

冶金渣胶凝材料协同固化铅的试验研究^{*}

崔孝炜^{1,2}, 狄燕清^{1,2}, 冷欣燕¹, 南宁^{1,2}, 刘璇^{1,2}, 周春生^{1,2}

(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)

摘 要:以钢渣、矿渣和脱硫石膏为原料制备胶凝材料,研究了铅离子浓度和养护工艺对胶凝材料固铅效果的影响,并利用XRD和SEM对固铅胶凝材料的水化产物进行了分析。结果表明,冶金渣胶凝材料相对于水泥具有更高的固铅效率。冶金渣胶凝材料水化产物中存在的多种协同作用是其固铅效率显著高于水泥的重要原因。

关键词:冶金渣;胶凝材料;水泥;固化;协同

中图分类号:X757 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2018)06-0103-04

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.06.021

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

CUI Xiaowei^{1,2}, DI Yanqing^{1,2}, LENG Xinyan¹, NAN Ning^{1,2}, LIU Xuan^{1,2}, ZHOU Chunsheng^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, China)

Abstract: Taking steel slag powder (SS), blast furnace slag (BFS) and desulfurization gypsum (DG) as the ingredients for cementitious materials, the effect of the concentration of lead ions and curing process on the lead fixation were studied. The hydration products of lead-containing cementitious materials were analyzed by XRD and SEM. Cementitious materials prepared with solid waste have higher lead fixation efficiency than cement materials. The various synergistic effects existing in the hydrated products of cementitious materials, are the primary reason for its superior lead fixation efficiency than that of cement.

Key words: metallurgical slag; cementitious materials; cement; stabilization; synergy

重金属污染指由重金属元素和它的化合物对环境造成的污染问题。随着矿冶行业的快速发展,铅金属已成为国内外有色金属开发和利用的重要污染物之一^[1-4]。目前,水泥是最常用的铅污染治理固化剂。Thevennin等^[5]认为,水泥基材料水化时生成的C-S-H中Ca可被Pb取代,并进入C-S-H结构中,与Ca、Si发生键接,能稳定固化在水化产物

中。王向阳^[6]进行了水泥固铅污染土化学稳定性的氯盐侵蚀作用研究,结果表明,含侵蚀性盐离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 等)的地下水环境可能会改变水泥固化污染土中重金属离子的溶出特性。刘兆鹏^[7]的研究表明,增加水泥掺量有助于提升铅的固化效果。蓝俊康等^[8]证实,水化液相中有 SO_4^{2-} 存在时, Pb^{2+} 可进入钙矾石晶格,形成Ca-Pb钙矾石 $\{(Ca,Pb)_6$

^{*} 收稿日期:2018-08-05

基金项目:陕西省自然科学基金(2017JM5125);陕西省教育厅重点科学研究计划(17JS037);商洛学院自然科学研究项目(17SKY026);商洛学院大学生创新创业训练计划项目(18-047)

作者简介:崔孝炜(1988-),男,博士,副教授,主要从事固体废弃物资源化技术研究,E-mail:cuixiaowei8899@163.com。

[Al(OH)₆]₂·3SO₄·26H₂O},使得钙矾石晶体结构发生变异。但是,水泥固化存在固化体增容比大、渗出率偏高、固化率低等问题,同时生产成本低,阻碍了该技术的大规模应用。因此有必要研究新型的胶凝材料,以促进重金属污染治理行业的发展。本文将利用钢渣、矿渣等冶金行业固废为原料制备胶凝材料,研究其协同水化反应过程中的固铅性能。

1 试验原料及研究方法

1.1 试验原料

钢渣:选用由某钢铁提供的热泼法钢渣,其XRD图谱如图1,钢渣中含有较多的玻璃相,同时由于RO相的存在,使得其活性较低。

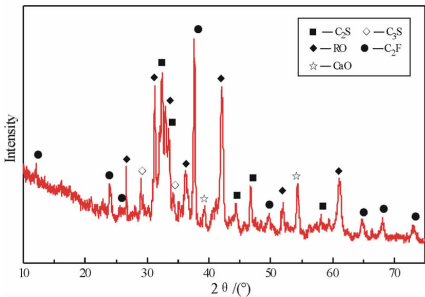


图1 钢渣的XRD图谱
Fig.1 XRD spectrum of steel slag

矿渣:采用高炉水淬矿渣,其XRD图谱见图2,从图2中可以看出,矿渣主要物相为钙铝黄长石。

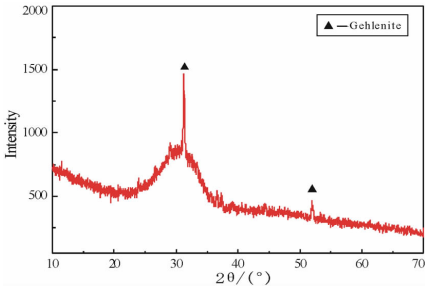


图2 矿渣的XRD图谱
Fig.2 XRD spectrum of slag

石膏:采用脱硫石膏。原料的化学成分分析结果见表1。

表1 主要原料化学成分分析结果 /%									
原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
钢渣	18.16	6.24	17.66	42.58	5.26	0.29	0.12	0.12	1.60
矿渣	26.15	13.49	2.96	41.41	10.09	0.83	0.27	0.35	1.67
脱硫石膏	3.14	1.48	0.71	45.31	0.58	47.26	0.10	0.35	0.07

硝酸铅:化学纯。
水泥:P·I 32.5 硅酸盐水泥。

1.2 研究方法

(1)胶凝材料的制备:将破碎后的钢渣采用球磨机进行粉磨,试验中所用的球磨机为SMΦ500×500试验磨。将钢渣、矿渣、石膏分别粉磨至比表面积为560、580、640 m²/kg,将钢渣、矿渣、石膏按比例混合制备钢渣-矿渣基胶凝材料(简称“胶凝材料”)。

(2)胶凝材料固铅性能研究:将Pb(NO₃)₂配制成Pb²⁺质量浓度分别为0.1%、0.3%、0.5%的Pb(NO₃)₂溶液,水胶比0.20,与胶凝材料混合均匀,制备出含铅净浆试样,分别研究离子浓度和养护温度对固铅效率的影响。同时利用P·I 32.5水泥制备固铅试样作为对照。

在养护龄期为3 d、7 d和28 d时分别取样,参照HJ 557—2009《固体废物浸出毒性方法——水平振荡法》,对含铅净浆试样进行浸出试验,浸出液中Pb²⁺的浓度按照GB 5085.3—2007《浸出毒性鉴别标准》的规定,采用电感耦合等离子体光谱仪测定Pb²⁺浓度,研究胶凝材料的固铅效果。

(3)胶凝材料协同固铅机理研究:按照(2)所述方法制备净浆试样,采用标准养护,利用XRD和SEM对胶凝材料的水化机理进行分析。

2 结果分析与讨论

2.1 离子浓度对胶凝材料固铅效率的影响

不同龄期胶凝材料的固铅试样浸出结果见表2所示。

表 2 含铅净浆试样的浸出结果							
Table 2 Leaching results of lead – containing samples							
编号	试验配比				Pb ²⁺ 浓度/(mg · L ⁻¹)		
	钢渣	矿渣	石膏	铅溶液	3 d	7 d	28 d
A1				0.1%	ND	ND	ND
A2	30%	60%	10%	0.3%	ND	ND	ND
A3				0.5%	ND	ND	ND
B1				0.1%	0.10	0.07	0.005
B2	P · I 32.5 水泥			0.3%	0.10	0.09	0.004
B3				0.5%	0.15	0.13	0.11

注:ND表示低于检出限0.005 mg·L⁻¹。

从表2中水泥试样铅离子浓度浸出结果来看,随着养护龄期的增加,铅离子浸出浓度逐渐变小,这

表明,随着水化反应的深入,水化产物数量逐渐增多,铅离子更容易被固定到水化产物之中。从表 2 可以看出,在相同龄期时,胶凝材料试样对铅的固化作用要明显优于水泥,胶凝材料固化样品 3、7、28 d 龄期铅浸出质量浓度均低于地下水环境质量Ⅲ类标准 $0.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而相同龄期时,水泥试样的铅离子浸出浓度明显偏高。水泥试样只有到 28 d 龄期以后,掺入低浓度含铅溶液试样的浸出浓度低于地下水环境质量Ⅲ类标准。胶凝材料相比水泥有更好的固铅效率,这可能与胶凝材料水化产物中钙矾石和沸石相比较多有关。有研究结果表明,铅离子能够进入到钙矾石和沸石相的晶体结构中,从而被固化^[8]。

2.2 高温养护条件下胶凝材料固铅试样的浸出浓度

由于丹江流域常年室外温度大多时候都在 30℃左右,因此,本节对试样进行 30℃养护,研究高温养护条件下胶凝材料的固铅效率。高温养护时胶凝材料固铅试样的浸出结果见表 3。

表 3 高温养护时含铅试样的浸出结果

Table 3 Leaching results of lead-containing samples curing at 30℃

编号	试验配比				Pb ²⁺ 浓度/(mg·L ⁻¹)		
	钢渣	矿渣	石膏	铅溶液	3 d	7 d	28 d
C1	30%	60%	10%	0.5%	ND	ND	ND
D1	P·I 32.5	水泥		0.5%	0.10	0.05	0.003

从表 3 可以看出,高温养护时,胶凝材料固铅试样各个龄期的浸出结果均低于地下水环境质量Ⅲ类标准 $0.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的要求。水泥固铅试样各个龄期的浸出浓度要明显低于标准养护时的浓度。30℃养护下水泥试样 28 d 龄期的铅离子浸出浓度较 3 d 和 7 d 龄期降低的幅度更大,使得水泥试样 28 d 龄期的铅离子浸出浓度大幅降低,可见利用水泥固化稳定化铅离子更适合在 30℃下进行^[9]。

2.3 固铅试样的 XRD 分析

图 3 和图 4 分别为冶金渣胶凝材料和水泥固铅试样的 XRD 图谱。其中 A0 和 B0 分别代表未掺入含铅溶液的试样。

从图 3 可以看出,胶凝材料水化产物中主要钙矾石 (AFt) 和未参与水化反应的 C3S 和石膏 ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。与图 3 相比,图 3 和图 4 最大的差异在于水泥试样水化产物中含有较为明显的羟钙

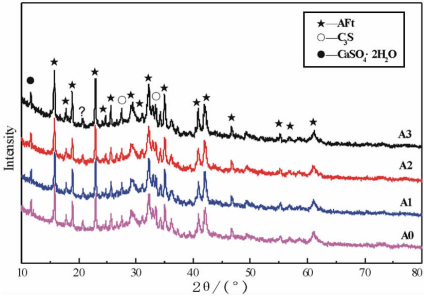


图 3 胶凝材料固铅试样 28 d 的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD pattern of cementitious materials after lead solidification for 28 days

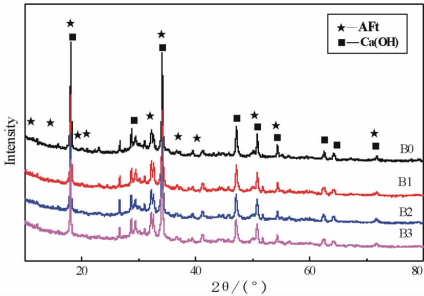


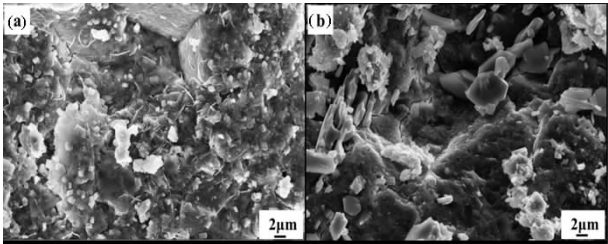
图 4 水泥固铅试样 28 d 的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD pattern of cement after lead solidification for 28 days

石 [$\text{Ca}(\text{OH})$] 衍射峰,而钢渣-矿渣基胶凝材料试样的水化产物 XRD 图谱中仅有钙矾石 (AFt) 的衍射峰。但是,钢渣-矿渣基胶凝材料试样中 AFt 的衍射峰要明显多于水泥试样。

从图 3 中还可以看出,与 A0 相比,固铅试样在 26.61° 、 30.98° 处的衍射峰强度变弱,峰形发生微小改变,表明 AFt 的结晶度变差,主要是因为铅离子的加入抑制了胶凝材料水化反应的进行,同时还有部分铅离子进入到水化产物内部导致其结构发生变异所致^[9]。

2.4 含铅试样的 SEM 照片

图 5 为冶金渣胶凝材料固铅试样和水泥固铅试样 28 d 龄期时的 SEM 照片。



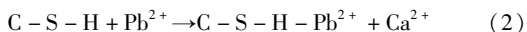
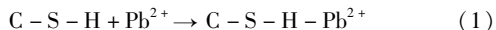
(a) 胶凝材料固铅试样; (b) 水泥固铅试样
图 5 固铅试样 28 d 时的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of the materials after lead solidification for 28 days

从图 5 中可以看出,在 28 d 龄期时,胶凝材料固铅试样和水泥固铅试样均生成了 C-S-H 凝胶和 AFt 晶体,但是形貌和数量上略有不同。图 5(b) 水泥试样水化产物主要是呈六方板状的羟钙石和 C-S-H 凝胶,仅有少量钙矾石存在于孔洞当中,另外,试样中裂纹纵横分布,结构相对松散;而图 5(a) 矿渣-钢渣基试样水化产物主要是针状钙矾石穿插在团聚状 C-S-H 凝胶当中,形成致密的结构。这也可能是矿渣-钢渣基胶凝材料比水泥固化铅效果好的原因之一。

2.5 冶金渣胶凝材料的固铅机理

在钢渣-矿渣为核心原料制备的冶金渣胶凝材料体系中,由于钢渣中的金属氧化物($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO}$)的含量极高,在大量钢渣掺入以后,会显著增加胶凝体系的 pH 值,体系碱度的增加,有助于促进矿渣的进一步水解。钢渣中二价金属氧化物既是激发矿渣形成 C-S-H 凝胶的物质基础,也是在石膏的参与下夺取矿渣中的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 形成含铁钙矾石类复盐的物质基础。矿渣中具有潜在水硬活性的硅(铝)氧四面体较多,是水泥熟料的 2~3 倍,而且矿渣中 $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO} + \text{MgO})$ 的摩尔比在 0.9 以上。矿渣的大量解离,又会吸收体系中的 Ca^{2+} ,促进钢渣的解离。在钢渣和脱离石膏的协同激发作用下,矿渣中更多的硅氧四面体和铝氧四面体解离出来,生成更多的 C-S-H 凝胶和 AFt,使得有更多的铅离子被固化^[10]。另一方面,钢渣和脱离石膏所提供的 Ca^{2+} 、 OH^- 和 SO_4^{2-} 促进了含铅钙矾石类复盐矿物的形成,使得部分铅离子以类质同像置换的方式进入到晶格内部,从而更多地被固化^[11]。

有研究表明,C-S-H 凝胶对 Pb^{2+} 有吸附作用,对于掺杂 Pb^{2+} 的 C-S-H 凝胶,可能发生如式(1)和式(2)所示^[8]:



另外,铅离子还可能以类质同相的形式进入到钙矾石和沸石相的晶体结构之中。胶凝材料水化反

应过程中生成的 C-S-H 凝胶的吸附作用, Pb^{2+} 以类质同相进入 AFt 和含铁钙矾石类复盐结构内部等的协同作用,使得 Pb^{2+} 能够很好地被固化。

3 结论

(1) 冶金渣胶凝材料相对于水泥具有更高的固铅效率。离子浓度和养护温度对胶凝材料固铅效率影响不大,但是较高温度养护能够有效提高水泥后期的固铅效率。

(2) 胶凝材料水化生成的 C-S-H 凝胶对 Pb^{2+} 的吸附作用, Pb^{2+} 以类质同相进入 AFt 和复盐结构内部等的协同作用,是其固铅效率显著高于水泥的重要原因。

(3) 利用冶金渣胶凝材料固化重金属具有重要价值,有待进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 侯艳伟,安增莉,方青松. 城市土壤重金属铅污染研究现状[J]. 环境科学导刊,2011,30(1):58-62.
- [2] 林星杰. 铅冶炼行业重金属污染现状及防治对策[J]. 有色金属工程,2011,1(6):23-27.
- [3] 房增强. 铅锌矿区土壤重金属污染特征及稳定化研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京),2016.
- [4] 杜延军,谭钟杨. 水泥固化处理重金属污染土的研究进展[C]. 第十届全国地基处理学术讨论会,南京:东南大学出版社,2008:185-187.
- [5] Thevenin G, Pera J. Interaction between lead and different binders[J]. Cem. concr. res. 1999, 29(10):1605-610.
- [6] 王向阳,刘晶晶,查甫生,等. 氯盐侵蚀作用对水泥固化铅污染土化学稳定性的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版),2016,46(S1):169-173.
- [7] 刘兆鹏,杜延军. 水泥固化铅污染粘土的 pH-Dependent 试验研究[J]. 南京工程学院学报(自然科学版),2013,11(4):47-51.
- [8] 蓝俊康,丁凯,吴孟. 钙矾石对 Pd(II) 的化学俘获[J]. 桂林工学院学报,2009,29(4):531-533.
- [9] 阎爱云,倪文,黄晓燕,等. 膏体充填用矿渣——钢渣基胶结剂协同固化 Pb^{2+} [J]. 工程科学学报,2016,38(7):899-905.
- [10] 崔孝炜,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.
- [11] 吴贝. 钙矾石对重金属的固化及稳定性研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2011.

引用格式:崔孝炜,狄燕清,冷欣燕,等. 冶金渣胶凝材料协同固化铅的试验研究[J]. 矿产保护与利用,2018(6):103-106.

CUI Xiaowei, DI Yanqing, LENG Xinyan, et al. Study on the stabilization of Pb^{2+} by cementitious materials prepared with metallurgical slag[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2018(6):103-106.