

高碳铬铁合金渣用于 C40 混凝土试验研究

杨 飞¹, 孙晓敏²

(1. 河南建筑职业技术学院, 河南 郑州 450064; 2. 郑州工商学院, 河南 郑州 451400)

摘 要:以高碳铬铁合金渣作为粗细集料来配制 C40 混凝土, 通过对含高碳铬铁合金渣混凝土抗压强度、抗氯离子渗透性能和抗碳化性能等进行试验研究, 对六价铬离子 Cr(VI) 在水泥混凝土中固化效果进行了评价。结果表明: 高碳铬铁渣骨料混凝土养护 28 d 的抗压强度高于普通 C40 碎石混凝土。由于高碳铬渣的表面多孔和较高的孔隙率, 导致用高碳铬渣制备的混凝土抗氯离子渗透性能和抗碳化性能优于对照组, 而混凝土浸泡 90 d 的铬离子表面浸出浓度低于标准规定铬离子 0.05 mg/L 的临界允许浓度, 从应用和环境的角度初步说明高碳铬铁合金渣作为骨料配制 C40 混凝土基本可行。

关键词:高碳铬铁合金渣; C40 混凝土; 抗氯离子渗透性能; 孔隙率; 表面浸出浓度

中图分类号: X757 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)03-0119-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.018

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
聊
科
研
与
作
者
互
动

Experimental study of high carbon ferrochrome slag used in C40 concrete

Yang Fei¹, Sun Xiaomin²

(1. Henan Technical College of Construction, Zhengzhou 450064, Henan, China; 2. Zhengzhou Technology and Business University, Zhengzhou 451400, Henan, China)

Abstract: In this paper the high carbon ferrochrome slag used as coarse and fine aggregate in the preparation of C40 concrete was carried out. The compressive strength and carbonization resistance of concrete containing high carbon ferrochrome slag were investigated and the solidification effect of hexavalent chromium ion in cement concrete was evaluated. The results indicate that the compressive strength of concrete with high carbon ferrochrome slag at 28 days is slightly higher than the ordinary C40 concrete. The resulted concrete with incorporation of high carbon ferrochrome slag is superior to the reference concrete regarding the resistance to chloride penetration and carbonization due to its surface porosity and high porosity. Whereas, the surface leaching concentration of concrete incorporating high carbon ferrochrome slag is relatively low and less than the critical value of 0.05 mg/L. From the perspective of application and environment, it can indicate that the preparation of C40 concrete with high carbon ferrochrome slag as aggregate is feasible.

Key words: high carbon ferrochrome slag, C40 concrete, resistance to chloride penetration, porosity, surface leaching concentration

收稿日期: 2020-02-17

基金项目: 河南省教育厅研究项目 (2020-ZZJH-133)。

作者简介: 杨飞 (1980—), 男, 河南郑州人, 硕士, 讲师, 通讯作者, 研究方向: 土木工程和水利水电工程。E-mail: 377614384@qq.com。

0 引言

近年来,随着铬铁工业快速发展,在给人类带来利益的同时,也造成了一系列的负面影响,如铬铁工业废渣排放侵占大量土地,同时造成大气污染、水污染等问题^[1]。高碳铬铁合金渣(以下简称“铬铁渣”)是通过高温冶炼高碳铬铁后排出的主要尾渣,渣中含有大量的铁粉。目前采用铁粉磁取技术回收铁粉后进行堆弃^[2]。当铬铁渣中含有六价铬 Cr(VI) 时,会对人体产生毒性并致癌,严重危害生态系统和人类居住环境^[3]。铬铁渣的无害化和资源化处理是我国铬铁行业发展中面临的重要挑战。

目前,铬铁渣的利用分为:一是水淬回收法,但水淬法存在工艺复杂、成本高等问题;二是将干渣用作铺路材料或混凝土骨料^[4-6]。丁建础^[7]利用铬渣、钡渣取代河砂制备混凝土,发现当铬渣、钡渣代替河砂质量的 50% 时,其配制混凝土的抗压强度较普通混凝土提高 20% 以上,且 Cr(VI) 浸出毒性浓度低于国家规定的标准值。程海丽^[8]用高碳铬铁合金渣作为透水混凝土骨料,研究发现,在水灰比为 0.42,胶骨比为 0.28 时,配制的透水混凝土强度可达到 C20 混凝土的要求,其混凝土连通孔隙率可达 18%。C.R. Panda^[9]分别利用铬铁渣作为细集料和粗集料配制混凝土,结果表明铬铁渣作为集料所制

混凝土抗压强度高于普通集料,Cr(VI) 可以较好地固化在水泥石中且铬铁渣混凝土具有环境安全性。虽然国内外学者对于铬铁渣在水泥混凝土中的应用取得了一些成果,但对铬铁渣作为建筑材料使用研究程度不够深入。现阶段还缺少以铬铁渣取代粗细集料对混凝土的力学性能和耐久性影响研究。

基于以上分析,笔者探讨了高碳铬铁渣作为粗细集料对 C40 混凝土抗氯离子渗透性和抗碳化性影响,评价了高碳铬铁渣混凝土环境安全性,本试验为高效利用高碳铬铁渣提供了借鉴。

1 试验原料与方法

1.1 试验原材料

以 P·O42.5 普通硅酸盐水泥和 II 级粉煤灰为主要胶凝材料,选用青海某铬铁渣为主要粗骨料,原材料的化学组成见表 1。由表 1 可知,该铬铁渣的主要化学组成为 SiO_2 (32.11%) 和 MgO (23.98%),此外,还含有 Al_2O_3 (19.54%)、 Cr_2O_3 (8.27%)、 CaO (6.72%) 和 Fe_2O_3 (3.23%)。铬铁渣的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可知,铬铁渣的主要矿物为镁橄榄石 (Mg_2SiO_4)、镁铝尖晶石 (MgAl_2O_4) 和镁铁橄榄石 ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$),这三种物相均是耐火材料中的主要矿物,没有任何水化活性或水硬性。

表 1 原材料的化学成分
Table 1 Chemical components of raw materials used in this work

种类	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Na_2O	K_2O	SO_3	LOI
水泥	21.50	5.86	59.81	2.23	2.85		0.20	0.67	2.06	3.70
粉煤灰	56.38	26.37	3.10	0.33	6.45		2.20	0.38	1.05	1.32
高碳铬铁渣	32.11	19.54	6.72	23.98	3.23	8.27	0.17	0.08	1.35	2.23

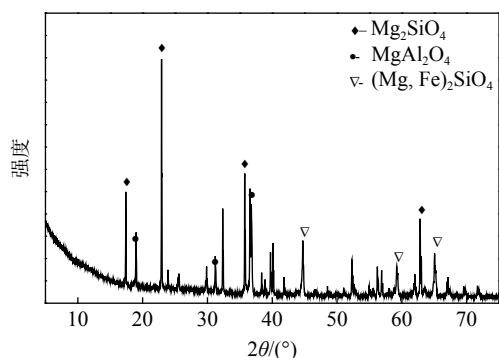


图 1 高碳铬铁渣 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of high carbon ferrochrome slag

对比组采用 II 区天然河砂作为细集料,粒径为 0 ~ 4.75 mm,细度模数为 2.6,采用粒径范围为 5 ~ 25 mm 连续级配碎石为粗集料。试验组选用铬铁渣形貌如图 2 所示,铬铁渣颜色为铁锈红块状和暗绿色粒状,且表面存在宏观可见孔洞。在试验中将铬铁渣用颚式破碎机破碎成铬铁渣碎石和碎屑,其中将粒径为 5 ~ 25 mm 连续级配代替粗集料,将 0 ~ 4.75 mm 的铬铁渣碎屑代替细集料,碎石和铬铁渣粗集料的物理性质如表 2 所示。采用江苏博特新材料有限公司生产的聚羧酸高效减水剂,其固含量为 40%,减水率为 22%。



图 2 高碳铬铁渣形貌

Fig. 2 Photograph image of high carbon ferrochrome slag

1.2 试验方法

配合比制定原则是将高碳铬渣用破碎机破碎, 通过破碎、分级, 替代普通天然碎石和河砂配制混凝土, 与普通碎石和河砂配制的混凝土的抗压强度和耐久性进行对比。铬铁渣作为粗、细集料配制 C40 混凝土配合比见表 3, 其中试样 C0 为普通碎石河砂配制的 C40 混凝土, CH1 为铬铁渣碎屑完全等质量取代河砂作为细集料配制的混凝土, CH2 为铬铁渣完全等质量取代碎石作为粗骨料制备的混凝土, CH3 为铬铁渣碎屑、铬铁渣石分别完全等质量替代碎石、河砂配制的混凝土。通过调整减水剂的掺量来维持 C40 铬铁渣混凝土的和易性。

成型混凝土采用尺寸为 100 mm×100 mm×

100 mm 的立方体试件, 在温度为 20 ℃±2 ℃ 的条件下养护 24 h 拆模, 养护龄期为 3、7、28 d, 参照《普通混凝土力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2002) 对达到养护龄期的试块进行抗压强度测试。采用快速氯离子迁移系数法 (RCM) 测试混凝土抗氯离子渗透性能, 成型的试件尺寸为 $\Phi 100$ mm×50 mm, 参照《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009) 方法进行。混凝土抗碳化性能测试采用 100 mm×100 mm×400 mm 的模具成型的混凝土试样进行加速碳化试验。试样在标准养护条件养护至 26 d 后取出在 60 ℃ 温度下烘干 48 h, 将试样保留两个相对面, 其余面用石蜡进行密封, 然后置于碳化箱内进行试验。在经过相应的测试龄期后将试样从一端劈裂, 然后在劈裂面上喷洒浓度为 1% 的酚酞溶液指示剂, 用标尺测定出相应的平均碳化深度值。利用 JSM-5610LV 型号扫描电子显微镜观察混凝土试样的形貌及界面过渡区。此外, 铬铁渣混凝土环境安全性浓参照《放射性废物固化体长期浸出试验》(GB 7023—1986) 方法进行。将硬化水泥浆体试样浸泡在去离子水中, 其中浸出液体积为试样表面积的 10 倍, 浸泡到达测试龄期计算出试样的表面浸出率。

表 2 碎石和铬铁渣的物理性质
Table 2 Physical properties of gravel and ferrochrome slag

集料	含泥量/%	表观密度/(kg·m ⁻³)	松散堆积密度/(kg·m ⁻³)	紧密堆积密度/(kg·m ⁻³)	孔隙率/%	压碎值/%
碎石	0.2	2 700	1 450	1 620	46.2	8.7
铬铁渣	0.1	3 220	1 680	1 860	48.1	5.3

表 3 高碳铬渣混凝土配合比
Table 3 Mix proportion of high carbon ferrochrome slag concrete

编号	水泥	粉煤灰	细集料		粗集料		水	减水剂
			河砂	铬铁渣碎屑	碎石	铬铁渣		
C0	340	60	775	0	1 155	0	160	4.0
CH1	340	60	0	775	1 155	0	160	4.2
CH2	340	60	775	0	0	1 155	160	4.4
CH3	340	60	0	775	0	1 155	160	4.8

2 试验结果与讨论

2.1 铬铁渣混凝土力学性能试验分析

图 3 为铬铁渣混凝土抗压强度的变化。从图 3 可以看出, 相比于对照组 C0 试样, 铬铁渣混凝土 CH1、CH2 和 CH3 的 3 d 强度发展较快, 而 28 d 强

度发展较慢。其中养护 3 d 时, 对照试样 C0 的抗压强度为 24.1 MPa, 而铬铁渣混凝土抗压强度分别为 28.4、27.1 MPa 和 26.5 MPa, 抗压强度分别增加了 17.8%、12.4% 和 9.9%。养护 28 d 时, 对照组 C0 试件强度为 44.5 MPa, 铬铁渣混凝土抗压强度分别为 46.3、45.5 MPa 和 45.3 MPa, 相对于对照组, 其强

度增长率分别为 1.8%、4.0% 和 2.2%。说明铬铁渣骨料混凝土后期强度发展速率要低于早期强度。在相同水灰比条件下, 铬铁渣混凝土的早期强度均高于普通 C40 混凝土的强度, 这是由于铬铁渣骨料多孔结构存在吸水 and 供水效应, 在养护初期的吸水效应, 使得铬铁渣骨料混凝土早期强度增加, 而后供水作用使得铬铁渣骨料附近的水泥浆体养护时间长, 导致强度进一步增大。

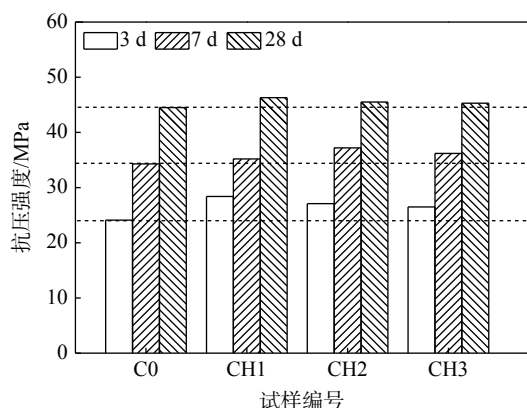


图3 铬铁渣混凝土抗压强度

Fig. 3 Compressive strength of high carbon ferrochrome slag concrete

2.2 铬铁渣混凝土抗氯离子渗透性能分析

混凝土的抗氯离子渗透性是混凝土耐久性的一项重要指标, 可以根据氯离子扩散系数评价估算混凝土使用寿命。为研究铬铁渣骨料混凝土对混凝土抗氯离子渗透性能影响, 探究了不同铬铁渣混凝土氯离子扩散系数变化, 其结果如图4所示, 由图4可知, 铬铁渣作为粗、细集料配制混凝土的氯离子扩散速率均低于空白组试样 C0。其中 C0 试件的 28 d 扩散系数达到 $8.84 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 铬铁渣混凝土 CH1、CH2 和 CH3 的 28 d 抗氯离子扩散系数分别为 5.62×10^{-12} 、 $6.02 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $6.82 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 与空白组相比分别降低了 36.4%、31.9% 和 22.8%。可以看出, 铬铁渣骨料配制混凝土抗氯离子渗透性能优于普通混凝土。混凝土中氯离子的扩散主要受氯离子渗透及固化作用影响^[10]。由于铬铁渣骨料混凝土早期强度发展较快, 保水作用促进水化程度加深, 使得更多的水化产物填充到混凝土的孔隙中, 从而吸附并阻碍氯离子扩散。而早期强度发展较慢的河砂混凝土孔隙较多, 导致氯离子扩散系数较高。

2.3 铬铁渣混凝土抗碳化性能分析

混凝土的碳化也是影响混凝土耐久性的重要因素之一。铬铁渣混凝土抗碳化性能如图5所示,

从图5可以看出, 随着碳化时间的延长, 碳化深度逐渐增大, 且对照组试样 C0 碳化程度最严重, 在 14 d 时碳化深度已经高达 7.5 mm, 28 d 的碳化深度为 10.0 mm。相比于空白组试样 C0, 硅铁铬渣混凝土试样的碳化程度都有不同程度的降低, 28 d 的碳化深度大小为 $\text{CH3} > \text{CH2} > \text{CH1}$, 可以说明, 铬铁渣作为粗、细集料均改善混凝土的抗碳化性能。分析其原因, 混凝土本身的密实性和碱性物质的含量是影响碳化的最主要因素^[11]。普通河砂混凝土具有较多的大孔隙, CO_2 更容易在普通河砂混凝土中扩散, 表现为河砂混凝土的早期碳化深度高于铬铁渣混凝土。此外, 由于铬铁渣的多孔结构, 在保水过程中使得混凝土界面过渡区致密化, 将混凝土中的部分孔隙堵塞, 使混凝土的密度和强度有所提高, 也在一定程度上阻碍了外界气体向混凝土内部扩散, 降低碳化的速度, 抑制了碳化的进一步深入。

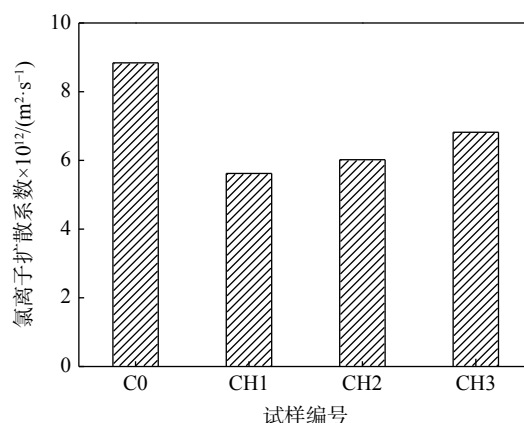


图4 铬铁渣混凝土抗氯离子扩散系数

Fig. 4 Chloride ion diffusion coefficient of high carbon ferrochrome slag concrete

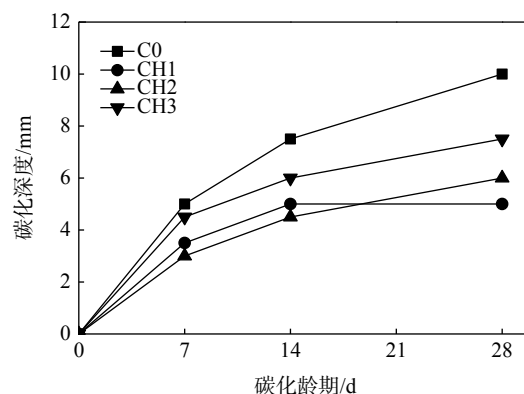


图5 铬铁渣混凝土碳化深度

Fig. 5 Carbonation depths of high carbon ferrochrome slag concrete

2.4 铬铁渣混凝土微观形貌分析

图6为铬铁渣混凝土微观形貌。由图6可以看

出,随着铬铁渣的加入,混凝土集料与水泥浆体的结合紧密程度明显增大,水泥浆体的致密度也有很大程度的提高。特别是试样 CH1,集料与水泥浆体的结合无可见间隙存在,水化浆体孔隙率较低,结构致密度较高。CH2 和 CH3 较对照组孔隙率表现出一

定的降低,但相比于 CH1 仍存在较多的孔隙和微裂纹。铬铁渣混凝土微观结构变化与抗压强度、抗氯离子渗透性能变化具有一致性,说明铬铁渣混凝土浆体致密度提高和界面过渡区的改善可以增大铬铁渣混凝土抗压强度和抗氯离子渗透性能。

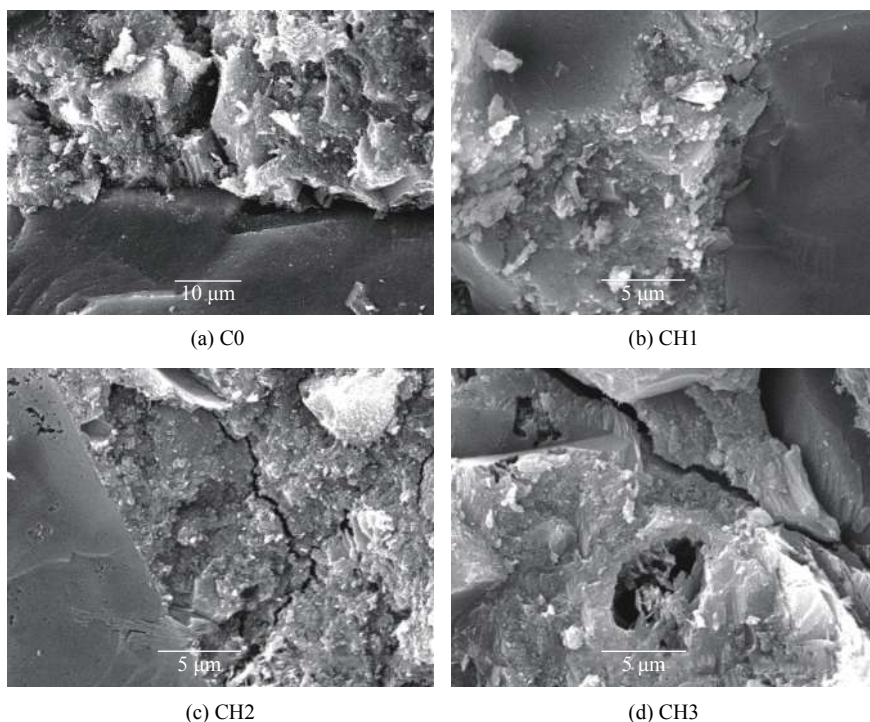


图6 铬铁渣混凝土扫描形貌
Fig. 6 SEM image of high carbon ferrochrome slag concrete

2.5 铬铁渣混凝土环境安全性分析

利用铬铁渣替代砂石集料制备混凝土的优点是可以提高铬铁渣利用,但是带来的缺点是随着铬铁渣的掺入,混凝土中铬离子的含量也会相对增加,有可能会对环境造成影响。因此,检测混凝土铬离子环境安全性十分必要。铬铁渣混凝土表面浸出浓度结果如表4所示。由表4可知,随着浸泡龄期的增加,CH1、CH2 和 CH3 混凝土试样中铬离子表面浸出浓度逐渐降低,当试件浸泡至 90 d 时,各种试样的铬离子浓度分别 0.012、0.018 mg/L 和 0.025 mg/L。这是由于浸泡龄期的增加导致水化程度的加深,产生更多水化产物填充空隙,使混凝土内部结构更加致密,从而减缓了水分的迁移,同时也降低可溶性铬离子的扩散。此外,水化产物增多会加大对铬离子固溶或吸附作用^[12],使得浸泡后期的表面浸出浓度降低。所有铬铁渣混凝土铬离子表面浸出浓度远低于世界卫生组织规定饮用水中铬离子的最高允许浓

度 0.05 mg/L。表明混凝土胶凝材料对铬离子具有较好的固化效果。因此,从环境和健康的角度初步说明高碳铬渣作为集料制备混凝土在使用过程中不会产生二次污染。

表4 铬铁渣混凝土的表面铬离子浸出浓度
Table 4 Surface chrome leaching concentration of high carbon ferrochrome slag concrete

试样	浸出浓度/(mg·L ⁻¹)		
	28 d	56 d	90 d
CH1	0.031	0.019	0.012
CH2	0.038	0.024	0.018
CH3	0.048	0.029	0.025

3 结论

以铬铁渣作为 C40 混凝土骨料,探讨了铬铁渣对 C40 混凝土力学性能、抗氯离子渗透性能和抗碳

化性能的影响,分析了铬铁渣混凝土环境安全性,主要结论如下:

1) 铬铁渣混凝土与同配合比条件下的普通 C40 混凝土相比,其早期强度发展较快,后期强度发展缓慢,最终 28 d 强度高于普通 C40 混凝土。铬铁渣骨料混凝土最高强度可达 46.3 MPa。

2) 通过对铬铁渣混凝土的耐久性研究发现,铬铁渣作为粗、细集料配制的混凝土抗氯离子渗透性能、抗碳化性能较普通 C40 混凝土要好,分析认为是由于铬铁渣表面多孔结构存在保水和供水效应,

使得水化程度加深,导致更多的水化产物填充到混凝土的孔隙中。微观结构表明,铬铁渣骨料掺入使得浆体致密度和界面过渡区得到提高,从而增大了混凝土抗氯离子渗透和抗碳化性能。

3) 铬铁渣骨料混凝土浸泡 90 d 后铬离子远低于世界卫生组织规定饮用水中铬离子的最高允许浓度 0.05 mg/L,以铬铁渣骨料制备水泥混凝土制品的使用不会造成二次环境污染。从环境和健康的角度初步说明铬铁渣可以替代天然河砂和碎石作为建筑材料使用。

参考文献

- [1] Meng Fansheng. Pollution characteristics of soils polluted by chromium slag in China[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2016, 38(6): 50–53.
(孟凡生. 中国铬渣污染场地土壤污染特征[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(6): 50–53.)
- [2] Yang Xiangxin, Li Tao. Discussion on technology of production high carbon ferrochrome of low carbon level[J]. *Ferro-alloys*, 2010, 41(1): 15–18.
(杨香新, 李涛. 低碳级高碳铬铁生产工艺探讨[J]. 铁合金, 2010, 41(1): 15–18.)
- [3] Xu Yanzhong, Qin Xuna, Liu Xianghong, *et al.* The study of chromium pollution and ecological effects[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 25(S1): 8–9.
(徐衍忠, 秦绪娜, 刘祥红, 等. 铬污染及其生态效应[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(S1): 8–9.)
- [4] Zhang Shaohua, Liu Laibao, Tan Kefeng, *et al.* Sintering research on lightweight aggregate produced from high carbon ferrochrome slag[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2014, 36(8): 12–16.
(张韶华, 刘来宝, 谭克锋, 等. 利用高碳铬铁合金渣制备轻骨料的实验研究[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(8): 12–16.)
- [5] Acharya Prasanna K, Patro Sanjaya K. Utilization of ferrochrome wastes such as ferrochrome ash and ferrochrome slag in concrete manufacturing[J]. *Waste Management & Research*, 2016; 0734242X16654751.
- [6] Shi H S, Kan L L. Study on the properties of chromium residue-cement matrices (CRCM) and the influences of superplasticizers on chromium(VI)-immobilising capability of cement matrices[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2–3): 913–919.
- [7] Ding Jianchu, Li Congjing. Study on the substitution of chromium slag and barium slag for natural sand to prepare concrete[J]. *Recycling Research*, 2004, (4): 29–31.
(丁建础, 李崇景. 铬渣钡渣代替天然砂制作混凝土的研究[J]. 再生资源研究, 2004, (4): 29–31.)
- [8] Cheng Haili, Zhang Liang, Dong Ruilong, *et al.* Experimental study on high carbon ferrochrome slag permeable concrete[J]. *Renewable Resources & Circular Economy*, 2018, 11(1): 30–32.
(程海丽, 张亮, 董瑞龙, 等. 高碳铬铁合金渣透水混凝土试验研究[J]. 再生资源与循环经济, 2018, 11(1): 30–32.)
- [9] Panda C R, Mishra K K. Environmental and technical assessment of ferrochrome slag as concrete aggregate material[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, (49): 262–267.
- [10] Tang Luping, Nilsson Lars-Olof. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars[J]. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23(2): 247–253.
- [11] Morandeau A, Thiéry M, Dangla P. Investigation of the carbonation mechanism of C-H and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties[J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 56: 153–170.
- [12] Kanagaraj J, Senthilvelan T, Panda R C, *et al.* Eco-friendly waste management strategies for greener environment towards sustainable development in leather industry: A comprehensive review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 89: 1–17.