

利用电子探针研究水泥净浆中 Cd 和 Ni 的分布特征

薛靖川¹, 杨玉飞^{1,2,3}, 黄启飞^{1*}

(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)

摘要:模拟水泥窑高温煅烧掺有 Cd、Ni 化学试剂的水泥生料, 由制取的水泥熟料制备水泥净浆片. 通过电子探针的点、线、面分析, 研究了水泥净浆中 Cd、Ni 的整体分布和在不同矿物相中的具体分布特征. 结果表明, Cd、Ni 在水泥净浆中均出现了富集现象: 元素分布图像显示 Cd 主要赋存于水化氢氧化钙(CH)晶体中, 主要以 Cd/Ca 氢氧化物形式存在于水泥净浆中, 线分析结果指出水化氢氧化钙(CH)晶体中 Cd 含量自晶体内部向外递减; 面或点分析表明其它矿物相中 Cd 含量较低, 其中点分析结果显示中间相中 Cd 浓度均低于 1%. Ni 富集区域面积都较小, 元素分布图像和线分析结果都表明 Ni 与 Mg 的分布有着较好的一致性, 主要形成 Ni-Mg 化合物, 以独立矿物相形式随机分布于水泥净浆中; 面或点分析表明其它水化产物中 Ni 含量较低, 其中点分析结果显示中间相中 Ni 浓度均在 1% 左右.

关键词:水泥窑; 电子探针; 重金属; 分布; 形态

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)06-1825-06

Distribution Characters Research of Cd and Ni in Cement Paste Using Electron Probe Microanalysis

XUE Jing-chuan¹, YANG Yu-fei^{1,2,3}, HUANG Qi-fei¹

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

Abstract: Clinker acquired from a cement calcinations simulation of raw materials containing Cd and Ni chemical reagents were used to prepare cement paste. According to the electron probe microanalysis (EPMA) of point, line and surface analysis, the whole distribution situation of Cd and Ni in cement paste and the concrete distribution characters in different mineral phases were identified. The results show that, Cd and Ni both accumulate in the cement paste; the elemental distribution maps illustrate that Cd accumulates in the CH crystal, the main existing form of Cd in the cement paste is Cd/Ca hydroxides and the line analysis results further indicate that the Cd content in the CH crystal decreases gradually from the inside of the crystal to the outside; the surface and point analysis shows that the Cd content in other mineral phases is small, especially the point analysis results indicate that Cd concentration in middle phases is lower than 1%. The high concentration areas of Ni are all small, and the elemental distribution maps and the line analysis results both provide evidences that Ni and Mg have well correspondence in distribution, indicating that Ni is mainly existed as the Ni-Mg compound with independent random distribution in the cement paste; the surface and point analysis reveals that Ni content in other mineral phases is small, particularly the point analysis results indicate that the Ni concentration in middle phases is around 1%.

Key words: cement kiln; electron probe microanalysis; heavy metal; distribution; speciation

危险废物水泥窑共处置产品的环境安全性问题备受国内外关注^[1~3], 而产品中重金属的释放机制研究是废物水泥窑共处置产品环境安全性评价的前提和基础. 重金属在水泥产品中的存在形态与分布是决定其释放的主要因素, 但现有的研究多是基于浸出实验, 从宏观角度探究重金属释放机制^[4~6], 鲜有能从微观角度出发揭示其释放机制的研究. 因此, 本研究运用电子探针分析重金属在水泥产品中的存在和分布特性, 以揭示重金属的微观物理化学形态, 为建立重金属的释放机制提供理论基础.

电子探针在实现样品微观形貌观察的同时, 还能对几 μm 区域内的化学组成进行准确定量^[7], 该

技术已成功应用于岩石矿物、降尘等材料中物质赋存形态研究^[8~11]. 此外, 电子探针正逐渐应用于水泥基材料, Ziegler 等^[12]利用电子探针研究了水化硅酸钙凝胶对锌的吸附机制, Butler 等^[13]运用电子探针寻找甲苯染料废物水泥固化块中存在的小泡, 为确定甲苯染料废物固化块的特性提供了依据. 因此, 本研究选用电子探针对水泥净浆样品进行微区形貌

收稿日期: 2010-06-30; 修订日期: 2010-09-14

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2007BAC16B03, 2006BAC02A19)

作者简介: 薛靖川(1987~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固废资源化, E-mail: xuejingchuan2004@163.com

* 通讯联系人, E-mail: huangqf@craes.org.cn

观察和分析,以识别重金属元素在其中的存在及分布特征. Cr、As、Pb、Cd、Ni 是危险废物中比较常见的 5 种重金属,电子探针分析结果表明,水泥净浆中 Cd、Ni 的富集现象都较为明显,故本研究集中论述 Cd、Ni 在其中的分布特征, Cr、As、Pb 的分布特征另文论述.

1 材料与方法

1.1 供试材料

水泥生料(石灰石、黏土、铁粉,化学成分见表 1)取自某水泥厂生料均化库,生料中各重金属含量背景、实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(质量分数)/%

Table 1 Chemical composition of raw materials/%

物料	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	烧失量 ¹⁾
石灰石	0.18	0.04	0.04	55.64	0.05	43.40
黏土	62.14	9.10	16.17	1.63	0.00	7.30
铁粉	34.98	50.56	4.95	1.34	0.84	4.52

1) 指坯料在烧成过程中所排出的结晶水,碳酸盐分解出的 CO₂, 硫酸盐分解出的 SO₂, 以及有机杂质被排除后物量的损失

表 2 掺烧实验材料及设计

Table 2 Design and materials in experiment

项目	Cd	Ni
生料重金属背景含量/mg·kg ⁻¹	1.4	106.4
添加的化学试剂	CdO	Ni ₂ O ₃
添加比例(质量分数)/%	0.3	0.3
生料中添加量/g·kg ⁻¹	3.4	4.2

1.2 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 1%(质量分数)的蒸馏水搅拌均匀制成 $\phi 80$ mm × 15 mm 小试饼, 105℃ 烘干后在高温电炉中于 1450℃ 煅烧 1 h, 空气中急冷至室温. 将烧制的熟料加入质量分数为 5% 石膏,磨制成比表面积为 310 m²/kg 的粉末,制成水泥. 用已制好的水泥制成 20 mm × 20 mm × 10 mm 的净浆试块(水灰比为 0.3), 20℃、恒湿(96%)的条件下养护 24 h, 脱模后放在温度(20 ± 2)℃, 湿度 95% 以上的养护室内养护 28 d.

对所获得的净浆试块在 60℃ 恒温烘箱内烘烤 1 ~ 2 h, 除去水分后,用环氧树脂胶等浸泡,加温至 50 ~ 60℃, 以使环氧树脂胶较好地充填于块状试样的空隙中并将其放入低真空容器内抽气,然后将试样放在 60℃ 恒温烘箱内烘烤约 4 h. 获得坚固的块状

试样后,用金刚石切片机从样品上切下尺寸大小合适的块状试样,进行粗磨、细磨、抛光,直至制备成光片,供电子探针分析.

1.3 分析设备与方法

分析仪器为日本 JEOL 公司 JXA8800R 电子探针分析仪和牛津 ISIS300X 射线能谱仪. 工作条件: 高压为 15 keV, 电子束束流为 2×10^{-8} A. 获得的图像: 背散射(成分)电子图像、X 射线图像(元素分布图像). 采用的标准样品: 国家电子探针氧化物和硅酸盐标准样品.

在低倍镜(比例尺为 200 μm)下对净浆中各矿物相的整体形貌做初步观察,获得各元素的大致分布情况后,转移至中倍镜下(比例尺为 50 ~ 100 μm)对各典型矿物相进行电子探针面、线和点分析,对部分颗粒细小的物相进一步转移至高倍镜下(比例尺为 20 μm)做同样分析.

水泥净浆是一个复杂的多相体系,主要的水化产物有水化硅酸钙凝胶(calcium silicate hydrates gel, C—S—H)、水化氢氧化钙晶体(portlandite, CH),以及铝酸钙、铝铁酸钙水化生成的水化硫铝酸钙(monosulphate group, AFm)等中间相,还包括一些未参与反应中的石英、长石等. C—S—H 凝胶中 Si、Ca 元素含量均较高; CH 晶体中不含有 Si 而 Ca 元素含量较高; AFm 等中间相中 Fe、Al 元素含量较高. 通过分析观测区域中化学元素的含量,结合对水泥净浆中矿物相化学成分的已有认知,可以对观测区域做出识别.

2 结果与分析

2.1 水泥净浆中 Cd、Ni 总体分布特征

水泥净浆中 Cd、Ni 总体分布见图 1, 其中亮度越高,表示该元素的浓度也越高. Cd 成像图中有很多亮度明显较高的区域,表明 Cd 元素在水泥净浆中的分布有富集现象. 此外,较多的小亮点分布表明 Cd 元素在其它相中也有一定分布. 与 Cd 不同, Ni 的亮点区域面积普遍较小,与周围区域区分度大,表明 Ni 元素的富集相颗粒较小但富集现象明显.

2.2 水泥矿物相中 Cd 的分布

图 2(a) 是扫描区域的电子探针背散射图, 图 2(b) ~ 2(d) 分别是该区域中 Si、Ca 和 Cd 的元素分布图像.

图 2(a) 区域 1、2 中 Si、Ca 元素亮度均较高[图 2(b) 和 2(c)], 故可确定图 2(a) 区域 1、2 为典型 C—S—H 凝胶形貌(Ca、Si 元素含量均较高); 图 2

(a) 区域 3、4 中 Si 元素没有亮度[图 2(b)], 而 Ca 元素亮度较高[图 2(c)], 故其为典型 CH 晶体形貌 (Si 元素含量为 0 而 Ca 元素含量较高).

在 CH 晶体中, Cd 元素亮度明显高于周围区域 [图 2(d)], 说明 Cd 在 CH 晶体中的含量较高(点分

析数据表明其中 Cd 浓度一般在 10% 左右), 主要富集于 CH 相. CH 晶体线分析结果中, Cd 的分布呈现出中间高、周边低的现象[图 3(b)], 表明 Cd 主要存在于 CH 晶体内部中. C—S—H 凝胶中 Cd 的亮度与周围区域相同[图 2(d)], 表明 Cd 在其中没有富集.

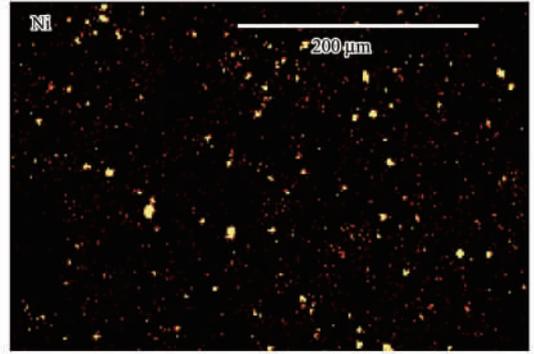
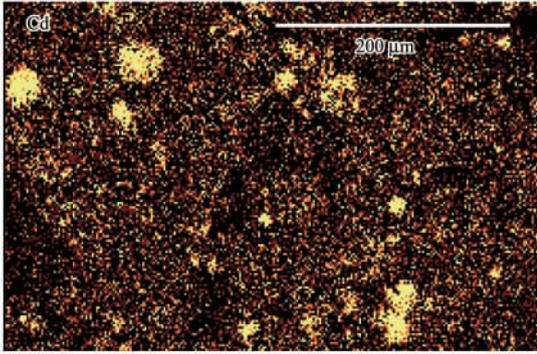


图 1 水泥净浆中 Cd 和 Ni 的 X 射线图像

Fig. 1 X-ray pictures of Cd and Ni in cement paste

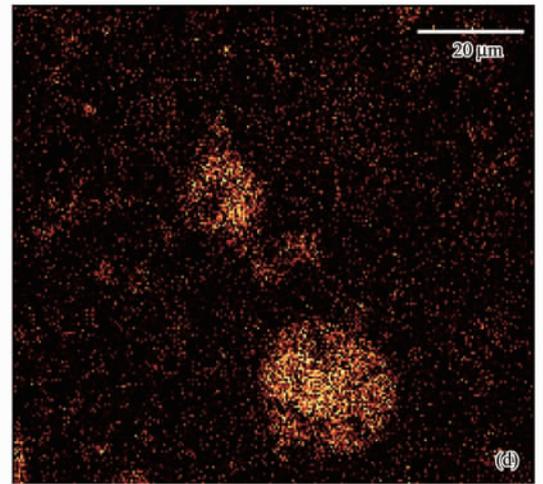
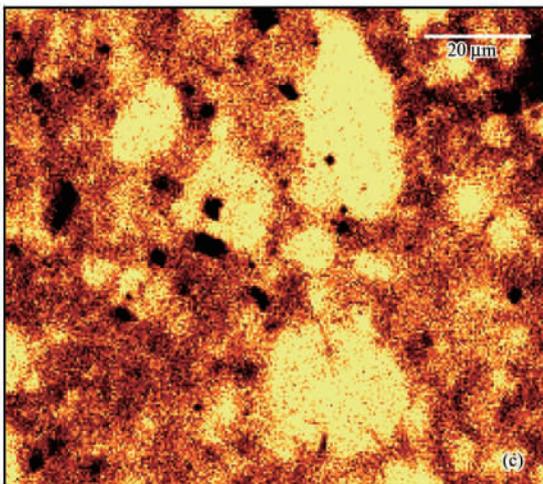
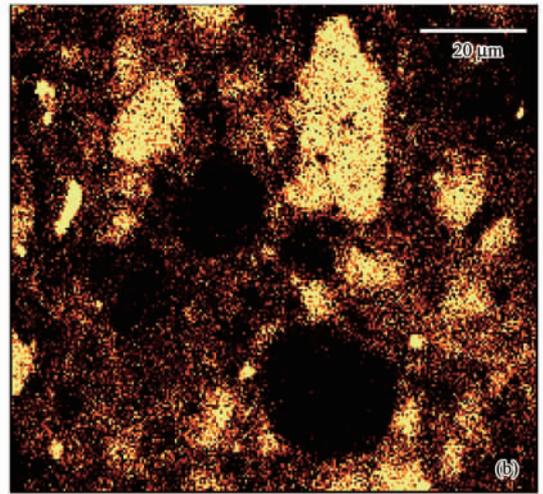
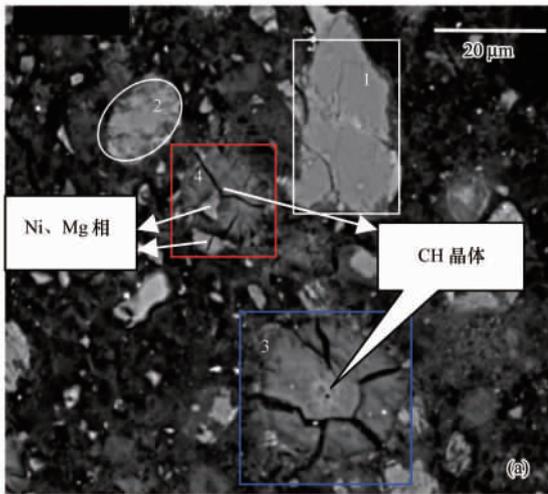


图 2 扫描区域电子探针背散射图及该区域中 Si、Ca、Cd 的元素分布图像

Fig. 2 Scanning area BSE and the element distribution images of Si, Ca, Cd in this area

水化硫铝酸钙等中间相的特征元素是 Fe、Al (Fe、Al 元素含量较高), 因此可以利用电子探针观测到中间相. 随机选取 10 个中间相分析点, 利用 X 射线能谱仪分析这 10 个点中 Cd 元素的含量 (见表 3). X 射线能谱仪是在获得待测样品中各元素的特征 X 射线能谱及强度值后, 通过与相应元素标准样品的 X 射线能谱值进行对比测定, 再加以修正处理来获得待测样品的化学组成, 因此存在一定的误差. 一般来说, 当元素含量在 5% 以上时, 能谱仪分析误

差在 3% ~ 5%; 元素含量在 1% ~ 5% 时, 分析误差在 10% 左右; 元素含量低于 1% 时, 分析误差在 10% ~ 20%. 分析结果表明, 在随机选取的 10 个中间相分析点中, Cd 浓度均较低, 都在 1% 以下, 大部分位于 0.5% 左右, 扣除分析误差后, 大都在 0.4% ~ 0.6% 范围内, 而 CH 晶体中 Cd 浓度一般都在 10% 左右, 这表明中间相中 Cd 含量较低.

2.3 水泥矿物相中 Ni 的分布

图4分别是扫描区域图2(a)中 Ni、Mg 的元素

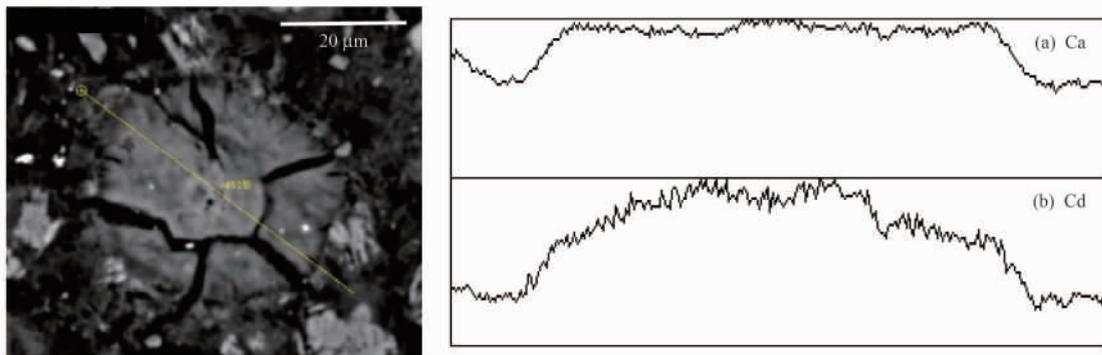


图3 CH 晶体电子探针线分析及结果

Fig. 3 EPMA line analysis of the CH crystal and the corresponding results

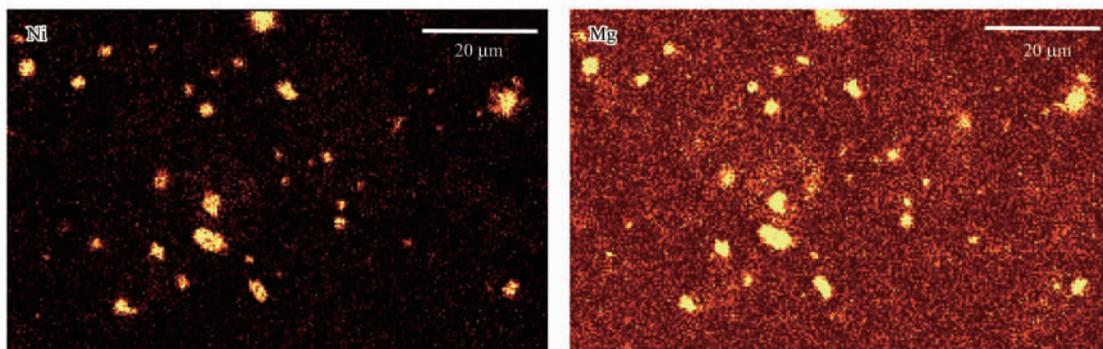


图4 扫描区域中镍、镁的元素分布图像

Fig. 4 Ni, Mg element distribution maps of scanning area

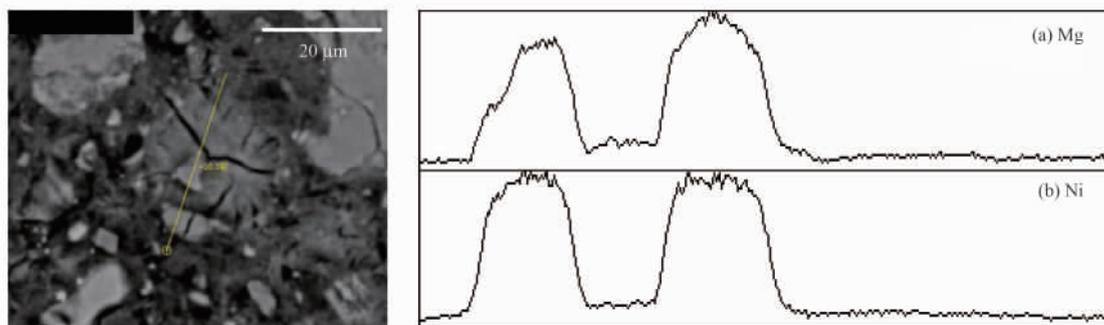


图5 Ni-Mg 相电子探针线分析及结果

Fig. 5 EPMA line analysis of Ni-Mg phase and the corresponding results

表 3 含铁铝中间相中 Cd、Ni 元素点分析数据

Table 3 Point analysis data of Cd and Ni in the middle

编号	phase containing Fe, Al					
	元素含量(质量分数)/%					
	Al	Si	Ca	Fe	Ni	Cd
1	17.21	6.12	50.80	15.16	0.30	0.51
2	19.70	4.39	50.19	16.69	0.94	0.44
3	20.27	4.06	48.71	17.08	0.85	0.46
4	20.77	4.15	47.93	16.82	0.83	0.51
5	19.28	4.03	50.23	17.96	0.69	0.63
6	21.70	4.18	48.05	17.42	1.09	0.41
7	20.54	4.21	50.54	16.60	0.84	0.49
8	19.35	4.06	51.66	15.25	0.68	0.78
9	21.39	4.36	47.57	16.97	0.93	0.46
10	20.91	4.30	47.39	15.14	2.33	0.43

分布图像. 与 Cd 不同, CH 及 C—S—H 区域中 Ni 亮度与周围均无差异, 表明扫描区域中 Ni 并没有富集于 CH 相或是 C—S—H 相, 但 Ni 与 Mg 的亮度分布表现出很好的对应性(图 4), 表明 Ni 和 Mg 形成了 Ni-Mg 化合物分布在水泥净浆化合物中. 对 CH 相的线分析结果显示, CH 相中有 Ni-Mg 化合物存在(图 5).

根据表 3 结果显示, 在随机选取的 10 个中间相分析点中, 大部分点处 Ni 浓度均在 1% 左右, 含量较低, 但略高于 Cd, 个别点处甚至达到 2.33%, 高出 Cd 甚多, 这主要是由于生料中 Ni 元素背景含量值比 Cd 高, Ni 为 $106.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而 Cd 仅为 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 此外 Ni 的原子量为 58.71, Cd 的原子量为 112.41, 由于加入的 2 种元素质量相等, 故添加入水泥净浆中的 Ni 原子个数差不多是 Cd 的 2 倍, 且对 Ni 进行富集的 Mg 元素含量远低于富集 Cd 的 CH 晶体, 所以中间相就有机会结合较多的 Ni, 使其中 Ni 含量较高.

3 讨论

熟料中的 Cd 一般是固溶于硅酸三钙矿物中, Cd 离子通过取代 Ca 离子而形成置换固溶体. 在水化过程中, Cd 可能通过与 Ca 形成氢氧化物而赋存于 CH 晶体中. 有学者认为 Cd 的氧化物、氢氧化物结构与 Ca 的氧化物、氢氧化物结构非常相似, 故而容易取代 Ca, 进入 CH 晶体晶格^[14,15].

在 Mg 集中的地方发现有大量的 Ni, 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^[16], 王彩云^[17]利用 X 射线衍射图谱也观察到了该物相的存在, 并发现该物质惰性较强. 该化合物在净浆中分布较为随机, 可以包容于其它

矿物相中. 针对含 Ni 污泥水泥固化快的研究表明, Ni 在其中主要以 Ni-Al 分层双氢氧化物(LDH)和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的形式存在^[18~20], 与水泥窑共处置产品中 Ni 有着不同的物理化学形态.

水泥固化块中 Cd、Ni 在水相中的浸出行为受浸取液 pH 值影响比较大^[21,22], 水泥窑共处置产品中 Cd、Ni 也表现出类似的特性. CH 晶体易溶于酸, 在中性环境下比较稳定, 所以 Cd 在自然环境中不易浸出, 只有在酸性条件下才易于浸出, 故 Cd 在水泥净浆中存在形态较为稳定, 研究表明, 其释放机制以扩散为主^[24], 且扩散速率较小^[25], 在由共处置水泥制成的混凝土中主要以 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的形式存在, 并且具有两性行为^[23], 在高碱性条件下易与溶液中的 OH^- 反应生成易溶的 CdO_2^- 而浸出, 在酸性条件下易与溶液中的 H^+ 反应生成 Cd^{2+} 而浸出. 由于 Ni-Mg 化合物活性很低^[17], 且分布较为随机, 可以包容于其它矿物相中, 故存在形态也较为稳定, 在中性及酸性环境中难以浸出, 由于该物质具有氧化性, 故在酸性还原条件下比较容易浸出. 研究表明, Ni 在水泥窑共处置产品中的释放机制也是以扩散为主^[24], 实验显示 Ni 的扩散速率略高于 Cd^[25], 可能是由于水泥产品中未构成 Ni-Mg 化合物的 Ni 元素进行扩散的缘故.

4 结论

(1) Cd 在水泥净浆中主要形成 Cd/Ca 氢氧化物存在于 CH 晶体中, C—S—H 凝胶和含铁铝中间相中含量较低.

(2) Ni 主要与 Mg 形成 Ni-Mg 化合物存在于水泥净浆中, 同时其它相中 Ni 含量较低. Ni-Mg 化合物分布较为随机, 可包容于其它矿物相中而存在.

参考文献:

- [1] Guo Q Z, Eckert J O. Heavy metal outputs from a cement kiln co-fired with hazardous waste fuels [J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 51(1-3): 47-65.
- [2] 兰明章, 崔素萍, 王彩云. Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 在水泥混凝土中的浸出性讨论[J]. 水泥, 2006, (1): 18-20.
- [3] 乔岭山. 水泥厂利用废弃物的有关问题(一)——国外有关法规及研究成果[J]. 水泥, 2002, (10): 1-5.
- [4] Halim C E, Short S A, Scott J A, et al. Modeling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 125(1-3): 45-61.
- [5] Barna R, Rethy Z, Barna L T. Release dynamic process identification for a cement based material in various leaching conditions. Part I. Influence of leaching conditions on the release

- amount [J]. *Journal of Environment Management*, 2005, **74** (2): 141-151.
- [6] Sanchez F, Gervais C, Garrabrants A C, *et al.* Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during intermittent wetting [J]. *Waste Management*, 2002, **22** (2): 249-260.
- [7] 赵坚. 电子光学技术的新进展 [J]. *冶金分析与测试*, 1983, **3**: 52-58.
- [8] 夏菲, 马东升, 潘家永, 等. 天柱大河边-新晃重晶石矿床矿物组成特征电子探针研究 [J]. *矿物学报*, 2005, **25** (3): 289-293.
- [9] 杨晓勇, 凌明星, 赖小东, 等. 鄂尔多斯盆地东胜-黄龙地区砂岩型铀矿赋存状态研究 [J]. *地质学报*, 2009, **83** (8): 1167-1177.
- [10] 党青宁, 刘树文, 舒桂明, 等. 独居石电子探针定年及其在新疆东天山变质作用研究中的应用 [J]. *高校地质学报*, 2004, **10** (4): 578-584.
- [11] 章卫星, 冯为华. 南昌市大气降尘的初步研究 [J]. *江西科学*, 2007, **25** (6): 713-716.
- [12] Ziegler F, Giere R, Johnson C A. Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate; sorption and microscopic investigations [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35** (22): 4556-4561.
- [13] Butler L G, Owens J W, Cartledge F K, *et al.* Synchrotron X-ray microtomography, electron probe microanalysis, and NMR of toluene waste in cement [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34** (15): 3269-3275.
- [14] Pomies M P, Lequeux N, Boch P. Speciation of cadmium incement Part II: C3S hydration with Cd solution [J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, **31** (4): 571-576.
- [15] Pomies M P, Lequeux N, Boch P. Speciation of cadmium incement Part I: Cd uptake C—S—H [J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, **31** (4): 563-569.
- [16] 乔岭山. 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*, 2002, (12): 1-7.
- [17] 王彩云. 重金属元素在水泥混凝土中的浸出性及固化机理研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2004.
- [18] Vespa M, Dahn R, Gallucci E, *et al.* Microscale investigations of Ni uptake by cement using a combination of scanning electron microscopy and synchrotron-based techniques [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40** (24): 7702-7709.
- [19] Vespa M, Dahn R, Grolimund D, *et al.* Speciation of heavy metals in cement-stabilized waste forms; a micro-spectroscopic study [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, **88** (1-3): 77-80.
- [20] Scheidegger A M, Wieland E, Scheinost A C, *et al.* Spectroscopic evidence for the formation of layered Ni-Al double hydroxides in cement [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34** (21): 4545-4548.
- [21] Cartledge F K, Butler L G, Chalasani D, *et al.* Immobilization mechanisms in solidification/stabilization of Cd and Pb salts using Portland [J]. *Environmental Science and Technology*, 1990, **24** (6): 867-873.
- [22] Van der sloot H A. Leaching behaviour of waste and stabilized waste materials; characterization for environmental assessment purposes [J]. *Waste Management and Research*, 1990, **8** (1): 215-228.
- [23] Karlstuhe R. Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes in cement kilns with regard to the legitimacy of waste utilization [R]. Germany: Umwelt Bundes Amt, 2003.
- [24] 杨玉飞, 杨昱, 黄启飞, 等. 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*, 2009, **29** (2): 175-180.
- [25] 杨玉飞, 黄启飞, 张霞, 等. 废物水泥窑共处置产品中重金属释放量研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30** (5): 1539-1544.