

冶金渣胶凝材料对镉离子的固化性能研究

崔孝炜^{1,2,3}, 邓惋心¹, 谢宇轩¹, 王乐¹

1. 商洛学院 化学工程与现代材料学院, 陕西 商洛 726000;
2. 商洛学院 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000;
3. 商洛学院 陕西省矿产资源清洁高效转化与新材料工程研究中心, 陕西 商洛 726000.

中图分类号: X751 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0015-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.002

摘要 以钢渣、矿渣和脱硫石膏为原料制备胶凝材料, 研究了其对镉离子的固化效果。研究表明: 在 Cd^{2+} 浓度不高于 30 mg/kg 时, 胶凝材料对镉离子吸附效果较好, 主要是因为镉离子能够以“类质同象”的方式替代 Ca^{2+} 进入钙矾石 (AFt) 的晶格和 Friedel 盐, 形成含镉复盐而被固化, 再加上 C-S-H 对镉的吸附作用, 共同促使 Cd^{2+} 被高效固化。研究结果对于含镉废水的治理具有重要意义。

关键词 胶凝材料; 镉离子; 吸附; 协同效应

含镉固废是重大的危险源和污染源, 镉污染已经成为国内外重金属污染中最突出的元素之一^[1-3]。含镉固废不仅能够造成农作物减产和污染, 还会引起人类的疾病^[2,3]。据《全国土壤污染状况调查公告》显示, 我国采矿区周边的重金属超标点位高达 33.4%, 其中 Cd、Pb、Zn、As 和 Cr 等重金属污染特别严重^[4], 一些矿区尾矿中含镉量平均高达 396 mg/kg^[5]。《国家危险废物名录》中已将部分含镉固体废物列为危险固体废物。近年来, 镉大米、镉中毒等问题常有发生^[6-10], 全国已经有 11 个省市的 25 个地区存在镉污染问题^[11-12]。

目前, 国外用于镉污染治理的技术主要有化学法、植物修复法和物理修复法^[13]。固化/稳定化技术是目前发展较为迅速的技术之一^[13-15]。而目前, 绝大多数企业选用普通硅酸盐水泥作为胶凝材料用于重金属固化, 但存在着固化率低、成本高等问题。有研究表明^[16], 冶金渣进行机械力活化处理后具有一定的水化反应活性, 如果能够利用原本废弃的冶金渣开发出新型胶凝材料, 并用于重金属污染治理将具有重要意义。因此, 本文以典型硅酸盐固废为核心原料, 经过机械力活化处理, 制备新型胶凝材料, 并用于固化镉, 对于含镉废水的污染治理具有一定促进作用。

1 原料和研究方法

1.1 试验原料

钢渣: 由河北某钢铁公司提供, 其 XRD 图谱见图 1, 其主要矿物相为 RO 相 (氧化锰、氧化镁和氧化铁的固溶体)、硅酸三钙、铁酸二钙、硅酸二钙和少量氧化钙, 是一种典型的硅酸盐固体废弃物。

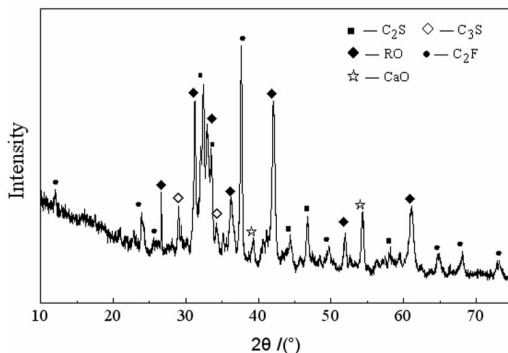


图 1 钢渣的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of steel slag

高炉矿渣, 由河北某钢铁公司提供; 脱硫石膏, 由

收稿日期: 2021-01-05

基金项目: 陕西省高层次人才特殊支持计划项目; 国家大学生创新创业训练计划项目 (201911396003); 商洛市科技计划项目 (SK2018-03-02); 商洛学院自然科学研究项目 (17SKY026)

作者简介: 崔孝炜 (1988-), 男, 陕西商洛人, 博士, 副教授, 主要从事固废资源化利用研究, E-mail: slcui320@slxy.edu.cn.

陕西某水泥厂提供;氯化镉,规格为化学纯。各原料的主要成分见表1。

表1 原料的主要化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of materials

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	烧失量
钢渣	19.16	7.39	18.66	43.58	7.56	0.26	0.10	0.12	1.65	1.52
矿渣	29.15	11.37	2.66	41.23	10.67	1.11	0.27	0.32	1.45	1.77
脱硫石膏	3.28	1.44	0.76	44.29	0.60	46.06	0.11	0.29	0.08	3.09

1.2 试样的制备和测试

(1)将预处理好的钢渣、矿渣和石膏进行粉磨,按照《水泥比表面积测定方法勃氏法(GB/T 8074—2008)》测得粉磨后比表面积分别达到562 m²/kg、576 m²/kg和624 m²/kg,按照质量比 $m(\text{钢渣}):m(\text{矿渣}):m(\text{石膏})=20:70:10$ 的比例混合均匀,得到固废混合粉末,即新型硅酸盐固废基胶凝材料(以下简称“胶凝材料”)。

(2)结合实际镉污染的情况,分别配制Cd²⁺离子浓度为10 mg/kg、20 mg/kg、30 mg/kg的CdCl₂溶液,在胶凝材料中分别掺入不同浓度的含镉溶液,制备出含镉净浆试样,分别记为M₁、M₂、M₃,采用超纯水作为对照组,即不含镉净浆试样,记为M₀;将制备好的试样放入标准恒温恒湿养护箱(YH-40B)进行标准养护,在相应龄期取样,进行测试。

(3)力学性能的测试参照《水泥胶砂强度检验方法(ISO)法》(GB/T 17671—1999)进行;再根据《固体废物浸出毒性方法——水平振荡法》(HJ 557—2009)进行浸出试验,浸出时首先取部分净浆样品进行破碎,过3 mm孔径筛子筛分,取样品100 g,按照液固比10:1置于提取瓶中,在水平振荡器上震荡8 h,静置16 h后进行抽滤,取清液部分进行后续测试。浸出液中Cd²⁺的离子浓度测定按照《浸出毒性鉴别标准》(GB 5085.3—2007)规定的方法进行,利用电感耦合等离子体光谱仪(Agilent ICP-OES 715)测定Cd²⁺离子浓度,研究胶凝材料的对镉离子的吸附效果;利用XRD(帕纳科X'pert Powder)、IR(NEXUS70型)分析试样的水化反应产物,利用SEM(蔡司SUPRA55型)分析净浆试样的微观结构。

2 试验结果与分析

2.1 Cd²⁺浓度对固镉试样力学性能的影响

Cd²⁺浓度对胶凝材料固镉试样力学性能的影响结果见表2所示。

从表2中可以看出,各组试样的抗压强度均随着养护周期的延长而增加。在水化反应早期,Cd²⁺浓度能够显著影响固镉试样的力学性能。Cd²⁺浓度从0增

表2 Cd²⁺浓度对固镉试样力学性能的影响

Table 2 Effect of Cd²⁺ concentration on mechanical properties of solid cadmium samples

编号	龄期		
	3 d	7 d	28 d
M ₀	6.7	13.2	18.6
M ₁	10.3	15.7	20.7
M ₂	12.7	16.2	21.6
M ₃	11.0	17.7	22.9

加至20 mg/kg时,试样的强度不断增长,这可能是在水化反应早期,钢渣和矿渣在脱硫石膏的激发作用下发生水化,生成了水化硅酸钙凝胶(C-S-H凝胶),Cd²⁺能够进入到部分C-S-H凝胶内部,生成C-S-H-Cd,它与C-S-H凝胶以及钙矾石(Aft)相互交织,促进体系强度升高,这也是其强度高于不含镉试样的原因;但是Cd²⁺浓度继续升高,体系中过高的Cd²⁺抑制了C-S-H凝胶的生成,使得Ca²⁺以游离形式存在于体系之中^[16],试样早期强度明显降低。但是随着反应龄期的增加,钢渣和矿渣的协同水化作用逐渐加强^[17],水化程度不断加深,水化产物也逐渐增多,体系中的Cd²⁺能够被吸附形成复盐^[18-21],它们与Aft等晶体相互结合在一起,促进了体系后期强度的增长,宏观上表现为各组试样后期强度较为接近。

2.2 Cd²⁺浓度对固镉试样浸出浓度的影响

表3为不同养护龄期固镉试样的Cd²⁺浸出浓度结果。

表3 不同养护龄期固镉试样的Cd²⁺浸出浓度

Table 3 Cd²⁺ leaching concentration of Cd solid samples at different curing ages

编号	Cd ²⁺ 浸出浓度/(mg·L ⁻¹)		
	3 d	7 d	28 d
M ₀	ND	ND	ND
M ₁	0.001	ND	ND
M ₂	0.003	0.001	ND
M ₃	0.004	0.002	ND

注:ND代表低于检出限0.005 mg·L⁻¹。

从表3中可以看出,各组胶凝材料对于重金属镉的吸附效果非常好。虽然随着原始镉离子浓度的增加,各组试样在早期的浸出浓度略有升高,但是各组试样的Cd²⁺浸出浓度仍然低于饮用水水质标准0.005 mg·L⁻¹的要求。到28 d龄期时,各组试样的Cd²⁺浸出浓度已经低于检出限,这表明,在原始镉浓度不超过

30 mg/kg 的范围内,硅酸盐固废胶凝材料能够很好地实现镉的吸附稳定。

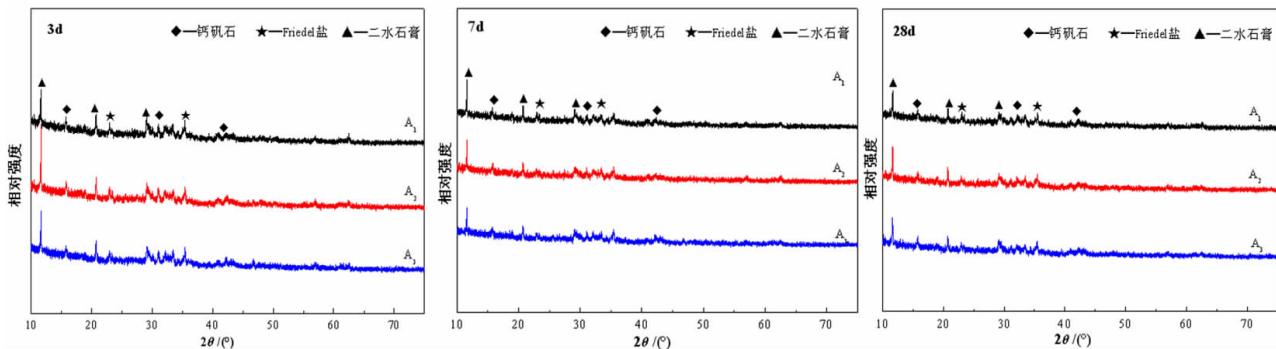


图 2 不同龄期含镉试样的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of cadmium containing samples at different ages

2.3 XRD 图谱分析

图 2 为 M_1 、 M_2 、 M_3 组含镉试样养护周期分别为 3 d、7 d、28 d 时的 XRD 图谱。

从图 2 可以看出,固镉试样的水化产物中主要有钙矾石 (AFt)、Friedel 盐和水化硅酸钙凝胶 (C-S-H),还有少量未参与水化反应的二水石膏。同时还可以发现,随着 Cd^{2+} 浓度的增大,各个龄期 AFt 的衍射峰均有所降低,结晶数量不断减少,表明 Cd^{2+} 的存在会改变钙矾石晶体的生长。对比图 2 可以看出,随着龄期的增加 Friedel 盐的衍射峰略有增强,表明随着龄期的增加 Friedel 盐生成量逐渐增多,二水石膏的峰在逐渐减弱,表明二水石膏不断被消耗,参与到水化反应之中。

2.4 XPS 分析

图 3 是 M_2 试样不同养护龄期的 XPS (Cd) 图谱,图 4 是 M_0 和 M_2 组试样 28 d 龄期时的 XPS (Al) 图谱。

从图 3 中可以看出,Cd 的结合能随着试样的养护龄期增长而不断变大,说明 Cd^{2+} 在各个龄期均不断参与了水化反应;随着反应时间的增加,体系中水化产物含量不断加大,在 3 d、7 d、28 d 时,分别在 404.63 eV、404.92 eV、405.37 eV 处检测到有 Cd 的特征谱峰。从图 4 中可以看出,在反应 28 d 后,固镉试样与空白试样相比,Al2p 的结合能明显变小。这表明 Cd^{2+} 的加入,影响了 Al^{3+} 的水化过程,使其结合能发生了改变,电荷向负方向发生移动,主要是由于 Cd^{2+} 进入了硅 (铝) 氧四面体网络或其它具有更弱电负性的阴离子的复盐,含镉晶体的结晶度在逐渐增强^[22]。

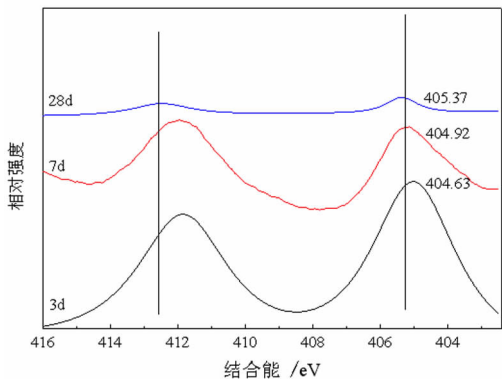


图 3 含镉试样不同养护龄期的 XPS (Cd) 图谱 (M2)
Fig. 3 XPS (Cd) atlas of cadmium - containing samples at different curing ages (M2)

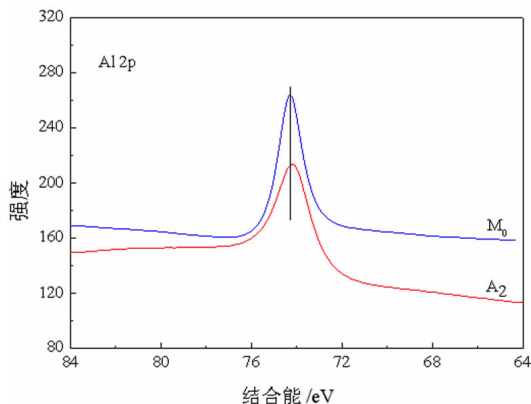
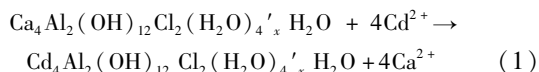


图 4 M_0 和 M_2 组试样 28 d 龄期时的 XPS (Al) 图谱
Fig. 4 XPS spectra of binding energy of aluminum in the sample with or without the addition of cadmium nitrate cured for 28 d

有研究证明^[21],C-S-H 凝胶能够高效吸附重金属离子。在 Friedel 盐中,水溶液条件下还容易发生如下反应^[23]:



从元素化学角度看, Cd^{2+} 与 Ca^{2+} 的电负性相近, Cd^{2+} 存在“替换” Ca^{2+} 进入 C-S-H 凝胶和 AFt 的可能^[23]。C-S-H 凝胶对 Cd^{2+} 的固化作用主要有两种方式^[18]: 一是共沉淀形成无定形水化硅酸钙/镉 (C-S-H-Cd), 二是与 C-S-H 凝胶发生离子交换。同时镉等重金属元素能够以“类质同象”的方式替代 Ca^{2+} 进入 AFt 的晶格而被固化; 另一方面, Ca-Cd 复盐 $\{(\text{Ca}, \text{Cd})_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 3\text{SO}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}\}$ 等的形成也可以对镉实现固化。近些年的研究结果还表明, Cd^{2+} 可以进入类沸石相的硅铝网络体中平衡电荷, 或作为网络体骨干的一部分而被高度固化。Albino^[24]、张娟娟^[25] 等人的研究证实 Cd^{2+} 既可与 AFt 的铝结合, 又可与 Friedel 盐溶解的铝结合形成沉淀, 从而实现固化。图 5 是 AFt 的相结构示意图^[26], 其中的 Ca^{2+} 可能被 Cd^{2+} 所取代, 进而实现吸附固化。

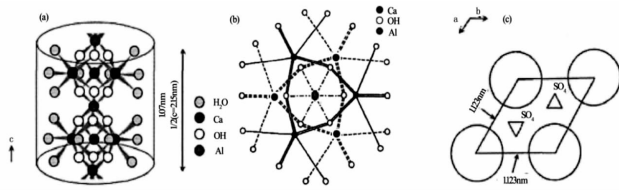


图 5 AFt 相结构单元

Fig. 5 AFt phase structural unit

综上所述, 在利用硅酸盐固废所制备的胶凝材料体系中, 镉离子能实现更高效率固化, 主要是因为: 镉离子会以“类质同象”的方式替代 Ca^{2+} 进入 AFt 的晶格和 Friedel 盐, 形成含镉复盐, 再加上 C-S-H 凝胶的吸附作用, 使镉的吸附固化效果显著增强。

3 结论

在钢渣掺量不超过 30%、 Cd^{2+} 浓度不高于 30 mg/kg 时, 胶凝材料对镉离子的固化能力较为显著。在硅酸盐固废胶凝材料体系中, 发生以矿渣水化为核心的协同反应, 并使其形成大量 C-S-H 凝胶、AFt 晶体和 Friedel 盐等矿物, 促使 Cd^{2+} 实现高效固化。该胶凝材料具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] LIN WANG, XIANGFEN CUI, HONGGUANG CHENG, et al. A review of soil cadmium contamination in China including a health risk assessment [J]. *Environmental science and pollution research international*, 2015, 22(21): 16441 - 16452.
- [2] XIAOJUAN LIU, GUANGJIN TIAN, DONG JIANG, et al. Cadmium (Cd) distribution and contamination in Chinese paddy soils on national scale [J]. *Environmental science and pollution research*, 2016(23): 17941 - 17952.
- [3] HU YUANAN, CHENG HEFA, TAO SHU. The challenges and solutions

- for cadmium - contaminated rice in china; a critical review [J]. *Environment International*, 2016(92 - 93): 515 - 532.
- [4] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [R]. 2014.
- [5] 余德彪, 王建平, 徐乐, 等. 中国镉资源现状分析及可持续发展建议 [J]. *中国矿业*, 2015, 24(4): 5 - 8.
- [6] 周聪. 镉污染土壤原位修复技术的研究进展 [J]. *有色冶金设计与研究*, 2018, 39(5): 20 - 24 + 28.
- [7] 刘群芳. 从镉污染分析环境安全保护管理策略 [J]. *华南大学学报: 社会科学版*, 2013, 14(3): 65 - 67.
- [8] JINGJING LIU, FUSHENG ZHA, XU LONG, et al. Effect of chloride attack on strength and leaching properties of solidified/stabilized heavy metal contaminated soils [J]. *Engineering geology*, 2018(246): 28 - 35.
- [9] HAO LIANG WU, FEI JIN, YU LIN BO, et al. Leaching and microstructural properties of lead contaminated kaolin stabilized by GGBS - MgO in semi - dynamic leaching tests [J]. *Construction and building materials*, 2018(172): 626 - 634.
- [10] 赵述华, 陈志良, 张太平, 等. 重金属污染土的固化/稳定化处理技术研究进展 [J]. *土壤通报*, 2013, 44(6): 1531 - 1536.
- [11] HANGHANG ZHAO, XUNRONG HUANG, GUIBIN ZHANG, et al. Possibility of removing cadmium pollution from the environment using a newly synthesized material coal fly ash [J]. *Environmental science and pollution research international*, 2020(27): 4997 - 5008.
- [12] LI JIANGSHAN, XUE QIANG, WANG PING, et al. Effect of drying - wetting cycles on leaching behavior of cement solidified lead - contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2014(117): 10 - 13.
- [13] Wang F., Shen Z. T., Abir A. T. An evaluation of stabilised/solidified contaminated model soil using PC - based and Mg O - based binders under semi - dynamic leaching conditions [J]. *Environmental science and pollution research*, 2018, 25(16): 16050 - 16060.
- [14] PAN YIZE, ROSSABI JOSEPH, PAN CHONGGEN, et al. Stabilization/solidification characteristics of organic clay contaminated by lead when using cement [J]. *Journal of hazardous materials*, 2019, (362): 132 - 139.
- [15] YASONG FENG, YANJUN DU, WEIYI XIA., et al. Diffusion characteristics of Lead, Zinc, Cadmium in a novel phosphate - based binder stabilized soil [C]. *The international congress on environmental geotechnics*, Springer, Singapore, 2018: 669 - 675.
- [16] 洪正义, 孙树林. 钢渣 - 水泥固化 Cd 污染土的强度特性研究 [J]. *科学技术与工程*, 2016, 16(8): 248 - 253.
- [17] 崔孝伟, 倪文, 任超. 钢渣矿渣基全固废胶凝材料的水化反应机理 [J]. *材料研究学报*, 2017, 31(9): 687 - 694.
- [18] 蓝俊康, 丁凯, 王焰新. 钙矾石对 Pb, Zn, Cd 的化学俘获 [J]. *桂林工学院学报*, 2005, 25(3): 330 - 334.
- [19] POMIES M P, LEQUEUS N, BOCH P. Speciation of cadmium in cement made from raw mix containing transition oxides [J]. *Cement & Concrete Research*, 1988(28): 335 - 340.
- [20] 姚燕, 王昕, 颜碧兰, 等. 水泥水化产物结构及其对重金属离子固化研究进展 [J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31(5): 1138 - 1144.
- [21] 田犀卓, 金兰淑, 应博, 等. 钢渣 - 蒙脱石复合吸附剂对水中 Cd^{2+} 的吸附去除 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(1): 207 - 214.
- [22] 杨恒, 倪文, 张思奇, 等. 胶结充填用冶金渣协同垃圾焚烧灰固镉机理 [J]. *工程科学学报*, 2018, 40(9): 1027 - 1035.
- [23] JUANJUAN ZHANG, HE ZHAO, HONGBIN CAO, et al. Removal of Cd (2+) from water by Friedel's salt (FS: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$): Sorption characteristics and mechanisms [J]. *Journal of envi-*

ronmental sciences, 2013, 25(9): 1719 – 1725.

- [24] V. ALBINO, R. CIOFFI, M. MARROCCOLI, et al. Potential application of ettringite generating systems for hazardous waste stabilization [J]. Hazardous materials, 1996, 51 (1 – 3): 241 – 252.
- [25] 张娟娟,赵赫,曹宏斌,等. Friedel 盐对废水中低浓度 Cd^{2+} 的吸附动力学

力学. 过程工程学报, 2012, 12(4): 590 – 595.

- [26] A. M. CODY, H. LEE, R. D. CODY, et al. The effect of environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ [J]. Cement and Concrete Research, 2004(34): 869 – 881.

Study on the Stabilization of Cd^{2+} by Cementitious Materials Prepared with Metallurgical Slag

CUI Xiaowei^{1, 2, 3}, DENG Wanxin¹, XIE Yuxuan¹, WANG Le¹

1. College of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, Shaanxi, China;
2. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, Shaanxi, China;
3. Shaanxi Engineering Research Center for Mineral Resources Clean & Efficient Conversion and New Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, Shaanxi, China;

Abstract: The cementitious materials were prepared with steel slag, blast furnace slag and desulfurization gypsum and its stabilization effect on Cd^{2+} was studied. The results showed that the cementitious materials had a better adsorption effect on Cd^{2+} when the concentration of Cd^{2+} was not higher than 30 mg/kg. The reasons were as follows. Cadmium ions could replace Ca^{2+} into the lattice of ettringite (AFt) and Friedel salt by a “quasi – homogeneous” manner. Then it formed a cadmium – containing double salt and was solidified. Coupled with the adsorption of C – S – H on cadmium, Cd^{2+} was finally cured efficiently. The research results have great significance for the treatment of wastewater containing cadmium.

Key words: cementitious material; cadmium ions; adsorption; synergistic effect

引用格式: 崔孝炜, 邓惋心, 谢宇轩, 王乐. 冶金渣胶凝材料对镉离子的固化性能研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 15 – 19.

Cui XW, Deng WX, Xie YX, and Wang L. Study on the stabilization of Cd^{2+} by cementitious materials prepared with metallurgical slag[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 15 – 19.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn