

文章编号:1007-9629(2011)06-

淤泥防辐射功能集料的制备及性能

丁庆军, 杨堃¹, 黄修林², 孙华¹

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070; 2. 湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430062)

摘要: 基于重金属元素对高能射线具有优良屏蔽性能的特点,以含 10% 钡元素的某化工厂淤泥为原材料,辅以高岭土、分析纯化学物质为校正材料,在一定的煅烧制度下,通过对生料的配合比优化设计,制备出了重金属离子溶出率小、射线屏蔽性能较好的功能集料. 试验结果表明:该集料的表观密度达 $2.95 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,吸水率达 1.57%,抗压强度达 82 MPa, Ba 离子浸出率低至 1 mg/L,线性衰减系数达 0.2439 cm^{-1} ,可作为集料替代天然重晶石集料制备防辐射混凝土.

关键词: 淤泥; 功能集料; 物理性能; 屏蔽性能

中图分类号: TU528.041

中图分类号: A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2011.06.000

Preparation and Properties of Radiation Shielding Functional Aggregate Based on Sludge

DING Qing-jun, YANG Kun, HUANG Xiu-lin, SUN Hua

(1. College of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. College of Material Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Considering that heavy metal elements possess the characteristic of high-energy radiation shielding, chemical sludge containing 10% barium was used as raw material. Meanwhile, kaolin and analytically pure chemicals were supplemented as correction material. Through optimization design of the mix proportion of raw material, the functional aggregate with low heavy metal release rate and excellent performance of radiation shielding was prepared in proper calcination system. The results show that, the functional aggregate bulk density reaches $2.95 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, water absorption is as low as 1.57%, compressive strength is as high as 82 MPa, barium ion leaching rate is 1 mg/L, and the linear attenuation coefficients is as low as 0.2439 cm^{-1} . Therefore, the functional aggregate is expected to be able to replace barite ore in the radiation shielding concrete.

Keywords: sludge; functional aggregate; physical property; radiation shielding capacity

在核工业飞速发展的 21 世纪,混凝土材料以其经济性好,屏蔽性能、力学性能和耐久性能均较好,尤其作为固定堆屏蔽材料时不受体积限制等优点,被最为广泛的应用于 X、 γ 等射线的屏蔽建筑材料.

在现今的防辐射混凝土制备中,国内外普遍以重晶石、赤铁矿、磁铁矿等密度较大的天然矿物作为

防辐射混凝土的集料.然而,这些密度较大的天然矿物数量有限,大量使用必然导致资源匮乏,盲目地索取不符合国家可持续发展的战略目标,因此寻求天然矿物的替代品具有重要的意义.通过调研国内一些化工厂、钢铁厂、造纸厂、电镀厂排污区所沉积的淤泥成分,结果表明:污水处理厂淤泥中主要含有

收稿日期:2010-09-06; 修订日期:2010-11-25

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2009CB623201);武汉理工大学自主创新基金资助项目(2010-ZY-CL-012, 2010-ZY-CL-079)

第一作者:丁庆军(1962—),男,吉林蛟河人,武汉理工大学教授,博士生导师,博士. E-mail:dingqj@whut.edu.cn

铜、锌、镍等离子;钢铁厂淤泥以锰离子为主;电镀厂淤泥中含有镍、铬等离子。根据调查数据显示,某污水处理厂淤泥中含有铜离子 2.4%(质量分数,本文所涉及的含量、掺量等,除特别说明外均为质量分数),锌离子 1.0%,镍离子 0.3%^[1];某钢铁厂淤泥中含有锰离子 26.2%;某电镀厂尾水处淤泥中含有镍离子 3.0%,铬离子 1.3%^[2]。目前,国内外对于这些含重金属离子的淤泥主要采取掩埋的方式,而这种处理方式存在重金属对环境“二次污染”的潜在危害,寻求一种高效利用淤泥的方式,已成为了迫在眉睫的课题。本文基于重金属离子对辐射射线的屏蔽能力,利用含重金属离子淤泥制备防辐射功能集料,以达到节约天然矿物并资源化利用城市废弃淤泥的目的。

1 原材料和测试方法

1.1 原材料

淤泥:选用湖北某化工厂淤泥,其 Ba 含量为 10%,其化学组分见表 1。

校正原料:选用(1)Si,Al 含量较高的武汉某厂的高岭土,采用荧光分析方法测试了化学成分见表 1;(2)分析纯二氧化硅:99%纯度,武汉银河化工有限公司;(3)分析纯氢氧化铝:99%纯度,武汉银河化工有限公司。

表 1 淤泥及高岭土的化学组成

Table 1 Components(by mass) of sludge and kaolin %

Raw Material	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	BaO	Others *	IL
Sludge	18.87	51.15	3.58	6.92	10	2.5	6.98
Kaolin	28.93	63.06	0.37	2.29	—	—	5.35

* : Including MgO, TiO₂, K₂O, Na₂O et al. The following tables are the same.

1.2 测试方法

(1)抗压强度:每一组选取 30 个由淤泥烧结而成的功能集料(以下简称为集料)颗粒,将集料的上下两个圆面放在金相抛光机上磨平,然后在超声波清洗机中洗净,烘干后,用环氧树脂将上下面密封,待环氧树脂完全固化后,用 800 目的细砂纸将上下面磨平。用游标卡尺测量集料上、中、下三个面的直径,取其平均值 d 。颗粒破坏荷载 p 由 MTS 陶瓷试验系统测定,颗粒的抗压强度 f_c 。通过式(1)计算得出,最终取其平均值。

$$f_c = \frac{4p}{\pi d^2}$$

(1)

(2)表观密度及吸水率:依据 JTGE 42—2005

《公路工程集料试验规程》,使用网篮法测得表观密度及吸水率。

(3)毒性浸出试验及鉴别:依据 HJ/T 299—2007《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》和 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》进行。

(4)屏蔽试验:采用¹³⁷Cs 放射源,能量为 0.662 MeV,使用集料尺寸为 30 mm×30 mm×(10~100)mm,测试示意图见图 1^[3]。

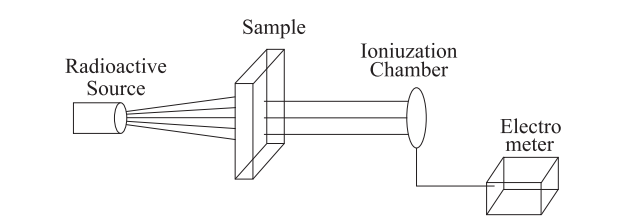


图 1 γ 射线的屏蔽试验示意图
Fig. 1 Experimental diagram of γ -ray shielding

2 制度设计及结果讨论

2.1 集料预烧结制度的确定

淤泥的含水率高^[4],含有一定有机物,烧失量大,在淤泥烧结过程中伴随着较大的体积变形。适当的升温制度可以提高烧结物各项性能。为了确定合理的烧结制度,对淤泥进行了 TG/DSC 分析,结果如图 2 所示。

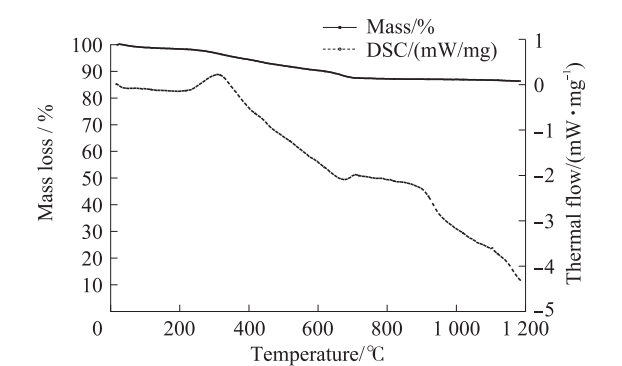


图 2 淤泥的综合热分析曲线
Fig. 2 Thermal analysis curve of sludge

由图 2 可知:淤泥的热失重在 310,675,900 °C 处存在较大峰值。本试验设置温度如下:由室温开始升温,当达到 310 °C 时保温 15 min,城市淤泥中含有一定量的有机物,达到此温度点时大部分有机物进行燃烧,在此温度点保温以期达到燃尽有机物,使烧成人工集料成分纯净。达到 675 °C 时,保温 15 min,在此温度点存在碳酸镁的分解。达到 900 °C 时保温 15 min,在此温度点存在碳酸钙的分解。

目前,焙烧的集料的冷却过程几乎都采用急冷的方式,在冷却过程中轻集料的表面或内部不可避免地会形成微裂缝而影响到强度、孔结构和吸水等性能^[6].表面或内部的微裂缝过多、孔隙率过高都会使防辐射混凝土的屏蔽性能降低,工作寿命下降.本试验的烧结制度中,当达到预定保温时间后,全部采取随炉冷却制度使烧制成的集料冷却至室温.

2.2 集料配合比的确定

以纯淤泥为基体,进行集料的试烧结试验.淤泥的煅烧工艺为:首先,将淤泥粉磨后过 80 μm 筛,将所得粉末以一定的压力压制成 φ30×3 mm 的饼状或掺加一定水量制成球状.参照预烧结制度,即将饼状或球状基体在 105 ℃下进行 3~4 h 的烘干处理,然后常温下放入高温炉开始升温,达到 310 ℃时保温 15 min,达到 675 ℃时保温 15 min,达到 900 ℃时保温 15 min,升至目标温度 1 100 ℃并保温 60 min.即得到如图 3 所示的淤泥集料.由图 3 可以看出,集料表面空隙率较大且凹凸不平,通过物理力学性能测试结果表明:在该烧成制度下,烧结成品密实度低,抗压强度小,不能满足作为混凝土骨料的要求.分析原因为:(1)纯淤泥原始成分中金属助熔组分(铁相、钡相及其他金属氧化物)含量过高,达到了 21%,即烧结助熔剂成分过多,使烧结过程中液相量过多;(2)煅烧制度设置不当.



图 3 淤泥集料形貌
Fig. 3 Appearance of sludge aggregate

基于上述原因,对于煅烧的基体,需要掺加不同比例的硅铝质校正原料以降低其金属助融组分含量,优化基体配合比.本文选用的校正原料为高岭土、分析纯二氧化硅.由里列和威尔逊^[6]提出适合烧结陶粒的黏土化学组成范围可知,基体配合比需满足 SiO₂ 含量为 53%~79%,Al₂O₃ 含量为 12%~26%,助熔剂含量为 8%~24%,因此,本文基于不同硅铝比($n(\text{Si})/n(\text{Al})$),设计了如表 2 所示的试验配比(烧结制度同 3.2 小节),并适当提高烧结的目标温度.

测试按表 2 配比所制烧结后集料的抗压强度、表观密度、吸水率,可得到集料性能与 $m(\text{Si})/m(\text{Al})$ 的关系如表 3 所示.

表 2 优化试验用配比

Table 2 Raw materials proportions (by mass) of optimization %						
Sample code	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	Others	$m(\text{Si})/m(\text{Al})$
A1	55	27	3	10	5	2.0
A2	56	26	3	10	5	2.2
A3	59	23	3	10	5	2.5
A4	60	22	3	10	5	2.7
A5	62	20	3	10	5	3.0

表 3 不同 Si/Al 功能集料的性能

Table 3 Performance of aggregate with different $m(\text{Si})/m(\text{Al})$				
Sample	$m(\text{Si})/m(\text{Al})$	Compressive strength/MPa	Bulk density/(kg/m ³)	Water absorption/%
A1	2.0	58	2.30	5.22
A2	2.02	76	2.25	4.62
A3	2.5	82	2.95	1.57
A4	2.7	78	2.76	1.69
A5	3.0	65	2.59	2.68

由表 3 可知:当 $m(\text{Si})/m(\text{Al})$ 为 2.5 时,烧结后的集料具有较高的抗压强度、较小的吸水率和较大的表观密度.这是因为烧结后集料表面釉质层可以降低其吸水率,在功能集料中,加入适量的铝质材料^[7],会使釉层致密、平整,使得集料的吸水率降低.但是,过多加入铝质材料,则又会起到破坏硅酸盐熔体的作用,降低釉质层厚度及致密度.

因此,以下试验中 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 均定为 2.5,即试样均选用配比 H3,分别讨论了不同目标温度、不同目标温度保温时间下集料的性能.

2.3 烧结目标温度优选

保持达到目标温度后的保温时间为 60 min.按预烧结制度:由室温开始升温,达到 310 ℃时保温 15 min,达到 675 ℃时保温 15 min,达到 900 ℃时保温 15 min,升至不同目标温度(分别为 1 120,1 150,1 180,1 200,1 220 ℃),集料试样相应编号为 H3—(T1~T5).并保温 40 min 进行烧结.测得烧成集料的物理性能与目标温度可得到表 4 所示的 $m(\text{Si})/m(\text{Al})$ 与各项性能之间的关系如表 4.

表 4 不同目标温度的功能集料的性能

Table 4 Performance of aggregate with different target temperature					
Sample	Target temperature/℃	Holding time/min	Compressive strength/MPa	Bulk density/(kg/m ³)	Water absorption/%
A3-T1	1 120	40	52	2.08	2.58
A3-T2	1 150	40	59	2.45	2.03
A3-T3	1 180	40	78	1.94	1.70
A3-T4	1 200	40	82	2.95	1.57
A3-T5	1 220	40	69	2.46	1.99

由表 3 可以看出,当集料烧结制度中目标温度为 1 200 ℃时,集料有着较高的抗压强度,较小的吸水率,较大的表观密度.这是由于温度过低,不利于烧结过程中液相的产生以及固相反应的进行;然而,当烧结的目标温度过高时,由于基体软化而发生膨胀,使孔洞变多,致密度下降,从而导致集料吸水率上升、表观密度下降.

2.4 烧结保温时间优选

选定目标温度为 1 200 ℃.按预烧制度:由室温开始升温,达到 310 ℃时保温 15 min,达到 675 ℃时保温 15 min,达到 900 ℃时保温 15 min,升至目标温度 1 200 ℃后以不同的保温时间(分别为 20,30,40,50,60 min,相应试样编号为 H3—(K1~K5))进行烧结试验.测得的保温时间对烧结后集料的各项性能的影响见表 4.

表 5 不同保温时间的功能集料的性能

Table 5 Performance of aggregate with different holding time					
Sample	Target temperature/℃	Holding time/min	Compressive strength/MPa	Bulk density/(kg/m³)	Water absorption/%
A3-K1	1 200	20	59	2.43	2.54
A3-K2	1 200	30	76	2.16	2.05
A3-K3	1 200	40	82	2.95	1.57
A3-K4	1 200	50	78	2.44	3.17
A3-K5	1 200	60	66	2.51	3.15

由表 4 可以看出,当集料烧结制度中在目标温度下的保温时间为 40 min 时集料的各项物理性能最优.这可能是由于适当的保温时间可以使基体中反应完全,从而使物理性能有较大提升;然而,保温时间过长,基体收缩,则会导致其内部气泡破裂,气体大量逸出,从而使结构疏松,表观密度变小,吸水率增大.

以含 10%钡元素淤泥为主要原材料,生料配合比中 $m(\text{Si})/m(\text{Al})$ 为 2.5;通过预烧结制度,在 1 200 ℃下保温 40 min 制备出功能集料成品,其形貌如图 4,由图可以看出,功能集料成品表面形成了致密釉层,无裂纹或孔洞.



图 4 功能集料成品的形貌

3 重金属浸出特性及屏蔽性能分析

通过上述试验,确定最优的原料配合比中 $m(\text{Si})/m(\text{Al})$ 为 2.5;烧结制度为:目标温度 1 200 ℃,保温时间 40 min.在最优配比和煅烧制度下进行了集料的烧结试验、毒性浸出试验以及屏蔽性能试验.测得集料的钡离子浸出率为 1 mg/L,远低于标准所定上限 100 mg/L.功能集料屏蔽性能结果见表 6, XRD 图谱如图 5 所示.

表 6 屏蔽试验结果
Table 6 Shield effect of aggregate for γ-ray

Sample	Attenuation coefficient μ/cm^{-1}	Half-absorption thickness $d_{1/2}/\text{cm}$
Functional aggregate	0.243 9	2.84
Basalt	0.048 1	14.40
Barite	0.261 7	2.65

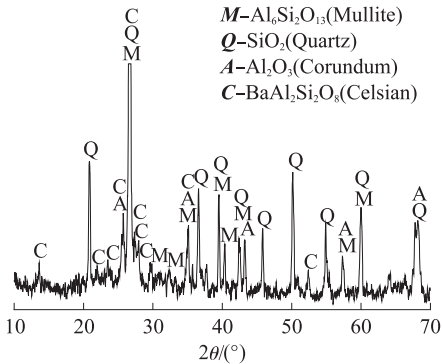


图 5 功能集料 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of functional aggregate

由表 5 可知,功能集料的屏蔽性能略低于防辐射工程中应用广泛的重晶石,且比普通集料——出近 5 倍.分析其原因认为:试验中所使用的原材料为富钡淤泥,其含钡离子化合物的含量达到 10%,而钡原子序数为 56,属于高原子系数元素,大量研究表明,含较高原子序数元素的材料能较好的屏蔽 γ 射线^[8],同时,钡也是辐射屏蔽材料中利用频率较高的重金属元素^[9-10].在本文制定的温度制度下,淤泥中的含钡的矿物与硅质材料和铝质材料形成固溶体,其 XRD 图谱见图 6,由图 6 可知,形成的主要矿物为钡长石,并分布于功能集料中,起到了较好的阻滞及屏蔽射线的效果.因此,将该功能集料应用于防辐射混凝土工程,将可以取代部分重晶石集料,从而减少天然资源的开采,对于屏蔽建筑材料的可持续发展具有重要意义.

4 结论

(1)通过制度优化,确定硅铝比为 2.5,目标温

Fig. 4 Appearance of finished functional aggregate

度为 1 200 ℃,保温时间为 40 min 是功能集料制备最优条件. 由此可制备出抗压强度 82 MPa,表观密度 $2.95\times10^3\text{ kg/m}^3$,24 h 饱和吸水率 1.57% 的功能集料.

(2)最优制度下制备的功能集料 Ba 溶出率为 1 mg/L,远低于国家标准,符合环保要求;线性衰减系数为 0.24 cm^{-1} ,较普通的玄武岩集料有较大的改善,与重晶石的防辐射性能接近.

参考文献:

[1] 葛晓燕,孙雪萍,庄惠生. 洛阳市城市污水处理厂淤泥成分及土地利用可行性分析[J]. 洛阳理工学院学报,2010,20(1): 5-20.
GE Xiao-yan,SUN Xue-ping,ZHUANG Hui-sheng. Luoyang Sewage Plant's sludge composition analysis and the feasibility of its application to soil[J]. Journal of Luoyang Institute of Science and Technology: Natural Science Edition, 2010, 20 (1):5-20. (in Chinese)

[2] 黄海涛,陈俊,刘杰,等. 电镀厂尾水重金属对附近水稻田的环境影响[J]. 广西师范大学学报自然科学版,2006,24(3): 99-102.
HUANG Hai-tao,CHEN Jun,LIU Jie,et al. Influence of heavy metal from electroplating factory tail water on rice field [J]. Journal of Guangxi Normal University: Natural Science, 2006,24(3):99-102. (in Chinese)

[3] KHARITA M H,TAKEYEDDIN M.. Development of special radiation shielding concretes using natural local materials and evaluation of their shielding characteristics[J]. Progress in Nuclear Energy,2008(50):33-36.

[4] 王发洲,曾兴华,黄劲. 利用东湖淤泥制备超轻陶粒的研究[J]. 低温建筑技术,2008,30(4):4-6.
WANG Fa-zhou,ZENG Xing-hua,HUANG Jin,Research on

preparation of ultra lightweight aggregate manufactured from east lake sludge[J]. Low temperature architecture technology. 2008,30(4):4-6. (in Chinese)

[5] HU Shu-guang. YANG Ting-ting,WANG Fa-zhou. Influence of mineralogical composition on the properties of lightweight aggregate[J]. Cement and Concrete Composites,2010(32):15 ~18.

[6] 闫振甲,何艳君. 陶粒生产实用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006:124.
YAN Zhen-jia,HE Yan-jun, The practical technology of ceramicsite production [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:124. (in Chinese)

[7] 黄亦工,张淑田. 氧化铝瓷高温釉的研究[J]. 硅酸盐通报, 2008,27(2):407-410.
HUANG Yi-gong,ZHANG Shu-tian, Research on the high temperature glaze for alumina ceramic[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2008,27(2):407-410. (in Chinese)

[8] 陈万金,陈燕俐,蔡捷. 辐射及其安全[M]. 北京:化学工业出版社,2006:40.
CHEN Wan-jin,CHEN Yan-li,CAI Jie, Radiation and and protection technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:124. (in Chinese)

[9] 伍崇明,丁德馨,肖雪夫,等. 高密度混凝土辐射屏蔽试验研究与应用[J]. 原子能科学技术,2008,42(10):956-960.
WU Chong-ming,DING De-xin,XIAO Xue-fu,et al. Study and application of high-density concrete in radiation-shielding experiment[J]. Atomic energy science and technology. 2008, 42(10):956-960. (in Chinese)

[10] 丁庆军,张立华,胡曙光,等. 防辐射混凝土及核固化材料研究现状与发展[J]. 武汉理工大学学报,2002 24(2):16-19.
DING Qing-jun,ZHANG Li-hua,HU Shu-guang,et al. The research situation of anti-radiative concrete and solidified materials for the nuclear wastes[J]. Journal of Wuhan University of Technology. 2002 24(2):16-19. (in Chinese)