

添加剂对地质聚合物固化 Se(VI)与 Cr(VI)的作用机制

田全志¹, SASAKI Keiko²

(1. 中国矿业大学, 国家煤加工与洁净化工程技术研究中心, 中国 江苏 徐州 221116;

2. 九州大学地球资源工程系, 日本 福岡 819-0395)

摘 要: 针对地质聚合物固化 Se(VI)、Cr(VI)等含氧阴离子效率低的问题, 研究了 Ca、Mg、Fe(II)盐对地质聚合物固化 Se(VI)、Cr(VI)的作用机制。结果表明: 无添加剂作用的地质聚合物固化体 Se 或 Cr 浸出量可高达 60%以上, CaO 或 Fe(II)盐对 Se 或 Cr 浸出有一定的抑制作用, 但浸出量仍高达 40%以上, 效果均有限, 而 MgO 作用下 Se 或 Cr 浸出量可降至 10%以下。LCF 分析结果显示 Cr(VI)与 Se(VI)在地质聚合物三维网状结构中均以静电力的结合方式存在。此外, MgO 或 CaO 的水化过程可促使 Fe(II)还原性的释放, 约 15%的 Cr(VI)可被还原为 Cr(III); 而针对 Se(VI), Ca 与 Se(VI)可发生键合作用, Fe(II)并没有起到还原性的作用; MgO、CaO、Fe(II)盐对固化体中 Se(VI)或 Cr(VI)的浸出起着一定的协同效应。此外, MgO、CaO、Fe(II)盐作用的地质聚合物固化体强度均满足工业填埋最低要求。

关键词: 地质聚合物; 固化; 浸出; 添加剂

中图分类号: X705 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1335-12

网络出版时间: 2022-04-01



Effect of Additives on Immobilization of Se(VI) and Cr(VI) in Geopolymer

TIAN Quanzhi¹, SASAKI Keiko²

(1. National Engineering Research Center of Coal Preparation and Purification, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu China; 2. Department of Earth Resources Engineering, Kyushu University, Fukuoka, 819-0395, Japan)

Abstract: Geopolymers have a low immobilization efficiency to oxyanions, such as Se(VI) and Cr(VI). Effects of Ca, Mg and Fe(II) additives on the immobilization of Se(VI) and Cr(VI) in geopolymer were thus investigated. The results indicate that the leaching amount of Se or Cr ions is greater than 60% for the geopolymers without any additives. CaO or Fe(II) has a limited depressive effect on Se(VI) or Cr(VI) leaching from geopolymers, and the corresponding leaching amount of Se(VI) or Cr(VI) is still greater than 40%. However, the leaching amount of Se(VI) or Cr(VI) is lower than 10% for the geopolymers with the addition of MgO. According to the LCF fitting results, Cr(VI) can also exist in the geopolymer network through electrostatic interaction as Se(VI). Besides, MgO or CaO can promote Fe(II) to release its reducibility, thereby reducing approximately 15% of Cr(VI) to Cr(III). Se(VI) can have a bonding interaction with Ca. Fe(II) does not present its reducibility during the solidification of Se(VI). To some extent, MgO, CaO and Fe(II) have a synergistic effect on the leaching of Se(VI) and Cr(VI) from geopolymers. In addition, the mechanical strength of geopolymers with or without these additives can satisfy a requirement for industrial landfill.

Keywords: geopolymer; solidification; leaching; additives

地质聚合物又称地聚合物或土聚合物, 通常是由富含硅铝的原料(例如偏高岭土)在强碱性条件下经过解聚、缩合等一系列的反应后生成的三维网状

无机聚合物材料, 具有非常优异的力学性能和耐久性^[1-2]。地质聚合物的制备原料可以为粉煤灰、矿渣微粉、煤矸石或建筑垃圾等工业固废, 为固废资源

收稿日期: 2021-09-21。 修订日期: 2021-10-18。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52104404); 日本学术振兴会基金(JP19H00883)。

第一作者: 田全志(1992—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2021-09-21. Revised date: 2021-10-18.

First author: TIAN Quanzhi (1992—), Male, Ph.D., Associated Professor.

E-mail: tianqz0502@cumt.edu.cn

化利用提供了有效途径^[3-4], 与传统硅酸盐水泥制备相比, 其制备过程可以有效地降低 CO₂ 排放^[5-6]。作为新型绿色无机胶凝材料, 地质聚合物在固化放射性核素或重金属方面同样有着巨大的潜力, 但主要集中在 ¹³⁷Cs⁺、⁹⁰Sr²⁺、Pb²⁺等阳离子核素或重金属污染物^[7-8]。这主要是因为强碱性的合成条件可以使大多数阳离子例如 Co²⁺、Cd²⁺等生成氢氧化物沉淀, 此外, 地质聚合物结构中铝氧四面体剩余负电荷对金属阳离子同样有较强的吸引力^[9]。但阴离子型污染物带有负电荷, 理论上与地质聚合物结构中剩余负电荷相排斥, 导致地质聚合物固化阴离子型污染物的应用。

⁷⁹Se 是铀的长寿命裂变产物之一, 半衰期长达 2.8×10^5 a, 是乏燃料后处理过程中备受关注的放射性核素^[4]。自然环境中, Se 的主要化合价态有 Se(VI)、Se(IV)、Se(0)和 Se(II)^[5]。⁷⁹Se(IV)和 ⁷⁹Se(VI)是 ⁷⁹Se 在核废料中常见的价态形式, 在酸性或碱性环境中均具有很强的流动能力^[6-7]。一旦 ⁷⁹Se 被排放至人类环境中(例如, 福岛核电厂事故), 将会导致大面积的土壤或水体污染, 势必会给人类带来巨大的灾难。此外, 我国 Cr 盐产量世界第一, 约占全球产量的 40%^[10]。随之带来的是大量含 Cr 废渣的产生、堆积, 已造成了贮存地周边土壤、水体严重的 Cr 污染。由于 Cr 的高毒性, 含 Cr 废渣在分类上归属于危险固体废弃物。Cr(III)和 Cr(VI)是 Cr 在自然界中最常见、最稳定的氧化态, 在一定环境条件下, Cr(III)与 Cr(VI)可以相互转化, 相比 Cr(III), Cr(VI)毒性极大, 具有较高迁移性和生物可利用性^[11]。因此, 针对富含 ⁷⁹Se 或 Cr 的废弃物, 均需要无害化处置。

目前, 地质聚合物固化含氧阴离子型污染物的研究仍处于起步阶段。针对地质聚合物固化 Cr, Al-Mashqbeh 等^[12]利用偏高岭土地质聚合物固化 Cr₂O₇²⁻, 发现地质聚合物对 Cr 含氧阴离子的固化效果有限; Ji 等^[13]利用高炉渣和饮用水残渣合成地质聚合物固化 Cr₂O₇²⁻, 发现浸出浓度远超过水质标准。研究发现 SeO₃²⁻和 SeO₄²⁻可以在地质聚合物三维网状结构中以静电力的形式存在^[14-15]。钠离子在铝氧四面体和阴离子之间起着桥键作用, 硅铝氧四面体的聚合形成的各种元环、笼等类沸石结构决定了 SeO₃²⁻和 SeO₄²⁻在其中的存在形式, 这为地质聚合物固化 SeO₃²⁻和 SeO₄²⁻提供了理论依据。但固化

效率仍较低, 单纯的利用地质聚合物固化 Se(VI)达不到理想的效果。已有报道添加其它组分来增强固化效果, 钙、镁、铁是地质聚合物合成原料中的常见成分, 这些组分在强碱性环境中会与硅、铝反应, 进而调控硅、铝之间的聚合。CaO(游离或化合)作为地质聚合物合成原料中常见的物质, 可以缩短浆体凝固时间、增强抗压强度、提高抗酸腐蚀能力^[16]。也有研究发现利用粉煤灰和炉渣为原料合成地质聚合物时, 炉渣中的游离钙可以加快粉煤灰的溶解, 进一步促进地质聚合物的生成^[17]。相比 CaO、MgO(游离或化合)的活性受煅烧温度的影响较大。已有报道表明高活性 MgO 可以加速碱激发反应, 增强浆体的强度^[18]。同时, 活性 MgO 与生成的 Mg(OH)₂ 微小晶体可以有效地减小地质聚合物浆体的收缩^[19]。此外, 有研究表明 Fe(III)在地质聚合物结构中处于扭曲的四面体或五配位的化学环境, 可以替代 Al(III)参与聚合反应^[20]。也有学者利用偏高岭土地质聚合物固化 Cr(VI), 只有少于 0.3%的 Cr(VI)可以同时被还原和固化在添加了 Fe(II)的地质聚合物固化体^[21], 其反应机制尚不明确。目前的研究仍停留在宏观浸出行为的观察上, 并没有对细致的固化机理进行探究, 因此, 亟需开展相关工作。

综上所述, 针对地质聚合物固化 Se(VI)、Cr(VI)等含氧阴离子效率低的问题, 利用钙、镁、铁等组分调节地质聚合物内部结构, 以增强其固化效果。本研究采用偏高岭土作为地质聚合物合成原料, 氧化钙、氧化镁及硫酸亚铁作为添加剂, 硒酸钠和铬酸钠作为模拟污染物, 明确各添加剂对地质聚合物结构及固化 Se(VI)、Cr(VI)的作用机理。

1 实验

1.1 样品制备

将高岭土在 700℃煅烧 12 h 后得到的偏高岭土作为地质聚合物合成原料, 利用硅灰调节地质聚合物 Si/Al(摩尔比)比为 2。偏高岭土和硅灰的 X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光光谱(XRF)分析结果分别见图 1 和表 1, 可以看出偏高岭土原料中仍还有一定量的石英及白云母, 硅灰中含有少量的氧化锆, 利用 XRD 定量分析方法可得偏高岭土中无定形物质含量为 71.40%。分别利用硒酸钠(Na₂SeO₄, 97%)、铬酸钠(Na₂CrO₄·4H₂O, 99%)模拟 Se(VI)、Cr(VI)污染物, 为了便于 X 射线吸收精细结构谱(XAFS)数据的收集, 调整 Se(VI)、Cr(VI)浓度为 3%。基于以上定量分析结果, 设计地质聚合物合成及固化

Se(VI)、Cr(VI)实验见表 2，其中钙、镁、铁添加剂分别采用氧化钙(CaO, 99%)、轻烧氧化镁(MgO, 98%)及七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%)，具体操作如下：首先，将固体原料与激发剂(硅酸钠溶液： Na_2O : 18.49%， SiO_2 : 21.51%)混合搅拌 10 min，然后将浆体注入模具(20 mm×40 mm)，震动 5 min 去除体系中的气泡，之后密封样品置于室温下养护 24 h 后脱模，硬化后的样品移至湿度为 93%的密闭环境中养护 27 d。收集养护后的样品，测试抗压强度。毒性浸出实验分别采用去离子水(18 Ω)与醋酸缓冲液(pH=2.88)作为浸出剂，液固比例为 20:1(L:kg)，在室温下以 30 r/min 速度震荡 18 h 后，收集浸出液，测定 Se、Cr 浸出浓度。

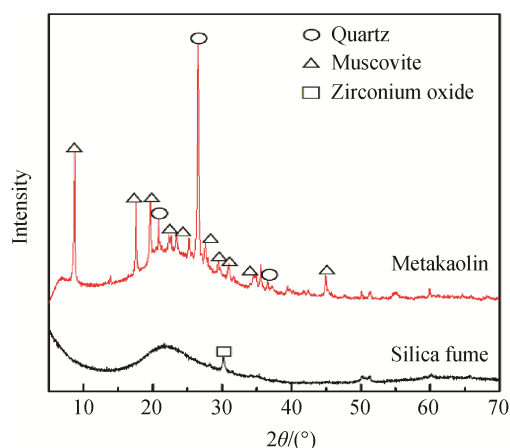


图 1 偏高岭土和硅灰的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of metakaolin and silica fume

表 1 偏高岭土和硅灰的化学成分

Table 1 Chemical composition of metakaolin and silica fume

w /%

Sample	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	MgO	P_2O_5	CaO	ZrO_2	Others
Metakaolin	52.57	43.09	2.51	1.32	0.25	0.12	0.03		0.10
Silica fume	96.67	0.33	0.04	0.40		0.39	0.10	1.72	0.35

w is mass fraction.

表 2 地质聚合物样品组分设计表

Table 2 Mixture formulations (g) for geopolymers samples

Sample	$m(\text{metakaolin})/\text{g}$	$m(\text{silica fume})/\text{g}$	$m(\text{MgO})/\text{g}$	$m(\text{CaO})/\text{g}$	$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	$m(\text{activator})/\text{g}$	$m(\text{sodium selenate})/\text{g}$	$m(\text{sodium chromate})/\text{g}$
GEO1	10.157 5	1.842 4				9.6		
GEO2	10.157 5	1.842 4				9.6	0.888 1	
GEO3	9.303 8	1.496 2	1.2			9.6	0.888 1	
GEO4	9.303 8	1.496 2		1.2		9.6	0.888 1	
GEO5	9.303 8	1.496 2			1.2	9.6	0.888 1	
GEO6	8.450 0	1.150 0	1.2		1.2	9.6	0.888 1	
GEO7	8.450 0	1.150 0		1.2	1.2	9.6	0.888 1	
GEO8	10.157 5	1.842 4				9.6		1.636 6
GEO9	9.303 8	1.496 2	1.2			9.6		1.636 6
GEO10	9.303 8	1.496 2		1.2		9.6		1.636 6
GEO11	9.303 8	1.496 2			1.2	9.6		1.636 6
GEO12	8.450 0	1.150 0	1.2		1.2	9.6		1.636 6
GEO13	8.450 0	1.150 0		1.2	1.2	9.6		1.636 6

Values in brackets are the mass ratios of raw materials.

1.2 样品表征

利用 ICP-OES(Optima8300, 美国)测定溶液中 Se、Cr 的浓度；单轴抗压强度试验机(CLP-200KNS1)用来测试样品的强度；利用理学 Ultima IV 衍射仪收集样品的 XRD 结果，分析样品物相的变化；采用 JASCO670 红外光谱仪收集样品的红外光谱，其中样品利用 KBr 稀释；样品的热重数据是在一台 2000SA 热天平上收集获得；控制样品粒度在 1 mm，利用全自动比表面/

孔隙度分析仪(BEL-Max, 日本)收集样品的氮气吸附-脱附曲线。

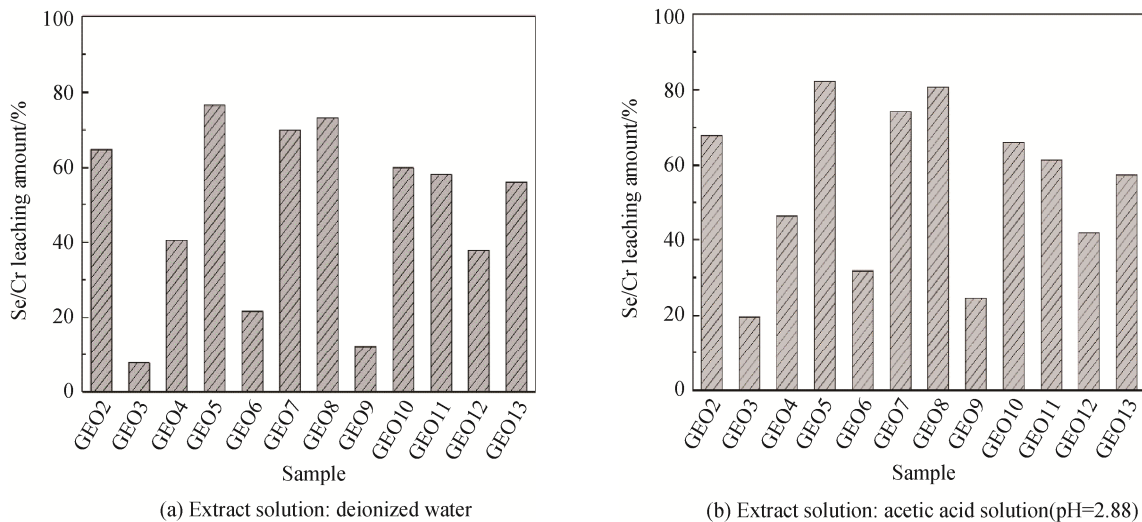
^{29}Si 固体核磁共振(NMR)试验在 ECA400 固体 NMR 谱仪上完成，场强和共振频率分别为 9.39 T 和 79.4 MHz。此外，含 Se、Cr 样品的 XAFS 数据是在佐贺同步辐射光源九州大学线站(BL-06, 鸟栖, 日本)，光源能量范围为 2.1~23.0 keV，样品的 Se-K、Cr-K 的 XAFS 谱均在透射模式下收集完成的，利用 Athena 软件完成数据处理。

2 结果与讨论

2.1 Se 和 Cr 浸出结果

图2为地质聚合物样品中Se或Cr的浸出结果。可以看出,醋酸缓冲溶液(pH=2.88)相比去离子水使较多的Se或Cr浸出,但总体趋势保持一致。无添加剂作用下地质聚合物固化Se(VI)和Cr(VI)效果均较差,GEO2与GEO8浸出量分别在60%与70%以上。而MgO、CaO及FeSO₄添加对Se、Cr的浸出有着不同的影响。MgO作用下,GEO3中Se在去离子水浸出条件下浸出量仅为7%左右,GEO9中Cr浸出量也在10%左右,相比无添加剂作用,浸出量已大大降低。然而CaO作用下,GEO4中Se与GEO10中Cr浸出量相比无添加剂样品分别下降仅20%与10%左

右,仍高达40%与60%。二价铁的加入反而使Se浸出量增加(70%以上,GEO5),对于Cr,浸出量和CaO作用下基本持平,同样没有表现出较好的抑制效果。针对混合添加剂(MgO+FeSO₄与CaO+FeSO₄),其抑制地质聚合物中Se(GEO6与GEO7)、Cr(GEO12与GEO13)的作用规律均符合上述讨论。可以看出,利用地质聚合物固化Se(VI)、Cr(VI)等含氧阴离子过程中,MgO的抑制作用最强,CaO和FeSO₄的抑制作用均较弱。MgO和CaO均属于碱土金属氧化物,遇水可水化为相应的氢氧化物,对于FeSO₄,则会发生相应的氧化还原反应,但地质聚合反应体系较复杂,这些添加剂在背景反应体系中的化学转变对其在地质聚合物固化Se、Cr的抑制作用起决定作用。因此,亟需对固体样品性质深入了解。



(a) Extract solution: deionized water

(b) Extract solution: acetic acid solution (pH=2.88)

图2 不同添加剂作用下地质聚合物样品中Se、Cr浸出量

Fig. 2 Leaching percentages of Se or Cr in geopolymer with different additives

2.2 固化体性质

不同添加剂作用下地质聚合物样品的XRD谱如图3。石英和白云母是合成原料偏高岭土中的杂质矿物,反应后仍以晶体矿物存在。XRD谱中介于20°~35°之间的馒头峰代表着地质聚合物的生成^[14],说明Se/Cr污染物、MgO、CaO或FeSO₄的添加并没有影响主要反应的进行。针对GEO4和GEO7来讲,两者均添加有CaO,其遇水会水化生成氢氧化钙,在其XRD谱30(°)/2θ位置左右,出现水化硅酸钙的峰,这主要是因为钙和硅的强亲水性,过程类似于水泥的水化反应。对于MgO和FeSO₄作用下,其对应的XRD谱上没有出现其它杂峰,但MgO与CaO类似,水化为氢氧化镁,同样会与可溶性硅结合为水化硅酸镁,二价铁的反应更为复杂,其2种添加剂的反应产物可能均以无定型物质存在。更为

重要的是,XRD谱上均没有出现与Se(VI)与Cr(VI)等目标离子相关联的物相,说明Se(VI)与Cr(VI)仍以某种赋存方式存在于地质聚合物中。为进一步了解样品的理化性质,收集了各样品的FTIR谱(图4),由图4可见,在3500 cm⁻¹左右的宽峰代表着OH基团的伸缩振动,OH基团的弯曲振动峰表现在1650 cm⁻¹左右,约1050 cm⁻¹处的峰代表了Si—O—T(T=Si或Al)的非对称伸缩振动^[15]。约900 cm⁻¹的峰代表Se—O/Cr—O键,由于样品制备条件不同,该处峰的强度有较大区别,但均说明了Se或Cr以某种形式存在于地质聚合物^[22]。基于前期开展的研究,Se(VI)可以以静电力的结合形式存在于地质聚合物三维网状结构中,但基于现研究中XRD和FTIR结果,仍不能判断钙、镁、铁添加剂对地质聚合物固化Se的影响机理,针对Cr,同样也是如此。

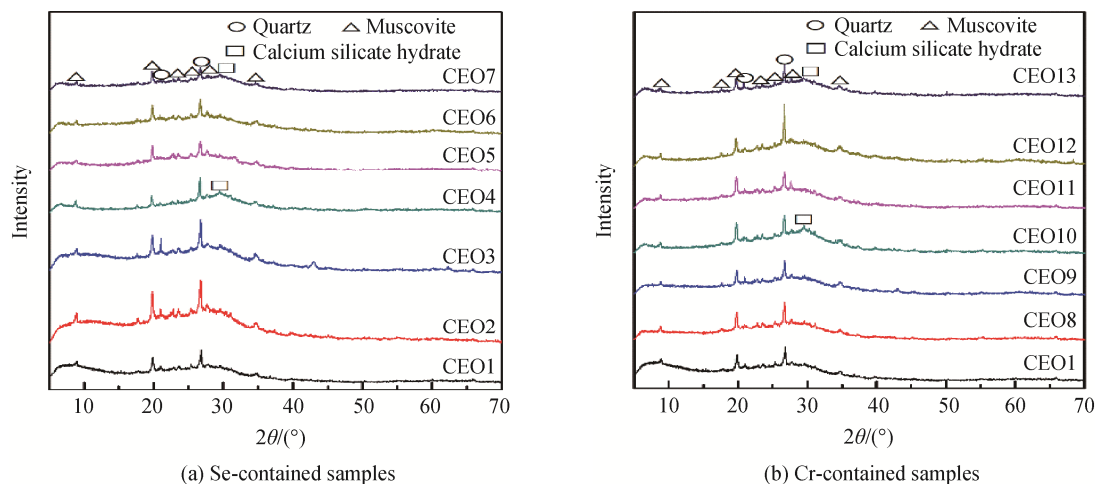


图 3 地质聚合物样品的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of geopolymer samples

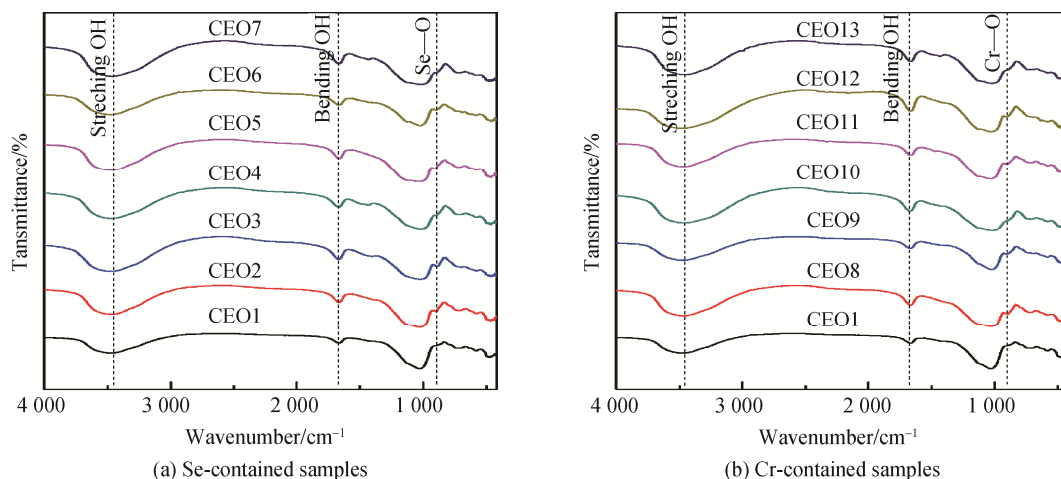


图 4 地质聚合物样品的 FTIR 谱
Fig. 4 FTIR spectra of geopolymer samples

为进一步探究内在的反应机理,地质聚合物各样品的热重分析结果见图 5,所有样品均在 20~200 °C 有较大质量损失,从 DTG 曲线可以看出,有 2 处明显的质量损失,主要是样品中自由水和离子结合水的蒸发导致。针对含 Se 地质聚合物样品(GEO2~GEO7),除了自由水的蒸发质量损失及氢氧化镁脱羟基化过程,DTG 曲线在 600~800 °C 之间有峰存在,代表了样品在该温度范围有质量损失,主要是由于 Se(VI)的高温挥发引起,与之前的研究相吻合^[14]。不同的是,在各类添加剂作用下,挥发温度有较大差别,含钙样品 GEO4 与 GEO7 中 Se 的主体挥发温度在 800 °C 之上,而 GEO3 或 GEO5 中 Se 挥发温度均在 600~700 °C 之间,与无添加剂作用的样品一致,这是由于 Ca 与 Se(VI)形成了较为稳固的键合作用^[23],考虑到含钙

样品 Se 的浸出量较高,因此,稳固的键合作用很有可能形成于热重高温煅烧过程中。针对含 Cr 地质聚合物样品(GEO8~GEO13),除了自由水的蒸发质量损失及氢氧化镁的去羟基作用,与含 Se 样品不同,在高于 500 °C 时,DTG 曲线上没有峰的存在,说明了升温加热过程没有 Cr 对应的质量损失,这与 Cr 含氧离子的赋存及性质有关^[24]。依据以上结果,钙、镁、铁添加剂对于 Se、Cr 的赋存有着一定的影响,但固化效率的高低还与地质聚合物基体有很大关系。因此,针对含钙、镁样品,收集了相应的固态 NMR 谱,如图 6 所示,依据文献^[14]报道,峰位置在 -75~82、-83~84、-89~92、-95~101、-103~109 和 -105~117 分别代表 $Q^2(1Al)$ 、 $Q^4(4Al)$ 、 $Q^4(3Al)$ 、 $Q^4(2Al)$ 、 $Q^4(1Al)$ 和 $Q^4(0Al)$ 。经去卷积操作后,各峰相对含量如图 7 所示。可以看出,

MgO 和 CaO 的添加均使 $Q^4(1Al)$ 和 $Q^4(0Al)$ 的量增加, 基于 XRD 结果, CaO 作用下产物中已生成水化硅酸钙, 因此, 硅氧四面体除了硅、铝配位外, 必定有钙原子配位, 对于 MgO 作用下, 同样如此。

结合上述浸出数据, 从内部结构上分析, GEO3 和 GEO4 中 Se 含量均降低, 可能与 $Q^4(1Al)$ 和 $Q^4(0Al)$ 的量增加有关。因此, MgO 和 CaO 的添加对地质聚合物结构调控具有一定的影响。

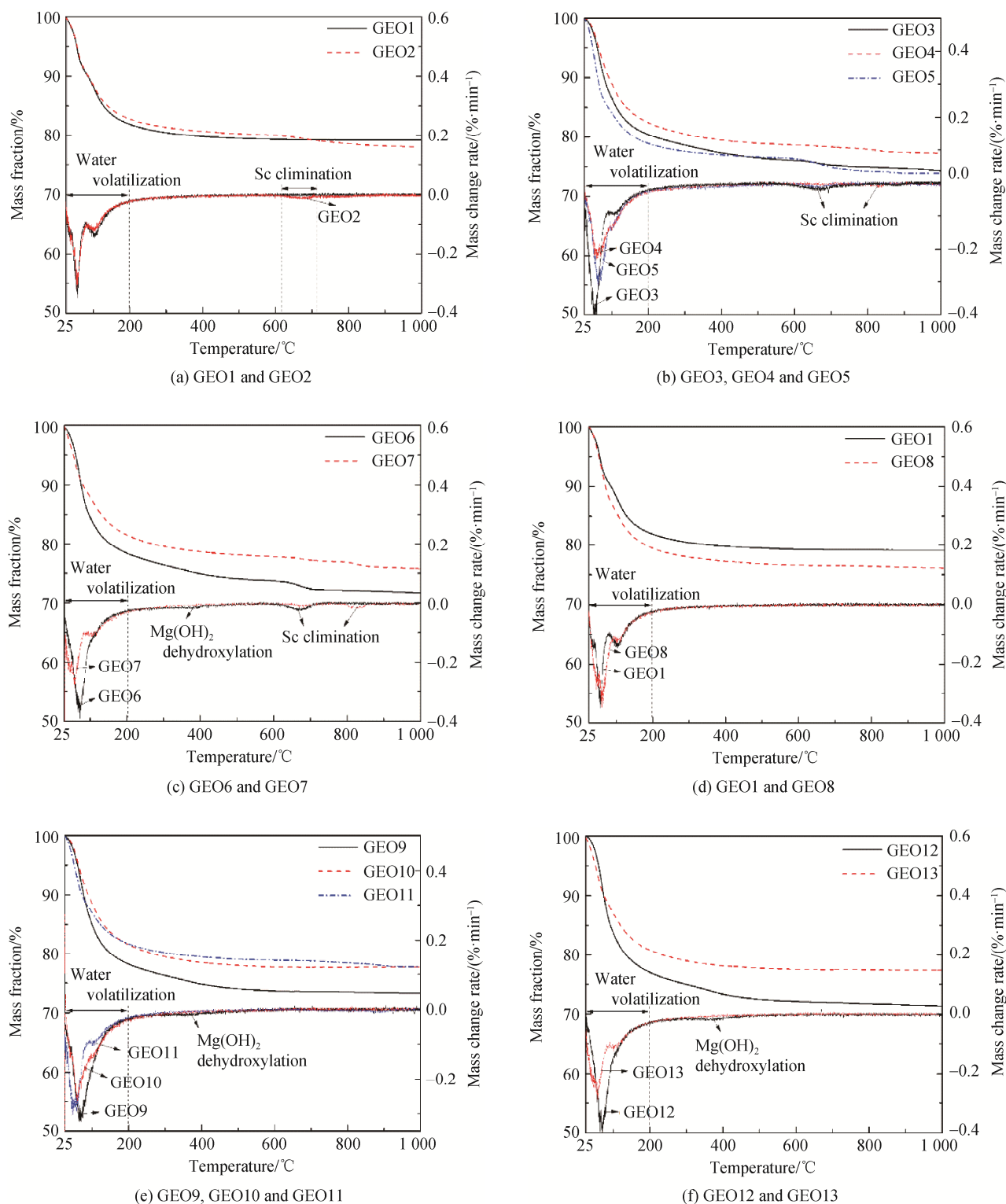


图5 地质聚合物样品的 TG-DTG 分析结果

Fig. 5 TG-DTG results of geopolymer samples

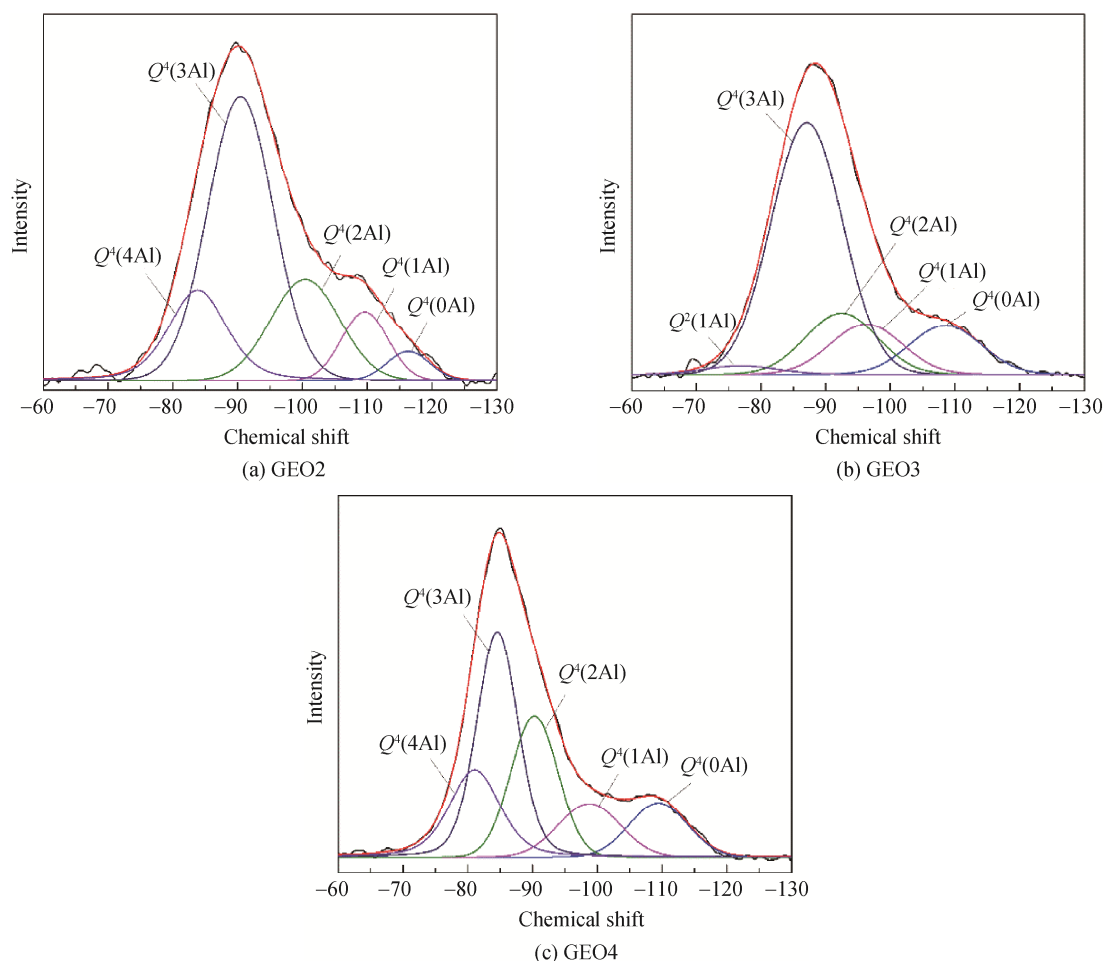


图 6 地质聚合物样品的固态核磁共振谱
Fig. 6 SSNMR spectra of geopolymer samples

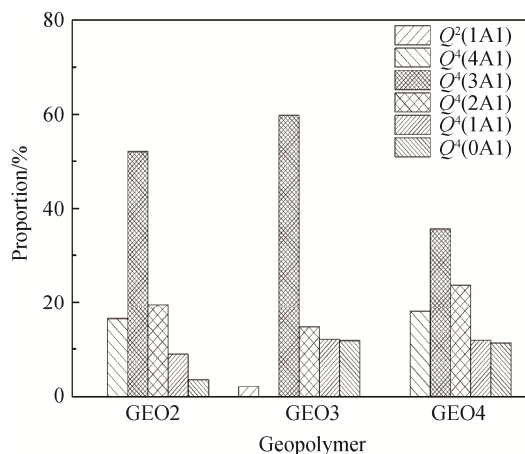


图 7 地质聚合物中硅配位相对含量

Fig. 7 Normalized summary of $Q^4(mAl)$ Si coordination environments in geopolymer identified in the deconvoluted ^{29}Si NMR spectra

2.3 固化机理

前期研究已表明 Se(VI)可以以静电力的形式存在于地质聚合物三维网状结构中。此外, 二价铁的加入并没有使 Se 或 Cr 浸出量大幅度降低。X 射线吸收近边结构谱(XANES)具有指纹效应, 包

含了目标原子的化合价、化学配位环境等信息。收集了目标原子 Se-K 与 Cr-K 的 XANES 谱, 如图 8a 所示, 可以看出, GEO2~GEO7 中 Se 仍以 Se(VI)为主, 说明二价铁在地质聚合反应体系中并没有发挥还原性。但基于之前的研究, 二价铁在 MgO 或 CaO 反应体系中可以有效地将 Se(VI)还原为 Se(IV)^[25]。因此, 地质聚合反应的进行阻碍了二价铁还原性的发挥, 快速的硬化过程并没有提供一个良好的反应环境, 二价铁更多被固封在地质聚合物块体内部, 在接触空气后快速的被氧化为三价。已知 GEO2 中 Se(VI)以静电力形式存在其中, 因此, 以 GEO2 为参考, 利用 XANES 谱的线性组合拟合(LCF)方法进一步探究钙、镁、铁对其中 Se 赋存的影响。从图 9 可以看出, GEO3 的谱与 GEO2 完全吻合, 可以推断 GEO3 中 Se 仍以静电力形式赋存, GEO4 偏离最大, 说明钙与 Se(VI)形成了一定的键合作用(例如 $CaSeO_4 \cdot 2H_2O$)。对于其它含铁样品(GEO5、GEO6 与 GEO7), 其 XANES 谱与 GEO2 均较为接近, 这些样品中 Se 可能仍以

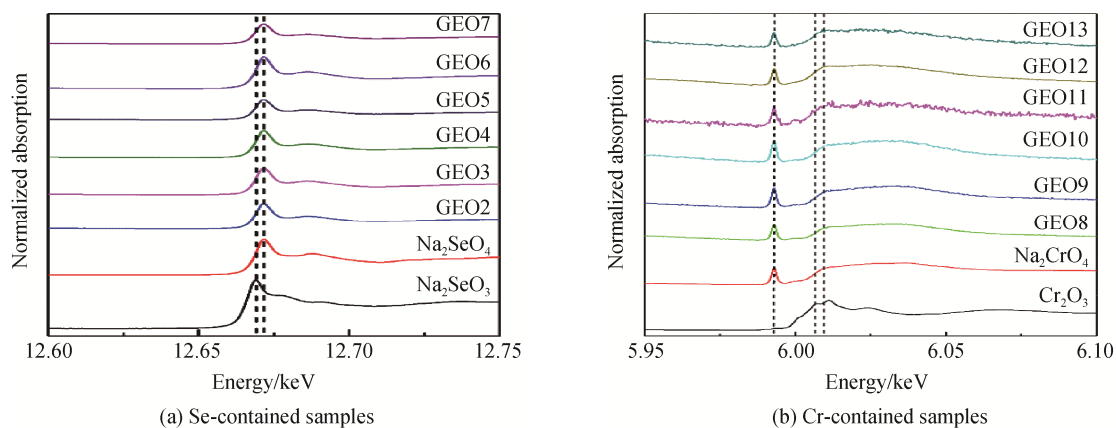


图 8 地质聚合物样品和标准物质的 XANES 谱
Fig. 8 XANES spectra of geopolymer samples and reference materials

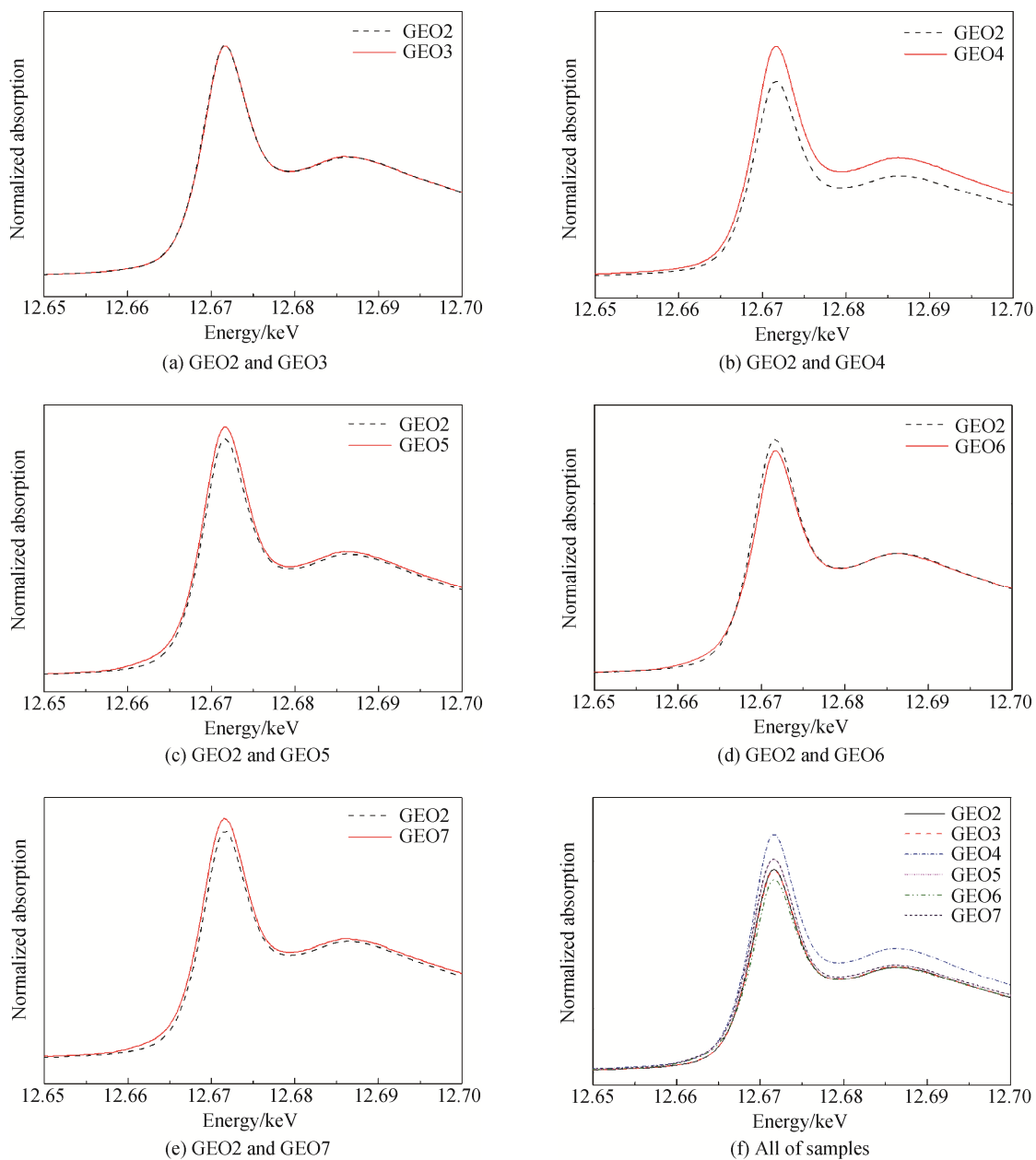


图 9 不同样品 Se-K XANES 谱对比
Fig. 9 Comparison of Se-K XANES spectra of different samples

静电力形式赋存, Fe(II)或 Fe(III)可以参与到地质聚合物硅铝网状结构中, 因而改变了 Se 原子配位环境。另外, Cr 与 Se 不同, Cr(VI)在边前位置有一吸收峰, 可以有效地区分 Cr(III)和 Cr(VI), 从图 8b 可见, GEO8~GEO13 中的 Cr 仍主要以 Cr(VI)为主, 从图 10e 和图 10f 可以发现 GEO12 和 GEO13 对于图谱均与 GEO8 有所偏移, 二价铁将少量的 Cr(VI)

已还原为 Cr(III), 但 GEO11 与 GEO8 谱相比, 并无还原反应发生, 说明 MgO 或 CaO 可以促进 Fe(II)在地质聚合反应中还原性的释放, 已表明 MgO 或 CaO 水化后可与可溶性硅分别结合为水化硅酸镁和水化硅酸钙, 二者的产生使地质聚合物结构的完整性被打破, 生成的水化硅酸镁和水化硅酸钙将少部分的 Fe(II)和 Cr(VI)包裹其中, 为 Cr(VI)的还原提供

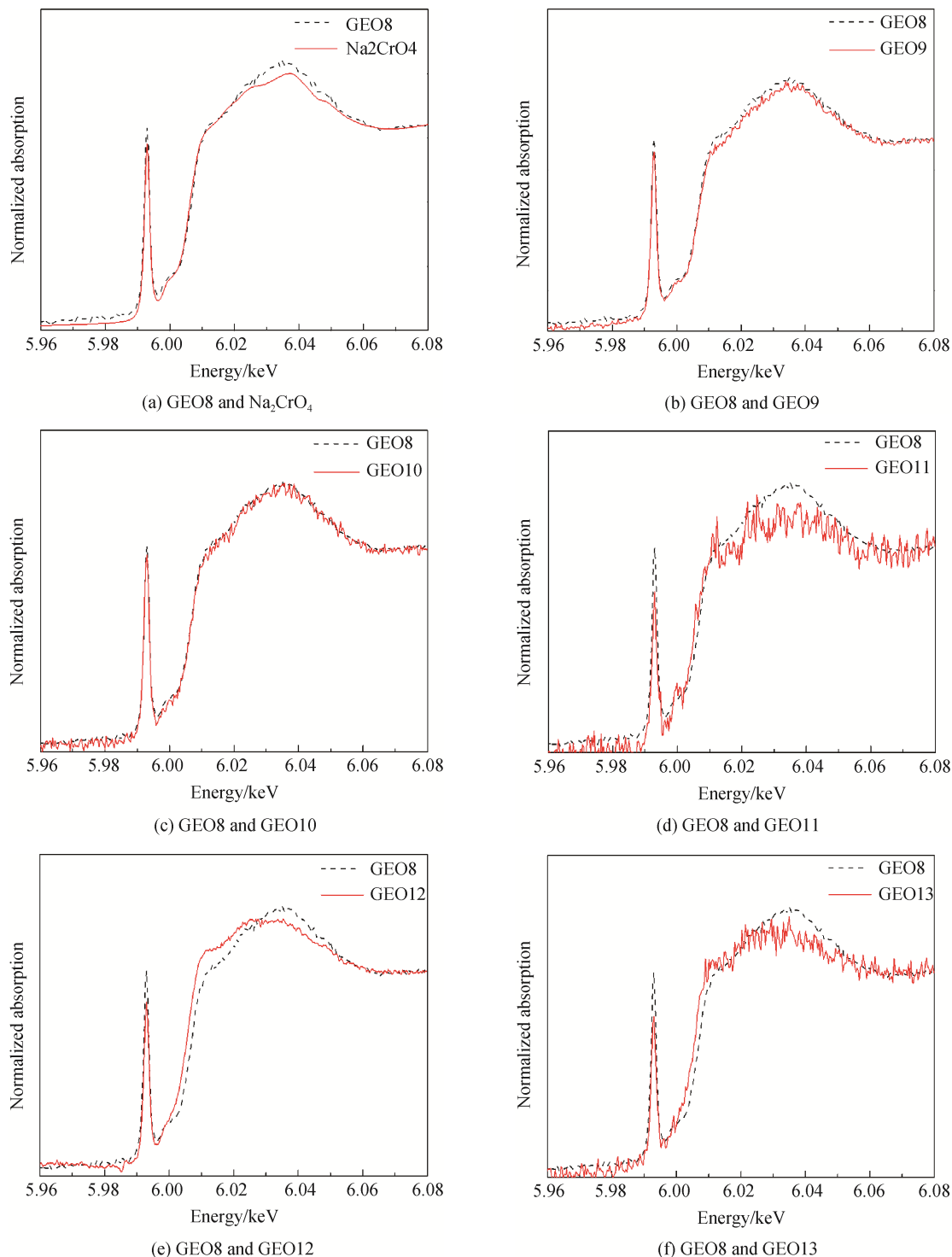


图 10 不同样品 Cr-K XANES 谱对比

Fig. 10 Comparison of Cr-K XANES spectra of different samples

了反应空间^[25], 但 Se(VI)并没有被还原为 Se(IV), 这是由于 Se(VI)和 Cr(VI)的性质差异导致。Cr(VI)在地质聚合物中存在形式主要包括 3 种: 1) 以铬酸盐形式存在; 2) 参与硅铝网状结构; 3) 以静电力形式存在。GEO8 与 Na_2CrO_4 的 XANES 谱不完全重合(图 10a), 表明 GEO8 中 Cr 不应该是以铬酸盐的形式存在, 而 Cr(VI)又极难与硅铝四面体连接, 因此, Cr(VI)与 Se(VI)类似, 最大可能是以静电力形式存在于地质聚合物网状结构中。GEO9、GEO10 与 GEO8 的 XANES 谱非常吻合, 说明 MgO 或 CaO 没有影响 Cr(VI)在地质聚合物中的赋存状态, 这点与 Se(VI)不同。

尽管从微观赋存的角度对 Se 或 Cr 有了一定深度的认识, 但仍无法很好的解释钙、镁、铁添加剂对地质聚合物固化体浸出的影响。影响浸出过程的因素除了 Se 或 Cr 的微观赋存形式, 依据前期研究^[14–15], 地质聚合物固化体的密实度等宏观物理性质同样起着很大作用。因此, 严格控制样品粒度在 1 mm, 收集了各样品的 N_2 吸附–脱附曲线, 结合各个样

品的密度数据, 计算出样品的密实度。如图 11 所示, 依据 BET 公式及吸附曲线最高点计算得各个样品的比表面积、孔体积及密实度见表 3。可以看出, GEO1 的比表面积为 $7.8 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.0558 \text{ cm}^3/\text{g}$, 密实度 96.79%, Se(VI)或 Cr(VI)污染物添加后 GEO2 或 GEO8 比表面积、孔体积急剧增大, 分别达到 $11.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.0746 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $32.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.1295 \text{ cm}^3/\text{g}$, 密实度降低, 分别为 95.98%和 93.46%。而 MgO 作用下, GEO3 和 GEO9 的比表面积和孔体积均大幅度减少, 仅为 $4.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.0139 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.0125 \text{ cm}^3/\text{g}$, 密实度升高, 分别达到 99.28%和 99.36%, 这是其浸出量最低的重要原因。GEO4 与 GEO6 有着相近的比表面积和密实度, 但 GEO6 中 Se 浸出量比 GEO4 低; GEO13 的密实度低于 GEO10, 但 GEO13 中 Cr 浸出量比 GEO10 低, 说明 Se 或 Cr 内在的赋存形式起着积极作用。钙、镁、铁组分不仅影响地质聚合物的孔隙结构, 同时又影响着 Se(VI)或 Cr(VI)的赋存。因此, 这些组分对固化体中 Se(VI)或 Cr(VI)的浸出发挥着一定的协同效应。

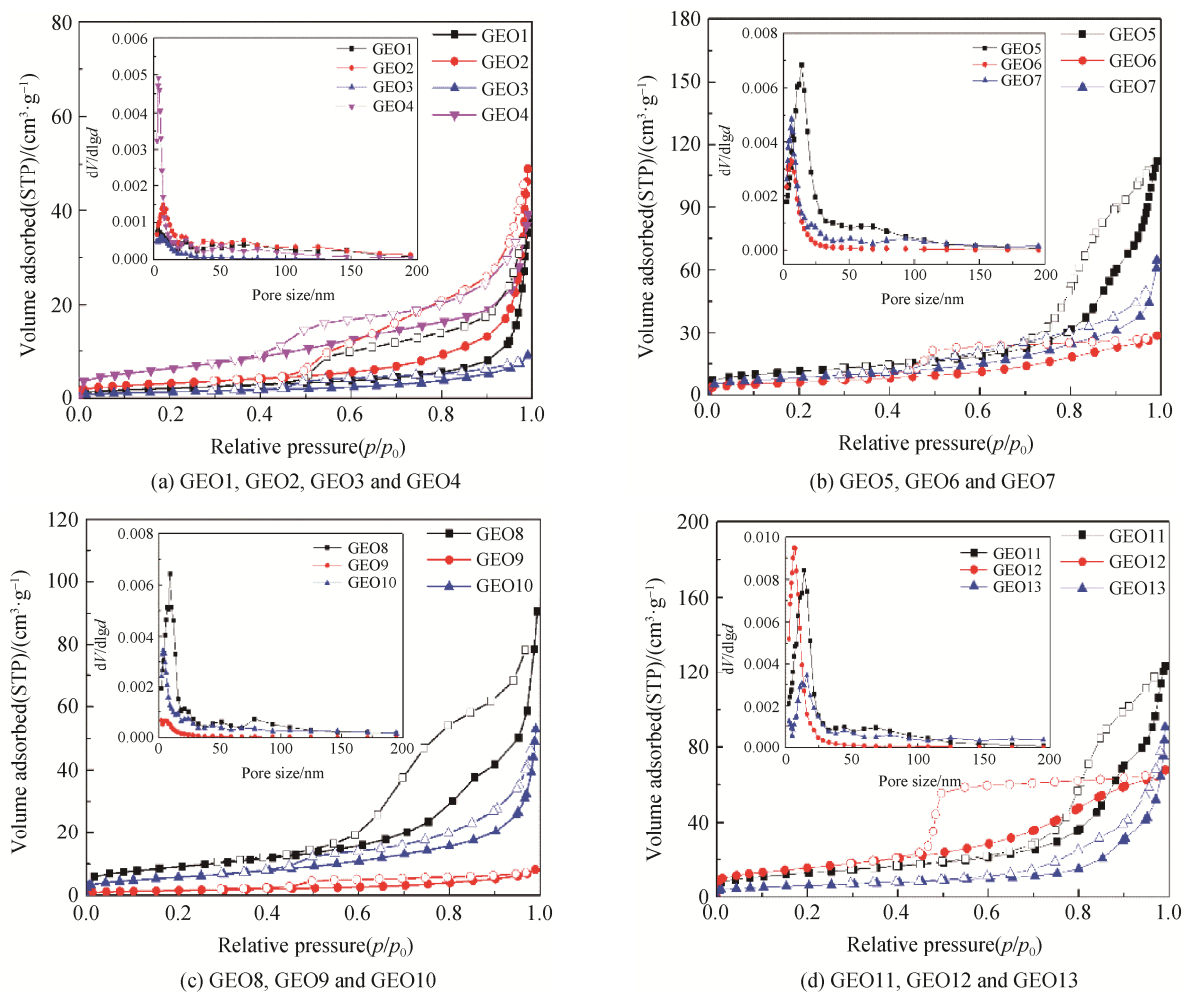


图 11 地质聚合物样品的 N_2 吸附–脱附曲线

Fig. 11 N_2 desorption–adsorption curves of geopolymer samples

表 3 地质聚合物样品的比表面积、孔体积及密度度
Table 3 Specific surface area, pore volume and dense degree of geopolymers samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Dense degree/%
GEO1	7.8	0.055 8	96.79
GEO2	11.3	0.074 6	95.98
GEO3	4.9	0.013 9	99.28
GEO4	23.6	0.058 6	97.07
GEO5	39.8	0.172 1	90.99
GEO6	22.0	0.043 4	97.78
GEO7	29.3	0.095 1	95.16
GEO8	32.1	0.129 5	93.46
GEO9	5.5	0.012 5	99.36
GEO10	21.0	0.080 5	95.84
GEO11	45.2	0.189 5	89.95
GEO12	54.9	0.104 4	94.68
GEO13	21.4	0.131 7	93.21

S_{BET} is specific surface area.

2.4 抗压强度

抗压强度是固化体能否工业填埋处理的一个重要参数,各样品的抗压强度如图 12 所示。地质聚合物固化体的抗压强度普遍在 20 MPa 以上, MgO、CaO 及 Fe(II)盐的加入并没有对抗压强度产生大的不良影响,均满足国标 GB14569.1 要求的最低抗压强度(大于 7 MPa)。

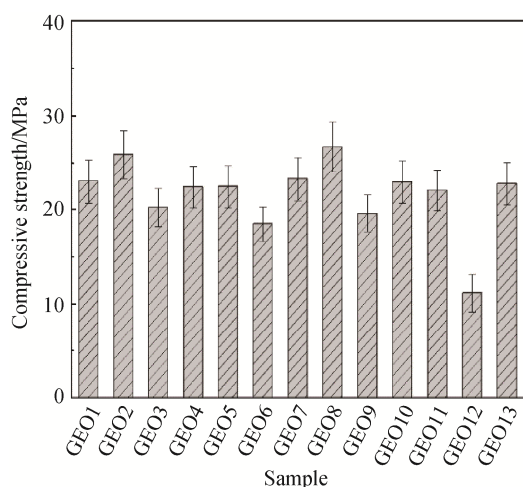


图 12 地质聚合物样品的抗压强度

Fig. 12 Compressive strengths of geopolymer samples

3 结论

利用偏高岭土在碱激发下制备地质聚合物,探究了 MgO、CaO 及 Fe(II)盐对地质聚合物固化 Se(VI)与 Cr(VI)影响。无添加剂作用的地质聚合物固化 Se(VI)或 Cr(VI)效果较差,浸出量可高达 60%以上,但 MgO 作用下 Se 或 Cr 的浸出率可降至 10%以下,尽管 CaO 或 Fe(II)盐对浸出也有一定的抑制作用,但效果均有限。依据 XANES 分析结果,Fe(II)在地

质聚合反应体系中还原性不能被充分发挥,快速的硬化过程并没有提供一个良好的反应环境。LCF 分析结果显示, Cr(VI)主要以静电力的结合形式存在于地质聚合物三维网状结构中, MgO、CaO 或 Fe(II)盐单独使用时对 Cr(VI)在地质聚合物中的赋存形式影响甚微,当 MgO 和 Fe(II)、CaO 和 Fe(II)联合使用时,少部分的 Cr(VI)被还原为 Cr(III), MgO 或 CaO 可增强 Fe(II)还原性的释放;针对于 Se(VI), CaO 的添加对其赋存形式影响最大,主要由于钙与 Se(VI)可发生键合作用。MgO、CaO、Fe(II)对固化体中 Se(VI)或 Cr(VI)的浸出发挥着一定的协同效应。另外, MgO、CaO、Fe(II)的添加对地质聚合物固化体强度影响较小,均满足工业填埋最低抗压强度。

参考文献:

- [1] DAVIDOVITS J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials[J]. J Therm Anal Calorim, 1991, 37(8): 1633–1656.
- [2] 倪文, 王恩, 周佳. 地质聚合物——21 世纪的绿色胶凝材料[J]. 新材料产业, 2003, (6): 24–28.
NI Wen, WANG En, ZHOU Jia. New Mat Indus(in Chinese), 2003, (6): 24–28.
- [3] KOMNITSAS K, ZAHARAKI D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry[J]. Miner Eng, 2007, 20(14): 1261–1277.
- [4] 汪海风, 刘杰, 阙永生, 等. 建筑垃圾—矿渣地聚合物材料的制备及性能[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(6): 895–899.
WANG Haifeng, LIU Jie, QUE Yongsheng, et al. J Mat Sci Eng(in Chinese). 2016, 34(6): 895–899.
- [5] MCLELLAN B C, WILLIAMS R P, LAY J, et al. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement[J]. J Clean Prod, 2011, 19(9): 1080–1090.
- [6] DAVIDOVITS J. False values on CO₂ emission for geopolymer cement/concrete published in scientific papers[J]. Technical Paper, 2015, 24: 1–9.
- [7] HE P, WANG R, FU S, et al. Safe trapping of cesium into doping-enhanced pollucite structure by geopolymer precursor technique[J]. J Hazard Mater, 2019, 367: 577–588.
- [8] WALKLEY B, KE X, HUSSEIN O H, et al. Incorporation of strontium and calcium in geopolymer gels[J]. J Hazard Mater, 2020, 382: 121015.
- [9] SIYAL A A, SHAMSUDDIN M R, KHAN M I, et al. A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes[J]. J Environ Manage, 2018, 224: 327–339.
- [10] 张树龙, 张焕祯, 王智丽, 等. 铬盐清洁生产工艺研究进展[J]. 无机盐工业, 2014, 46(2): 6–9+30.
ZHANG Shulong, ZHANG Huanzhen, WANG Zhili, et al. Inorg Chem Indus (in Chinese). 2014, 46(2): 6–9+30.
- [11] SHARMA N, SODHI K K, KUMAR M, et al. Heavy metal pollution: Insights into chromium eco-toxicity and recent advancement in its remediation[J]. Environ Nanotech, Monitor Manage, 2021, 15: 100388.
- [12] AL-MASHQBEH A, ABUALI S, EL-ESWED B, et al. Immobilization

- of toxic inorganic anions ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) in metakaolin based geopolymers: A preliminary study[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(5): 5613–5620.
- [13] JI Z, PEI Y. Immobilization efficiency and mechanism of metal cations (Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}) and anions (AsO_4^{3-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) in wastes-based geopolymer[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 384: 121290.
- [14] TIAN Q, GUO B, SASAKI K. Immobilization mechanism of Se oxyanions in geopolymer: Effects of alkaline activators and calcined hydrotalcite additive[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 387: 121994.
- [15] TIAN Q, CHEN C, WANG M, et al. Effect of Si/Al molar ratio on the immobilization of selenium and arsenic oxyanions in geopolymer[J]. *Environ Pollut*, 2021, 274: 116509.
- [16] KUSUMASTUTI E, ARIATI F I, ATMAJA L. Synthesis of volcanic ash-based geopolymer with calcium oxide (CaO) addition for building material application[J]. *J Phys: Confer Ser*, 2020, 1567: 022030.
- [17] PULIGILLA S, MONDAL P. Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 43: 70–80.
- [18] ABDEL-GAWWAD H A, ABD EL-ALEEM S. Effect of reactive magnesium oxide on properties of alkali activated slag geopolymer cement pastes[J]. *CERAM-SILIKATY*, 2015, 59(1): 37–47.
- [19] LI Z H, ZHANG W, WANG R L, et al. Effects of reactive MgO on the reaction process of geopolymer[J]. *Materials*, 2019, DOI:10.3390/ma120360526.
- [20] SINGH S, ASWATH M U, DAS BISWAS R, et al. Role of iron in the enhanced reactivity of pulverized Red mud: Analysis by Mössbauer spectroscopy and FTIR spectroscopy[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2019, 11: e00266.
- [21] CHEN J, WANG Y, ZHOU S, et al. Reduction/immobilization processes of hexavalent chromium using metakaolin-based geopolymer [J]. *J Environ Chem Eng*, 2017, 5(1): 373–380.
- [22] ALREHAILY L, JOSEPH J, MUSA A, et al. Gamma-radiation induced formation of chromium oxide nanoparticles from dissolved dichromate[J]. *PCCP*, 2013, 15(1): 98–107.
- [23] FERN NDEZ-GONZ LEZ A, ANDARA A, AL A J M, et al. Miscibility in the $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ system: Implications for the crystallisation and dehydration behaviour[J]. *Chem Geol*, 2006, 225(3): 256–265.
- [24] DEL ARCO M, CARRIAZO D, MART N C, et al. Characterization of chromate-intercalated layered double hydroxides[C]. *proceedings of the Mater Sci Forum*, Trans Tech Publ. Ltd, 2006, 514: 1541–1545.
- [25] TIAN Q, GUO B, CHUAICHAM C, et al. Mechanism analysis of selenium (VI) immobilization using alkaline-earth metal oxides and ferrous salt[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 126123.