

薛靖川,黄启飞,杨玉飞. 2011. 利用 X 射线吸收近边结构光谱(XANES)研究水泥窑共处置产品中 Ni 和 Cd 的微观组成[J]. 环境科学学报 31(11):2518-2522

Xue J C, Huang Q F, Yang Y F. 2011. Microscale investigation of Ni and Cd in co-processed cement products using X-ray absorption near edge structure spectroscopy [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 31(11):2518-2522

利用 X 射线吸收近边结构光谱(XANES)研究水泥窑共处置产品中 Ni 和 Cd 的微观组成

薛靖川¹, 黄启飞^{1,*}, 杨玉飞^{1,2,3}

1. 中国环境科学研究院,北京 100012
2. 北京科技大学土木与环境工程学院,北京 100083
3. 浙江工业大学浙西分校,衢州 324000

收稿日期:2011-01-09 修回日期:2011-03-16 录用日期:2011-03-30

摘要:在模拟水泥窑中高温煅烧掺有 Ni、Cd 化学试剂的水泥生料,并由制取的水泥熟料制备水泥净浆片.利用 X 射线吸收近边结构光谱(XANES)对水泥窑共处置产品中 Ni、Cd 的微观组成进行了研究.结果表明: Ni 在水泥窑煅烧过程中发生了较为彻底的化学变化,形成了 Ni-Mg 化合物,该化合物可能是以氧化物、氢氧化物或碳酸盐的形式存在;水泥净浆中 Ni 的存在形态和水泥熟料中基本相同,表明水化过程对 Ni 的形态影响较小;水泥净浆中存在的 Cd 化合物及其比例分别为: CdSO₄ 42.4%, CdO 40.4%, CdCO₃ 17.1%; Cd 化合物在水泥净浆中可能以吸附、包容等方式存在于 Ca(OH)₂ 晶体中,较难浸出.

关键词:水泥窑共处置产品; X 射线吸收近边结构光谱(XANES); 重金属; 微观组成

文章编号:0253-2468(2011)11-2518-05 中图分类号:X705 文献标识码:A

Microscale investigation of Ni and Cd in co-processed cement products using X-ray absorption near edge structure spectroscopy

XUE Jingchuan¹, HUANG Qifei^{1,*}, YANG Yufei^{1,2,3}

1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012
2. Civil and Environment Engineering School, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083
3. Zhejiang University of Technology Zhexi Branch, Quzhou 324000

Received 9 January 2011; received in revised form 16 March 2011; accepted 30 March 2011

Abstract: A high-temperature calcination simulation in cement kiln was carried out to acquire clinker from heavy metals contained hazardous waste co-processing. The compositions of Ni and Cd compounds in the clinker and cement paste made from clinker were studied using X-ray absorption near edge structure (XANES). Significant change of Ni compounds in calcinations process was found. Different from Ni compounds added to raw material, most of Ni in clinker existed as oxides, hydroxides or carbonates Ni-Mg compound in the clinker. Little difference was found between the composition of Ni compounds in the cement paste and that in the clinker. It indicated that Ni-Mg compound changed little in hydration process. Cd in cement paste mainly existed as CdSO₄, CdO, and CdCO₃. The percentage of CdSO₄, CdO and CdCO₃ was 42.4%, 40.4% and 17.1%, respectively. The Cd compounds in cement paste may be adsorbed by Ca(OH)₂ crystals or imbedded in Ca(OH)₂ crystals with low leachability.

Keywords: co-processed products in cement kiln; X-ray absorption near edge structure (XANES); heavy metals; microscale investigation

1 引言(Introduction)

水泥窑共处置技术已被越来越多的国家和地区用于处理处置危险废物(朱雪梅等, 2008;

Mokrzycki *et al.*, 2003; 张霞等, 2007). 与传统的水泥基固化/稳定化技术相比, 该技术可以实现危险废物的资源化利用. 但由于危险废物的危险特性, 其共处置产品的环境安全性问题也日益引起人们

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(No. 2007BAC16B03 2006BAC02A19)

Supported by the National Science & Technology Pillar Program during the “Eleventh Five-year Plan Period”(No. 2007BAC16B03 2006BAC02A19)

作者简介: 薛靖川(1987—), 男, E-mail: xuejingchuan2004@163.com; * 通讯作者(责任作者) E-mail: huangqf@cracs.org.cn

Biography: XUE Jingchuan(1987—), male, E-mail: xuejingchuan2004@163.com; * Corresponding author E-mail: huangqf@cracs.org.cn

的关注(Trezza *et al.*, 2007)。

Ni 是危险废物中所含的重要重金属,产生于多种工业过程。Vespa 等(2006)利用 X 射线吸收光谱(XAS)和扫描电镜(SEM)对水泥基固化块中的 Ni 进行了研究,表明 Ni 主要以 Ni-Al 双层水合物(Ni-Al LDH)和 Ni(OH)₂混合物的形式存在。Scheidegger 等(2000)和 Atkins 等(1994)也获得了类似结果。Cd 也是危险废物中常见的重金属种类,Pomies 等(2001a; 2001b)利用 X 射线吸收精细结构谱(XAFS)、X 射线衍射(XRD)等技术对水泥固化 Cd 的机制进行深入研究后认为,由于 Cd、Ca 有着类似的物理化学特性,Cd 主要通过在水泥水化过程中替代 C-S-H 相中的 Ca 而被 C-S-H 相俘获。Ni、Cd 均是危险废物中所含的较为常见的重金属,在前期电子探针研究中表现出了较为一致分布特性(薛靖川等,2011a),故本文利用 XANES 集中研究水泥窑共处置产品中 Ni、Cd 的微观组成。

水泥窑共处置产品中 Ni、Cd 都经历了在水泥窑中的高温煅烧过程,其微观物理化学形态与水泥固化块中有一定区别。目前尚无利用 X 射线吸收近边结构光谱(XANES)对水泥窑共处置产品中 Ni、Cd 的微观物理化学组成与形态进行研究的报道。XANES 目前已被广泛应用于定性或定量确定土壤、沉积物等样品中重金属元素形态的研究中(La Force *et al.*, 2000; Manning *et al.*, 2002; Farquhar *et al.*, 2002)。该技术在水泥基材料中也有一定的应用,Jing 等(2005)利用该技术对水泥基固化块中 As 的形态和成分进行了研究。基于此,本文利用 XANES 对水泥窑共处置产品中 Ni、Cd 的微观组成进行分析,结合课题组前期电子探针研究结果阐述水泥窑共处置产品中 Ni、Cd 的具体存在形态、分布及其与各水泥矿物相的关系,以期阐述水泥窑共处置产品中 Ni、Cd 的释放机理,以及开展固体废物资源化产品的长期环境安全性评价建立理论基础。

2 材料和方法(Materials and methods)

2.1 供试材料

水泥生料包括石灰石、粘土、铁粉等,取自某水泥厂生料均化库,具体化学成分见表 1(薛靖川等,2011b)。生料中各重金属含量背景值、试验中掺烧的重金属种类及化学试剂、添加比例(以单种重金属元素质量计,每种重金属添加比例相同)见表 2。

表 1 原材料化学成分

物料	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	烧失量
石灰石	0.18%	0.04%	0.04%	55.64%	0.05%	43.40%
粘土	62.14%	9.10%	16.17%	1.63%	0	7.30%
铁粉	34.98%	50.56%	4.95%	1.34%	0.84%	4.52%

表 2 掺烧试验材料及设计

重金属	背景值 /(mg·kg ⁻¹)	添加的 化学试剂	添加 比例	添加量 /(g·kg ⁻¹)
Ni	106.4	Ni ₂ O ₃	0.3%	4.2
Cd	1.4	CdO	0.3%	3.4

2.2 样品制备

将各种重金属化合物(化学试剂)按表 2 的比例与水泥生料混合均匀,加入约为混合物质量 1% 的蒸馏水搅拌均匀制成 80 mm × 15 mm(直径 × 高)小试饼,105 °C 烘干后在高温电炉中于 1450 °C 煅烧 1 h,空气中急冷至室温。取出部分烧制好的熟料粉末在压片机中压成直径 1 mm 的薄片供 XANES 分析。按剩余熟料质量的 5% 加入石膏,磨制成比表面积为 310 m²·kg⁻¹ 的粉末,制成水泥。用已制好的水泥制成 20 mm × 20 mm × 10 mm(长 × 宽 × 高)的净浆试块(水灰质量比为 0.3),20 °C、恒湿(96%)的条件下养护 24 h,脱模后放在温度(20 ± 2) °C,湿度 95% 以上的养护室内养护 28 d。将部分净浆试块磨制成粉末,在压片机中压制直径 1 mm 的薄片供 XANES 分析。

2.3 XANES 分析

所有标样和样品中 Ni、Cd 的 X 射线吸收近边结构光谱(XANES)都在北京同步辐射光源(BSRF)上进行采集。储存环能量在 2.5 GeV 左右,在运行时电流从 250 mA 降到 160 mA。NiO、Ni₂O₃、Ni(OH)₂、NiCO₃·3Ni(OH)₂·4H₂O、NiCl₂·6H₂O、NiSO₄·6H₂O、CdSO₄、CdO、CdCO₃和 CdCl₂·2.5H₂O 作为标样在透射模式下进行采集,而水泥熟料和水泥净浆两个样品则是在荧光模式下进行采集。所有的标样都磨成粉末,两个样品则压制成片状。X 射线吸收近边结构光谱的数据分析在 FEFF 8.0 软件中进行(Ankudinov *et al.*, 1998)。

3 结果(Results)

3.1 水泥窑共处置产品中 Ni 的 XANES 研究

选择水泥净浆中可能存在的 Ni 化合物(包括 NiO、Ni₂O₃、Ni(OH)₂、NiCO₃·3Ni(OH)₂·4H₂O、NiCl₂·6H₂O、NiSO₄·6H₂O 等)作为标样,所有样品和标样中 Ni 的 K 边 XANES 谱线见图 1。由图 1 可

知,水泥熟料(图中虚线)和水泥净浆(图中实线) XANES 谱线的总体变化趋势一致,表明水泥熟料和水泥净浆中存在着相同的 Ni 化合物。但仍存在一些区别,水泥净浆初始峰较为平滑,水泥熟料在 8360~8380 eV 区域(图 1 中竖直虚线)的二级结构较为明显。这都表明水泥熟料中 Ni 化合物结晶度较高。

比较标样和样品的 XANES 谱线可以看出,与 Ni_2O_3 相比, NiO 的谱线与样品谱线(图 1 中水泥熟料或水泥净浆谱线)一致处较多,表明加入水泥生料中的 Ni_2O_3 在煅烧过程中发生了较为彻底的化学变化,也表明 Ni 化合物可能以氧化物的形式存在。此外,碱式碳酸镍($\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$)的谱线与样品也有一定相似之处,表明一部分 Ni 化合物可能以氢氧化物或碳酸盐的形式存在。

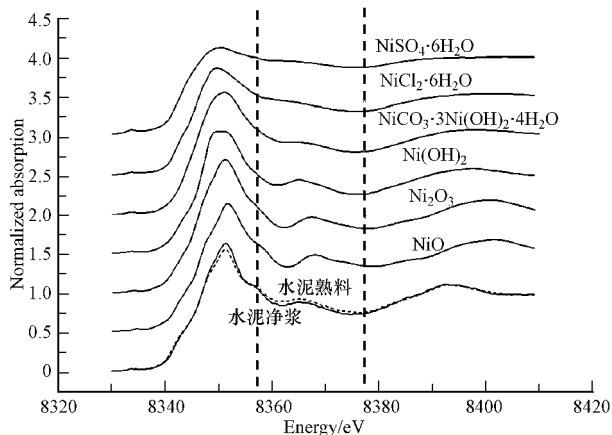


图 1 样品和标样中 Ni 的 K 边 XANES

Fig. 1 Ni K-edge XANES of the samples and standards

3.2 水泥窑共处置产品中 Cd 的 XANES 研究

水泥净浆中可能存在的含 Cd 化合物包括 CdSO_4 、 CdO 、 CdCO_3 、 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 等,由于 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 等一些化合物为剧毒物品,未能获得相关标样,因此,选择的化合物标样主要为 CdSO_4 、 CdO 、 CdCO_3 和 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 。水泥净浆和标样中 Cd 的 K 边 XANES 谱线见图 2。从图 2 中可见,水泥净浆中 Cd 的 XANES 谱线与 CdSO_4 谱线相似度较高,与 CdCO_3 、 CdO 的谱线有一定相似之处,与 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的谱线相似度较低。为了确定水泥净浆中 Cd 化合物的具体组成比例,利用线性组合方法,对各实验谱线进行归一化处理,然后在 ATHENA 软件中使用标样组合 CdSO_4 / CdCO_3 / CdO / $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 对其中 Cd 的 K 边 XANES 谱线进行多次线性拟合分析(图 3),选取 R 值(即残

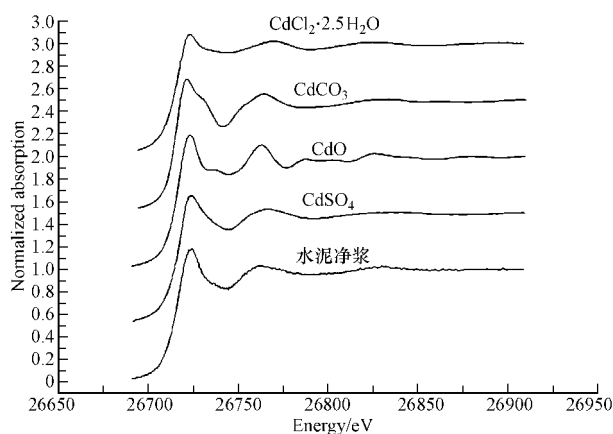


图 2 样品和标样中 Cd 的 K 边 XANES

Fig. 2 Cd K-edge XANES of the samples and standards

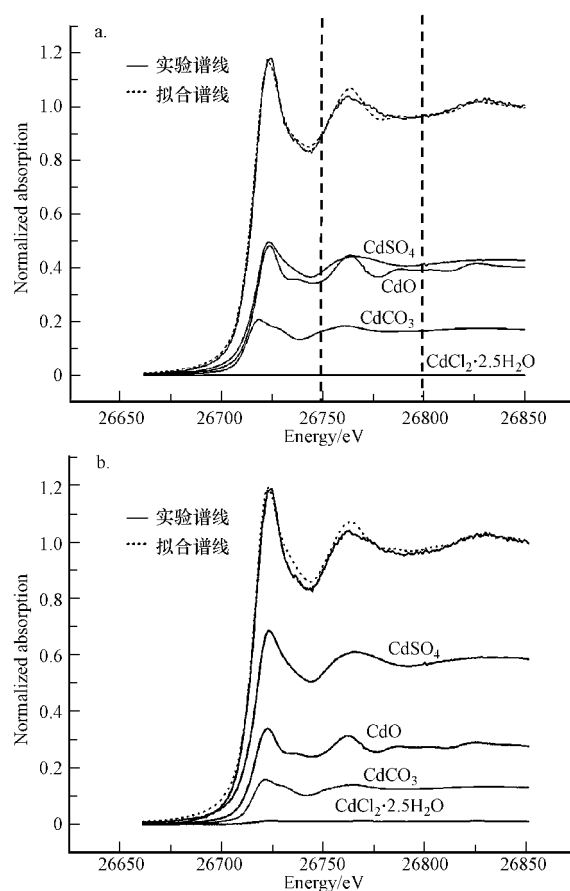


图 3 水泥净浆中 Cd 的 K 边 XANES 谱线与 CdSO_4 / CdCO_3 / CdO / $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 拟合谱线的比较(a. 42.4% CdSO_4 / 40.4% CdO / 17.1% CdCO_3 / 0% $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $R = 0.000652$; b. 58.1% CdSO_4 / 27.8% CdO / 13.0% CdCO_3 / 1.1% $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $R = 0.000890$)

Fig. 3 Comparison between X-ray absorption near-edge spectra of Cd in the cement paste and fit spectra of CdSO_4 / CdCO_3 / CdO / $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (a. 42.4% CdSO_4 / 40.4% CdO / 17.1% CdCO_3 / 0% $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $R = 0.000652$; b. 58.1% CdSO_4 / 27.8% CdO / 13.0% CdCO_3 / 1.1% $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $R = 0.000890$)

差值,用于表征拟合谱线与实验谱线之间的差别,残差值越小,表明二者间的差别越小,拟合效果越好)相对较低、拟合效果相对较好的两次拟合,结果见图3。图3a中拟合的 R 值为0.000652,其中,各化合物组成比例分别为: CdSO_4 42.4%, CdO 40.4%, CdCO_3 17.1%, $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0;图3b中拟合的 R 值为0.000890,其中,各化合物组成比例分别为: CdSO_4 58.1%, CdO 27.8%, CdCO_3 13.0%, $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 1.1%。由于图3a的 R 值较小,故选择该拟合作为最终拟合结果,其中,拟合谱线与实验谱线间微小的差别可能是由于环境的无序性引起的。结果表明,水泥净浆中Cd主要以 CdSO_4 和 CdO 的形式存在。可能由于标样组合未能包括水泥净浆中存在的全部Cd化合物,图3中26750~26800 eV处(见图3a 竖直虚线)实验谱线(实线)与拟合谱线(虚线)的重合度较低。

4 讨论(Discussion)

样品中Ni的实验谱线与 Ni_2O_3 标样谱线表现出较大差异,表明以 Ni_2O_3 形式加入水泥生料中的Ni在水泥煅烧过程中发生了较为彻底的化学变化。课题组在前期研究中利用电子探针分析得知,水泥净浆中Ni形成了一种新的Ni-Mg化合物(薛靖川等,2011a),由于对该化合物的结构组成未知,未能找到相关化合物标样,因此,在XANES分析中并没有进行线性拟合,只是对样品与标样的实验谱线进行了比较。水泥熟料与水泥净浆中Ni化合物的实验谱线较为一致,表明Ni-Mg化合物是在煅烧过程中形成的,受水化作用的影响较小,在水泥熟料、净浆中有着一致的化学形态,化学性质较为稳定,惰性较强。样品中Ni-Mg化合物的实验谱线与氧化镍、氢氧化镍和碱式碳酸镍的实验谱线有一定的相似之处,表明该化合物可能以氧化物、氢氧化物或碳酸盐的形式存在。有文献报道,当生料中MgO及Ni含量较高时,煅烧过程中会有 MgNiO_2 生成(乔龄山,2002)。由于Ni-Mg化合物的惰性,自然条件中Ni较难从水泥窑共处置产品中浸出,课题组前期研究表明,Ni在水泥窑共处置产品中的释放机制主要以扩散为主(杨玉飞等,2009),只有在较为极端的酸性还原条件下才容易浸出到周围环境中。

水泥净浆中Cd的K边XANES谱线性拟合结果表明,水泥净浆中CdO所占比例为40.4%, CdCO_3 所占比例为17.1%, CdCO_3 可能是由部分

CdO 在水化过程中碳酸化而形成的。此外, CdSO_4 含量(42.4%)也较高,这可能是由于在加入石膏后的水化过程中,一部分Cd与Ca进行交换的结果。课题组前期进行的电子探针研究分析表明,Cd在水泥净浆中形成了Cd/Ca氧化物、氢氧化物而富集于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体中(薛靖川等,2011a),故 CdCO_3 、 CdSO_4 等化合物可能主要包容于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶内部或分布于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体表面。在26750~26800 eV处实验谱线与拟合谱线相似度较低,可能是由于所选取的标样种类较少,谱线间差异较小,水泥净浆中存在其它Cd化合物所致。由于 CdO 、 CdSO_4 等化合物大部分都存在于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体中, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体易溶于酸,故Cd在自然条件下也较难浸出,酸性环境中较易浸出,课题组前期研究表明其释放机制以扩散为主(杨玉飞等,2009),存在形态较为稳定。

5 结论(Conclusions)

1) Ni-Mg化合物在水泥熟料和水泥净浆中的存在形式基本一致,可能以氧化物、氢氧化物或碳酸盐的形式存在。Ni-Mg化合物的化学性质较为稳定,惰性较强,一般条件下不易从水泥产品中浸出。

2) 水泥净浆中存在的Cd化合物及其比例分别为: CdSO_4 42.4%, CdO 40.4%, CdCO_3 17.1%。Cd化合物主要存在于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体中,化学性质均较为稳定,较难浸出。

责任作者简介:黄启飞(1973—)男,博士,研究员,硕士生导师,主要从事危险废物政策和管理、环境风险评价、生活垃圾填埋技术等方面的工作。承担国家“十一五”科技支撑计划、“863”等省部级以上研究课题20余项。在国内外核心期刊上发表80余篇论文,其中SCI论文8篇,并合作申请专利6项,参与专著编写2部,并多次获得省部级奖励。E-mail: huangqf@craes.org.cn.

参考文献(References):

- Ankudinov A L, Ravel B, Rehr J J, *et al.* 1998. Real space multiple scattering calculations and interpretation of XANES [J]. *Phys Rev B* 58: 7565-7576
- Atkins M, Glasser F P, Moroni L P, *et al.* 1994. Thermodynamic modeling of blended cements at elevated temperatures (50°C to 90°C) [R]. DoE/UMIP/PR DOE-HMIP-94-001. Washington D. C: U. S. Department of Energy. 1-194
- Farquhar M L, Charnock J M, Livens F R, *et al.* 2002. Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study [J]. *Environ Sci Technol*, 36: 1757-1762

- Jing C , Liu S , Meng X. 2005. Arsenic leachability and speciation in cement immobilized water treatment sludge [J]. *Chemosphere* , 59: 1241-1247
- La Force M J , Hansel C M , Fendorf S. 2000. Arsenic speciation , seasonal transformations , and co-distribution with iron in a mine waste-influenced palustrine emergent wetland [J]. *Environ Sci Technol* , 33: 3937-3943
- Manning B A , Fendorf S E , Bostick B , *et al.* 2002. Arsenic (III) oxidation and arsenic (V) adsorption reactions on synthetic birnessite [J]. *Environ Sci Technol* , 36: 976-981
- Mokrzycki E , Uliasz-Boche C A , Sarna M. 2003. Use of alternative fuels in the Polish cement industry [J]. *Applied Energy* , 74 (1) : 101-111
- Pomies M P , Lequeux N , Boch P. 2001a. Speciation of cadmium in cement Part I. Cd²⁺ uptake by C—S—H [J]. *Cement and Concrete Research* , 31: 563-569
- Pomies M P , Lequeux N , Boch P. 2001b. Speciation of cadmium in cement Part II. C₃S hydration with Cd²⁺ solution [J]. *Cement and Concrete Research* , 31: 571-576
- 乔龄山. 2002. 水泥厂利用废弃物的有关问题(二)——微量元素在水泥回转窑中的状态特性 [J]. *水泥* , (12) : 1-7
- Qiao L S. 2002. Relevant problems of cement plant in reusing the waste (II) ——state and characteristics of trace elements in the cement gyration kiln [J]. *Cement* , (12) : 1-7 (in Chinese)
- Scheidegger A M , Wieland E , Scheinost A C , *et al.* 2000. Spectroscopic evidence for the formation of layered Ni-Al double hydroxides in cement [J]. *Environmental Science and Technology* , 34(21) : 4545-4548
- Trezza M A , Scian A N. 2007. Waste with chrome in the Portland cement clinker production [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 147(1/2) : 188-196
- Vespa M , Dahn R , Grolimund D , *et al.* 2006. Speciation of heavy metals in cement-stabilized waste forms: A micro-spectroscopic study [J]. *Journal of Geochemical Exploration* , 88: 77-80
- 薛靖川 杨玉飞 黄启飞. 2011a. 利用电子探针研究水泥净浆中 Cd 和 Ni 的分布特征 [J]. *环境科学* , 32(6) : 271-276
- Xue J C , Yang Y F , Huang Q F. 2011a. Distribution characters research of Cd and Ni in cement paste using electron probe microanalysis [J]. *Environmental Science* , 32(6) : 271-276 (in Chinese)
- 薛靖川 黄启飞 杨玉飞. 2011b. 利用电子探针对水泥净浆中 Cr、As、Pb 分布特征的研究 [J]. *环境科学学报* , 31(4) : 798-804
- Xue J C , Huang Q F , Yang Y F. 2011b. Distribution of Cr , As and Pb in cement mortar determined by electron probe microanalysis [J]. *Acta Science Circumstantiae* , 31(4) : 798-804(in Chinese)
- 杨玉飞 杨昱 黄启飞 等. 2009. 废物水泥窑共处置产品中重金属的释放特性 [J]. *中国环境科学* , 29(2) : 175-180
- Yang Y F , Yang Y , Huang Q F , *et al.* 2009. Release characteristics of heavy metals in cement product from co-processing waste in cement kiln [J]. *China Environmental Science* , 29 (2) : 175-180 (in Chinese)
- 张霞 花明 黄启飞 等. 2007. 固体废物水泥窑共处置技术的现状及发展 [J]. *再生资源研究* , (4) : 37-40
- Zhang X , Hua M , Huang Q F , *et al.* 2007. Present situation and development of co-processing wastes technology in cement kilns [J]. *Recycled Resources Research* , (4) : 37-40(in Chinese)
- 朱雪梅 刘建国 黄启飞 等. 2006. 固体废物水泥窑共处置技术应用及存在问题 [J]. *中国水泥* , (4) : 45-49
- Zhu X M , Liu J G , Huang Q F , *et al.* 2006. Applying and existing problems of co-processing wastes technology in cement kilns [J]. *China Cement* , (4) : 45-49(in Chinese)