

激发剂掺量对固硫灰基地质聚合物强度和固化 Pb^{2+} 性能的影响

曹旺均¹, 陈宇肇², 陈仕国³

(1. 中国华电集团福建分公司, 福州 350013; 2. 福建华电永安发电有限公司, 福建 三明 366099;
3. 华电电力科学研究院, 杭州 310030)

摘 要:为有效利用大量堆存的循环流化床燃煤固硫灰,以固硫灰为原料制备固硫灰基地质聚合物。开展了碱性激发剂掺量对地质聚合物强度影响的研究,并利用感应耦合等离子体法研究了地质聚合物对 Pb^{2+} 的固化性能。研究结果表明:激发剂中 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 0.27 时,固硫灰基地质聚合物强度达到最高值, $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 高于 0.27 时,强度几乎不变;固硫灰基地质聚合物固化 Pb^{2+} 的能力随着激发剂掺量的增加而提高。

关键词:循环流化床;固硫灰;地质聚合物;激发剂;掺量;强度; Pb^{2+} ;固化

中图分类号:X 705 **文献标志码:**A **文章编号:**1674 - 1951(2017)12 - 0053 - 03

0 引言

地质聚合物 (geopolymer) 是由法国 Davidovits 教授发明的一种具有三维网状结构的新型碱激发材料,该材料具备抗压强度高、快硬早强、耐久性优、耐高温、可固化重金属离子等特性,主要以高硅高铝质的天然黏土 (高岭土)、工业废渣 (如粉煤灰、矿渣等) 等为原料,在碱性激发剂的作用下制备而成^[1]。

循环流化床燃煤固硫灰是煤在流化床锅炉中燃烧后由烟道收集的粉尘。我国固硫灰的年排放量在 2 500 万 t 左右,固硫灰的大量堆存对环境产生了巨大的安全隐患,亟需大用量、工程化资源利用途径。固硫灰中含有大量的 SiO_2 、 Al_2O_3 等组分,具备作为制备地质聚合物原料的潜力。王海龙^[2]以固硫灰为原料,成功制备了地质聚合物。Xu 等^[3]以固硫灰为原材料制备出能有效固化核素 Sr 的地质聚合物固化体。Li 等^[4]用固硫灰和固硫渣成功制备了地质聚合物。朱强等^[5]研究了固化重金属离子用地质聚合物基体的制备及其离子相容性。K. Krausova 等^[6]研究了热处理对地质聚合物固化 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 性能的影响。因此,利用固硫灰制备地质聚合物成为一条固硫灰资源化利用的途径。

本文以固硫灰为原料,以 NaOH 和水玻璃作为

碱性激发剂,研究激发剂的掺量对固硫灰基地质聚合物强度和固化 Pb^{2+} 性能的影响。

1 试验

1.1 原材料

固硫灰为福建华电永安发电有限公司循环流化床锅炉干法排放的固硫灰,化学成分见表 1,矿物组成如图 1 所示。激发剂为由 NaOH 和水玻璃配制的复合碱激发剂溶液。

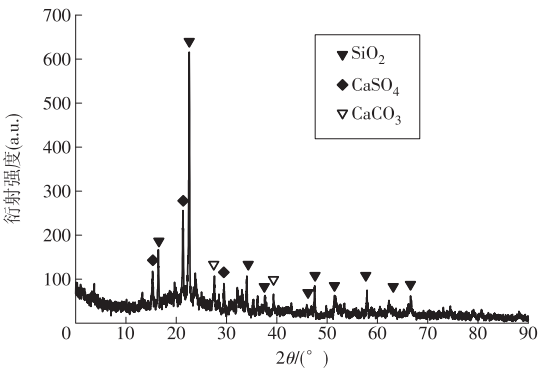


图 1 固硫灰矿物组成

1.2 试验方法

将固硫灰和摩尔比 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 分别为 0.15、0.23、0.27、0.32、0.38 的激发剂溶液搅拌均匀后倒入模具中成型,在设定的养护条件下 (如图 2 所

表 1 固硫灰化学成分

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	P_2O_5	SO_3	%
质量分数	38.08	18.00	8.36	11.36	1.49	1.82	0.97	0.30	3.53	19.42

示)分别养护不同龄期 (1 d 和 7 d), 然后进行抗压强度测试、产物表征和重金属浸出性分析。

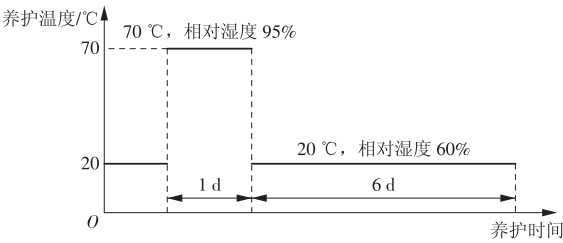


图 2 固硫灰基地质聚合物养护制度

抗压强度试验采用 20 mm × 20 mm × 20 mm 的试件,利用日本理学公司生产的万用压力试验机完成。固硫灰的化学成分利用 RIX-2100 型 X-射线荧光光谱仪进行分析;试样的晶体结构利用 RINT-1100 型 X-射线衍射仪 (CuK α 靶) 进行分析,管电流和管电压分别为 40 mA 和 40 kV;采用 JSM-6510 型扫描电镜对试样进行微观分析;采用电感耦合等离子光谱发生仪分析重金属浸出性。

2 试验结果分析

2.1 抗压强度分析

固硫灰基地质聚合物抗压强度试验结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 的增加,1 d 和 7 d 的地质聚合物强度呈先增加后平稳发展的趋势。当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 0.27 时,固硫灰基地质聚合物抗压强度达到最高值;当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 大于 0.27 时,其抗压强度呈现平稳趋势。当激发剂的掺加量增加时, $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 提高,固硫灰中 Si 和 Al 的溶出率提高,促进了聚合反应的发生。当溶液中碱的质量浓度超过一定值时,过量的碱阻碍了硅铝基团的缩聚作用,致使强度不再增加^[7]。

2.2 微观形貌分析

图 4a、4b 分别为固硫灰颗粒和固硫灰基地质聚合物的微观形貌。由图 4a 可见,固硫灰颗粒表面粗糙,颗粒大小不一,呈现不规则形状。经过碱性激

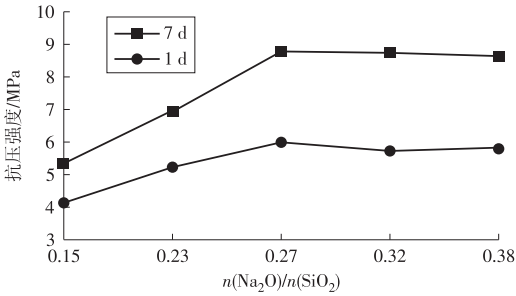


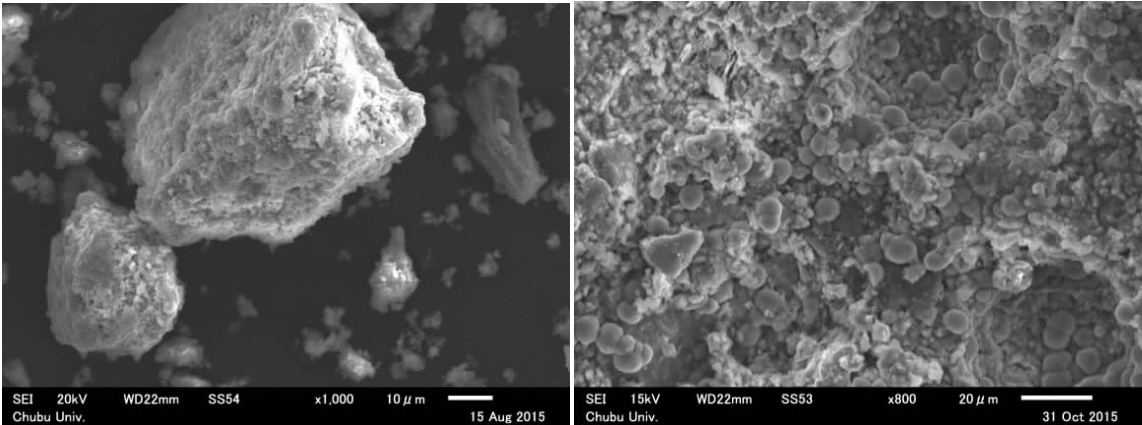
图 3 固硫灰基地质聚合物抗压强度

发,地质聚合物形成于固硫灰颗粒表面,近乎为球状 (图 4b 所示)。从图 4b 可以看出,固硫灰基地质聚合物内部结构相对疏松,这可能也是导致其抗压强度不高的原因之一。

2.3 固化 Pb²⁺ 性能分析

作者利用 ICP(感应耦合等离子体)法研究了 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 对固硫灰基地质聚合物固化 Pb²⁺ 性能的影响,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 的增加,固硫灰基地质聚合物浸出液中 Pb²⁺ 质量浓度明显下降,说明固硫灰基地质聚合物对 Pb²⁺ 的固化性能逐渐增加;同时,浸出液的 pH 值也随之增加,原因在于 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 与激发剂掺量成正比。此外,养护 1 d 的固硫灰基地质聚合物中 Pb²⁺ 的浸出质量浓度均大于 7 d 的,说明地质聚合物对 Pb²⁺ 的固化性能与强度在一定程度上成正比。

地质聚合物固化重金属离子主要有物理和化学两种方式。物理方式主要是地质聚合物特有的三维网状结构对重金属离子的吸附和封存作用^[8]。研究表明^[9-10],地质聚合物可固化溶液中的重金属离子,龙伏梅等^[11]研究了吸附能力的影响因素,认为地质聚合物的配比影响了吸附性能。化学方式是指重金属离子键合到地质聚合物的骨架结构中,或以比较弱的结合形式与地质聚合物的聚合链发生键



a 固硫灰颗粒
b 固硫灰基地质聚合物($n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=0.27, 7 \text{ d}$)

图 4 固硫灰颗粒及固硫灰基地质聚合物微观形貌分析

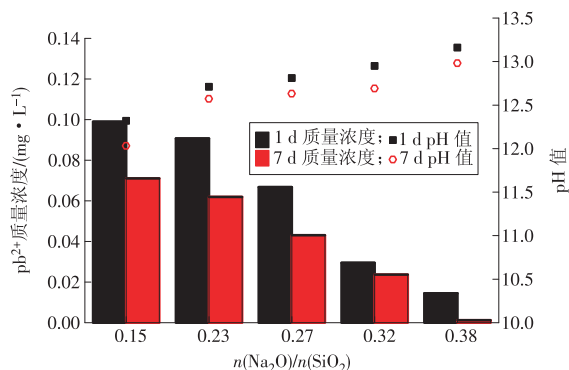


图 5 固硫灰地质聚合物固化 Pb^{2+} 性能合^[8]。相关研究表明^[12-14],地质聚合物中的 Pb^{2+} 主要靠化学形式被固化在不定形相中,但具体的固化机理尚需进一步研究。

3 结论

(1) 固硫灰地质聚合物强度随激发剂掺量的增加而增加,当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 大于 0.27 时,固硫灰地质聚合物抗压强度呈现平稳发展趋势。

(2) 固硫灰地质聚合物对 Pb^{2+} 有一定的固化作用,随着 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 和养护时间的增加,固化作用增强,但固化机理有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 陈仕国,王群英,应光伟,等. NaOH 掺量对固硫灰地质聚合物强度影响研究[J]. 硅酸盐通报,2016,35(10): 3362-3366,3372.
- [2] 王海龙. 固硫灰制备地质聚合物实验研究[J]. 硅酸盐通报,2015,34(5): 1392-1396.
- [3] XU Z, WU D, ZHENG L, et al. Experimental study on geopolymer synthesis from activated zeolite[J]. Disaster advances, 2014, 6(S3): 159-163.
- [4] LI Q, XU H, LI F, et al. Synthesis of geopolymer composites from blends of CFBC fly and bottom ashes[J]. Fuel, 2012, 97(7): 366-372.
- [5] 朱强,卢都友. 固化重金属离子地质聚合物基体的制备及其离子相容性[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2010, 32(3): 61-66.
- [6] KRAUSOVA K, CHENG T W, GAUTRON L, et al. Heat treatment on fly and bottom ash based geopolymers: Effect

on the immobilization of lead and cadmium[J]. International journal of environmental science and development, 2012, 3(4): 350-353.

- [7] ZHANG Z H, YAO X, ZHU H J, et al. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer[J]. Applied clay science, 2009, 43(2): 218-223.
- [8] 张媛,刘泽,王栋民. 粉煤灰地质聚合物固化重金属离子的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(6): 1751-1755.
- [9] JAARSVELD J G S V, DEVENTER J S J V, LORENZEN L. Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized flyash[J]. Metallurgical and materials transactions B, 1998, 29(1): 283-291.
- [10] KHALE D, CHAUDHARY R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review[J]. Journal of materials science, 2007, 42(3): 729-746.
- [11] 龙伏梅,胡明玉,丁再涛,等. 粉煤灰地质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.
- [12] FERNANDEZ-JIMENEZ A, MACPHEE D E, LACHOWSKI E E, et al. Immobilization of cesium in alkaline activated fly ash matrix[J]. Journal of nuclear materials, 2005, 346(2): 185-193.
- [13] FERNANDEZ-JIMENEZ A, PALOMO A, MACPHEE D E, et al. Fixing arsenic in alkali-activated cementitious matrices[J]. Journal of the American ceramic society, 2010, 88(5): 1122-1126.
- [14] ZHANG J, PROVIS JL, FENG D, et al. Geopolymers for immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} [J]. Journal of hazardous materials, 2008, 157(2/3): 587.

(本文责编:刘芳)

作者简介:

曹旺均(1973—),男,福建沙县人,工程师,从事燃煤、粉煤灰管理工作(E-mail: fz6666@139.com)。

陈宇肇(1970—),男,福建漳平人,高级工程师,工学硕士,从事火电厂生产、运行管理工作(E-mail: zpcyz@vip.163.com)。

陈仕国(1987—),男,山东临沂人,工程师,工学硕士,从事燃煤电厂固废利用研究工作(E-mail: hpuchenshiguo@163.com)。

(上接第 36 页)

- [2] 蒋华敏. LVDT 差动变压器式线性位移传感器的现状和动态[J]. 传感器技术, 1988, 2: 62-64.
- [3] 赵金阳,徐阳,张武军,等. 电液伺服控制装置的研发探讨[J]. 工业仪表与自动化装置, 2010, 2: 94-95.
- [4] 郑之盛. O 形密封圈密封性能影响因素分析[J]. 现代商贸工业, 2010, 22: 426-427.

(本文责编:齐琳)

作者简介:

施晓炜(1993—),男,江苏南通人,助理工程师,从事燃气-蒸汽联合循环机组调速系统及燃气进气系统方面的工作(E-mail: 1433002984@qq.com)。

蒋敏杰(1985—),男,江苏武进人,助理工程师,从事燃气-蒸汽联合循环机组燃机汽机本体及调速系统方面的工作(E-mail: flpjmj@163.com)。