

粉煤灰基地聚物水泥固化重金属和放射性废物 研究现状及发展趋势

安金鹏, 卢忠远, 严云

(西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621002)

摘要:安全有效地处置重金属废物和放射性废物是世界各国关注的问题,也是现代经济可持续发展的重要保证。粉煤灰基地聚物水泥具有优良的性质,在固化重金属和放射性废物方面有很好的前景。文章概述地聚物水泥及其反应过程、水化产物,着重阐述粉煤灰基地聚物水泥固化重金属放射性废物的研究进展,并论述了当前存在的主要技术问题。

关键词:粉煤灰;地聚物水泥;重金属;放射性废物

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2008)12-1086-06

Status and Outlook of Study on Immobilization of Heavy Metal and Radioactive Waste With Fly Ash Based Geopolymer

AN Jin-peng, LU Zhong-yuan, YAN Yun

(Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China)

Abstract: The safe and effective treatment and disposal of heavy metal and radioactive waste become one of the urgent problem in environment or/and social issue which should be resolved, and it is also the guarantee for the sustainable development for our country. Fly ash based geopolymer is a new material which has many attractive properties, such as requiring simple equipment, easy scaling-up, low working temperature, no trouble of gas cleaning and low cost which are the same as cement solidification. It may be used as an alternative technology for treatment and disposal of heavy metal and radioactive waste. The state of the art and development trends for geopolymer solidification of heavy metal and radioactive waste were described in the paper and main technical problems needed to solve were also discussed.

Key words: fly ash; geopolymer; heavy metal; radioactive waste

20世纪70年代,法国 Davidovits 在对耐久性建筑物研究时开发了一类新型碱激活胶凝

材料——地聚物水泥。这是与传统硅酸盐水泥不同的新型材料,它的水化产物中有大量与构

成地壳物质相似的含有硅铝链的“无机聚合物”。地聚物水泥原料来源广泛,如粉煤灰、偏高岭土等,经采用适当工艺,通过化学反应可形成具有与陶瓷材料性能相似的新型材料^[1]。地聚物水泥的制备能耗低,不消耗石灰石资源,可大量采用固体工业废物,是“绿色环保材料”,它又具有良好的耐久性、热稳定性、耐酸性,且沸石骨架能吸附重金属和放射性核素,使包容体无害化^[2],被认为可能是重金属或放射性废物最有效的固化材料之一。因此,地聚物水泥越来越受到关注。

粉煤灰基地聚物水泥是以粉煤灰为主要原料的地聚物水泥,它是近十年发现的胶凝材料,已在固化方面显示出了很好的应用前景。本文概述应用粉煤灰基地聚物水泥固化重金属和放射性废物的研究现状、存在的主要技术问题以及今后发展的方向。

1 粉煤灰基地聚物水泥

1.1 地聚物水泥及其水化产物

地聚物水泥是碱激发富含 Si、Al 物质而形成三维网状结构、无定形或半结晶硅铝酸盐胶凝材料^[2-3],被看作是某种类似合成沸石的无定形物质^[4],它的基本结构单元为—Si—O—Al—、—Si—O—Al—O—Si—O—或—Si—O—Al—O—Si—O—Si—O—。地聚物水泥内部的反应过程与其它胶凝材料不同,最终产物也不同(图 1)。地聚物水泥最终产物是碱-碱土铝

硅酸盐等类沸石矿物,后期还会有方沸石、方钠石等物质,与地球表层土壤中存在的矿物相似。普通硅酸盐水泥、碱矿渣水泥的最终产物是 C—S—H 无定形凝胶。

1.2 粉煤灰基地聚物水泥

地聚物水泥通常以富含 SiO_2 、 Al_2O_3 的物质为原料^[2],研究最多的是碱激发偏高岭土或粉煤灰水化形成的地聚物水泥。它们的反应过程和水化过程虽相同,但由于原料性质的差异,使得这两种地聚物水泥分子结构和微观结构出现少许差异,因而在宏观上粉煤灰基地聚物水泥耐久性更好、结构强度更高^[5]。

粉煤灰基地聚物水泥是以粉煤灰和碱为主要原料、经适当工艺制备而成的一种胶凝材料。碱或碱土金属元素与成为片段的玻璃相反应,玻璃相中的铝硅酸盐框架溶解发生水合作用而生成网络状产物。若为单一碱金属元素(图 2),其主要水化产物是沸石、类沸石相^[6];若为碱土金属元素,尤其是钙(图 3)时,生成水化硅酸钙(C—S—H)和水化硅酸铝(A—S—H),与硅酸盐水泥水化产物类似^[7]。

国外对粉煤灰基地聚物水泥的研究较早,近几年来研究更为深入。A. Fernández-Jiménez 等^[6]对粉煤灰基地聚物水泥进行微观研究和较高温度养护,建立起微观反应发展描述性模型。J. G. S. van Jaarsveld 等^[8]应用 XRD 和 FTIR 技术表征粉煤灰,深入了解粉煤灰基地聚物水泥相组成的溶解行为、反应和最

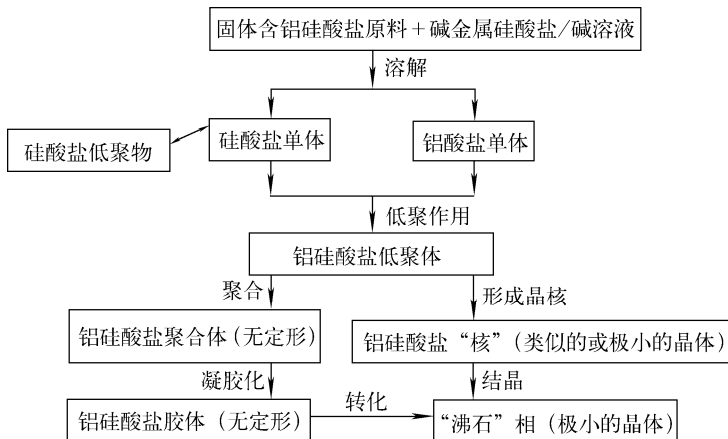


图 1 地聚物水泥内部反应过程流程图^[5]

Fig. 1 Schematic outline of reaction processes involved in geopolymerisation^[5]

终的物理性质。近几年,国内对粉煤灰基地聚物水泥研究也逐渐增多。胡明玉等^[9]以粉煤灰为主要原料,在常温下合成 28 d 抗压抗折强度分别大于 26.8、8 MPa 的粉煤灰地聚合物材料。龙伏梅等^[10]实验证实了生石灰掺量和 NaOH 溶液浓度对该材料的强度起主要作用,而矿渣可提高该材料的早期强度。

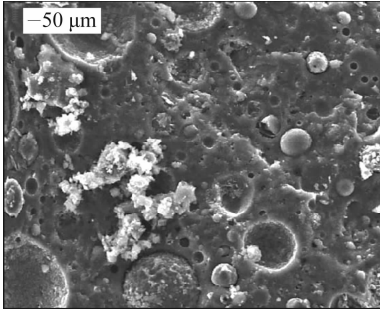


图 2 单一碱金属激发粉煤灰水化形貌^[6]

Fig. 2 SEM of fly ash activated by alkali metals^[6]

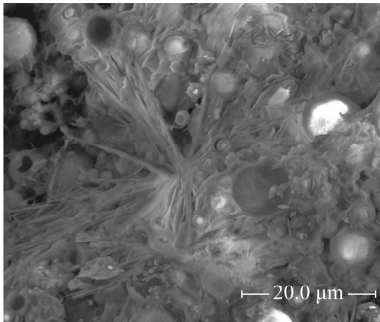


图 3 有 Ca 参与水化形成的 C—S—H 凝胶形貌^[7]

Fig. 3 SEM of C—S—H hydrated with Ca^[7]

2 粉煤灰基地聚物水泥在处理重金属和放射性废物方面的研究现状

2.1 固化机理

粉煤灰基地聚物水泥固化重金属离子和放射性废物主要表现为机械阻滞作用、吸附作用和化学作用。固化在粉煤灰基地聚物水泥结构内的有毒、有害离子不仅被固化体密封,且能被固化体基体材料的特殊结构吸附,甚至与基体材料反应成键,从而被牢固固定于材料之中^[11]。

吸附作用主要是利用本身的水化产物沸石相和类沸石相对毒害离子产生吸附力。地聚物水泥的沸石骨架能吸附放射性核素,使包容体无害化^[12]。J. G. S. van Jaarsveld 等^[13]通过用

粉煤灰地聚物水泥固化重金属试验作出结论:吸附在固化中也起作用。龙伏梅^[14]的吸附重金属离子试验表明,粉煤灰地聚合物材料具有吸附并固化溶液中重金属离子的能力,且不同掺合料及配比的地聚合物材料的吸附能力有所不同;某些环状分子链构成“类晶体”结构,环状分子间结合形成密闭的空腔(笼状),可把金属离子和其他毒性物质分割包围在空腔内。

化学作用是指某些毒害离子在粉煤灰基地聚物水泥水化过程中通过发生化学反应而进入粉煤灰基地聚物水泥的晶格中。研究^[15]证明,粉煤灰基地聚物水泥通过化学键与有毒、有害离子结合,重金属离子能进入聚合物网络内部而像碱金属离子一样起电价平衡作用,且某些重金属离子又有益于增强它的结构。Pb²⁺主要以化学作用被固化,有证据表明,它可能以 Pb₃SiO₅ 形式被固化在新生成的无定形相中^[16-17]。有毒元素 As 部分与粉煤灰基地聚物水泥水化产物以化学键结合成为一体^[18]。Sr、Cs、Mo 也是因化学作用而被固化在固化体结构中^[17,19-20]。

2.2 粉煤灰基地聚物水泥处理重金属和放射性废物的效果

最近几年,许多研究者开始系统研究应用粉煤灰基地聚物水泥固化重金属离子和放射性废物,他们的主要研究成果列于表 1。

1) 固化体强度

固化体强度是衡量固化体性能的重要参数之一。根据 GB 14569.1-93《低、中水平放射性废物固化体性能——水泥固化体》要求,28 d 抗压强度 ≥ 7 MPa。J. Z. Xu 等^[21]用粉煤灰基地聚物水泥固化重金属离子,强度最高达到 31.5 MPa,还证实,Cd²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺能对强度起促进作用。E. Hermann 等^[26]试验泥浆的固化体 28 d 强度达到 18.8 MPa。徐建中等^[27]以粉煤灰和制革废水污泥制备地聚物水泥,利用了含有重金属的污泥,包容污泥 50% 时的强度仍达到 11 MPa。J. W. Phair 等^[23]常温养护固化 Cu²⁺、Pb²⁺ 强度超过 7 MPa。J. G. S. van Jaarsveld 等^[28]固化含有 2.5% 的 Pb²⁺ 或 Cu²⁺, 50 °C 养护 24 h 的强度最高达到 75 MPa。J. G. S. van Jaarsveld 等^[28]固化 0.1% Pb²⁺ 或 Cu²⁺, 30 °C 养护 14 d 的强度最高达到 51.4 MPa。

表1 粉煤灰基地聚物水泥固化重金属和放射性核素的主要研究成果
Table 1 Study achievement of immobilization of heavy metal and radioactive waste
with fly ash based geopolymer

序号	研究者	研究内容	试验	结论
1	J. Z. Xu 等 ^[21]	同时固化 Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cr ²⁺	60 °C 养护 24 h, TCLP	可有效固化重金属离子; 作为激发剂的碱的浓度对固化效果影响最大; 对 Pb ²⁺ 固化效果最好
2	S. B. Wang 等 ^[22]	粉煤灰、沸石和地聚物水泥粉体吸附含 Cu ²⁺ 溶液	粉煤灰在不同温度和 NaOH 浓度下预处理	粉煤灰基地聚物水泥粉体去除效果最好
3	J. W. Phair 等 ^[23]	不同原料的地聚物水泥固化 Cu ²⁺ , Pb ²⁺	23 °C 养护 7 d, TCLP	粉煤灰地聚物水泥固化可行
4	A. Fernández-Jiménez 等 ^[24]	固化 Cs ⁺	密封 85 °C 或 120 °C 蒸养, TCLP	强度和微观结构不受 Cs ⁺ 影响, 以化学作用固化为主, 适合固化 Cs ⁺
5	徐建中等 ^[25]	同时固化 Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cr ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺	60 °C 养护 24 h, TCLP	固化机理为机械阻滞和化学作用
6	龙伏梅 ^[14]	吸附 Pb ²⁺	常温成型, MCC-1	掺沸石粉煤灰地聚合物材料的吸附性能最好
7	A. M. F. Jimenez 等 ^[18]	固化 As	80 °C 蒸养 20 h, SEM, TEM 观察	部分 As 以化学作用固化

2) 抗浸出性

抗浸出性是衡量固化体性能的又一重要参数,它反映固化体在环境中滞留毒害离子的能力。浸出越低,说明固化体固化效果越好。徐建中等^[25]合成粉煤灰基地聚物水泥对 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Cr³⁺和 Ni²⁺ 重金属固化,并根据固体废弃物的毒性溶出程序检验,证明有很好的固化效果。J. Z. Xu 等^[21]证实,用粉煤灰基地聚物水泥固化重金属能减少其浸出率,尤其在高 pH 值时。D. S. Perera 等^[16]应用地聚物水泥固化 Pb²⁺,对固化体采用美国环境署测试方法得出 Pb²⁺ 在环境中的释放小于 5×10^{-6} ,达到了美国对固化体掩埋的安全限制。以 8 mol/L NaOH 为激发剂的粉煤灰基地聚物水泥固化 CsNO₃ 或 CsHO · H₂O 的研究表明, Cs 对粉煤灰基地聚物水泥的机械性能和微观结构均无不利影响^[24],按 TCLP 和 ANSI/ANS-16.1 规定的浸出试验的浸出浓度很低^[29]。S. B. Wang 等^[22]在不同条件下合成了粉煤灰基地聚物水泥,并用以去除水溶液中的 Cu²⁺,在较高的反应温度和较高的碱与粉煤灰比例下,地聚物水泥的吸附性更强,去除效率更好。J. W. Phair 等^[23]对比了以各种粉煤灰、高岭石、钾长石、偏高岭土为原料的地聚物水泥固

化 Pb²⁺ 的效果,毒性浸出试验获得的固化效果优劣依次为粉煤灰 > 高岭石 > 钾长石 > 偏高岭土。

3) 耐久性

固化体的耐久性也需关注。颗粒物侵蚀是衡量耐久性的一项内容。在固化重金属或放射性废液时,会带入大量无机盐。无机盐或氯离子影响普通硅酸盐水泥水化,使水泥系统的凝结硬化出现异常。但对粉煤灰基地聚物水泥来说,无机盐或氯离子对其抗压和耐久性影响很小^[30]。固化体还受到地下水中的某些化学物质的侵蚀,尤其是受到 SO₄²⁻ 侵蚀。因此,固化体的抗硫酸盐侵蚀的性能是影响其耐久性的重要因素。在经硫酸盐溶液浸泡后,粉煤灰基地聚物水泥外表完整、平滑、无膨胀和破裂、强度变化不大,特殊的是还有 4%~12% 的强度增长,即使是在高温下浸泡,表现依然良好。这些均得益于它的交叉聚合物结构^[31]。粉煤灰基地聚物水泥也有很好的耐酸侵蚀能力^[32]。

3 存在的主要技术与前景

近几年,关于粉煤灰基地聚物水泥固化方面的报道逐渐增多,但还有很多技术问题有待研究。

1) 固化机理方面的深入研究工作较少,至今尚未完全弄清对各种有毒、有害元素的固化方式。深入研究固化机理对于弄清毒害元素对复杂的粉煤灰基地聚物水泥产生的影响和推测其固化行为均有帮助。

2) 粉煤灰基地聚物水泥长期固化性能尚未充分研究。粉煤灰基地聚物水泥能否在固化领域起到关键作用还取决于它在各种条件下的应用。随着研究工作的深入,有关固化体长期固化性能的研究将会有很大进展。

3) 粉煤灰的来源不同,粉煤灰基地聚物水泥的性能也相应有异,并最终影响固化体的性能。欲使作为固化有毒、有害元素基体材料的粉煤灰基地聚物水泥具有一致性,需深入研究各种合成参数对其性能的影响。

随着研究的深入,将会更加系统的对粉煤灰基地聚物水泥的长期固化行为进行研究,深入研究其固化机理,提高其性能,并研究确保粉煤灰基地聚物水泥质量一致性的参数,这些均能为实现粉煤灰基地聚物水泥的固化应用打下坚实基础。

4 结语

粉煤灰基地聚物水泥是一种不同于硅酸盐水泥的新型胶凝材料,具有有机高分子、陶瓷、水泥的优良性能,又具有原材料丰富、工艺简单、价格低廉、节约能源等优点。该水泥形成致密的结构、强度高、抗渗性能优良、水硬化后形成网络状的硅铝酸盐结构,适合处理重金属离子及放射性元素。随着研究的深入、技术的成熟,粉煤灰基地聚物水泥将在固化重金属、放射性废物领域发挥积极作用。

参考文献:

[1] DAVIDOVITS J. Geopolymers and geopolymeric materials [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1989, 35(2): 429-441.

[2] SUN Peijiang. Fly ash based inorganic polymeric building material[D]. Detroit, Michigan: Graduate School of Wayne State University, 2005.

[3] ANDINI S, CIOFFI R, COLANGELO F, et al. Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products[J]. *Waste Management*, 2008, 28(2): 416-423.

[4] XU H, van DEVENTER J S J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals[J]. *Int J Miner Process*, 2000, 59(3): 247-266.

[5] van DEVENTER J S J, PROVVIS J L, DUXSON P, et al. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139(33): 506-513.

[6] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A, CRIVADO M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: A descriptive model [J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(6): 1 204-1 209.

[7] XU H, LUKEY G C, van DEVENTER J S J. The effect of Ca on activation of class C-, class F-fly ash and blast furnace slag[J]. *Cement and Concrete Research*, 2006. <http://www.science-direct.com/science/journal/00088846>.

[8] van JAARSVELD J G S, van DEVENTER J S J, LUKEY G C. The immobilization of source materials in fly ash-based geopolymers[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(7): 1 272-1 280.

[9] 胡明玉,朱晓敏,龙伏梅,等. 粉煤灰地聚合物材料的合成[J]. *南昌大学学报:理科版*, 2006, 30(4): 353-359.

HU Mingyu, ZHU Xiaomin, LONG Fumei, et al. Synthesis of the fly ash geopolymer materials [J]. *Journal of Nanchang University: Natural Science*, 2006, 30(4): 353-359(in Chinese).

[10] 龙伏梅,胡明玉,丁再涛,等. 粉煤灰地聚合物材料及性能研究[J]. *南昌大学学报:工科版*, 2006, 28(2): 173-176.

LONG Fumei, HU Mingyu, DING Zaitao, et al. Study on the fly ash geopolymer material and its property[J]. *Journal of Nanchang University: Engineering & Technology*, 2006, 28(2): 173-176(in Chinese).

[11] van JAARSVELD J G S, van DEVENTER J S J, LORENZEN L. Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerised fly ash[R]. South Africa: Department of Chemical Engineering, University of Stellenbosch, 1995.

[12] DAVIDOVITS J. Recent progresses in concretes for nuclear waste and uranium waste containment [J]. *Concrete International*, 1994, 16(12): 53-58.

[13] van JAARSVELD J G S, van DEVENTER J S J,

- LORENZEN L. Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized fly ash[J]. *Proquest Science Journals*, 1998, B29(1): 283-291.
- [14] 龙伏梅. 粉煤灰地聚合物材料及性能的研究[D]. 江西:南昌大学, 2006.
- [15] 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): 1 189-1 200.
- [16] PERERA D S, ALY Z, VANCE E R, et al. Immobilization of Pb in a geopolymer matrix[J]. *Communications of the American Ceramic Society*, 2005, 88(9): 2 586-2 588.
- [17] PALOMO A, PALACIOS M. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes: Part II[J]. *Cem Conc Res*, 2003, 33(2): 289-295.
- [18] JIMINEZ A M F, LACHOWSKI E E, PALOMO A, et al. Microstructural immobilization of alkali-activated PFA matrices for waste immobilization[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2004, 26(8): 1 001-1 006.
- [19] KHALIL M Y, MERZ E. Immobilization of intermediate-level wastes in geopolymers[J]. *Nucl Mater*, 1994, 211(2): 141-148.
- [20] CHERVONNYI A D, CHERVONNAYA N A. Geopolymeric agent for immobilization of radioactive ashes after biomass burning[J]. *Radiochemistry*, 2003, 45(2): 182-188.
- [21] XU J Z, ZHOU Y L, CHANG Q, et al. Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(4): 820-822.
- [22] WANG S B, LI L, ZHU Z H. Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 139(2): 254-259.
- [23] PHAIR J W, van DEVENTER J S J, SMITH B J D. Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilization in fly-ash-Based "geopolymers"[J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(3): 423-434.
- [24] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, MACPHEE D E, LACHOWSKI E E, et al. Immobilization of cesium in alkaline activated fly ash matrix[J]. *Nucl Mater*, 2005, 346(2): 185-193.
- [25] 徐建中, 周云龙, 唐然肖. 地聚合物水泥固化重金属的研究[J]. *建筑材料学报*, 2006, 9(3): 341-346.
- XU Jianzhong, ZHOU Yunlong, TANG Ranxiao. Study on the solidification of heavy metals by fly ash based geopolymers[J]. *Journal of Building Materials*, 2006, 9(3): 341-346(in Chinese).
- [26] HERMANN E, KUNZE C, GATZWEILER R, et al. Solidification of various radioactive residues by geopolymer[C]// *Géopolymère'99 Proceedings*. Saint-Quentin: Int. Conf. on Geopolymers, 1999: 1-15.
- [27] 徐建中, 唐然肖, 周云龙, 等. 用粉煤灰和制革废水污泥等制备地聚合物材料[J]. *建筑材料学报*, 2007, 10(1): 105-109.
- XU Jianzhong, TANG Ranxiao, ZHOU Yunlong, et al. Study of geopolymers synthesized with fly ash and tan waste[J]. *Journal of Building Materials*, 2007, 10(1): 105-109(in Chinese).
- [28] van JAARSVELD J G S, van DEVENTER J S J, LUKEY G C. The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers[J]. *Mater Lett*, 2003, 57(7): 1 272-1 280.
- [29] SHI Caijun, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements[J]. *J Hazard Mater*, 2006, 137(3): 1 656-1 663.
- [30] LEE W K W, van DEVENTER J S J. The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem*, 2002, 211(2-3): 115-126.
- [31] GORETTA K C, CHEN N, GUTIERREZ-MORA F, et al. Solid-particle erosion of a geopolymer containing fly ash and blast-furnace slag[J]. *Wear*, 2004, 256(7-8): 714-719.
- [32] BAKHAREV T. Resistance of geopolymer materials to acid attack[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(4): 658-670.