

含铬钢渣制备水泥混合材的试验研究

杨 飞, 孙晓敏

(河南建筑职业技术学院, 河南 郑州 450064)

摘 要: 采用钢渣处理含 Cr^{3+} 废水, 将吸附 Cr^{3+} 后的钢渣用作水泥混合材, 探讨了钢渣吸附 Cr^{3+} 的效果, 研究了含铬钢渣对水泥砂浆凝结时间、流动度、制品强度及水化性能的影响, 分析了水泥固化 Cr^{3+} 的机理。结果表明, 钢渣能有效处理含铬废水, 当废水的 Cr^{3+} 浓度与 pH 值分别为 40 mg/L 与 6, 液固比为 10 : 1 时, 该钢渣的 Cr^{3+} 吸附量与吸附率分别达 5.93 mg/g 与 85.63%。引入含铬钢渣可提高水泥砂浆流动性能, 但不利于改善制品的抗压强度。掺入 32% 的含铬钢渣可得到初凝时间、终凝时间及流动度分别为 176、286 min 与 193.2% 的水泥砂浆。养护 7 d 与 28 d 后, 水泥制品的抗压强度达到了 42.5R 等级。XRD 与 SEM 分析表明, 钢渣水化活性低, 提高钢渣的添加量不利于生成托勃莫来石、C-S-H 及 C-A-S-H 等水化产物。 Cr^{3+} 未与原料中的组分发生反应, 它被无定型态的凝胶产物物理包裹是抑制其浸出活性的主要原因, 在酸性环境下, 样品的 Cr^{3+} 浸出浓度均满足 GB5085.3—2007 标准。该研究为高效利用含铬钢渣提供了新的思路。

关键词: 含铬钢渣; 水泥混合材; 流动度; 抗压强度; 组成; 结构; Cr^{3+} 浸出浓度

中图分类号: X756, TU522.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)04-0084-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.04.016

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation of Cement Mixture from Chromium-containing Steel Slag

Yang Fei, Sun Xiaomin

(Henan Technical College of Construction, Zhengzhou 450064, Henan, China)

Abstract: Steel slag is an industrial waste, and the efficient utilization of steel slag has important environmental value. In this paper, steel slag was used to treat wastewater containing Cr^{3+} and then used as cement mixture. The effect of steel slag adsorbing Cr^{3+} was discussed. The influence of steel slag containing chromium on setting time and fluidity of cement mortar were studied, and the effect of steel slag on strength and hydration performance of cement products was investigated too. The mechanism of cement solidifying Cr^{3+} was analyzed. The results showed that steel slag could effectively dispose of wastewater containing Cr^{3+} . When the Cr^{3+} concentration and pH of the wastewater were 40 mg/L and 6, respectively, and the liquid-solid ratio was 10 : 1, the adsorption capacity and adsorption rate of Cr^{3+} on the steel slag reached 5.93 mg/g and 85.63%, respectively. The introduction of chromium-containing steel slag improved the fluidity of cement mortar, but reduced the compressive strength of products. The initial setting time, the final setting time and fluidity of cement mortar were 176 min, 286 min and 193.2% respectively, when 32 % chromium-containing steel slag was added. The compressive strengths of cement products could reach 42.5 R grade after curing for 7 days and 28 days. XRD and SEM analysis displayed that the low hydration activity of steel slag and the addition of steel slag were not conducive to hydration products formation such as C-S-H gels and tobermorite. Cr^{3+} did not react with other components in the raw material, and its cementation by amorphous calcium silicate hydrate was the main reason to inhibit its leaching activity. Under acidic condition, the Cr^{3+} leaching concentration meet the requirement by GB5085.3—2007 standard. This study provides a new way for the efficient utilization of heavy metal adsorption steel slag.

Key words: chromium containing steel slag, cement mixture, fluidity, compressive strength, composition, structure, Cr^{3+} leaching concentration

收稿日期: 2019-05-09

作者简介: 杨 飞(1980—), 男, 硕士, 讲师, 通信作者, 研究方向: 土木工程和水利水电工程。E-mail: Yangfeifei8898@163.com。

0 引言

铬被广泛用于电镀、建筑、玻璃、陶瓷、冶金与机械等行业,随着我国国民经济的快速发展,含铬废水对环境及人类的危害日益加剧。由于铬离子毒性高、危害大,去除水体中的铬离子迫在眉睫^[1]。钢渣是冶金工业的副产品,储量大,利用率低。研究发现,钢渣结构疏松,比表面积大,活性高,将其作为含铬废水的新型吸附剂已被广泛报道。刘盛余^[2]等人发现钢渣表面带负电,因而可吸附 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 与 Cu^{2+} 等重金属离子。王帅^[3]等人认为 Cr^{3+} 能与钢渣中的 Ca 、 Fe 等元素反应生成难溶化合物,反应过程遵循 Weber-Morris 模型。赵艳锋^[4]等人发现,被钢渣物理吸附的 Cr^{3+} 在雨水冲刷作用下,将被缓慢释放至水体与土壤^[5],因此需要对吸附 Cr^{3+} 的钢渣进行无害化处理。但是目前这方面的研究还尚未报道,从而导致相关理论的匮乏。

为束缚重金属离子的浸出活性,将危险固体废弃物用作水泥混合材是研究的热点。Lim^[6]等人以

含重金属的污泥为水泥混合材,发现该方法可固定 90% Pb 与 50% Zn 。Napia^[7]等人将含重金属的污泥掺入硅酸盐水泥,制品的 28 d 抗压强度高达 60.25 MPa,由于水化硅酸钙紧密包裹了重金属离子,因而样品重金属的浸出浓度达到了美国环境保护署的标准。Lairaksa^[8]将含 0.1% PbO 的阴极玻璃射线管用作为水泥混合材,发现引入 10 % 的阴极射线管可获得最佳的固化效果。

基于上述分析,笔者以吸附 Cr^{3+} 的钢渣作为水泥混合材,分析了钢渣吸附 Cr^{3+} 的效果,探讨了含铬钢渣对水泥砂浆及水泥制品的影响,检测了水泥制品的环境安全性,本试验为高效利用含铬钢渣提供了借鉴。

1 原料与方法

1.1 试验原料

以云南某电炉钢渣与普通硅酸盐水泥为原料,其化学组成见表 1,钢渣的粒度分布及相组成见表 2 与图 1。

表 1 原料的化学组成
Table 1 Chemical Components of raw materials

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	BaO	ZnO	PbO	Cr_2O_3	IR
水泥	22.51	6.24	61.85	3.06	2.23	0.68	1.34	0.59	0.04	0.03	0.01	1.42
钢渣	30.96	14.63	44.21	6.65	2.21	0.17	0.08	0.02	0.11	0.21	0.55	0.2

表 2 钢渣的粒度分布组成
Table 2 Size distribution of steel slag

粒度范围/mm	比例/%
-0.17~+0.14	12.18
-0.14~+0.105	26.98
-0.105~+0.074	28.59
-0.074~+0.03	26.51
-0.03	5.74

表 1 表明,该钢渣属于高钙高硅型,其 CaO 与 SiO_2 含量分别高达 44.21% 与 30.96%,此外该钢渣还含有 14.63% Al_2O_3 、6.65% MgO 、2.21% Fe_2O_3 及 0.17% K_2O 。从表 2 可知,钢渣的粒度较粗,需要采用球磨工艺进行粉磨。从图 1 可知,该钢渣主晶相为 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、RO 相、游离态的石灰及较多的玻璃态物质,因此它可作为凝胶材料。

1.2 试验方法与设备

参考文献 [9] 的方法,配置质量浓度为 0~80 mg/L 的含铬废水 10 L,然后加入 1 kg 钢渣,在溶液的 pH 值、温度与搅拌器转速分别为 6、25 °C 及 150

r/min 的条件下进行吸附试验,吸附 180 min 后检测上清液的 Cr^{3+} 浓度,再根据文献 [10] 计算钢渣的 Cr^{3+} 吸附量及吸附率。

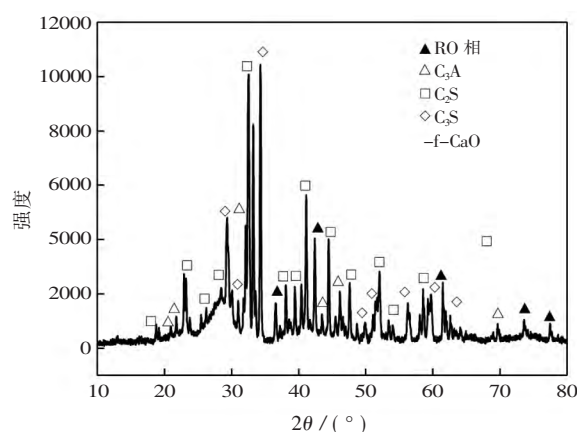


图 1 钢渣的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of steel slag

采用固液分离法得到含铬钢渣,干燥充分后用球磨机研磨至 -0.074 mm 粒径含量大于 95%,使其

满足硅酸盐水泥制品对原料粒度的要求^[8]。然后将其与水泥按质量比为 92:8、84:16、76:24 及 68:32 的比例球磨混合,并根据 GB/T1346—2001 标准测试水泥砂浆的凝结时间及流动度。将上述砂浆制备成 40 mm×80 mm 的圆柱状样品,在 20~25 °C 的环境下静置 12 h 后脱模固化,接着养护 7 d 及 28 d。最后根据 GB/T17671—1999 标准检测制品的抗压强度。

采用化学滴定的方法检测原料的化学组成;用日本玛珂仪器公司的 MXP21VAHF 型 X 射线衍射仪测试样品的矿物组成,Cu 靶,电压与电流分别为 45 kV 与 30 mA;用英国 Link 公司的 S-250 型扫描电镜观察样品的微观形貌,加速电压为 20 kV;按照《GB3838—2002 危险废物鉴别标准》方法,采用美国 Thermo Fisher 公司的 7400 型电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)检测含铬钢渣和水泥制品的浸出毒性。

2 试验结果与讨论

2.1 钢渣吸附效果分析

为考察含铬废水的浓度对钢渣吸附效果的影响,将 1 kg 钢渣置于 Cr^{3+} 浓度分别为 5、20、40、60、80 mg/L 的 10 L 废水中,通过测试废水的 Cr^{3+} ,计算钢渣的 Cr^{3+} 吸附量及吸附率,试验结果见图 2。

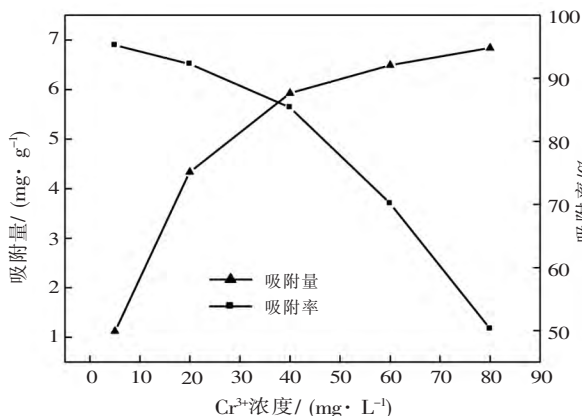


图2 Cr^{3+} 浓度对钢渣吸附效果的影响
Fig.2 Effect of Cr^{3+} concentration on adsorption of steel slag

由图 2 可知,适当提高废水的 Cr^{3+} 浓度可增大钢渣的 Cr^{3+} 吸附量,而且不会显著影响钢渣的 Cr^{3+} 吸附率。当废水的 Cr^{3+} 浓度从 5 mg/L 增至 40 mg/L,钢渣的 Cr^{3+} 吸附量从 1.13 mg/g 增至 5.93 mg/g,而样品的 Cr^{3+} 吸附率仅从 95.26% 降至 85.63%。一

旦废水的 Cr^{3+} 浓度高于 40 mg/L,钢渣的 Cr^{3+} 吸附量增加缓慢,但样品的 Cr^{3+} 吸附率呈大幅下降的变化趋势。其原因为钢渣表面具有丰富的吸附位点,可吸附较多的 Cr^{3+} 。当吸附位点被大量的 Cr^{3+} 占据后,样品不再具有吸附能力。综上分析,认为该钢渣适合吸附浓度为 40 mg/L 的含铬废水,吸附充分后其富集了 0.59% 的 Cr 元素。

2.2 含铬钢渣对水泥性能的影响

为研究含铬钢渣对水泥凝结与流动性能的影响,将其与水泥按不同比例混合制备成水泥砂浆,然后测试其初凝时间、终凝时间及流动度,其结果见图 3。

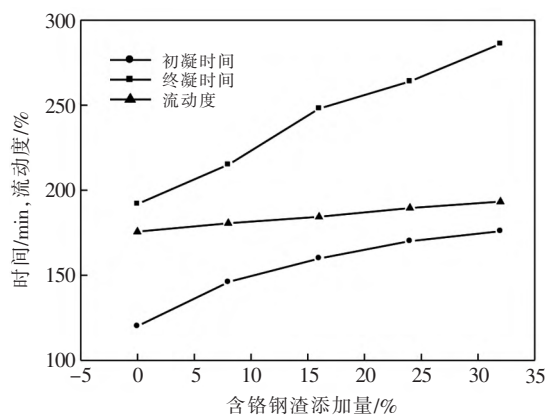


图3 含铬钢渣添加量对水泥砂浆物理性能的影响
Fig.3 Effect of Cr-containing steel slag addition on physical properties of cement mortar

图 3 表明,提高含铬钢渣的添加量改善了水泥砂浆的流动性,但不利于缩短浆体的凝结时间。当含铬钢渣添加量从 8% 增至 32%,水泥砂浆的初凝时间、终凝时间及流动度分别从 142 min、215 min、180.6% 增至 176 min、286 min 与 193.2%。钢渣微粉颗粒较规则,部分颗粒具有标准的球形结构,因此添加钢渣能润滑水泥浆体,可提高水泥浆体的流动性。此外,由于含铬钢渣中 C_3S 、 C_2S 及 C_3A 等物质具有较低的水化活性,引入钢渣将减缓水泥浆体的凝结速度^[9]。《GB175—2007 通用硅酸盐水泥标准》要求水泥制品的初凝时间 ≥ 45 min、终凝时间 ≤ 390 min。研究发现上述样品的凝结时间均满足了该规定的要求,因此利用含铬钢渣用作水泥混合材具有一定的优势。

为分析含铬钢渣添加量对制品强度的影响,将上述水泥砂浆养护 7 d 及 28 d 后,测试制品的抗压强度,试验结果如图 4 所示。

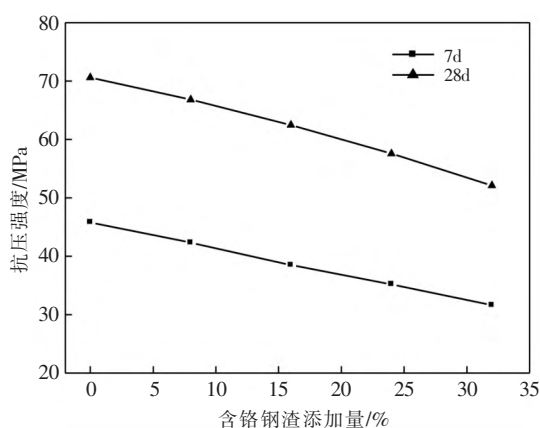


图4 含铬钢渣添加量对水泥制品强度的影响

Fig.4 Effect of Cr-containing steel slag addition on strength of cement products

图4表明,掺入含铬钢渣不利于改善制品的抗压强度。当钢渣添加量从8%增至32%,水泥制品的7d及28d抗压强度分别从45.22、70.08 MPa降至31.58、52.64 MPa,这是因为相比普通的硅酸盐水泥,钢渣中 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 相的水化活性低^[8],因此提高钢渣添加量减少了水化产物的含量。此外,钢渣中的f-CaO水化后体积膨胀,也降低了水泥制品的强度。邢琳琳^[9]等人发现利用钢渣制备的粗骨料混凝土容易开裂。Wang^[10]发现掺入20%~60%的钢渣导致制品的28d抗压强度下降了10%~50%。文献指出温水养护法、陈放法与热闷法是消除钢渣f-CaO的有效手段^[11]。然而笔者发现即便掺入32%的含铬钢渣,制品的力学性能仍能达到42.5R等级,因此引入8%~32%含铬钢渣不会显著影响制品的强度。

2.3 水化产物的组成与显微结构分析

图5为水泥制品水化28d后的XRD图谱。从图5可知,该制品含有未水化完全的 C_2S 、 C_3S 、RO相及少量 C_3A 晶相,此外还含有氢氧化钙、C-S-H与C-A-S-H凝胶、托勃莫来石、方解石及钙矾石等水化产物。图中未出现含铬物相的衍射峰,表明铬元素未与其他组分反应形成新物质,它被物理包裹是实现其固化的主要途径。

随着钢渣添加量的增加,制品中的 C_2S 、 C_3S 、 C_3A 、RO相、氢氧化钙、方解石与钙矾石衍射峰强度逐渐升高,而托勃莫来石、C-S-H及C-A-S-H凝胶的衍射峰逐渐减弱,表明引入钢渣将不利于丰富制品的凝胶产物。其原因可归结于钢渣中 C_2S 、 C_3S 、 C_3A 等矿物的活性均不及硅酸盐水泥,且RO相在高温

和强碱的环境下仍不发生水化反应^[12]。因此引入钢渣不利于改善制品的强度。

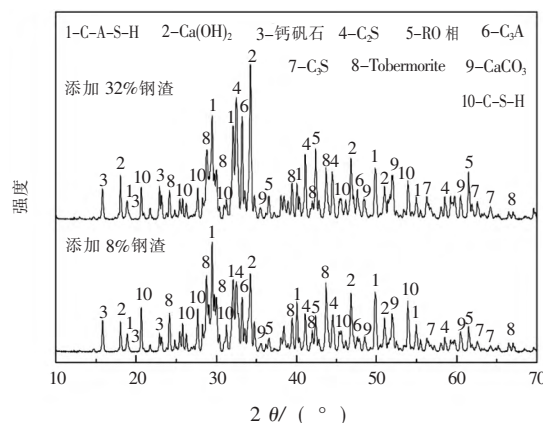


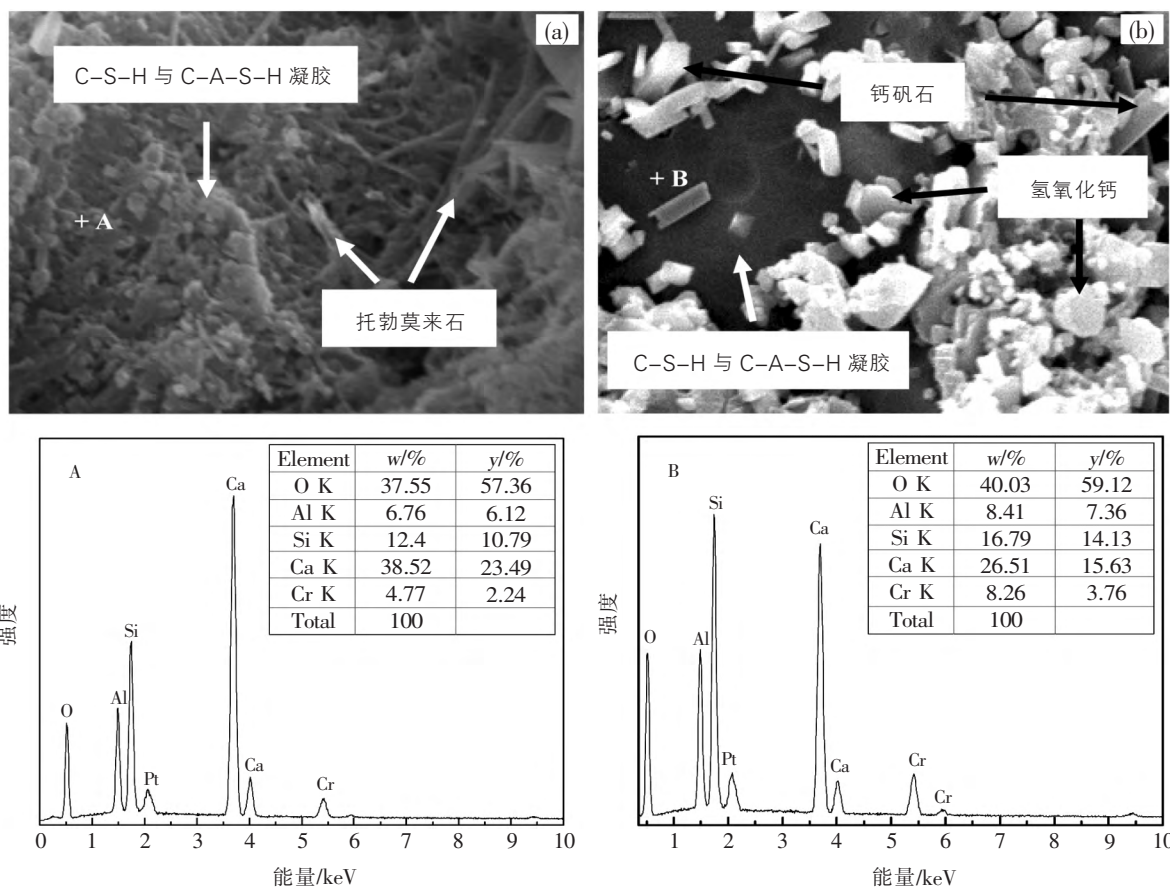
图5 含铬钢渣添加量对水泥制品相组成的影响

Fig.5 Phase composition of cement products versus Cr-containing steel slag addition

图6为水化28d后制品的SEM形貌。当钢渣添加量为8%时,试样中针棒状的托勃莫来石穿插于无定型的C-S-H及C-A-S-H凝胶中,形成了致密的结构,从而赋予样品较高的强度。随着钢渣的添加量增至32%,样品中针棒状的托勃莫来石晶相及无定型凝胶相含量显著减少,而呈六角片状的氢氧化钙及棒状的钙矾石明显增多,表明引入钢渣不利于生成凝胶产物,这与XRD分析结果相符。另一方面,可观察到试样结构疏松,其内部存在较多的孔洞,其原因为钢渣中的f-CaO水化生成 $Ca(OH)_2$,由于该反应造成样品体积膨胀,因此制品的致密度与强度显著下降^[13]。EDS谱图表明,上述产品的 Cr^{3+} 均赋存于无定型态的凝胶产物中,其浸出活性得到了很好地束缚,这与文献^[12]的发现相一致。

2.4 制品的环境安全性分析

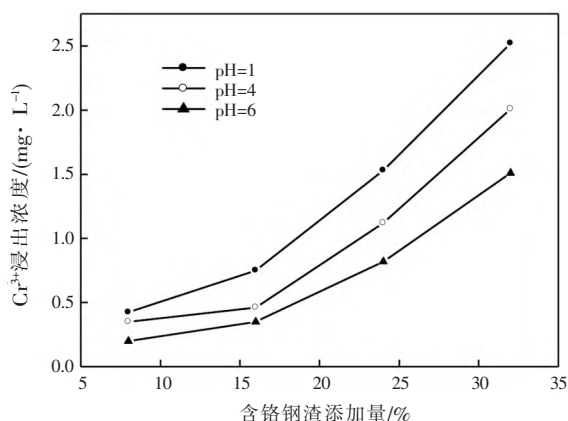
安全性是固废综合利用过程中备受关注的研究内容。国内外研究表明,在酸性条件下,经水泥固化的重金属离子较容易浸出^[13]。因此本研究在pH值为1~6的条件下,检测水泥制品的 Cr^{3+} 浸出浓度,结果见图7。图7表明,降低溶液的pH值可提高 Cr^{3+} 的浸出浓度。针对掺入8%含铬钢渣的水泥制品,当溶液pH值为1时,其 Cr^{3+} 浸出浓度达0.42 mg/L,当溶液pH值升至6,样品的 Cr^{3+} 浸出浓度降至0.20 mg/L。这是由于 H^+ 破坏了水化硅酸钙及水化铝酸钙凝胶,释放了被凝胶相束缚的 Cr^{3+} 。Du研究了酸雨对水泥固化后的含铅土壤浸出毒性的影响,发现处于酸性条件下,样品中的 Pb^{2+} 与 Cr^{3+} 更易溶出^[13]。



(a)添加 8%钢渣; (b)添加 32%钢渣

图 6 水泥制品的 SEM 形貌及微区的 EDS 谱

Fig.6 SEM images of cement products and EDS spectra of micro-regions

图 7 酸性条件下水泥制品的 Cr^{3+} 浸出浓度Fig.7 Cr^{3+} leaching concentration of cement products under acidic conditions

从图 7 还可发现,制品的 Cr^{3+} 浸出浓度随含铬钢渣添加量的增大而显著上升。该现象可归咎于引入含铬钢渣降低了物理包裹 Cr^{3+} 的凝胶相含量,且

钢渣水化后的体积效应为释放 Cr^{3+} 提供了通道。

为进一步分析 Cr^{3+} 的固化效果,将未掺入及添加 32% 含铬钢渣的水泥制品进行 Cr^{3+} 浸出浓度分析,其结果见表 3。

表 3 不同 pH 环境下含铬钢渣及水泥制品的 Cr^{3+} 浸出浓度
Table 3 Cr^{3+} leaching concentration of Cr-containing steel slag and cement products under various pH conditions

pH	Cr^{3+} 浸出浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	
	含铬钢渣	水泥制品
1.5	20.26	2.52
2.5	18.14	2.50
3.5	18.87	2.48
4.5	16.55	2.45
5.5	15.11	1.40
6.5	14.80	1.36

从表 3 可知,在酸性环境下,经水泥固化后,钢渣中的 Cr^{3+} 浸出浓度大幅下降,因此将含铬钢渣用于水泥混合材可实现 Cr^{3+} 的固化。通过对比

《GB5085.3—2007 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别方法》文件,可发现制品的 Cr^{3+} 浸出浓度均未超过行业规定(15 mg/L),因此该水泥制品在使用过程中不会产生二次污染。

3 结论

采用钢渣处理含铬废水,并以含铬钢渣作为水泥混合材,探讨了钢渣吸附 Cr^{3+} 的效果,研究了含铬钢渣对水泥砂浆凝结时间、流动度与制品强度的影响,探讨了配方调控制品组成及结构的规律,分析了水泥固化 Cr^{3+} 的机理,主要结论如下:

1) 当含铬废水的浓度与 pH 值分别为 40 mg/L 与 6,液固比为 10:1 时,该钢渣具有较优的吸附能力,其

Cr^{3+} 吸附量与吸附率可高达 5.93 mg/g 与 85.63%。

2) 引入含铬钢渣可提高水泥砂浆流动性能,但不利于改善制品强度。当含铬钢渣添加量为 32% 时,可得到初凝时间、终凝时间及流动度分别为 176 min、286 min 与 193.2% 的水泥砂浆,养护 7 d 及 28 d 后,制品的抗压强度分别高达 31.58 MPa 与 52.64 MPa,满足了 42.5 R 等级的要求。

3) Cr^{3+} 被无定型态的凝胶相胶结是束缚其浸出活性的主要原因,水泥制品的使用不会造成二次环境污染。提高含铬钢渣添加量将既不利于丰富制品的水化产物,又造成了样品体积膨胀,因此未能提高制品的强度及环境安全性。

参考文献

- [1] Liu Shengyu, Ma Shaojian, Gao Jing, *et al.* Adsorption mechanism of steel slag adsorbent [J]. Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(1): 116–118.
(刘盛余, 马少健, 高谨, 等. 钢渣吸附剂吸附机理的研究 [J]. 环境工程学报, 2008, 2(1): 116–118.)
- [2] Wang Shuai, Xie Li, Zhou Qi. Adsorption and kinetics of chromium in aqueous solution by steel slag [J]. China Water Supply and Drainage, 2009, 25(3): 54–57.
(王帅, 谢丽, 周琪. 钢渣对水溶液中铬的吸附及其动力学研究 [J]. 中国给水排水, 2009, 25(3): 54–57.)
- [3] Zhao Yanfeng, Hu Huimin, Zhang Qianshuo. Treatment of chromium-containing wastewater by steel slag adsorption [J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(8): 1496–1498.
(赵艳峰, 胡会敏, 张谦硕. 钢渣吸附法处理含铬废水 [J]. 应用化工, 2015, 44(8): 1496–1498.)
- [4] Lim T T, Chu J, Goi M H. Effects of cement on redistribution of trace metals and dissolution of organics in sewage sludge and its inorganic waste-amended products [J]. Waste Management, 2006, 26(11): 1294–1304.
- [5] Napia C, Sinsiri T, Jaturapitakkul C, *et al.* Leaching of heavy metals from solidified waste using Portland cement and zeolite as a binder [J]. Waste Management, 2012, 32(7): 1459–1467.
- [6] Lairaksa N, Moon A R, Makul N. Utilization of cathode ray tube waste: Encapsulation of PbO-containing funnel glass in Portland cement clinker [J]. Journal of Environmental Management, 2013, 117: 180–186.
- [7] Zhou Ziyang, Yan Youping, Xu Shian, *et al.* Adsorption of low-content CA-Cu on modified kaolin [J]. Water Treatment Technology, 2018(9): 75–79.
(周梓杨, 颜幼平, 许仕岸, 等. 改性高岭土吸附低含量 CA-Cu 的研究 [J]. 水处理技术, 2018(9): 75–79.)
- [8] Arbi K, Palomo A, Fernández-Jiménez A. Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag/diatomite [J]. Ceramics International, 2013, 39(8): 9237–9245.
- [9] Xing Linlin, Yang Zhigang. Study on properties and stability of coarse aggregate of steel slag [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(4): 72–73.
(邢琳琳, 杨志刚. 钢渣粗骨料特性及其稳定性研究 [J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(4): 72–73.)
- [10] Qiang W, Yan P, Mi G. Effect of blended steel slag – GBFS mineral admixture on hydration and strength of cement [J]. Construction & Building Materials, 2012, 35(10): 8–14.
- [11] Zhao J, Wang D, Yan P, *et al.* Self-cementitious property of steel slag powder blended with gypsum [J]. Construction & Building Materials, 2016, 113: 835–842.
- [12] Zhang T, Yu Q, Wei J, *et al.* Efficient utilization of cementitious materials to produce sustainable blended cement [J]. Cement and Concrete Composites, 2012, 34(5): 692–699.
- [13] Du Y J, Wei M L, Reddy K R, *et al.* Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 271(4): 131–140.

编辑 杨冬梅