

水化硅酸钙形成过程中对 Cd(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的俘获作用*

Entrapment of Cd(Ⅱ), Zn(Ⅱ) by C-S-H during C-S-H Formation

蓝俊康, 丁 凯, 吴 孟

LAN Jun-kang, DING Kai, WU Meng

(桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西桂林 541004)

(Institute of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要: 利用分析纯 CaO, H₂SiO₃ 和 Cd(NO₃)₂ · 4H₂O [或 Zn(NO₃)₂] 在液相中人工合成 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 为 1.6 和 0.7 的 2 种含 Cd(Ⅰ) 或含 Zn(Ⅰ) 的水化硅酸钙(C-S-H), 研究 C-S-H 在形成过程中对 Cd(Ⅰ) 或 Zn(Ⅰ) 的俘获情况。结果表明, 2 种 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 的 C-S-H 在俘获 Cd(Ⅰ) 后, 其 XRD 图谱均发生明显的变化, 特别是在 Ca²⁺ 量不足 [$n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$] 的情况下, 其晶格参数的变化较大, 其特征峰无论是峰值还是峰位均发生了明显改变, 表明有 Cd²⁺ 替代 Ca²⁺ 进入了 C-S-H 晶体。2 种 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 比值的 C-S-H 在俘获 Zn(Ⅰ) 后, 其 XRD 图谱变化很微弱, 仅特征峰的峰值稍有改变, 但是这也显示出 Zn(Ⅰ) 进入了 C-S-H 晶体。C-S-H 均能对 Cd(Ⅰ)、Zn(Ⅰ) 予以化学俘获。

关键词: 水化硅酸钙 俘获 Cd(Ⅰ) Zn(Ⅰ)

中图分类号: X781.5, TU5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2009)03-0195-03

Abstract: In order to investigate the entrapment of Cd(Ⅰ) or Zn(Ⅰ), calcium-silicate-hydrate (C-S-H). C-S-H containing Cd(Ⅰ) at $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$ and 1.6 were synthesized using analytical reagent grade CaO, H₂SiO₃ and Cd(NO₃)₂ · 4H₂O and C-S-H containing Zn(Ⅰ) at $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$ and 1.6 were made from reagent CaO, H₂SiO₃ and Zn(NO₃)₂. The synthesis experiments showed that the X-ray diffraction patterns of C-S-H at $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$ and 1.6 were both significantly changed after they doped with Cd(Ⅰ), especially when Ca²⁺ is deficient. The X-ray diffraction patterns of C-S-H at $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$ changed obviously, both in peak values and at peak position. Indicating that Cd(Ⅰ) had entered into C-S-H lattice in substitution for Ca²⁺. The experiments also showed that the X-ray diffraction patterns of C-S-H at $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$ and 1.6 changed after they accommodated Zn(Ⅰ). Although the change was slight and only occurred to the peak value, which also indicated that some Zn(Ⅰ) had been captured into C-S-H lattice. This investigation verified that Cd(Ⅰ) or Zn(Ⅰ) could both be chemically entrapped by C-S-H.

Key words: calcium-silicate-hydrate, entrapment, divalent cadmium, divalent zinc

水化硅酸钙(简称 C-S-H)是水泥石中最主要的水化产物,在普通硅酸盐混凝土中,C-S-H 约占水化物总量的 70% 左右^[1]。C-S-H 凝胶是一种分子式不确定的化合物,有人曾利用透射电镜分析发现,其 n

(Ca)/ n (Si) 的比值为 0.6~2.0 或更大^[2]。C-S-H 是具有类似于雪硅钙石或羟钠钙石的层状晶体结构,其各层的厚度处于纳米级范围,其形态在电子显微镜下几乎难以识别,而在 X 射线分析谱上或透射电镜下的观察则比较明显^[2]。

采用水泥基对含重金属污染物进行固化处理时,不仅固化体中的微孔隙对污染物起物理束缚作用(即“匣限作用”),而且水泥中的水化物对金属元

收稿日期:2009-04-23

作者简介:蓝俊康(1966-),男,博士,教授,主要从事重金属固化处理研究工作。

* 广西重点实验室研究基金项目(桂科能 0701K009)资助。

素的俘获作用也极为重要^[3]。但是,迄今为止有关 C-S-H 对重金属元素俘获作用方面的研究仍少见报道,本文研究 C-S-H 在形成过程中对 Cd(Ⅰ)、Zn(Ⅰ)的俘获情况。

1 实验方法

1.1 C-S-H 在形成过程中对 Cd(Ⅱ)的俘获实验

用分析纯 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和蒸馏水配制 Cd^{2+} 浓度为 1000mg/L 的溶液,按 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$ 和 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=1.6$ 分别称取分析纯 CaO 和 H_2SiO_3 粉末,按 $\omega(\text{水})/\omega(\text{固})=10:1$ 混合 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 H_2SiO_3 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,搅拌、再次研磨,直至把该固液混合物制成悬浊液为止。再把此固液混合物装入一铁质密闭罐中,静置 8 h 使固液两相处于充分平衡状态。摇匀并倒出少许固液混合物过滤,并采用原子吸收法测定滤液中 Cd^{2+} 的浓度,以了解 C-S-H 形成前反应物 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 H_2SiO_3 粉末]对 Cd(Ⅰ)的吸附量。

把装有悬浊液的铁罐密封后放到回旋式水浴恒温振荡器内(SHZ-82 型)加热(从室温到 90℃),并分别在蒸压反应的第 30min、60min、120min 时倒出少许(约 100 ml)固液混合物过滤,以测定过滤液中 Cd^{2+} 的浓度变化过程,进而了解 C-S-H 在逐渐形成过程中对液相中的 Cd^{2+} 的俘获变化。最后在 90℃ 条件下恒温 2h 后停止实验。实验结束后过滤出固体物质(即合成的含 Cd 的 C-S-H^[2]),并对滤液中的 Cd^{2+} 进行浓度测定。

把滤出的固体物质放入装有干燥剂(内置有硅胶、NaOH 粉末、CaO 固体)、密封良好的干燥器内吸干水分。在 C-S-H 干燥后刮去有可能发生碳化的外表,取中间少量新鲜的部分样进行 X 射线衍射(XRD)测试。采用日本帕纳科(PANalytical)X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪对合成物进行检测,测试条件为:CuK α 射线、Ni 滤波、波长 1.5418(Å)、电压 45 kV、电流 40 mA、扫描速度为 6°/min(以下同)。

为了比较 C-S-H 在俘获 Cd(Ⅰ)前后 XRD 图谱的变化,实验同时进行洁净 C-S-H 的合成 [$n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$ 和 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=1.6$]。合成方法与上述程序类似,只是把 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液换为蒸馏水即可^[2]。

1.2 C-S-H 在形成过程中对 Zn(Ⅱ)的俘获实验

合成材料为分析纯 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、CaO、 H_2SiO_3 粉末和蒸馏水等。配制 Zn^{2+} 浓度为 1000mg/L 的合成溶液。仿照含 Cd(Ⅰ)的 C-S-H 的合成方法,分别合

成出 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$ 和 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=1.6$ 的 2 种含 Zn(Ⅰ)的 C-S-H。对合成物的检测与 1.1 的方法相同。

2 实验结果及分析

2.1 C-S-H 对 Cd(Ⅱ)的俘获

图 1 和图 2 测试结果显示,所合成的 C-S-H(洁净的或含 Cd 的)在衍射角 29°附近均形成一个衍射单峰。这是 C-S-H 的衍射谱特征^[4~6]。比较 C-S-H 俘获 Cd(Ⅰ)前后的 XRD 图谱(表 1)发现,2 种 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 比值的 C-S-H 在俘获 Cd(Ⅰ)后,其 XRD 图谱均发生了明显的变化,特别是在 Ca^{2+} 量不足 [$n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$]的情况下,出现 Cd^{2+} 大量替换 Ca^{2+} 进入 C-S-H 晶体,使 C-S-H 晶格参数发生较大的变化,无论是特征峰的峰值还是峰位均发生明显改变。C-S-H 在俘获 Cd^{2+} 后,其特征峰(图 1)变尖了,这说明在俘获 Cd^{2+} 后 C-S-H 的结晶度得到了提高^[6]。

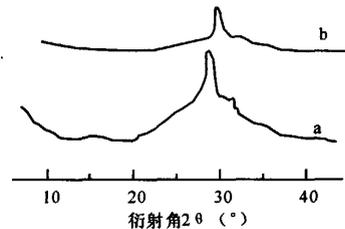


图 1 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$ 的 C-S-H 俘获 Cd 前后 XRD 图谱

a: 洁净的 C-S-H; b: 含 Cd 的 C-S-H。

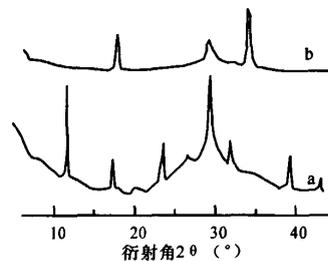


图 2 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=1.6$ 的 C-S-H 俘获 Cd 前后 XRD 图谱

a: 洁净的 C-S-H; b: 含 Cd 的 C-S-H。

C-S-H 俘获 Cd(Ⅰ)后 XRD 图谱发生的明显变化可能是由于 Cd^{2+} 的离子半径和质量与 Ca^{2+} 相差过大所致。因为在元素周期表上,Ca 位于第 4 周期,有 4 条电子轨道,而 Cd 位于第 5 周期,有 5 条电子轨道,因此 Cd^{2+} 的半径要比 Ca^{2+} 大出很多;另外,Ca 的原子量才 40,而 Cd 的原子量达到了 112.4。这些差距势必会引起 C-S-H 晶格的较大变异。

由表 2 对合成液中的 Cd²⁺ 浓度监测结果可见, Cd²⁺ 在饱和 Ca(OH)₂ 的溶液中的浓度始终很低, 这是由于发生 Cd(OH)₂ 沉淀的缘故。也就是说, 在 C-S-H 合成过程中, 混合液中的 Cd(Ⅰ) 基本上以 Cd(OH)₂ 沉淀形式存在。因此, 根据液相溶液未能监测到 C-S-H 在形成过程中对 Cd(Ⅰ) 的俘获情况。

表 1 C-S-H 在俘获 Cd(Ⅰ) 后 XRD 图谱的变化

C-S-H	2θ(°)		峰值(nm)	
	$n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$	$n(\text{Ca})/n(\text{Si})=1.6$	$n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$	$n(\text{Ca})/n(\text{Si})=1.6$
洁净 C-S-H	28.621	29.459	0.306	0.303
含 Cd(Ⅰ) 的 C-S-H	29.352	29.512	0.305	0.302

表 2 液相中 C-S-H 形成过程的 Cd²⁺ 浓度变化

蒸压时间(min)	受热温度(°C)	Cd ²⁺ 浓度(mg/L)*	
		$n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$	$n(\text{Ca})/n(\text{Si})=1.6$
0	25	0.0117	0.0000
30	25~90	0.0107	0.0000
60	90	0.0000	0.0025
120	90	0.0014	0.0000

* 液相中 Cd²⁺ 的起始浓度为 1000mg/L。

2.2 C-S-H 对 Zn(Ⅰ) 的俘获

由图 3 和图 4 可见, $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$ 的 C-S-H 俘获 Zn(Ⅰ) 后, 其特征峰的位置没有发生大的改变, 仅仅是峰值由原来的 0.3060 nm 变为 0.3059nm。 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=1.6$ 的 C-S-H 在俘获 Zn(Ⅰ) 后, 其特征峰的位置也基本没有变化, 但是峰高降低, 其峰值也由原来的 0.3032nm 变为 0.3064nm。

C-S-H 俘获 Zn(Ⅰ) 后其 XRD 图谱发生的微小变化可能是由于 Zn²⁺ 的离子半径和质量与 Ca²⁺ 的相差不大所致。在元素周期表上, Ca 与 Zn 同位于第 4 周期, Ca 的原子量为 40, Zn 的原子量为 65.4, 差距不大, 因此, 当 Zn²⁺ 替换 Ca²⁺ 后, 不会引起 C-S-H 晶格的大变异。

由表 3 对合成液中的 Zn²⁺ 的浓度监测结果可见, Zn²⁺ 在饱和 Ca(OH)₂ 的溶液中的浓度也始终比较低。与 Cd(Ⅰ) 相似, 在 C-S-H 合成过程中, 混合液中的 Zn(Ⅰ) 也是基本上以 Zn(OH)₂ 沉淀物的形式存在。因此, 根据液相溶液也未能监测到 C-S-H 在形成过程中对 Zn(Ⅰ) 的俘获情况。

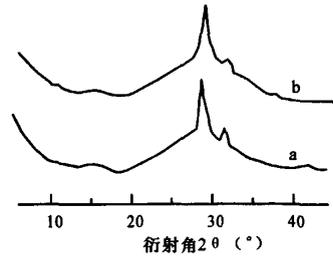


图 3 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$ 的 C-S-H 俘获 Zn 前后 XRD 图谱

a: 洁净的 C-S-H; b: 含 Zn 的 C-S-H。

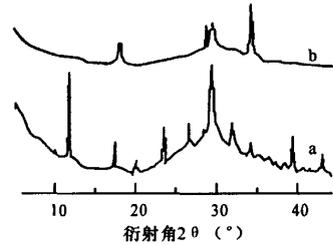


图 4 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=1.6$ 的 C-S-H 俘获 Zn 前后 XRD 图谱

a: 洁净的 C-S-H; b: 含 Zn 的 C-S-H。

表 3 液相中 C-S-H 形成过程的 Zn²⁺ 浓度变化

蒸压时间(min)	受热温度(°C)	Zn ²⁺ 浓度(mg/L)*	
		$n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$	$n(\text{Ca})/n(\text{Si})=1.6$
0	25	0.0680	0.0000
30	25~90	0.0740	0.0530
60	90	0.0000	0.0000
120	90	0.0000	0.0000

* 液相中 Zn²⁺ 的起始浓度为 1000mg/L。

3 结论

(1) C-S-H 在俘获 Cd(Ⅰ) 或 Zn(Ⅰ) 后, 其 XRD 图谱都发生不同程度的变化, 这说明, Cd(Ⅰ)、Zn(Ⅰ) 均可部分替代 Ca²⁺ 进入 C-S-H 晶格之内。换言之, C-S-H 均能对 Cd(Ⅰ)、Zn(Ⅰ) 予以化学俘获。

(2) $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.7$ 的 C-S-H 在俘获 Cd(Ⅰ) 后, 其 XRD 图谱的变化更为明显。这可能是当 Ca²⁺ 量不足时, Cd²⁺ 被俘获的量更多, 以及由于 Cd²⁺ 无论在离子半径还是在离子质量上都与 Ca²⁺ 相差过大所致。

(3) C-S-H 在俘获 Zn(Ⅰ) 后, 其 XRD 图谱发生的变化较小, 仅 C-S-H 特征峰的峰值稍有改变。这可能是由于 Zn²⁺ 的离子半径和质量与 Ca²⁺ 较为接近所致。

(下转第 200 页)

根据文献[1]的5.5.1条验算⑦~⑧1m长墙段抗剪承载力如下： $\gamma_G = 1.35, \mu = 0.23 - 0.065\sigma_0/f = 0.23 - 0.065 \times 0.092 \div 2.22 = 0.227, V_0 = (f_{vg} + \alpha\mu\sigma_0)A_0 = (0.359 + 0.1155 \times 0.227 \times 0.092) \times 190 \times 10^3 \times (1 - 0.35 + 0.1155) \times 10^{-3} = 52.56\text{kN}$ 。在温差30℃的温度荷载作用下单排孔灌孔混凝土砌块砌体的抗剪承载力 $V_0 = 52.56\text{kN}$ 大于实际受到的水平剪力 $V = 42.58\text{kN}$ ，因此单排孔灌孔混凝土砌块砌体在同等条件下不会因为温度荷载而产生斜裂缝。

3 结论

通过以上计算对比，在同等温度条件和荷载条件作用下，在砌体结构中，单排孔灌孔混凝土砌块砌体抵抗温度荷载的能力优于烧结砖砌体，而且查文献[1]可知混凝土砌块的线膨胀系数与混凝土屋面面板相同，在收缩膨胀时与混凝土屋面面板基本同步，墙体受到的水平剪力小于其他砌体材料。因此建议为

了减小温度荷载对斜裂缝产生的影响，在砌体结构中应该优先采取灌孔混凝土砌块砌体；如果采用烧结砖砌体，应加强构造柱的设置，提高对砌体的约束，从而提高烧结砖砌体的抗剪强度设计值，或者减小屋面面板与墙体接触面的摩擦，从而减小水平剪力的传递，最终达到减少裂缝的目的。

参考文献：

- [1] GB50003-2001. 砌体结构设计规范[S].
- [2] GB50010-2002. 混凝土结构设计规范[S].
- [3] 王铁梦. 工程结构裂缝控制[M]. 北京：中国建筑工业出版社，1998.
- [4] 王增忠，郭明昌. 砖混结构墙体裂缝的成因与防治[M]//中国工程建设标准化协会砌体结构委员会. 现代砌体结构. 北京：中国建筑工业出版社，2000：386-389.

(责任编辑：邓大玉)

(上接第197页)

参考文献：

- [1] 申爱琴，张登良. 水泥与水泥混凝土[M]. 北京：人民交通出版社，2000：49-61.
- [2] 蓝俊康. C-S-H结构的演变及其对Pb(Ⅱ)的俘获[J]. 桂林工学院学报：资源与环境专辑，2008，28(增刊2)：69-71.
- [3] 蓝俊康，胡钦君，王焰新. 水化硅酸钙对Cr(VI)的吸附作用[J]. 桂林工学院学报，2006，26(2)：263-267.
- [4] 钟白茜，杨南如，岡田能彦. 用 $^{29}\text{Si-NMR}$ 和TMS-GC

研究由水热合成CSH脱水形成 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的过程[J]. 硅酸盐学报，1994，22(6)：566-572.

- [5] Cong X, Kirkpatrick R J. ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate[J]. Adv Cem Based Mater, 1996(3):144-156.
- [6] 周芝芹，李峰. 快速测定水化硅酸钙结晶度的XRD方法[J]. 光谱实验室，2001，18(5)：627-628.

(责任编辑：韦廷宗 邓大玉)