] 孙娟. 城市污水处理厂污泥中重金属污染治理方法研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(10): 110-111, 114.
SUN J. The research progress of treatment methods of heavy metal pollution in sludge of municipal sewage treatment plant [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(10): 110-111, 114. (in Chinese)
- [7] ROSTAMI F, TAFAZZOLI S M, AMINIAN S T, et al. Comparative assessment of sewage sludge disposal alternatives in Mashhad: A life cycle perspective [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(1): 315-333.
- [8] CHEN L M, LIAO Y F, MA X Q, et al. Effect of co-combusted sludge in waste incinerator on heavy metals chemical speciation and environmental risk of horizontal flue ash [J]. *Waste Management*, 2020, 102: 645-654.
- [9] RAMACHANDRAN K, KIKUKAWA N. Thermal plasma in-flight treatment of electroplating sludge [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2002, 30(1): 310-317.
- [10] GAN Q. A case study of microwave processing of metal hydroxide sediment sludge from printed circuit board manufacturing wash water [J]. *Waste Management*, 2000, 20(8): 695-701.
- [11] MAO L Q, GUO H J, ZHANG W Y. Addition of waste glass for improving the immobilization of heavy metals during the use of electroplating sludge in the production of clay bricks [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 163: 875-879.
- [12] ZHANG M T, CHEN C, MAO L Q, et al. Use of electroplating sludge in production of fired clay bricks: Characterization and environmental risk evaluation [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 159: 27-36.
- [13] MAO L Q, ZHOU H, PENG M G, et al. Effects of waste glass particle size on improving the property and environmental safety of fired brick containing electroplating sludge [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 257: 119583.
- [14] TANG Y Y, CHAN S W, SHIH K. Copper stabilization in beneficial use of waterworks sludge and copper-laden electroplating sludge for ceramic materials [J]. *Waste Management*, 2014, 34(6): 1085-1091.
- [15] KARLOVIC E S, DALMACIJA B D, TAMAS Z S, et al. Preliminary evaluation of galvanic sludge immobilization in clay-based matrix as an environmentally safe process [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2008, 43(5): 528-537.
- [16] MAO L Q, TANG R Z, WANG Y C, et al. Stabilization of electroplating sludge with iron sludge by thermal treatment via incorporating heavy metals into spinel phase [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187: 616-624.
- [17] 高琦, 张宇驰, 巴明芳, 等. 重金属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.
GAO Q, ZHANG Y C, BA M F, et al. Effect of heavy metal sludge ground powder on properties of Portland cement-based materials [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(2): 450-460. (in Chinese)
- [18] 吕鹏, 翟建平, 李琴, 等. 矿物掺合料火山灰活性的研究[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(3): 289-293.
LÜ P, ZHAI J P, LI Q, et al. Study on the pozzolanic activities of mineral additives [J]. *Journal of Building Materials*, 2005, 8(3): 289-293. (in Chinese)
- [19] LIU F F, FENG X Y, CHEN L. Effect of different activators on rheological and strength properties of fly ash-based filling cementitious materials [J]. *Advances in Civil Engineering*, 2021, 2021: 5538695.
- [20] ASSI L N, DEEVER E, ELBATANOUNY M K, et al. Investigation of early compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete [J]. *Construction and Build-*

- ing Materials, 2016, 112: 807-815.
- [21] ZHANG Q L, JI T, YANG Z X, et al. Influence of different activators on microstructure and strength of alkali-activated nickel slag cementitious materials [J]. Construction and Building Materials, 2020, 235: 117449.
- [22] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(10): 1984-1992.
- [23] ŽIVICA V. Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures [J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(7): 1463-1469.
- [24] 王亚超. 碱激发粉煤灰基地质聚合物强化增韧及耐久性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
WANG Y C. Investigations on reinforcing, toughening and durability of alkali-activated fly ash-based geopolymer [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014. (in Chinese)
- [25] SUWAN 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.
- [26] 王美又. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 激发下铜渣粉-水泥基胶凝材料性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2021.
WANG M Y. Study on properties of copper slag powder-based cementitious materials excited by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [D]. Nanchang: Nanchang University, 2021. (in Chinese)
- [27] 张同生, 刘福田, 李义凯, 等. 激发剂对钢渣胶凝材料性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2008, 11(4): 469-474.
ZHANG T S, LIU F T, LI Y K, et al. Influence of activators on the properties of steel slag cementitious materials [J]. Journal of Building Materials, 2008, 11(4): 469-474. (in Chinese)
- [28] 鲍丙峰. 水泥基材料微结构特征与碳化模型关系的研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.
BAO B F. The relationship investigation of cement-based materials between microstructure features and carbonation model [D]. Nanjing: Southeast University, 2015. (in Chinese)
- [29] 吴中伟, 张鸿直. 膨胀混凝土[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1990.
WU Z W, ZHANG H Z. Expansive concrete [M]. Beijing: China Railway Publishing House, 1990. (in Chinese)
- [30] 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]//自主创新与持续增长第十一届中国科协年会论文集(2). 重庆, 2009: 973-981.
WANG P M, WU D L, LIU X P. Effect of activated fly ash on High C_3S Effect of 3S content on hydration process of cement clinker [C]//Independent innovation and sustainable growth proceedings of the 11th Annual Meeting of China Association for science and Technology (2), Chongqing, 2009: 973-981. (in Chinese)

(编辑 胡玲)