

硫酸亚铁替代石膏对水泥中 Cr(VI) 降低和水泥性能的影响

王 缘, 王 智*, 谭 斌, 黄钺维, 崔茂煊

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400030)

摘要: 硫酸亚铁在水泥中还原六价铬 Cr(VI) 时, 其用量较高会增加水泥中 SO_3 的含量, 并且会降低水泥的抗压强度等性能。因硫酸亚铁与石膏都属于硫酸盐, 具有相似性, 且可延长水泥的凝结时间, 故可用硫酸亚铁部分替代水泥中的石膏, 研究硫酸亚铁替代石膏后对水泥中 Cr(VI) 含量和水泥净浆中 Cr(VI) 溶出量的影响, 并研究了硫酸亚铁替代石膏后对水泥凝结时间、抗压强度和水化产物等性能的影响。结果表明: 当硫酸亚铁替代 0.3% 的石膏时, Cr(VI) 含量从 11.8 mg/kg 降到 2 mg/kg 以下且不会降低水泥 28 d 的抗压强度, 硫酸亚铁替代石膏后会促进钙矾石的形成, 延长水泥净浆的凝结时间; 当硫酸亚铁替代量小于 1.0% 时会促进水泥的水化; 硫酸亚铁替代石膏后会降低水泥净浆中水溶性 Cr(VI) 的溶出, 且 28 d 时水溶性 Cr(VI) 的溶出量为 0。

关键词: 硫酸亚铁; 六价铬含量; 石膏; 凝结时间; 抗压强度; 六价铬溶出

中图分类号: TU525 文献标志码: A 文章编号: 1673-4602(2024)05-0027-06

Effect of replacing gypsum by ferrous sulfate on Cr(VI) reduction in cement and cement properties

WANG Yuan, WANG Zhi*, TAN Bin, HUANG Chengwei, CUI Maoxuan

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: When ferrous sulfate is used to reduce hexavalent chromium Cr(VI) in cement, its high dosage will increase the content of SO_3 in cement and reduce the compressive strength of cement. Because ferrous sulfate and gypsum all belong to sulfate, and they are similar to each other in properties and can prolong the setting time of cement, ferrous sulfate can be used to partially replace gypsum in cement. The effects of replacing gypsum by ferrous sulfate on the content of Cr(VI) in cement and the dissolution of Cr(VI) in cement paste were studied. In addition, the effects of replacing gypsum by ferrous sulfate on the setting time, compressive strength and hydration products of cement were studied as well. The results show that when 0.3% gypsum is replaced by ferrous sulfate, the content of Cr(VI) decreases from 11.8 mg/kg to less than 2 mg/kg without reducing the compressive strength of cement at 28 d. The replacement of gypsum by ferrous sulfate will promote the formation of ettringite and prolong the setting time of cement paste. When the replacement amount by

收稿日期: 2023-08-02

基金项目: 重庆市自然科学基金资助项目 (CSTB2022NSCQ-MSX0647)

作者简介: 王 缘 (1995—), 男, 山西临汾人。博士, 研究方向为固体废弃物综合利用。E-mail: wangyuan9558@163.com。

* 通信作者: 王 智 (1968—) 男, 重庆市沙坪坝区人。博士, 教授, 主要从事功能材料、固体废弃物资源化等方面的研究。
E-mail: cqwangzhi@126.com。

ferrous sulfate is less than 1.0%, it will promote the hydration of cement. The replacement of gypsum by ferrous sulfate will reduce the dissolution of water-soluble Cr(VI) in cement paste, and the dissolution of water-soluble Cr(VI) is 0 at 28 d.

Key words: ferrous sulfate; hexavalent chromium content; gypsum; setting time; compressive strength; hexavalent chromium dissolution

水泥生产过程中,石灰岩、黏土、铁尾矿等原料会带入铬元素,在回转窑的高温 and 氧化条件下,原料中的三价铬 Cr(III)会被氧化为六价铬 Cr(VI)^[1],从而增加了水泥中的 Cr(VI)含量。Cr(VI)不易被分解且为吞入性毒物,可通过皮肤接触、呼吸道吸入、环境接触等途径对人体造成过敏等危害,甚至可能致癌^[2-3]。因为水泥中的水溶性铬(VI)对工人^[2]和环境都具有较大的危害,目前许多国家和地区对水泥中的水溶性铬(VI)进行了限制。我国发布的《水泥中水溶性铬(VI)的限量基测试方法》(GB 31893—2015)中限制水泥中的水溶性铬(VI)的含量应不大于 10 mg/kg。所以水泥中 Cr(VI)的降低是必要的。

降低水泥中 Cr(VI)的主要措施是加入一定量的还原剂,将 Cr(VI)还原为 Cr(III),常用的水泥 Cr(VI)还原剂有亚铁盐、亚锡盐、锰盐、硫化物、醛类和矿渣等。硫酸亚铁因性价比高而常用于水泥中降铬,但与其他降铬剂相比,硫酸亚铁降铬效率较低,故其用量较大^[4-5],由于其用量较大,导致水泥中 SO₃ 的含量增加。其次也有研究发现硫酸亚铁会延长水泥的凝结时间^[6]和降低其抗压强度^[7]等,影响水泥的正常使用,所以硫酸亚铁应用在水泥中降铬时,具有降铬效率低、用量大等缺点,并且会延长水泥的凝结时间和降低水泥的强度。

根据硫酸亚铁可以延长水泥凝结时间的特点,并且硫酸亚铁与水泥中的石膏相似,可考虑用硫酸亚铁部分替代水泥中的石膏,不仅可以解决硫酸亚铁用量大导致水泥中 SO₃ 含量增加的问题,也可以降低硫酸亚铁对水泥凝结时间和抗压强度的影响。试验用不同量的硫酸亚铁替代水泥中的石膏,研究硫酸亚铁替代石膏后对水泥 Cr(VI)含量、凝结时间、抗压强度、水化产物以及 Cr(VI)溶出的影响,探讨硫酸亚铁替代石膏后对水泥中 Cr(VI)的降低和水泥性能的影响。

1 试验

1.1 原材料

硅酸盐水泥熟料被磨细并通过 200 目筛,其化学成分如表 1 所示,石膏为 CaSO₄ · 2H₂O,本文所用硫酸亚铁为七水合硫酸亚铁 FeSO₄ · 7H₂O,硫酸亚铁和石膏在使用过程中均磨细过 100 目筛。本试验使用水溶性 Cr(VI)含量为 11.8 mg/kg 的熟料。

表 1 熟料化学组成

	表 1 熟料化学组成								%
熟料	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
质量分数	70.17	15.02	3.48	4.03	2.92	1.24	1.45	0.34	1.10

注:LOI为烧失量。

1.2 配合比设计

试验主要是用硫酸亚铁替代水泥中的石膏,保持水泥中 SO₃ 的质量分数不变。硫酸亚铁的掺量按水泥质量的 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、1.0% 和 1.5% 取代相同摩尔的石膏。水胶比为 0.3。试验配合比见表 2。

1.3 凝结时间和抗压强度

凝结时间的试样按表 2 的配合比配制,水胶比为 0.3,参照标准《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检测方法》(GB/T 1346—2001)使用维卡仪进行测试;抗压强度试件按表 2 配合比进行成型,水胶比为 0.3,参照《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—1999)进行测试,抗压强度测试后破碎的试块用于 Cr(VI)浸出试验和微观试验测试。

表2 配合比

组别	熟料/g	石膏		硫酸亚铁			水灰比
		质量/g	物质的量/mol	取代量/%	质量/g	物质的量/mol	
1	100.00	0	0		0	0	0.3
2	93.12	6.880	0.040 00	0	0	0	0.3
3	93.12	6.818	0.039 64	0.1	0.1	0.000 36	0.3
4	93.12	6.756	0.039 28	0.2	0.2	0.000 72	0.3
5	93.12	6.694	0.038 92	0.3	0.3	0.001 08	0.3
6	93.12	6.632	0.038 56	0.4	0.4	0.001 44	0.3
7	93.12	6.570	0.038 20	0.5	0.5	0.001 80	0.3
8	93.12	6.260	0.036 40	1.0	1.0	0.003 60	0.3
9	93.12	5.950	0.034 60	1.5	1.5	0.005 40	0.3

1.4 水泥铬含量测试

水泥中的水溶性 Cr(VI)含量的测试采用二苯碳酰二肼分光光度计法测试,将水泥和水按 1:1 混合,在磁力搅拌机上搅拌 15 min,然后用布氏漏斗过滤得到含水溶性 Cr(VI)的滤液^[5]。根据水溶性 Cr(VI)与二苯碳酰二肼在波长为 540 nm 下的显色反应测试水泥中的水溶性 Cr(VI)含量。使用的分光光度计为 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计。

1.5 铬浸出测试

毒性浸出测试参照《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010),在毒性浸出测试过程中,破碎的试样通过筛分至 2.5~5 mm,浸取剂为根据《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300—2007)配制的 pH 值为 2.64±0.05 的醋酸缓冲溶液,液固比为 m (醋酸缓冲液): m (破碎的试样)=20:1,将破碎的试样与醋酸缓冲液按比例混合后在水平振荡器中震荡 8 h,静置 16 h,用 45 μm 的滤膜进行过滤,滤液用来测试 Cr(VI)含量,Cr(VI)含量的测试采用二苯碳酰二肼分光光度计法测试。

2 结果与讨论

2.1 硫酸亚铁替代石膏后对水泥中 Cr(VI)含量的影响

硫酸亚铁在水泥中降低 Cr(VI)的机理是硫酸亚铁中的亚铁离子(Fe^{2+})将水泥中的 Cr(VI)还原为毒性较小的 Cr(III),如式(1)所示^[6],以满足水泥使用过程中对 Cr(VI)含量的要求,研究硫酸亚铁替代石膏后对水泥中 Cr(VI)的含量的影响是基础研究。表 3 为硫酸亚铁替代石膏后对水泥中水溶性 Cr(VI)含量的影响,可以看出随着硫酸亚铁替代量的增加,水溶性 Cr(VI)含量降低,且当硫酸亚铁替代量的大于等于 0.3%时,水泥中水溶性 Cr(VI)含量小于 2 mg/kg。说明硫酸亚铁替代石膏后也可降低水泥中水溶性 Cr(VI)的含量,为硫酸亚铁替代石膏降低水泥中的水溶性 Cr(VI)含量提供了研究基础。考虑到硫酸亚铁替代量较少时并不能满足水泥中水溶性 Cr(VI)含量小于 2 mg/kg 的要求,所以水泥性能测试只对硫酸亚铁取代量为 0%、0.5%、1.0%和 1.5%的配合比进行。



表3 Cr(VI)含量

	mg/kg								
组别	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cr(VI)含量	11.80	9.89	5.68	2.90	1.52	0.74	0.66	0.58	0.46

2.2 硫酸亚铁替代石膏后对水泥凝结时间的影响

石膏在水泥中起调节凝结时间的作用,硫酸亚铁和石膏虽然相似,但其溶解度和阳离子不同,硫酸亚

铁替代石膏后也可能会对水泥的凝结时间产生一定的影响,所以研究硫酸亚铁替代石膏后对水泥凝结时间的影响是非常必要的。图1为硫酸亚铁替代石膏后对水泥凝结时间的影响。首先,从图1中可以看出在熟料中掺入石膏后会延长水泥的凝结时间,是因为石膏会与铝酸三钙(C_3A)反应生成钙矾石并覆盖在水泥颗粒表面,延缓水泥的水化,从而延长水泥的凝结时间。其次可以看到硫酸亚铁替代石膏后,随着硫酸亚铁替代量的增加,水泥的凝结时间延长,是因为硫酸亚铁的溶解度高于石膏的溶解度,会增加水泥净浆中 SO_4^{2-} 的浓度,促进钙矾石的形成,从而延长凝结时间。而随着硫酸亚铁替代量的增加,水泥净浆的初凝与终凝的时间差在不断地缩短,是因为硫酸亚铁中的硫酸根离子具有缓凝作用,而亚铁离子还原 $Cr(VI)$ 后被氧化为铁离子,铁离子会与水化产物 OH^- 反应从而促进水泥水化^[8],随着硫酸亚铁替代量的增加,铁离子的促进作用增加,所以随着硫酸亚铁替代石膏量的增加,初凝与终凝的时间差在不断地缩短。

2.3 硫酸亚铁替代石膏后对水泥抗压强度的影响

目前用硫酸亚铁在水泥中降铬的同时都会降低水泥的抗压强度^[4],所以硫酸亚铁替代石膏后对水泥抗压强度的影响研究是非常重要的。图2为硫酸亚铁替代石膏后对水泥净浆抗压强度的影响。可以看出,硫酸亚铁替代石膏后,除1d的抗压强度外,其余龄期的抗压强度均有所增加,是因为硫酸亚铁的加入会延长凝结时间,影响水泥的早期水化,从而影响其早期强度。随着龄期的增加,硫酸亚铁替代石膏后的水泥强度均有所增长,是因为少量的硫酸亚铁可以促进水泥水化,进而提高水泥的抗压强度^[8]。所以硫酸亚铁替代石膏后会降低水泥的早期强度,但是会增加后期的抗压强度。

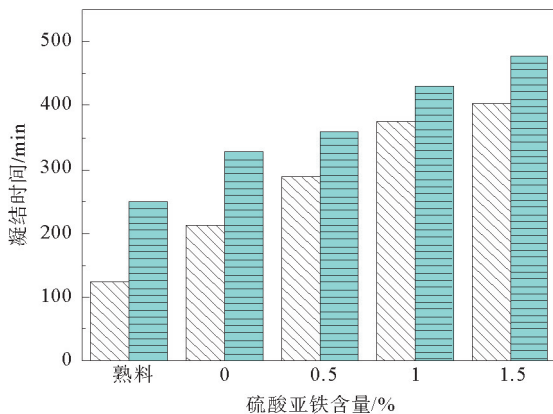


图1 硫酸亚铁替代石膏后水泥的凝结时间

▨ 初凝; ▨ 终凝

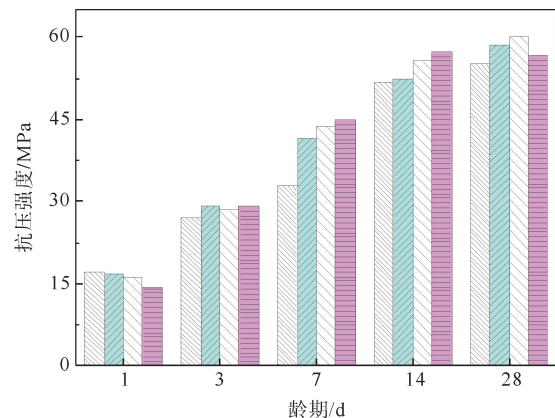


图2 硫酸亚铁替代石膏后水泥的抗压强度

▨ 0; ▨ 0.5%; ▨ 1.0%; ▨ 1.5%

2.4 硫酸亚铁替代石膏后对水泥水化产物的影响

图3为硫酸亚铁替代石膏后水泥水化1和28d的XRD图谱。从图3可看到水化产物氢氧化钙和钙矾石,以及未水化的熟料矿物硅酸三钙(C_3S)和硅酸二钙(C_2S),没有看到铝酸三钙(C_3A)的峰,说明 C_3A 都已反应。可以看出硫酸亚铁替代石膏后不会改变水泥水化产物的种类。从图3(a)的XRD图谱中可以看到随着硫酸亚铁替代量的增加,钙矾石有所增加,与WANG等^[8]的试验结果相同,是因为硫酸亚铁的溶解度较石膏的溶解度高,溶出的硫酸根离子会促进钙矾石的形成,延长凝结时间,从而延缓了早期的水泥水化,导致抗压强度降低。从3(b)的XRD图谱中可以看出钙矾石的峰并未变化,当硫酸亚铁的替代量为0.5%和1.0%时, C_3S 的峰都有所降低,当硫酸亚铁的替代量为1.5%时, C_3S 的峰却有所提高,说明当硫酸亚铁的替代量小于1.0%时会促进水泥水化,提高水泥的抗压强度,与图2中的抗压强度结果相同。

2.5 硫酸亚铁替代石膏后对 $Cr(VI)$ 溶出的影响

根据环保要求, $Cr(VI)$ 的限值为 5.0 mg/L ^[9],尽管在硫酸亚铁的还原作用下, $Cr(VI)$ 会被还原为 $Cr(III)$,但是剩余的 $Cr(VI)$ 仍然存在溶出的危险。图4为硫酸亚铁替代石膏后不同龄期下水溶性 $Cr(VI)$ 的溶出浓度。可以看出随着龄期的增加,水溶性 $Cr(VI)$ 的溶出量降低。主要有两个原因:①部分水溶性 $Cr(VI)$ 参与水泥水化^[10-11]生成含铬的水化产物,如在高pH条件下形成低溶解度的铬酸钙

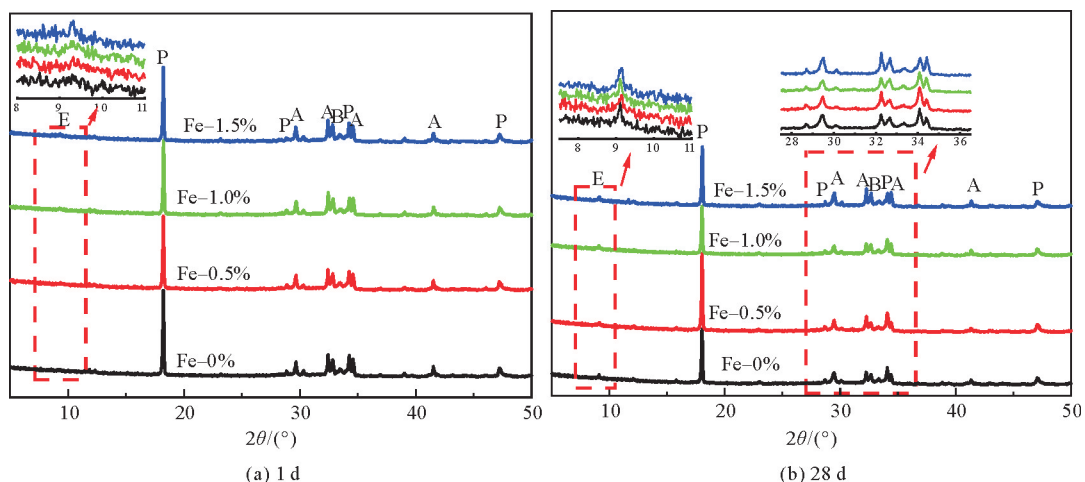


图 3 水泥水化1 和28 d的XRD图谱
A—C₃S; B—C₂S; P—氢氧化钙; E—钙矾石

(CaCrO₄)^[12-14], 如式(2)所示, 以及 CrO₄²⁻ 会参与形成 Cr(VI)-钙矾石(3CaO · Al₂O₃ · 3CaCrO₄ · 32H₂O)^[15-16]等, 如式(3)所示, 随着时间的增加, 反应程度更好, 固化得更多, 水溶性 Cr(VI)溶出浓度降低。②随水泥水化程度的增加, 密实度增加, 对水溶性 Cr(VI)的物理吸附性能更好^[17]。从图 4 中可以看出, 随硫酸亚铁替代量的增加, 水溶性 Cr(VI)的溶出浓度降低, 并且硫酸亚铁替代石膏后, 水泥净浆中 Cr(VI)的溶出浓度均小于 5.0 mg/L, 满足环保的要求, 且 28 d 时, 水溶性 Cr(VI)的溶出量均降为 0 mg/L。

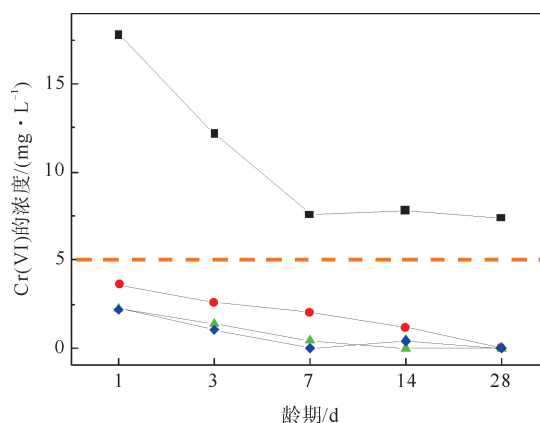
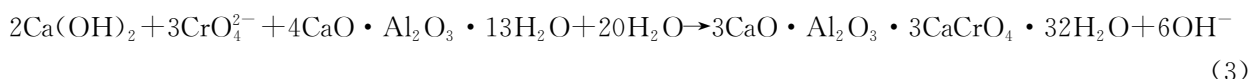


图 4 硫酸亚铁替代石膏后水溶性Cr(VI)溶出量
—■—0%; —●—0.5%; —▲—1.0%; —◆—1.5%



3 结论

- 1) 硫酸亚铁替代石膏后可以将水泥中的 Cr(VI)还原为 Cr(III), 降低水泥中的水溶性 Cr(VI)含量。
- 2) 硫酸亚铁替代石膏后会延长水泥凝结时间, 在一定程度上促进水化, 提高水泥的抗压强度; 硫酸亚铁替代石膏后不影响水化产物的种类。
- 3) 根据水溶性 Cr(VI)的浸出试验, 水泥浆体 28 d 时的水溶性 Cr(VI)的溶出量均降为 0, 满足环保的要求, 少量硫酸亚铁替代石膏可以有效地降低水泥水化后 Cr(VI)的溶出。

参考文献(References):

[1] 汪学新. 水泥工业消除铬害的可行途径[J]. 新世纪水泥导报, 2004(S1):132-135.
WANG Xuexin. Possible ways to eliminate chromium hazard in cement industry[J]. Cement Guide for New Epoch, 2004(S1):132-135.

[2] KAMALUDIN N H, JALALUDIN J, TAMRIN S B M, et al. Exposure to silica, arsenic, and chromium(VI) in cement workers: A probability health risk assessment[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2020, 20:2347-2370.

[3] ESTOKOVA A, PALASCAKOVA L, KANUCHOVA M. Study on Cr(VI) leaching from cement and cement composites[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, 15(4):824.

- [4] DEVESH S, REKHA S. Effect of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ added as chromium (VI) reducers in ordinary portland cement[J]. *Oriental Journal of Chemistry*, 2015, 31(1): 519-526.
- [5] ERDEM E, GÜNGÖRMÜŞ H, KILINÇARSLAN R. The investigation of some properties of cement and removal of water soluble toxic chromium(VI) ion in cement by means of different reducing agents[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 124: 626-630.
- [6] 王德懂, 王胜民, 赵晓军. 水泥中六价铬抑制剂的现状及发展[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(5): 1625-1631.
WANG Dedong, WANG Shengmin, ZHAO Xiaojun. Research status and development of hexavalent chromium inhibitor in cement[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(5): 1625-1631.
- [7] 赵宏波, 刘铁军, 韩晓东. 水泥生产中六价铬的来源与控制研究[J]. *中国水泥*, 2021(2): 96-99.
ZHAO Hongbo, LIU Tiejun, HAN Xiaodong. Study on the source and control of hexavalent chromium in cement production[J]. *China Cement*, 2021(2): 96-99.
- [8] WANG Y, WANG Z, JIANG L B, et al. Effect of ferrous sulfate replacing gypsum on properties and reducing Cr (VI) of cement paste[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 69: 106295.
- [9] ZHANG M, YANG C, ZHAO M, et al. Immobilization of Cr (VI) by hydrated portland cement pastes with and without calcium sulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 242-251.
- [10] LEISINGER S M, BHATNAGAR A, LOTHENBACH B, et al. Solubility of chromate in a hydrated OPC[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 48: 132-140.
- [11] OMOTOSO O E, IVEY D G, MIKULA R. Hexavalent chromium in tricalcium silicate: Part I Quantitative X-ray diffraction analysis of crystalline hydration products[J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(2): 507-513.
- [12] WANG S, VIPULANANDAN C. Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement leachability and XRD analyses[J]. *Cement & Concrete Research*, 2000, 30(3): 385-389.
- [13] JAIN N, GARG M. Effect of Cr(VI) on the hydration behavior of marble dust blended cement; Solidification, leachability and XRD analyses[J]. *Construction and Building Materials*, 2008, 22(8): 1851-1856.
- [14] LASHERAS-ZUBIATE M, NAVARRO-BLASCO I, FERNÁNDEZ J M, et al. Encapsulation, solid-phases identification and leaching of toxic metals in cement systems modified by natural biodegradable polymers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 233/234: 7-17.
- [15] PARK J Y, KANG W H, HWANG I. Hexavalent chromium uptake and release in cement pastes[J]. *Environmental Engineering Science*, 2006, 23(1): 133-140.
- [16] RAE R, GRAHAM M C, KIRK C A. Investigating the hydration of C_3A in the presence of the potentially toxic element chromium—a route to remediation? [J]. *RSC Advances*, 2022, 12(45): 29329-29337.
- [17] WANG X, CUI S P, YAN B L, et al. Isothermal adsorption characteristics and kinetics of Cr ions onto ettringite[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science)*, 2019, 34(3): 587-595.

(责任编辑 张晓靖; 英文校审 程文华)