

doi:10.3969/j.issn.1674-4764.2013.02.020

高钙粉煤灰地聚合物固化/稳定重金属的试验研究

郭晓璐, 施惠生

(同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室; 环境材料研究所, 上海 201804)

摘要: 利用高钙粉煤灰研制地聚合物来固化/稳定重金属, 采用静态和动态浸出试验研究了高钙粉煤灰地聚合物对重金属的固化/稳定效果, 并进一步探索了重金属的迁移机制和长期安全性。研究表明: 高钙粉煤灰地聚合物分别固化/稳定 0.025% 的铅, 0.025% 的铬和 0.01% 的汞后, 经静态浸出试验, 重金属浸出浓度远低于规定的上限值, 且固化率均在 98% 以上。经动态浸出试验, 重金属的实时浸出浓度低于规定的上限值, 累积浸出浓度在 72 h 后趋于稳定; 固化体中重金属的径向分布相似; 重金属的有效扩散系数和浸出率非常低, 长期安全性优良。

关键词: 高钙粉煤灰; 地聚合物; 重金属; 浸出浓度; 迁移机制; 长期安全性

中图分类号: TQ172 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2013)02-0124-05

Experimental Analysis High-calcium Fly Ash Geopolymers Solidification/Stablization of Heavy Metals

Guo Xiaolu, Shi Huisheng

(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials;
Institute of Environmental Materials, Tongji University, Shanghai 201804, P. R. China)

Abstract: Utilization of high calcium fly ash geopolymer to solidify/stabilize heavy metals was explored. The solidification/stabilization effectiveness of heavy metals was studied using static and dynamic leaching experiments. Additionally, transferring mechanism and long-term safety of heavy metals in geopolymer were also investigated. The results show that the leaching concentrations of heavy metals from the solidified/stabilized matrix were far lower than the limit values, and all the solidified/stabilized ratios of heavy metals reached 98% when the geopolymer solidified/stabilized 0.025% Pb(II), 0.025% Cr(VI), and 0.01% Hg(II), respectively. The results Dynamic leaching experiment show that real-time leaching concentrations of heavy metals were lower than allowable maximum values, and the accumulated leaching concentrations became stable after 72 h. After dynamic leaching experiment, the radial distributions of heavy metals in geopolymer specimens were similar. Effective diffusion coefficient and dynamic leaching ratios of heavy metals from geopolymer were very low, and this geopolymer has a good long-term safety.

Key words: High calcium fly ash; geopolymer; heavy metal; leaching concentration; transferring mechanism; long-term safety

收稿日期: 2012-09-22

基金项目: 国家自然科学基金(51172164, 51208370); 高等学校博士学科点专项科研基金(20110072120046); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题(PCRRF12025)。

作者简介: 郭晓璐(1980-), 女, 副教授, 博士, 主要从事先进土木工程材料、固体废弃物资源化研究, (E-mail) guoxiaolu@tongji.edu.cn。

施惠生(通信作者), 男, 教授, 博导, (E-mail) shs@tongji.edu.cn。

随着全球工业的发展,金属制品业、化工业、电气设备制造业等领域产生的重金属废弃物量越来越大,因此,重金属污染物的处置技术蓬勃发展,产生了水泥基固化/稳定技术、热塑性微包胶技术、玻璃固化技术等^[1-4]。但是,这些技术难以平衡重金属固化/稳定的效果与处置成本之间的矛盾。

新兴的地聚合物,因其成本较低、可以消纳工业固体废弃物具有环境友好性、及其优良的固化效果等特性引起了人们的研究兴趣。地聚合物(Geopolymer)是硅铝质无机原料通过矿物聚缩而生成的一种以硅铝四面体为单元的无定形三维网状无机聚合物,兼有陶瓷、水泥、高分子材料的特点,其高强、高韧、耐腐蚀、耐火、以及固封重金属等优异性能使得地聚合物可广泛应用于危险废弃物处置、固化重金属、建筑材料、航空航天材料等领域^[5-12]。

目前,地聚合物多以硅铝质较纯的工业固体废弃物,如煅烧粘土、低钙粉煤灰为原材料。随着电力工业的飞速发展和煤炭资源的耗竭,具有高挥发份的褐煤和次烟煤也被用作动力燃料,导致越来越多的高钙粉煤灰的大量排出并堆积形成新的污染源,亟需加以处置利用。基于此,笔者较早地利用高钙

粉煤灰作为先驱物制备了地聚合物^[13]。近两年来,泰国、日本以及澳大利亚等国外学者也尝试了此方面的研究,如 Tawatchai Tho-in 等^[14]和 P. Chindaprasirt 等^[15]分别开展了渗透高钙粉煤灰地聚合物混凝土和超细高钙粉煤灰高强地聚合物的研究。加之,地聚合物固化/稳定重金属的研究尚局限于含铅、铜等重金属,而对铬、汞等变价重金属的研究甚少。因此,本研究拟利用高钙粉煤灰研制地聚合物来固化/稳定重金属铅、铬、汞,采用静态浸出试验和动态浸出试验,研究高钙粉煤灰地聚合物对重金属的固化/稳定效果,并进一步探索重金属的迁移机制和长期安全性。

1 试验

试验用高钙粉煤灰(CFA)由美国俄亥俄州阿克伦城第一能源公司提供,它是俄勒冈海湾火力发电厂采用波德河盆地的次烟煤作为燃料时排放出的一种氧化钙含量较高的粉煤灰,其主要化学成分见表1。试验用氢氧化钠为含99.2% NaOH的化学试剂;水玻璃固含量38.3%,含有9.1% Na₂O, 29.2% SiO₂和61.7%的水,模数 $M=n(\text{SiO}_2)/n(\text{Na}_2\text{O})$ 为3.3。

表1 原材料的主要化学成分

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	烧失量	合计
高钙粉煤灰 CFA	38.0	19.0	9.0	5.0	20.0	3.0	0.4	1.0	3.5	98.9

笔者前期实验室研究成功制备了高钙粉煤灰地聚合物^[13],经大量试验优化,试验采用复合碱激发剂激发高钙粉煤灰制备地聚合物,复合碱激发剂由氢氧化钠调节水玻璃而成,调节后的模数为1.5,掺量(以引入的Na₂O含量计)为高钙粉煤灰质量的10%;水灰比采用0.4(其中水包括由复合碱激发剂引入的水和外加的去离子水)。基于此,本试验中重金属种类及掺量见表2。

表2 高钙粉煤灰地聚合物固化/稳定重金属的配比

试样	重金属	
	试剂	掺量/%
CFA-Pb (II)	Pb(NO ₃) ₂	0.025
CFA-Cr (VI)	CrO ₃	0.025
CFA-Hg (II)	HgO	0.01

静态浸出试验参照美国毒性浸出试验(TCLP)进行。新拌净浆成型于20 mm×20 mm×20 mm立方体试模中,并用塑料薄膜覆盖密封,在75℃养护

8h后在23℃下养护至28d,制成高钙粉煤灰地聚合物的重金属固化体试件。将立方体试件破碎至小于9.5 mm,以0.1 mol/L且pH为2.9的醋酸作浸出液,浸出液与固体试样的质量比为20:1,装入聚氯乙烯瓶中,在TCLP专用振荡仪上振荡18h,测试浸出液中重金属的浸出毒性。

动态浸出试验参照欧盟槽浸出试验标准(ANSI/ANS-16.1-2003)进行。固化体与环境中的浸出液接触,浸出液处于不断的更新中,而非静态不变,流动性浸出液或定期更新浸出液的动态浸出行为更能反映地聚合物中重金属浸出行为的实际规律。成型直径70 mm,高5 mm的圆片状净浆试样,养护制度与静态浸出试验一致。将养护28d的圆片状试样放入密闭容器中,并倒入5倍于试样体积的去离子水作为浸出液,使得试样被浸出液完全浸没,并在5、24、72、168和384h更换浸出液,测试研究各浸出液中重金属的动态实时浸出毒性和动态累积浸出毒性。试验还进一步分析经动态浸出试验后,圆片状固化体试样中重金属的分布情况,以探索重金属的

迁移机制;并计算重金属的有效扩散系数和浸出率,以预测高钙粉煤灰地聚合物固化/稳定重金属的长期安全性。

2 结果与讨论

2.1 静态浸出试验

根据美国环境保护法规定^[16],毒性浸出试验重金属元素最大浓度上限为:Cr, 5.0 mg/L; Pb, 5.0 mg/L; Hg, 0.2 mg/L。从表 3 可以看出,高钙粉煤灰地聚合物分别固化 0.025% 的铅 Pb(II), 0.025% 的铬 Cr(VI) 或 0.01% 的汞 Hg(II) 后,经静态浸出试验,重金属毒性浸出浓度远低于其上限值,且重金属固化率均在 98% 以上。这说明用高钙粉煤灰地聚合物固化/稳定重金属铅 Pb(II)、铬 Cr(VI) 和汞 Hg(II) 的效果优良。

表 3 重金属的静态浸出浓度和固化率

试样	初始浸出液 pH=2.88	
	重金属的浸出浓度/ (mg · L ⁻¹)	固化率/%
CFA-Pb (II)	0.003	99.98
CFA-Cr (VI)	0.015	99.88
CFA-Hg (II)	0.068	98.04

Van Jaarsveld et al. 和 Palacios and Palomo 等人^[17-21]采用碱激发粉煤灰或其他地聚合物材料固化/稳定重金属铅(II),浸出试验结果,见表 4,从此表可以看出,重金属铅的毒性浸出浓度有的甚至远高于重金属的浸出浓度上限。与他们的研究对比,高钙粉煤灰地聚合物对重金属的固化/稳定效果相对优良。

表 4 其他学者用地聚合物固封键合重金属铅 Pb(II) 的浸出浓度

研究人员	年	重金属掺量/%	TCLP 浸出浓度/(mg · L ⁻¹)
Van Jaarsveld et al.	1998	Pb (II), 0.5	14 000~25 000
Van Jaarsveld et al.	1999	Pb (II), 0.2	17-34
J. S. J. Van Deventer et al.	2001	Pb (II), 0.5	<5
Palacios and Palomo et al.	2004	Pb (II), 3.125	>10
Dan S. Perera et al.	2005	Pb (II), 1	<5

2.2 动态浸出试验

图 1(a) 揭示了高钙粉煤灰地聚合物中重金属的动态实时浸出浓度,即在定期更新浸出溶液的情况下,测试各浸出液中的重金属浸出浓度。铅 Pb(II) 和汞 Hg(II) 的动态实时浸出浓度极低,其中铅的浓度小于 0.98 μg/L 而汞的低于 1.93 μg/L; 浸出浓度大体上先增加后降低,这是因为固化体与新换浸出液接触后,浸出液渗透到地聚合物的孔结构中,在浸出液的作用下,重金属离子在无定形地聚合物凝胶中的化学键断裂加之物理固封作用削弱,这样,重金属的浸出速率有所增加;随着浸出时间的延长,地聚合物中的重金属浓度与更新的浸出液之间的浓度差逐渐降低,这样,重金属扩散的动力减弱,导致重金属浸出速率降低。铬 Cr(VI) 的动态实时浸出浓度小于 210 μg/L,亦低于毒性浸出试验的浓度限制(<5 mg/L)。

图 1(b) 揭示了高钙粉煤灰地聚合物中重金属的动态累积浸出浓度,即在定期更新浸出溶液的情况下,从地聚合物接触浸出液开始到测定时间内重金属的浸出浓度。铅 Pb(II) 和铬 Cr(VI) 的累积浸出浓度在 72 h 内浸出浓度上升迅速,随时间延长,重

属的浸出速率逐渐趋于稳定。汞 Hg(II) 的动态累积浸出浓度先增加后减小,72 h 后逐渐趋于稳定。

2.3 重金属的迁移机制

试验进一步研究了经动态浸出试验后,圆片状固化体试样中重金属的径向分布,以研究重金属从固体内部到固液界面,再迁移至浸出液中的迁移机制。

经动态浸出试验后,重金属铅 Pb(II)、汞 Hg(II) 和铬 Cr(VI) 在圆片状固化体中的径向分布规律相似。地聚合物与浸出液接触后,部分重金属受到浸出液的侵蚀引起其在地聚合物中的化学键断裂,加之物理包裹固封作用弱化,重金属开始从试样圆心向试样边缘聚集,随着试样边缘重金属含量的增加,在试样接近固液界面的 1 个区域内富集起来。在最初的 5 h 内,试样边缘和圆心的铅含量差迅速加大;随着浸出时间的延长,圆心和边缘的重金属含量差有所减小,但铅仍向固相边缘富集。富集区域内的重金属与地聚合物间的化学键断裂,固化体系弱化,溶解的重金属离子突破固液相迁移阈值向浸出液迁移;到 72 h 后,固液相中的重金属浓度差降低,重金属浸出动力逐渐减弱,这亦是重金属动态累

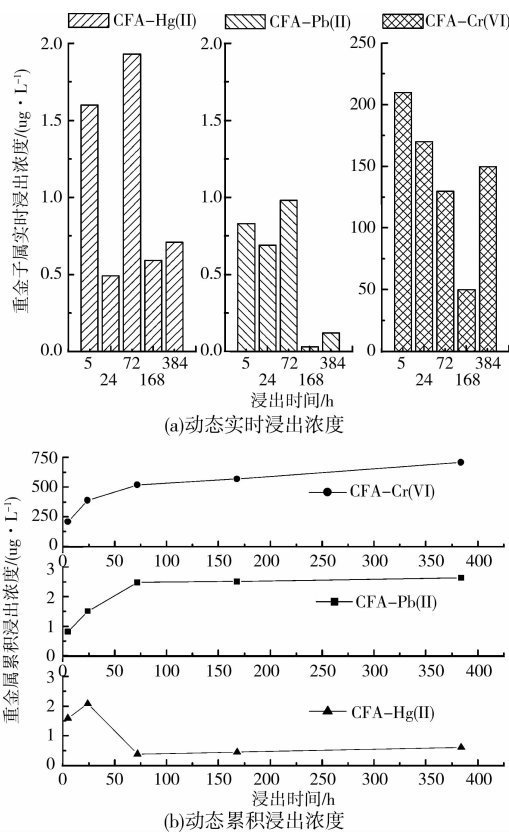


图 1 地聚合物中重金属的动态浸出浓度

积浸出浓度趋于稳定的原因。

2.4 固化体中重金属的长期安全性

重金属的浸出行为是衡量重金属固化/稳定效

果的重要指标,固化体中重金属的长期安全性需要通过重金属的短期效果来预估和评价。在动态浸出试验的基础上,计算重金属的有效扩散系数和浸出率,可以预测重金属的长期安全性。

参照欧盟槽浸出试验标准(ANSI/ANS-16.1-2003),其有效扩散系数可以用以下公式计算^[22]:

$$D_{e,i} = \frac{\pi(E_i)^2}{(4U_{\text{avail}\rho})^2(\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})^2}$$

式中: $D_{e,i}$ 为重金属 i 的有效扩散系数; E_i 为重金属 i 的浸出量测定值 (mg/m^2); U_{avail} 为可供浸出的重金属量 (%); ρ 为固化体密度 (kg/m^3); t_i 为在更新浸出液 (i) 后的浸出时间 (s); t_{i-1} 为在更新浸出液 ($i-1$) 后的浸出时间 (s)。

表 5 列出了高钙粉煤灰地聚合物中重金属铅 Pb(II)、铬 Cr(VI) 和汞 Hg(II) 的有效扩散系数。地聚合物中重金属的有效扩散系数非常低,为 $1.2 \times 10^{-15} \sim 2.5 \times 10^{-7}$ 。表 6 为重金属在 384 h (16 d) 内的浸出率,高钙粉煤灰地聚合物固化/稳定重金属后,重金属的浸出率很低。重金属在地聚合物中与阳离子钙离子或钠离子交换,化学键合在了地聚合物中三维网状结构中,并被无定形的地聚合物凝胶物理固封起来,这样,重金属迁移到浸出液中需要有足够的能量使化学键断裂,且需挣脱物理固封作用。地聚合物对重金属的固化/稳定具有良好的长期安全性。

表 5 地聚合物中重金属的有效扩散系数

有效扩散系数 D_e/h	5	24	72	168	384
CFA-Pb (II)	3.8×10^{-12}	1.8×10^{-12}	2.1×10^{-12}	1.2×10^{-15}	8.9×10^{-15}
CFA-Cr (VI)	2.5×10^{-7}	1.1×10^{-7}	3.6×10^{-8}	3.4×10^{-9}	1.4×10^{-8}
CFA-Hg (II)	8.5×10^{-11}	5.5×10^{-12}	4.8×10^{-11}	2.9×10^{-12}	1.9×10^{-12}

表 6 地聚合物中重金属的浸出率

浸出率/ ($\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	0~24 h/(0~1 d)	24~72 h/(1~3 d)	72~168 h/(3~7 d)	168~384 h/(7~16 d)	平均值
CFA-Pb (II)	2.6×10^{-12}	8.3×10^{-13}	1.3×10^{-14}	2.3×10^{-14}	8.6×10^{-13}
CFA-Cr (VI)	2.6×10^{-6}	4.4×10^{-7}	8.4×10^{-8}	1.1×10^{-7}	8.0×10^{-7}
CFA-Hg (II)	3.6×10^{-12}	1.7×10^{-12}	2.5×10^{-13}	1.4×10^{-14}	1.4×10^{-12}

3 结 论

1) 高钙粉煤灰地聚合物分别固化/稳定 0.025% 的铅, 0.025% 的铬和 0.01% 的汞后, 经静态浸出试验, 重金属浸出浓度远低于规定的上限值, 且固化率均在 98% 以上。

2) 铅和汞的动态实时浸出浓度极低, 铬亦低于规定的上限值; 铅和铬的累积浸出浓度随浸出时间逐渐上升, 汞的先增加后减小, 72 h 后均趋于稳定; 固化体与浸出液接触后, 重金属富集在固液界面附近区域, 突破固液相迁移阈值向浸出液迁移, 经动态浸出试验后, 重金属在圆片状固体中的径向分布相似。

3)高钙粉煤灰基地聚合物中重金属向浸出液扩散的有效扩散系数和浸出率非常低,长期安全性优良。

参考文献:

- [1] Glasser F P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization [J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, 52 (2-3): 151-170.
- [2] Malviya R, Chaudhary R. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, B137: 267-276.
- [3] Duxson P, Fernandez-Jimenez A, Provis J L, et al. Geopolymer technology: the current state of the art [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42 (9): 2917-2933.
- [4] Provis J L, Lukey G C, Van Deventer J S J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? —a reexamination of existing results [J]. Chemical Materials, 2005, 17 (12): 3075-3085.
- [5] Shi C, Krivenko P V, Roy D M. Alkali-activated cements and concretes [M]. Taylor and Francis, Abingdon, UK, 2006
- [6] Van Deventer J S J, Provis J L, Duxson P, et al. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, A139 (3): 506-513.
- [7] Milestone N B. Reactions in cement encapsulated nuclear wastes: need for toolbox of different cement types [J]. Advances in Applied Ceramics, 2006, 105 (1): 13-20.
- [8] Deja J. Immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in alkali-activated slag binders [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32 (12): 1971-1979.
- [9] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29 (8): 1189-1200.
- [10] Palomo A, Palacios M. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes-Part II. Stabilisation of chromium and lead [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33 (2): 289-295.
- [11] Duxson P, Provis J L, Lukey G C, et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 269 (1-3): 47-58.
- [12] Duxson P, Mallicoat S W, Lukey G C, et al. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 292 (1): 8-20.
- [13] Guo X L, Shi H S, Warren A, et al. Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer [J]. Cement and Concrete Composites, 2010, 32 (2): 142-147.
- [14] Tawatchai T I, Vanchai S, Prinya C, et al. Pervious high-calcium fly ash geopolymer concrete. Construction and Building Materials, 2012, 30: 366-371.
- [15] Chindapasirt P, Chareerat T, Hatanaka S, et al. High-strength geopolymer using fine high-calcium fly ash [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2011, 23, (3): 264-270.
- [16] Toxicity Characterisation Leaching Procedure (TCLP). EPA Method 1311, United States Environmental Protection Agency Publication SW-846 [M]. Cincinnati, OH, 1999.
- [17] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J, Lorenzen L. Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized flyash [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1998, 29B (2): 283-291.
- [18] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J, Schwartzman A. The potential Use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. materials and leaching characteristics [J]. Minerals Engineering, 1999, 12(1): 75-91.
- [19] Phair J W, Van Deventer J S J. Effect of silicate activator pH on the leaching and materials characteristics of water-based inorganic polymers [J]. Minerals Engineering, 2001, 14 (3): 289-304.
- [20] Palacios M, Palomo A. Alkali-activated flyash matrices for lead immobilisation: A comparison of different leaching tests [J]. Advances in Cement Research, 2004, 16(4): 137-144.
- [21] Dan S P, Zaynab A, Eric R, et al. Immobilization of pb in a geopolymer matrix [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88 (9): 2586-2588.
- [22] Caijun S, Roger S. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2004, 34: 391-417.