

K 型鸟粪石强化磷酸镁水泥固化 Pb^{2+}

庞 博, 刘润清

(沈阳理工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110159)

摘 要: 磷酸镁水泥(MPC)可用于固化危险废物中的重金属离子, 重金属离子的引入会导致固化体的长期力学性能显著降低。针对目前所存在的问题, 提出了一种掺 K 型鸟粪石强化 MPC 固化 Pb^{2+} 的方法, 在保证毒性浸出满足要求时, 解决 MPC 固化后期力学性能损失大的问题。结果表明: K 型鸟粪石强化 MPC 固化 Pb^{2+} 的 28、180 d 的浸出浓度为 0.63、1.91 mg/L, 180 d 的抗压强度与未固化 Pb^{2+} 的 MPC (不掺 K 型鸟粪石)抗压强度相接近, 达到了 MPC 满足毒性浸出要求又可以提高力学性能的强化目的; K 型鸟粪石强化固化作用主要是由于提高固化体的密实度并且具有吸附性, 提高了对 Pb^{2+} 的长期固化效果。

关键词: 磷酸镁水泥; 固化; 鸟粪石; 铅离子

中图分类号: TU525.9 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2986-06

网络出版时间: 2023-08-14



K-Struvite Reinforced Magnesium Phosphate Cement for Solidification of Pb^{2+}

PANG Bo, LIU Runqing

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Magnesium phosphate cement (MPC) can be used to solidify heavy metal ions in hazardous waste, and the introduction of heavy metal ions can significantly reduce the long-term mechanical properties of the solidified body. A method for strengthening MPC solidification of Pb^{2+} by adding K-struvite was proposed to solve the problem of the mechanical property loss in the later stage of MPC solidification and ensure that the toxicity leaching meets the requirements. The results show that the leaching concentrations of K-struvite enhanced the MPC solidification of Pb^{2+} at 28 d and 180 d are 0.63 mg/L and 1.91 mg/L, the compressive strength at 180 d is similar to that of MPC uncured Pb^{2+} (without K-struvite), thus improving the mechanical properties of MPC and meeting the toxicity leaching requirements. The strengthening/solidification effect of K-struvite is mainly due to the improvement of the compactness and adsorption of the solidified body, improving the long-term solidification effect on Pb^{2+} .

Keywords: magnesium phosphate cement; solidification; K-struvite; lead ions

近年来, 随着工业化的加速和城镇化进程的不断推进, 各种类型的污染对环境的影响越来越大^[1-3]。其中, 铅离子污染是一个日益严重的问题^[4]。铅离子对人类健康有很大的危害, 因此, 采用较科学的方法和手段去处理 Pb^{2+} , 实现无害化和资源化利用, 这已经成为环境及健康可持续发展的首要问题, 同时也得到了专家学者的广泛关注^[5-8]。固化技术具有成本低、操作简便、化学稳定性高、施工

周期短等特点, 广泛应用于重金属污染废弃物的处理^[9-11]。该技术的本质是使用固化剂对废物中的重金属离子进行物理封装、化学吸附、结晶和沉淀, 使得重金属污染物呈现化学惰性或封闭性, 对环境的危害降低^[12]。磷酸镁水泥(MPC)作为一种高效固化剂, 与 Pb^{2+} 快速形成稳定的物质, 且固化效果显著、同时其性价比高, 因此, 成为了当前研究热点^[13-15]。国外从 20 世纪 90 年代起研究将 MPC

收稿日期: 2023-05-09。 修订日期: 2023-06-03。

基金项目: 沈阳理工大学高层次人才引进项目; 国家自然科学基金青年基金项目(51902212)。

第一作者: 庞 博(1994—), 女, 讲师。

Received date: 2023-05-09. Revised date: 2023-06-03.

First author: PANG Bo (1994—), female, Lecturer.

E-mail: pangbo0829@syu.edu.cn

应用于核废料的封装、有毒物质的稳定、重金属的固化中,我国在 21 世纪开始关注 MPC 固化重金属离子的研究^[16-18]。在 MPC 固化重金属离子后毒性浸出试验方面得到了较好的试验结果,而且固化效率较高、毒性浸出浓度都能达到标准要求,但是缺乏长期固化效果稳定性研究。MPC 中的重金属离子在大多数情况下会导致力学性能下降,影响到 MPC 固化体的稳定性^[19-20],同时缺少既能保证 MPC 满足毒性浸出要求又可以提高力学性能手段的研究。

参考目前以水化硅酸钙凝胶(C-S-H)作为结晶成核剂,提高硅酸盐水泥等强度的研究^[21],并在前期研究基础之上^[22],采用 K 型鸟粪石强化 MPC 固化 Pb^{2+} ,研究掺 K 型鸟粪石的 MPC 固化 Pb^{2+} 的浸出浓度、抗压强度及水化放热等固化行为,并对 K 型鸟粪石强化 MPC 固化 Pb^{2+} 后的产物演变过程(XRD、TG/DSC)和孔结构(MIP)进行研究。

1 实验

1.1 材料

氧化镁:采用重烧 MgO (1 500~1 700 °C,产自中国辽宁);磷酸二氢钾:纯度 $\geq 99\%$;硼砂:十水合四硼酸钠,纯度 $\geq 99\%$;K 型鸟粪石:纯度 $\geq 99.5\%$,粉末状,300 目,实验室制备^[8];硝酸铅:分析纯,国药化学试剂厂;试验用水:采用自来水作为试验制备 MPC 浆体的拌合用水,符合 JGJ 63-2006《混凝土用水标准》的要求,涉及到配制重金属离子的提取液等均采用去离子水。

1.2 样品制备

根据表 1 中的配比,将 MgO 、 KH_2PO_4 和 K 型鸟粪石放入浆料混合器中以低速(50 r/min)搅拌 30 s,然后加入含有或不含有 Pb^{2+} 的水并以低速(50 r/min)搅拌 30 s,随后高速(100 r/min)搅拌 1 min。随后,在室温[(20 $\pm$ 2) °C]下,将制备好的 MPC 浆料倒入尺寸为 20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 20 mm 的模具中,2 h 后脱模,然后放置室内养护[养护温度(20 $\pm$ 2) °C]。取不同龄期(10 min、1 h、4 h、12 h、1 d、3 d、28 d、180 d)的样品进行表征,分别标记为点 KS1'、KS2'、KS3'、KS4'、KS5'、KS6'、KS7'和 KS8'。

1.3 测试

将不同养护龄期的 MPC 试件放置于万能试验机上,以 2.4 kN/s 的速率均匀地加载直至破坏。

参考国家标准 HJT 300-2007《固体废物 浸出

毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》的方法,取适量不同龄期固化 Pb^{2+} 后的 MPC 研磨至可以通过 9.5 mm 的筛分,将其置于冰醋酸中(pH: 2.64 $\pm$ 0.05),液固比为 20:1。然后在温度为(23 $\pm$ 2) °C 条件下,以 (30 $\pm$ 2) r/min 的转动震荡(18 $\pm$ 2) h。随后采用孔径为 0.6~0.8 μm 的滤膜过滤,将过滤液作为采集待测液,通过 ICP-OES 测量采集待测液中的 Pb^{2+} 浓度。

表 1 MPC 固化 Pb^{2+} 的配比
Table 1 Ratio of MPC cured Pb^{2+}

Sample No.	Molar ratio of Mg/P	Mass ratio of W/C	Mass fraction/%		
			K-struvite	Boron	Pb^{2+}
W03			0		0
W03K10	6	0.3	10	5	0
W03K10Pb					5

W/C means water to cement.

采用微量水化量热仪(八通道量热仪, TAM-air)仪器,按照表 1 的配合比,将称量好的原材料混合均匀,取 2 g 均匀混合后的粉末置于 20 mL 的安培瓶中,同时按照相应的水灰比称取相应含 Pb^{2+} 的拌合水置于注射器中,随后将上述安培瓶和注射器置于 TAM-air 仪器中,温度为 20 °C。待仪器稳定后,将注射器中的拌合水注入安培瓶中并采用内置搅拌子搅拌 2 min,待仪器稳定后,开始采集数据。

采用 X 射线衍射仪(D/MAX-IIIC Rigaku, 德国),采用波长为 1.541 874 Å,40 mA,40 kV 的 Cu- K_α 辐射进行定性分析,2 θ 扫描范围为 5°~50°,步长 0.05°,扫描速度为 8 (°)/min,连续扫描方式。

采用 TG/DSC 分析仪(Netsch STA 449 F3, 德国)进行检测,称取质量 10 mg 左右的样品置于氧化铝坩埚中,以 10 °C/min 的加热速率从 20 °C 升温至 900 °C。

(QUANTA 450 FEI, Co., Hillsboro, OR, 美国),具体参数如下:电压为 230 V、频率为 50/60 Hz、电流为 8 A,加速电压为 20 kV 左右。

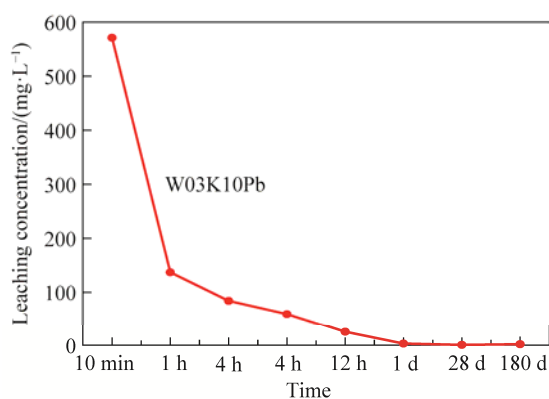
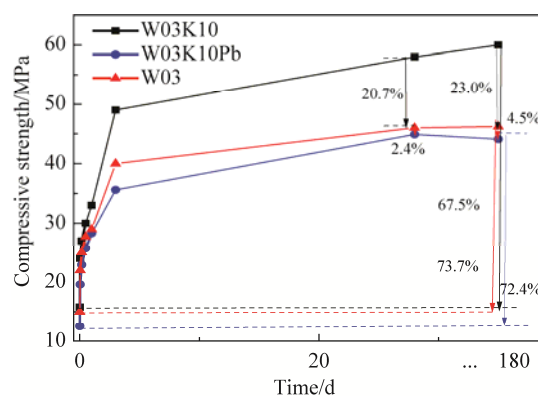
采用压汞仪 MIP (AUTOPORE IV 9500, 美国)进行检测,将到达龄期的试样 70 °C 干燥 5 h,取样品约 1.5~2.5 g,分别在低压和高压下分析。

2 结果与讨论

2.1 固化效果

K 型鸟粪石强化 MPC 对 Pb^{2+} 的固化效果主要表现在两方面: Pb^{2+} 浸出浓度和固化体抗压强度。图 1 为 K 型鸟粪石强化 MPC 在不同龄期时对 Pb^{2+} 的浸出浓度和固化体抗压强度变化。从图 1a 可以观

察的到, 前 28 d 内, 随着养护龄期的增加, Pb^{2+} 的浸出浓度逐渐降低, W03K10Pb 的 28 d 的浓度浸出为 0.63 mg/L。在 180 d 时, 浸出浓度有所增加, W03K10Pb 的 180 d 的浓度浸出为 1.91 mg/L, 均保持在标准要求范围内。从图 1b 可以看出, K 型鸟粪石的引入使得 MPC 的 28 d 抗压强度增加了 20.7%, 180 d 抗压强度增加了 23%。固化 Pb^{2+} 后, 对比 W03K10 和 W03K10Pb 的 28 d 抗压强度下降 22.6%, 180 d 时的抗压强度下降 26.5%, 但 W03K10Pb 的 180 d 抗压强度仍能达到 44.1 MPa, 与 W03 的 180 d 抗压强度 46.2 MPa 相接近。表明 K 型鸟粪石的引入使得 MPC 固化 Pb^{2+} 后的抗压强度与未固化 Pb^{2+} 的 MPC (不掺 K 型鸟粪石) 抗压强度相接近, 达到了 MPC 满足毒性浸出要求又可以提高力学性能的强化目的, 同时, 掺 K 型鸟粪石使得 MPC 固化 Pb^{2+} 的 180 d 的固化效果较稳定, 生成水化产物性能稳定, Pb^{2+} 的浸出浓度低。

(a) Leaching concentration of Pb^{2+} 

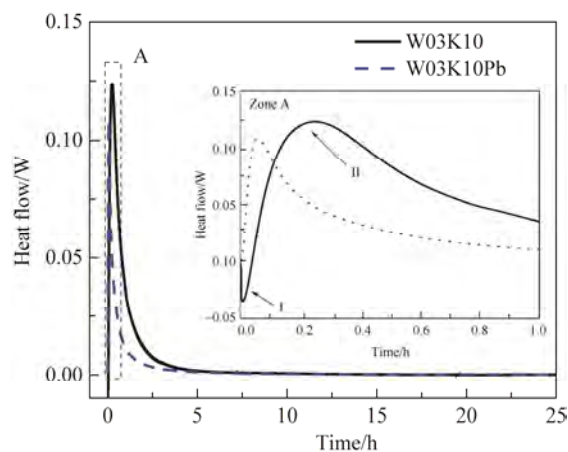
(b) Compressive strength

图 1 掺 K 型鸟粪石的 MPC 对 Pb^{2+} 的固化效果Fig. 1 Curing effect of MPC on solidified Pb^{2+} with K-struvite

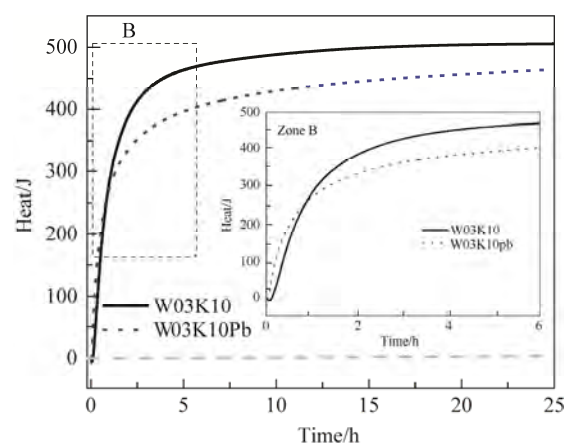
2.2 水化热分析

W03K10Pb 的水化放热速率如图 2a 所示,

多个中间产物生成反应形成 1 个放热峰。W03K10Pb 出现放热峰的时间先于 W03K10, 由于 K 型鸟粪石的引入, 使得产物生成的过程中伴随着 K 型鸟粪石直接吸附固化 Pb^{2+} 的反应。同时, 从图 2b 可以看出, W03K10Pb 的总水化放热量在 0.8 h 之后总的放热量低于 W03K10 的总水化放热量, 一方面是由于 K 型鸟粪石直接吸附固化 Pb^{2+} , 减少了生成产物对 Pb^{2+} 的作用, 固化的水化热总量低于 W03K10; 另一方面是由于随着反应的进行 W03K10 的放热速率高于 W03K10Pb 的放热速率, 使得化放热总量逐渐低于 W03K10。主要是由于 K 型鸟粪石的引入使得 MPC 对 Pb^{2+} 存在不同固化途径导致放热总量的变化趋势不同, 具体产物种类演变过程后续进行分析。



(a) Hydration heat release rate



(b) Total hydration heat release

图 2 掺 K 型鸟粪石的 MPC 固化 Pb^{2+} 的水化放热速率与水化放热总量Fig. 2 Hydration heat release rate and heat release of MPC solidified Pb^{2+} with K-struvite

2.3 孔结构分析

图 3 和表 2 分别是养护 28 d 的 W03、W03K10 和 W03K10Pb 的总孔体积分布曲线、不同孔径区间的孔体积分布曲线以及孔结构详细信息。从图 3a 可以看出, 养护龄期 28 d 时, W03K10Pb 比 W03K10 的总孔体积增加了 24.8%。在不同孔径区间的孔体积分布方面, W03K10Pb 的曲线分布峰值相对于 W03K10 的向左移动。此外, W03K10Pb 的 28 d 孔隙率较 W03K10 提高了 15.9%。可以表明, W03K10Pb 的孔的数量增加, 并且微观结构变得疏松, 强度下降。但是 W03K10Pb 的 28 d 孔隙率与未固化 Pb^{2+} 的 MPC 孔隙率相接近, 表明 K 型鸟粪石的引入使得固化 Pb^{2+} 的 28 d 孔隙率降低, 结构更密实, 这也是 K 型鸟粪石的引入使得 MPC 固化体的抗压强度增加的原因。

2.4 产物分析

W03K10 的产物变化如参考文献[22], W03K10Pb 在不同龄期的 XRD 物相变化如图 4 所示。除了 MPC 的中间产物外, 在 KS3'(4 h) 点出现 $\text{Pb}(\text{OH})_2$, 在 KS5'(1 d) 点出现 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, 主要是由于 K 型鸟粪石为水化反应提供了高碱环境, 导致生成的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 较多。 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 和 K 型鸟粪石在 28 d 的水化产物中被检测到: $3\text{Pb}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$,

$\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2$ 。W03K10Pb 中 K 型鸟粪石的衍射峰半峰宽增加, 证明 Pb^{2+} 的掺入导致产物的结晶度下降。W03K10Pb 在不同龄期的 TG/DTG 曲线如图 5 所示, W03K10Pb 在不同龄期时的固相质量损失大于 W03K10 的质量损失, 表明含 K 型鸟粪石的 MPC 最终水化产物较多。20~200 °C 温度区间的 DTG/DSC 曲线在图 5b 中进一步放大。在 58、71 °C 和 105 °C 分别对应 $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热分解峰, 与 XRD 分析结果一致。

图 6 是 W03K10Pb 随时间发展的水化产物演变示意图, 中间产物包括 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, 最终水化产物主要为 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。K 型鸟粪石强化 MPC 对 Pb^{2+} 固化作用包括化学键合和物理包覆、吸附等, 生成 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 的溶解度 ($K_{\text{sp}} = 8 \times 10^{-43}$) 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的溶解度 ($K_{\text{sp}} = 1.2 \times 10^{-15}$) 低于 K 型鸟粪石的溶解度 ($K_{\text{sp}} = 2.4 \times 10^{-11}$)。K 型鸟粪石的分子结构中存在 K-O 五面体、Mg-O 八面体。其中, 分子结构主要通过氢键与 P-O 四面体结合, 使 K 型鸟粪石分子表面存在静电偶极吸引作用, 对 Pb^{2+} 具有较强的吸附作用; 其次, 加入 K 型鸟粪石后, 使得 MPC 固化体更加密实, 对生

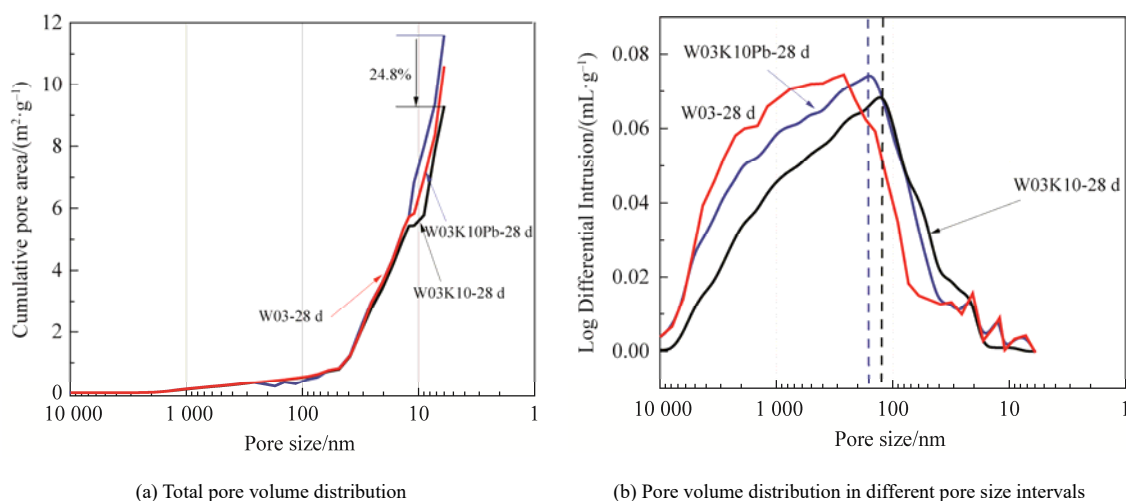


图 3 掺 K 型鸟粪石的 MPC (W03K10-28 d、W03K10Pb-28 d) 的孔结构

Fig. 3 Pore structure of MPC with K-struvite (W03-28 d, W03K10-28 d, W03K10Pb-28 d)

表 2 掺 K 型鸟粪石的 MPC 的孔结构信息

Table 2 Pore structure information of MPC with K-struvite

Sample No.	Total mercury intake/(mL·g ⁻¹)	Total porosity/(m ² ·g ⁻¹)	Median volume aperture/nm	Average aperture/nm	Porosity/%
W03-28d	0.156 4	1.609	2 099.8	37.3	23.76
W03K10-28d	0.140 9	1.236	1 998.6	34.6	19.06
W03K10Pb-28d	0.160 1	1.597	2 210.6	40.1	22.10

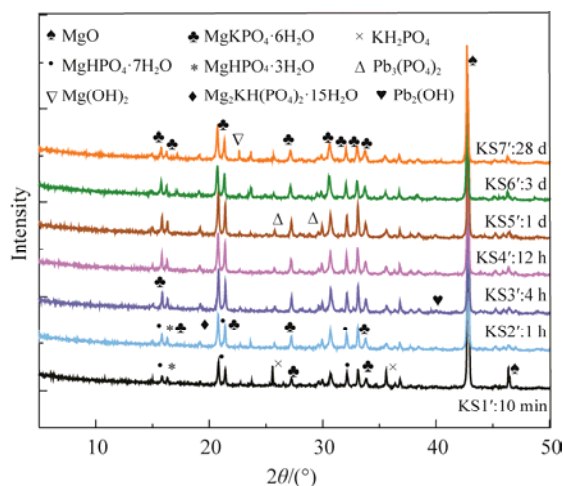
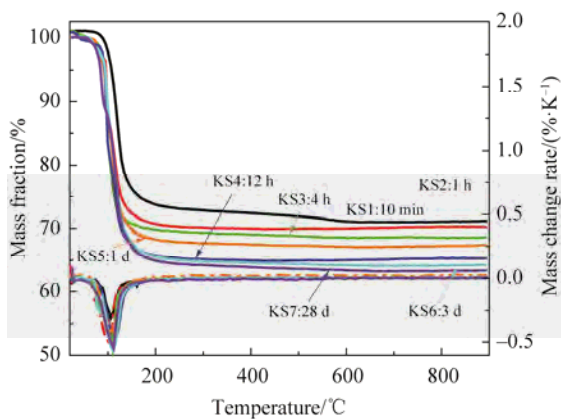
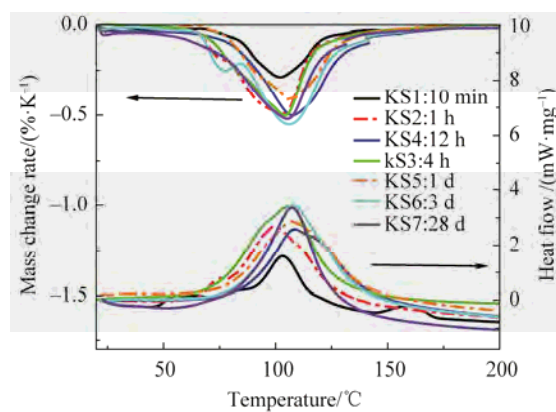


图4 W03K10Pb的XRD谱
Fig. 4 XRD patterns of W03K10Pb



(a) TG/DTG



(b) DTG/DSC

图5 W03K10Pb的TG/DSC曲线
Fig. 5 TG/DSC curves of W03K10Pb

成的难溶性沉淀的物理包裹作用更大。K型鸟粪石的掺入对生成产物类型的影响不大，但对于MPC的固化效果来讲，K型鸟粪石的掺入具有一定的积极作用。

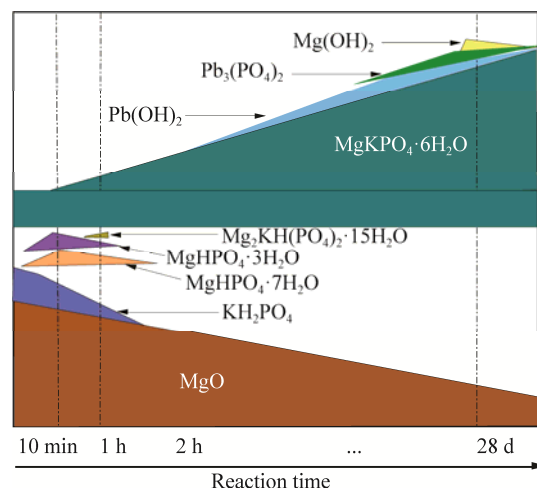


图6 W03K03Pb的产物示意图
Fig. 6 Schematic diagram of hydration products of W03K03Pb

3 结论

K型鸟粪石强化MPC固化 Pb^{2+} 的长期(180 d)固化效果较稳定，浸出浓度为1.91 mg/L，抗压强度与未固化 Pb^{2+} 的MPC(不掺K型鸟粪石)抗压强度相接近，达到了MPC满足毒性浸出要求又可以提高力学性能的强化目的。K型鸟粪石强化固化作用主要是由于提高固化体的密实度并且具有吸附性，提高对 Pb^{2+} 的固化效果，在固化有毒物质领域具有很好应用前景。

参考文献:

- [1] 王登权, 何伟, 王强, 等. 重金属在水泥基材料中的固化和浸出研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(5): 683–693.
WANG Dengquan, HE Wei, WANG Qiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(5): 683–693.
- [2] FORD A M, KIMERLE R A, WERNER A F, et al. Industrial approaches to pollution prevention[M]//ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, 1992: 13–20.
- [3] YANG Q Q, LI Z Y, LU X N, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: pollution and risk assessment[J]. Sci Total Environ, 2018, 642: 690–700.
- [4] 祝爱侠, 刘海英, 谢中国, 等. 超细电气石粉吸附水体中的Cu(II)、Pb(II)和Zn(II)[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(10): 1585–1591.
ZHU Aixia, LIU Haiying, XIE Zhongguo, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(10): 1585–1591.
- [5] 王彩萍. 水泥对生活垃圾焚烧飞灰的固化作用与Pb、Cd的浸出机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学.
WANG Caiping. Study on solidification of fly ash from MSW incineration by cement and leaching mechanism of Pb and Cd(in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology.
- [6] DU Y J, WEI M L, REDDY K R, et al. Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil[J]. J Hazard Mater, 2014, 271: 131–140.
- [7] KOGBARA R B, AL-TABBAA A, STEGEMANN J A. Comparisons of operating envelopes for contaminated soil stabilised/solidified with

- different cementitious binders[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21(5): 3395–3414.
- [8] PANG B, LIU J, WANG B M, et al. Enhancement of magnesium phosphate cement solidification of Pb^{2+} by K-struvite whisker in lead-contaminated solution[J]. *J Clean Prod*, 2021, 320: 128848.
- [9] WANG B M, FAN C. Hydration behavior and immobilization mechanism of $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ cementitious system blended with MSWI fly ash[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126269.
- [10] LI J F, CHEN L, WANG J L. Solidification of radioactive wastes by cement-based materials[J]. *Prog Nucl Energy*, 2021, 141: 103957.
- [11] NAPIA C, SINSIRI T, JATURAPITAKKUL C, et al. Leaching of heavy metals from solidified waste using Portland cement and zeolite as a binder[J]. *Waste Manag*, 2012, 32(7): 1459–1467.
- [12] CHEN Q Y, TYRER M, HILLS C D, et al. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review[J]. *Waste Manag*, 2009, 29(1): 390–403.
- [13] YOU C, QIAN J S, QIN J H, et al. Effect of early hydration temperature on hydration product and strength development of magnesium phosphate cement (MPC)[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78: 179–189.
- [14] WALLING S A, PROVVIS J L. Magnesia-based cements: a journey of 150 years, and cements for the future?[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(7): 4170–4204.
- [15] LIU R Q, PANG B, ZHAO X K, et al. Effect of rice husk ash on early hydration behavior of magnesium phosphate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 263: 120180.
- [16] HALL D A, STEVENS R, EL JAZAIRI B. Effect of water content on the structure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 81(6): 1550–1556.
- [17] ABDELRAZIG B E I, SHARP J H, EL-JAZAIRI B. The chemical composition of mortars made from magnesia-phosphate cement[J]. *Cem Concr Res*, 1988, 18(3): 415–425.
- [18] SARKAR A K. Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems[J]. *J Mater Sci*, 1991, 26(9): 2514–2518.
- [19] LAI Z Y, LAI X C, SHI J B, et al. Effect of Zn^{2+} on the early hydration behavior of potassium phosphate based magnesium phosphate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 129: 70–78.
- [20] HE X, LAI Z Y, YAN T, et al. Hydration characteristics and microstructure of magnesium phosphate cement in presence of Cu^{2+} [J]. *Constr Build Mater*, 2019, 225: 234–242.
- [21] THOMAS J J, JENNINGS H M, CHEN J J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(11): 4327–4334.
- [22] PANG B, LIU J, WANG B M, et al. Effects of K-struvite on hydration behavior of magnesium potassium phosphate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 275: 121741.