



同济大学 1907-2017
Tongji University



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

郭晓潞 施惠生 著

高钙粉煤灰基地聚合物及 固封键合重金属研究

Research on Preparing High-Calcium Fly Ash-Based
Geopolymers to Encapsulate and Bond Heavy Metals



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

郭晓潞 施惠生 著

高钙粉煤灰基地质聚合物及 固封键合重金属研究

Research on Preparing High-Calcium Fly Ash-Based
Geopolymers to Encapsulate and Bond Heavy Metals

常州大学图书馆
藏书章



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书以 CFA 作为硅铝源原材料,以含钙废弃物 FGDW 和 SL 为矿物外加剂,以钠水玻璃和氢氧化钠配制复合化学外加剂,研制 CFABG,包括 CFA—一元地聚合物、CFA—FGDW 二元地聚合物和 CFA—SL 二元地聚合物,并用这些地聚合物固封键合重金属。在研究和掌握原材料本征特征的基础上,确定了试验参数,包括复合化学外加剂的适宜模数与掺量、FGDW 和 SL 的适宜掺入方式和掺量以及适宜的养护条件等,并研究了重金属在 CFABG 中的浸出行为、迁移机制和长期安全性。本书适合从事材料科学与工程、环境科学与工程、土木工程等相关专业的高等院校师生和科学研究人员或工程技术人员学习与参考。

图书在版编目(CIP)数据

高钙粉煤灰基地聚合物及固封键合重金属研究 / 郭晓璐,施惠生著. —上海: 同济大学出版社, 2017. 8
(同济博士论丛 / 伍江总主编)
ISBN 978-7-5608-6886-8

I. ①高… II. ①郭… ②施… III. ①煤炭—聚合物
②金属加工—键合工艺 IV. ①O63②TG

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 081344 号

高钙粉煤灰基地聚合物及固封键合重金属研究

郭晓璐 施惠生 著

出 品 人 华春荣 责任编辑 陆克丽霞 熊磊丽
责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjiipress.com.cn
(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)
经 销 全国各地新华书店
排版制作 南京展望文化发展有限公司
印 刷 浙江广育爱多印务有限公司
开 本 787 mm×1092 mm 1/16
印 张 11
字 数 220 000
版 次 2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5608-6886-8

定 价 54.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

“同济博士论丛”编写领导小组

组 长：杨贤金 钟志华

副 组 长：伍 江 江 波

成 员：方守恩 蔡达峰 马锦明 姜富明 吴志强
徐建平 吕培明 顾祥林 雷星晖

办公室成员：李 兰 华春荣 段存广 姚建中

“同济博士论丛”编辑委员会

总 主 编：伍 江

副 总 主 编：雷星晖

编委会委员：（按姓氏笔画顺序排列）

丁晓强	万 钢	马卫民	马在田	马秋武	马建新
王 磊	王占山	王华忠	王国建	王洪伟	王雪峰
尤建新	甘礼华	左曙光	石来德	卢永毅	田 阳
白云霞	冯 俊	吕西林	朱合华	朱经浩	任 杰
任 浩	刘 春	刘玉擎	刘滨谊	闫 冰	关侗红
江景波	孙立军	孙继涛	严国泰	严海东	苏 强
李 杰	李 斌	李风亭	李光耀	李宏强	李国正
李国强	李前裕	李振宇	李爱平	李理光	李新贵
李德华	杨 敏	杨东援	杨守业	杨晓光	肖汝诚
吴广明	吴长福	吴庆生	吴志强	吴承照	何品晶
何敏娟	何清华	汪世龙	汪光焘	沈明荣	宋小冬
张 旭	张亚雷	张庆贺	陈 鸿	陈小鸿	陈义汉
陈飞翔	陈以一	陈世鸣	陈艾荣	陈伟忠	陈志华
邵嘉裕	苗夺谦	林建平	周 苏	周 琪	郑军华
郑时龄	赵 民	赵由才	荆志成	钟再敏	施 骞
施卫星	施建刚	施惠生	祝 建	姚 熹	姚连璧

袁万城	莫天伟	夏四清	顾 明	顾祥林	钱梦騄
徐 政	徐 鉴	徐立鸿	徐亚伟	凌建明	高乃云
郭忠印	唐子来	阚耀保	黄一如	黄宏伟	黄茂松
戚正武	彭正龙	葛耀君	董德存	蒋昌俊	韩传峰
童小华	曾国荪	楼梦麟	路秉杰	蔡永洁	蔡克峰
薛 雷	霍佳震				

秘书组成员：谢永生 赵泽毓 熊磊丽 胡晗欣 卢元姗 蒋卓文

总序

在同济大学 110 周年华诞之际，喜闻“同济博士论丛”将正式出版发行，倍感欣慰。记得在 100 周年校庆时，我曾以《百年同济，大学对社会的承诺》为题作了演讲，如今看到付梓的“同济博士论丛”，我想这就是大学对社会承诺的一种体现。这 110 部学术著作不仅包含了同济大学近 10 年 100 多位优秀博士研究生的学术科研成果，也展现了同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色，向建设世界一流大学的目标迈出的坚实步伐。

坐落于东海之滨的同济大学，历经 110 年历史风云，承古续今、汇聚东西，秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念，发扬自强不息、追求卓越的精神，在复兴中华的征程中同舟共济、砥砺前行，谱写了一幅幅辉煌壮美的篇章。创校至今，同济大学培养了数十万工作在祖国各条战线上的人才，包括人们常提到的贝时璋、李国豪、裘法祖、吴孟超等一批著名教授。正是这些专家学者培养了一代又一代的博士研究生，薪火相传，将同济大学的科学研究和学科建设一步步推向高峰。

大学有其社会责任，她的社会责任就是融入国家的创新体系之中，成为国家创新战略的实践者。党的十八大以来，以习近平同志为核心的党中央高度重视科技创新，对实施创新驱动发展战略作出系列重大决策部署。党的十八届五中全会把创新发展作为五大发展理念之首，强调创新是引领发展的第一动力，要求充分发挥科技创新在全面创新中的引领作用。要把创新驱动发展作为国家的优先战略，以科技创新为核心带动全面创新，以体制机制改

革激发创新活力，以高效率的创新体系支撑高水平的创新型国家建设。作为人才培养和科技创新的重要平台，大学是国家创新体系的重要组成部分。同济大学理当围绕国家战略目标的实现，作出更大的贡献。

大学的根本任务是培养人才，同济大学走出了一条特色鲜明的道路。无论是本科教育、研究生教育，还是这些年摸索总结出的导师制、人才培养特区，“卓越人才培养”的做法取得了很好的成绩。聚焦创新驱动转型发展战略，同济大学推进科研管理体系改革和重大科研基地平台建设。以贯穿人才培养全过程的一流创新创业教育助力创新驱动发展战略，实现创新创业教育的全覆盖，培养具有一流创新力、组织力和行动力的卓越人才。“同济博士论丛”的出版不仅是对同济大学人才培养成果的集中展示，更将进一步推动同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色、明确大学定位、培养创新人才。

面对新形势、新任务、新挑战，我们必须增强忧患意识，扎根中国大地，朝着建设世界一流大学的目标，深化改革，勠力前行！

万 钢

2017年5月

论丛前言

承古续今,汇聚东西,百年同济秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念,注重人才培养、科学研究、社会服务、文化传承创新和国际合作交流,自强不息,追求卓越。特别是近20年来,同济大学坚持把论文写在祖国的大地上,各学科都培养了一大批博士优秀人才,发表了数以千计的学术研究论文。这些论文不但反映了同济大学培养人才能力和学术研究的水平,而且也促进了学科的发展和国家的建设。多年来,我一直希望能有机会将我们同济大学的优秀博士论文集中整理,分类出版,让更多的读者获得分享。值此同济大学110周年校庆之际,在学校的支持下,“同济博士论丛”得以顺利出版。

“同济博士论丛”的出版组织工作启动于2016年9月,计划在同济大学110周年校庆之际出版110部同济大学的优秀博士论文。我们在数千篇博士论文中,聚焦于2005—2016年十多年间的优秀博士学位论文430余篇,经各院系征询,导师和博士积极响应并同意,遴选出近170篇,涵盖了同济的大部分学科:土木工程、城乡规划学(含建筑、风景园林)、海洋科学、交通运输工程、车辆工程、环境科学与工程、数学、材料工程、测绘科学与工程、机械工程、计算机科学与技术、医学、工程管理、哲学等。作为“同济博士论丛”出版工程的开端,在校庆之际首批集中出版110余部,其余也将陆续出版。

博士学位论文是反映博士研究生培养质量的重要方面。同济大学一直将立德树人作为根本任务,把培养高素质人才摆在首位,认真探索全面提高博士研究生质量的有效途径和机制。因此,“同济博士论丛”的出版集中展示同济大

学博士研究生培养与科研成果,体现对同济大学学术文化的传承。

“同济博士论丛”作为重要的科研文献资源,系统、全面、具体地反映了同济大学各学科专业前沿领域的科研成果和发展状况。它的出版是扩大传播同济科研成果和学术影响力的重要途径。博士论文的研究对象中不少是“国家自然科学基金”等科研基金资助的项目,具有明确的创新性和学术性,具有极高的学术价值,对我国的经济、文化、社会发展具有一定的理论和实践指导意义。

“同济博士论丛”的出版,将会调动同济广大科研人员的积极性,促进多学科学术交流、加速人才的发掘和人才的成长,有助于提高同济在国内外的竞争力,为实现同济大学扎根中国大地,建设世界一流大学的目标愿景做好基础性工作。

虽然同济已经发展成为一所特色鲜明、具有国际影响力的综合性、研究型大学,但与世界一流大学之间仍然存在着一定差距。“同济博士论丛”所反映的学术水平需要不断提高,同时在很短的时间内编辑出版110余部著作,必然存在一些不足之处,恳请广大学者,特别是有关专家提出批评,为提高同济人才培养质量和同济的学科建设提供宝贵意见。

最后感谢研究生院、出版社以及各院系的协作与支持。希望“同济博士论丛”能持续出版,并借助新媒体以电子书、知识库等多种方式呈现,以期成为展现同济学术成果、服务社会的一个可持续的出版品牌。为继续扎根中国大地,培育卓越英才,建设世界一流大学服务。

伍 江

2017年5月

前言

高钙粉煤灰(Class C Fly Ash, CFA)的大量排放和重金属废弃物的难以处置是当前节能减排和环境治理的巨大障碍。传统的固体废弃物处置仅仅是对废弃物实行无害化处置,常用的焚烧、填埋处理不符合发展循环经济和建设节约型社会的可持续发展战略,固体废弃物处置利用的瓶颈亟须突破。

地聚合物技术在工业废弃物的资源化利用和危险废弃物的安全处置方面具有潜在优势。然而,目前地聚合物的研究存在着很多问题,例如,先驱物的选择单一,反应机理的研究缺乏,在重金属废弃物处置方面的研究也局限于对含铜、铅等重金属的安全处置等方面。本书研制高钙粉煤灰基地聚合物(CFA-Based Geopolymer, CFABG)时,率先将地聚合物先驱物由自然资源高岭石扩展到排放量巨大的含钙工业固体废弃物 CFA、脱硫灰渣(Flue Gas Desulphurization Waste, FGDW)和污泥(Sludge, SL),在地聚合物的研制中协同处理这些固体废弃物,开创了一个富有挑战性和创新性的全新的研究领域;研究 CFA 硅铝相溶出聚合机理和钙质组分的作用机制以及 FGDW 和 SL 中的钙质组分对地聚合反应的影响,深化了地聚合物的理论研究;并用所研制的 CFABG 固

封键合重金属铅以及较复杂的铬和汞等变价重金属,定量研究这些重金属在地聚合物中的浸出行为、迁移机制和长期安全性,扩展和充实了地聚合物固封键合重金属的数据库。

本书以 CFA 作为硅铝源原材料,以含钙废弃物 FGDW 和 SL 为矿物外加剂,以钠水玻璃和氢氧化钠配制复合化学外加剂,研制 CFABG,包括 CFA 一元地聚合物、CFA-FGDW 二元地聚合物和 CFA-SL 二元地聚合物,并用这些地聚合物固封键合重金属。在研究和掌握原材料本征特性的基础上,确定了试验参数,包括复合化学外加剂的适宜模数与掺量、FGDW 和 SL 的适宜掺入方式及掺量以及适宜的养护条件;制备了 CFABG;并采用 XRD、FT-IR、SEM-EDXA、ICP-AES 等测试方法,研究了硅铝相溶出聚合机理和钙质组分在地聚合反应中的作用机制以及 CFABG 的织构与形貌;探讨了重金属对 CFABG 的力学性能、织构和形貌的影响,并分别采用重金属静态浸出试验和重金属动态浸出试验,研究了重金属在 CFABG 中的浸出行为、迁移机制和长期安全性。

研究表明,在本试验条件下,钠水玻璃和氢氧化钠的复合化学外加剂的适宜的模数为 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Na}_2\text{O}) = 1.5$,掺量为 Na_2O 当量 = 10 wt%;FGDW 和 SL 的掺入方式和掺量分别为,800℃焙烧 1 h 的 FGDW 和 900℃焙烧 1 h 的 SL($<45\ \mu\text{m}$)以 10 wt%掺入 CFA;适宜的养护条件为,75℃养护 8 h,然后移至室温 23℃下继续养护至设定龄期,制得的 CFABG 具有较优良的力学性能。CFA 被化学外加剂激发,在室温下,硅相和铝相的溶出浓度相近,在 75℃,硅铝相的溶出浓度约为室温下溶出浓度的 2.5 倍;随着 CFA 不断地被碱性溶液激发,在碱激发作用、地聚合反应和水化反应多重作用下,粉煤灰颗粒的玻璃质球体被打破,部分硅铝相溶出,与此同时,大量无定形的地聚合物凝胶和水化硅酸钙凝胶填充其内;CFA 中的部分钙质组分参与了地聚合反应键合在

地聚合物中,部分参与水化反应生成了水化硅酸钙凝胶。CFABG 的 FT-IR 图谱出现 Al-O/Si-O 对称伸缩峰和 Si-O-Si/Si-O-Al 弯曲振动峰;XRD 和 SEM 检测表明其主要产物为无定形的地聚合物凝胶,也有类沸石矿物 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的形成;FGDW 和 SL 对地聚合反应起到了硫酸盐激发和碱激发的作用。CFABG 分别固封键合 2.5% Pb(II),2.5% Cr(VI)和 1.0% Hg(II)后,其抗压强度有所降低;物相组成仍为地聚合物凝胶,类沸石物相除 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 外,还有 $\text{H}_4\text{Si}_8\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等的生成;Pb(II)和 Hg(II)生成了难溶的重金属硫化物;FT-IR 的透光度明显下降,对称伸缩峰向较低波数处移动;重金属在 CFABG 中均匀分布,SEM 图谱中分别出现了丝毛状、微细颗粒状、针状及细条状的产物。研制的 CFABG 具有优异的固封键合性能,CFABG 分别固封键合 0.025% Pb(II),0.025%Cr(VI)和 0.01%的 Hg(II)后,按照美国毒性浸出试验(TCLP)进行重金属静态浸出试验,在 pH 为 2.88 的酸性浸出液中,重金属浸出浓度远低于 TCLP 规定限制,固封键合重金属率为 96.02%~99.98%;参照欧盟槽浸出试验(ANSI/ANS-16.1-2003)进行重金属动态径向浸出试验,浸出液中铅和汞的动态实时浸出浓度分别低于 $1.1 \mu\text{g/L}$ 和低于 $4.0 \mu\text{g/L}$,铬的动态实时浸出浓度低于 3.25 mg/L 。CFABG 中重金属的迁移机制符合“收缩未反应核浸出模型”,重金属物质的扩散量与扩散半径存在指数关系,重金属的迁移、扩散和浸出是一个多因素控制的复杂过程。

目 录

总序

论丛前言

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究现状	4
1.2.1 三种工业废弃物的处置与资源化利用现状	4
1.2.2 地聚合物国内外研究现状	13
1.2.3 地聚合物固封键合重金属的研究现状	19
1.3 现存问题	21
1.4 研究设想	22
1.5 研究目标与意义	23
1.5.1 立论依据	23
1.5.2 研究内容	24
1.5.3 技术路线	25
1.5.4 研究意义	27

第 2 章 试验	28
2.1 引言	28
2.2 试验用原材料	29
2.3 试验方法	33
2.4 试验用仪器与设备	36
第 3 章 高钙粉煤灰(CFA)一元地聚合物	38
3.1 引言	38
3.2 粉煤灰的本征特性	40
3.2.1 粉煤灰的粒径分布和比表面积	40
3.2.2 粉煤灰的化学组成	40
3.2.3 粉煤灰的物相组成和形貌特征	41
3.3 CFA 一元地聚合物的力学性能	42
3.3.1 复合化学外加剂模数和掺量的影响	44
3.3.2 养护温度和养护时间的影响	45
3.4 CFA 一元地聚合物的织构和形貌	47
3.4.1 CFA 一元地聚合物的物相组成	47
3.4.2 CFA 一元地聚合物的分子振动	48
3.4.3 CFA 一元地聚合物的形貌特征	50
3.5 硅铝相溶出聚合机理及钙质组分的作用机制	50
3.6 本章小结	54
第 4 章 高钙粉煤灰-脱硫灰渣(CFA-FGDW)二元地聚合物	56
4.1 引言	56
4.2 FGDW 的本征特性	57
4.2.1 FGDW 的细度和形貌	57

4.2.2	FGDW 的热处理	59
4.3	CFA - FGDW 二元地聚合物的力学性能	61
4.4	CFA - FGDW 二元地聚合物的织构和形貌	64
4.4.1	CFA - FGDW 二元地聚合物的物相组成	64
4.4.2	CFA - FGDW 二元地聚合物的分子振动	65
4.4.3	CFA - FGDW 二元地聚合物的形貌特征	66
4.5	FGDW 对地聚合反应的影响机制和作用机理	68
4.6	本章小结	70
第 5 章	高钙粉煤灰—污泥(CFA - SL)二元地聚合物	72
5.1	引言	72
5.2	SL 的本征特性	73
5.2.1	SL 的细度和形貌	73
5.2.2	SL 的热活化	74
5.3	CFA - SL 二元地聚合物的力学性能	77
5.4	CFA - SL 二元地聚合物的织构和形貌	80
5.4.1	CFA - SL 二元地聚合物的物相组成	80
5.4.2	CFA - SL 二元地聚合物的分子振动	81
5.4.3	CFA - SL 二元地聚合物的形貌特征	82
5.5	SL 对地聚合反应的影响机制和作用机理	83
5.6	本章小结	85
第 6 章	重金属对高钙粉煤灰基地聚合物(CFABG)性能的影响	86
6.1	引言	86
6.2	重金属对 CFABG 力学性能的影响	87
6.3	重金属对 CFABG 织构和形貌的影响	90

6.3.1	重金属对 CFABG 物相组成的影响	90
6.3.2	重金属对 CFABG 分子振动的影响	93
6.3.3	重金属对 CFABG 形貌特征的影响	96
6.4	本章小结	102
第 7 章	高钙粉煤灰基聚合物(CFABG)固封键合重金属研究	104
7.1	引言	104
7.2	国内外关于重金属浸出行为的评价方法和体系	105
7.3	CFABG 中重金属的浸出行为	107
7.3.1	静态浸出行为	108
7.3.2	动态浸出行为	109
7.4	CFABG 中重金属的长期安全性	114
7.5	CFABG 中重金属的迁移机制	119
7.6	本章小结	128
第 8 章	结论与展望	130
8.1	结论	130
8.2	展望	132
	参考文献	134
	后记	155