

壳聚糖改性及其对水泥固化重金属性能的影响

张 锋, 崔素萍, 王亚丽, 郑 焱, 王子豪

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 水泥窑协同处置含重金属固废作为一种无害化资源化处理方式具有巨大的优势, 但是由于水泥水化产物对于重金属存在固溶极限, 导致固废处置量受到限制。本工作提出制备具有高效吸附重金属离子性能的乙二胺四乙酸联合氨基硫脲改性壳聚糖(TS-EDTA-C), 加入到水泥基材料中提升吸附重金属的性能。通过胶砂强度、离子浸出浓度分析、Tessier 五步连续提取法、SEM-EDS 分析、XRD 分析和水化热分析测试改性壳聚糖对含重金属水泥性能的影响。结果表明: 掺入 TS-EDTA-C 材料后, 含有重金属的水泥胶砂试样强度在各个龄期均有所提高和重金属离子的浸出浓度明显降低。Tessier 五步连续提取法和 SEM-EDS 试验证明了 TS-EDTA-C 在水泥中成功吸附了重金属并以更加稳定的形态存在。XRD 和水化热分析结果也证明了 TS-EDTA-C 添加后含重金属水泥的早期水化产物更多, 弱化了重金属离子对早期水化带来的不利影响。

关键词: 壳聚糖改性; 水泥性能; 重金属; 浸出毒性

中图分类号: TQ172.1; X705 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)11-3513-11

网络出版时间: 2024-05-15



水泥窑协同处置是实现固体废物无害化和资源化再利用的处置方式^[1-3]。但是水泥窑协同处置技术受到了固废中一些特殊成分的制约。对于重金属含量较高的固体废物, 如废电池渣、飞灰和电镀污泥等在水泥窑协同处置过程中重金属通过固相、液相反应, 参与到熟料烧成过程中, 最终可能会提高水泥熟料中重金属的含量, 在使用过程中再次释放, 对环境和人类安全造成威胁^[4-10]。同时重金属离子的存在也会对水泥水化产生一定的阻碍作用^[11]。针对这些问题研究者们做出了大量工作, 将粉碎的高炉矿渣^[12]、膨润土^[13]和 RHA^[14]加入到水泥中来弥补重金属带来的不利影响。但是这些方法仍然存在一些问题, 这些物质与重金属的反应主要是物理吸附形成了不稳定物质, 一方面重金属可能再次释放, 另一方面可能会导致水泥强度的下降。因此, 为了克服这些不足新材料的研发已成为必须。

近些年来, 纤维吸附材料被广泛应用于处理废水中的重金属离子。研究人员已经制备出性能优异的相关材料^[15]。壳聚糖就是其中一种。它是一种天然生物高分子与建筑工程中常用到的纤维素纤维结

构相似。壳聚糖具有其独特的优势: 属于可再生资源, 来源广泛和成本相对较低, 含有大量可与金属离子络合的羟基和氨基, 是一种优良的金属离子吸附剂^[16-17]。Donia 等^[18]成功合成出了一种基于硫脲与戊二醛改良的磁性壳聚糖树脂, 并利用这种树脂在水溶液中进行 Hg^{2+} 的吸附与分离。He 等^[19]制备了磁性纳米壳聚糖吸附去除水溶液中的 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 。Kumararaja 等^[20]制备了一种壳聚糖复合材料, 作为土壤中重金属的固化剂防止其溶出。从目前壳聚糖的研究来看, 壳聚糖对重金属具有较为优异的吸附效果。然而, 利用这些材料与水泥一起稳定/固化重金属离子的研究却很少。

研究制备了一种氨基硫脲联合乙二胺四乙酸改性壳聚糖材料(TS-EDTA-C), 通过改性增加其对重金属离子的吸附量和稳定性。然后将 TS-EDTA-C 加入到含有重金属离子水泥中, 测试水泥固化体中重金属离子的浸出量以及对含重金属离子水泥性能的影响。重金属以硝酸盐的形式掺入到水泥中, 与水泥窑协同处置所得熟料相比, 后者在水化时重金属的释放是一个由表及里的缓慢过程, 且存在未

收稿日期: 2024-01-05。 修订日期: 2024-03-08。

基金项目: 重点研发计划(2022YFC3901205)。

第一作者: 张 锋(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 崔素萍(1964—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-01-05. Revised date: 2024-03-08.

First author: ZHANG Feng (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 1852905197@qq.com

Correspondent author: CUI Suping (1964—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: cuisuping@bjut.edu.cn

水化的水泥, 相对来说游离的重金属离子略少, 对早期水泥水化影响略小^[21]。重金属的直接外掺模拟了在水化时存在大量未被固化的重金属离子, 相对来说更易被吸附, 一定程度上放大了固废处置量。此外, 还测试了水泥样品的水化热、XRD 以及重金属在水泥基材料中的存在形态。通过上述实验来研究 TS-EDTA-C 对含重金属水泥性能的影响, 以及对水泥中重金属离子的固化效果。

1 实验

1.1 材料

壳聚糖、乙二胺四乙酸二钠、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐、N-羧基琥珀酰亚胺、甲醛、氨基硫脲、硝酸铜、硝酸铅、硝酸锌、无水乙

醇等药品由北京嘉仕腾贸易有限责任公司提供, 均为分析纯。使用的水泥型号为 P·I 42.5, 抚顺澳赛尔科技有限责任公司生产, 水泥的化学成分如表 1 所示。

1.2 样品制备及实验方法

1.2.1 合成氨基硫脲改性壳聚糖 首先以甲醛为交联剂完成氨基硫脲对壳聚糖的改性, 取 1 个 250 mL 的烧杯, 将 2 g 壳聚糖加入到含有 7.5 mL 乙酸的 150 mL 的水溶液中, 搅拌直到壳聚糖溶解形成淡黄色粘性溶液。再加入 1 g 氨基硫脲, 搅拌约 1 h, 然后加入 10 mL 甲醛搅拌 12 h。所得产物为 TS-C 为凝胶状混合物, 加入 NaOH 水溶液有沉淀产生, 过滤用水和无水乙醇冲洗, 放入 50 °C 真空干燥箱干燥得到淡黄色粉末^[22]。

表 1 硅酸盐水泥化学成分
Table 1 Chemical composition of silicate cement

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₂	f-CaO	Loss
20.82	4.40	3.27	63.34	2.88	2.42	0.87	1.54

w is mass fraction.

1.2.2 合成氨基硫脲联合乙二胺四乙酸改性壳聚糖 取 1 个 250 mL 的烧杯, 加入 4 g Na₂EDTA 和 120 mL 水, 搅拌使其溶解。然后加入 0.25 g EDC 和 0.5 g NHS 搅拌 2 h。再加入上一步合成的 TS-C 搅拌约 4 h, 所得产物过滤, 用水多次洗涤过滤。放入 50 °C 真空干燥箱干燥, 得到黄色块状物体研磨待用。

1.2.3 TS-EDTA-C 的吸附性能实验 制备了 200 mg/L 的重金属离子混合溶液(Zn²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺)。实验中取 0.2 g TS-EDTA-C 加入到 200 mL 的上述浓度的溶液中, 摇摆振荡 6 h。用膜孔径为 0.45 μm 的滤纸过滤, 滤液用 ICP-MS 测定浓度。过滤产物烘干, 用于 XPS 测试, 研究其吸附机理。样品对重金属离子的吸附量由下式(1)计算^[23]。

$$Q_e = V(c_0 - c_e) / m \quad (1)$$

其中: Q_e 是对重金属离子的吸附量, mg/g; c_0 和 c_e 分别为溶液的初始浓度和吸附平衡浓度, mg/L; V 是溶液体积, L; m 代表添加物的质量, g。

1.2.4 水泥性能测试 重金属以硝酸盐的形式掺入到水泥中, 制备含重金属离子水泥。重金属的添加量根据实际调查所得, 略有放大。以 0.4 的水灰比成型 20 mm×20 mm×20 mm 的水泥净浆试样, 制备了 3 种类型的水泥净浆试样, 全部由水泥组成(OPC), 由水泥、重金属(0.7%Zn²⁺、0.35%Cu²⁺、

0.25%Pb²⁺)和 0.4%TS-EDTA-C 组成(OPC+M+TEC), 由水泥和重金属组成(OPC+M), 重金属的添加量相同。测试养护龄期为 3、7、14、28 d 水泥试样的 XRD, 以及 3 种水泥试样 7 d 的水化热。

以 0.5 的水灰比成型水泥胶砂试样, 制备了 4 种水泥胶砂样品, 由水泥和标准胶砂组成, 由水泥、标准砂、重金属(0.7%Zn²⁺、0.35%Cu²⁺、0.25%Pb²⁺)和 0.4%TS-EDTA-C 组成, 由水泥、标准砂和重金属组成, 由水泥、标准砂和 0.4%TS-EDTA-C 组成。测试其 3、7、14 d 和 28 d 的抗压强度和抗折强度。上述重金属和 TS-EDTA-C 添加量均是水泥质量分数。

1.2.5 水泥中重金属离子的浸出毒性 采用 HJ/T 300—2007《固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法》标准所规定的重金属离子浸出方法测量上述水泥净浆试样。

1.2.6 重金属离子在水泥中的存在形态 采用 Tessier^[24] 五步连续提取法对 28 d 龄期的水泥净浆试样 OPC+M+TEC 和 OPC+M 进行重金属离子化学形态分析。将破碎后的试样 OPC+M+TEC 选取部分试块进行 SEM-EDS 分析。

1.3 表征方法

利用扫描电子显微镜(日立 SU8010)观察产物形貌; 傅里叶红外光谱(FTIR, INVENIO-S)和有机元素分析仪(vario MACRO)了解官能团的变化和元素

组成; X 射线光电子能谱(ESCALAB 250Xi)研究吸附机理; 利用等温量热仪(TAM Air)和 X 射线衍射分析(BRUKER D8 Advance)对水泥的水化放热和水化产物进行分析。在常温条件下, 在万能试验机上进行抗压和抗折试验。此外, 用电感耦合等离子体原子发射光谱(Optima8300)测定了实验中所有溶液的金属离子浓度。

2 结果与讨论

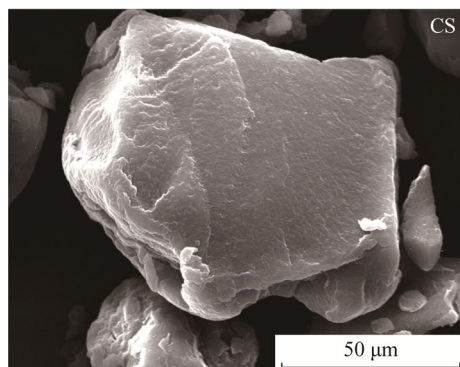
2.1 氨基硫脲联合乙二胺四乙酸改性壳聚糖(TS-EDTA-C)的表征

壳聚糖(CS)和氨基硫脲联合乙二胺四乙酸改性壳聚糖(TS-EDTA-C)的形貌如图 1 所示。由图 1a 可见, 原材料壳聚糖表面较为光滑, 而改性后的壳聚糖表面较为粗糙且表面有细小的颗粒突出, 如图 1b 所示。改性后壳聚糖引入了更多的基团, 表面更加粗糙以及比表面积更大, 为吸附重金属离子提供了更多的吸附位点^[25]。

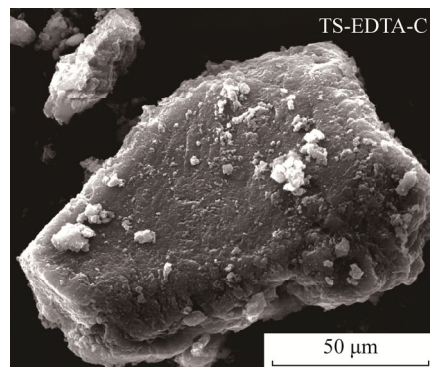
从图 1 中 CS 和 TS-EDTA-C 的 FTIR 光谱可以看出, 位于 $1\ 068\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 023\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是 —COH 和 C—O 键的伸缩振动峰, 位于 $1\ 637\ \text{cm}^{-1}$ 的是 CO—NH 键的伸缩振动峰, 位于 $3\ 363\ \text{cm}^{-1}$ 的是 O—H 的伸缩振动峰。从图 1 可以看出, TS-EDTA-C 表现出了 CS 的所有特征峰, 同时伴随着一些峰的增强和新峰的出现。位于 $1\ 637\ \text{cm}^{-1}$ 处振动峰强度的增强, 反映了更多胺基基团的存在^[25]。位于 $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ 的新峰, 可归属于硫脲群的特征峰和 C=S 键的伸缩振动峰^[26]。结合表 2 元素分析, 氨基硫脲和乙二胺四乙酸对 CS 的改性, 引入了大量的 N 和 S 元素, 导致 N 和 S 的元素含量发生变化。同时 C/N 比也发生了变化, C/N 比的变化代表 CS 上基团的变化, 变化趋势与引入的基团相一致, 同时检测到 S, 代表产物的成功合成。

2.2 TS-EDTA-C 的吸附性能实验

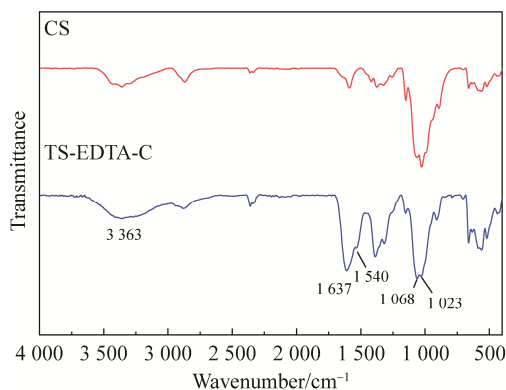
由图 2 可见, 改性后的壳聚糖对于 3 种金属离子的吸附量大大提高, 远超未改性的壳聚糖。与其他报道的吸附剂相比, TS-EDTA-C 的吸附能力相对来说较强^[27-28]。吸附量较高主要是因为 CS 上引入了大量可以与金属离子络合的 —OH 、 —COOH 、 —NH_2 和 S 等基团, 同时改性后的壳聚糖表面更加粗糙, 提供了更大的吸附表面。为了进一步了解这些基团与重金属离子的结合方式, 将吸附重金属前后的吸附剂进行 XPS 分析。由图 3 可以看出, TS-EDTA-C 与 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 存在着较强的键



(a) Unmodified chitosan



(b) Modified chitosan



(c) Infrared spectra of chitosan before and after modification

CS is chitosan. TS-EDTA-C is aminothiurea combined with ethylenediaminetetraacetic acid modified chitosan.

图 1 壳聚糖改性前后的 SEM 和 FT-IR 谱

Fig. 1 SEM and FT-IR spectra before and after chitosan modification

表 2 CS 和 TS-EDTA-C 的元素分析
Table 2 Elemental analysis of CS and TS-EDTA-C

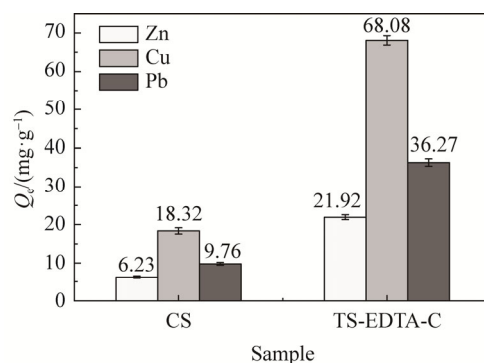
Sample	Mass fraction of element, w/%				C/N ratio
	N	C	H	S	
CS	7.739	40.681	6.95	0	5.26
TS-EDTA-C	9.314	37.684	6.39	3.212	4.05

合作用。在图 3a 中 S 2p 峰的出现, 说明了 TS 被成功引入到壳聚糖中。与吸附前相比, Zn 2p、Cu 2p

和 Pb 4f 峰的出现同时也证明了 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 被成功吸附到吸附剂上。从图 3b~图 3e 中可以看出, 吸附前后 N 1s 和 S 2p 峰出现了新的金属-N 峰和金属-S 峰, 而 O 1s 峰发生了偏移, C 1s 峰基本没有变化^[29]。说明了吸附反应发生前后 O、N 和 S 等元素参与了反应, 主要是—OH、—COOH、— NH_2 和 S 等基团于重金属离子发生了络合反应, C 元素没有参与反应。

2.3 水泥性能试验

为了更清楚的了解 TS-EDTA-C 对含重金属水泥性能的影响, 制备了 4 种水泥胶砂样品, 测试了其 3、7、14 d 和 28 d 的抗压强度和抗折强度。



Q_e is the adsorption of x mg Zn^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} per 1 g CS and TS-EDTA-C.

图2 CS 和 TS-EDTA-C 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附性能
Fig. 2 Adsorption properties of CS and TS-EDTA-C on Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+}

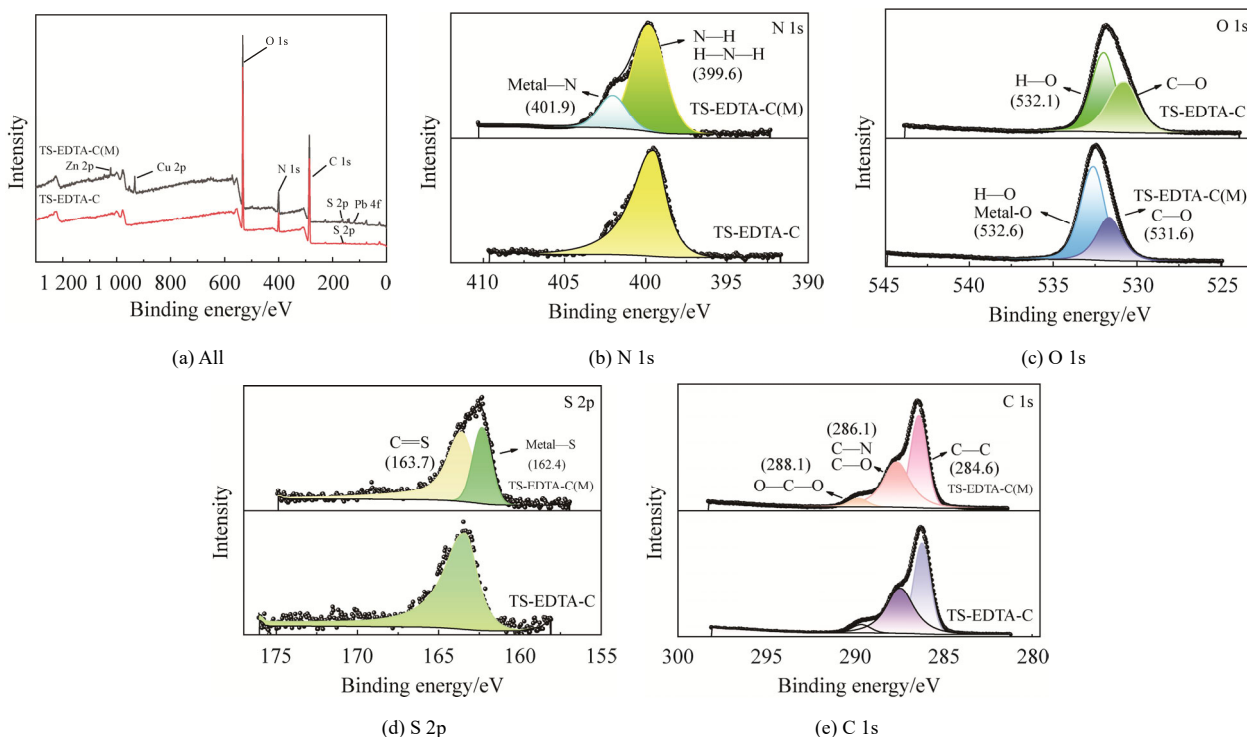


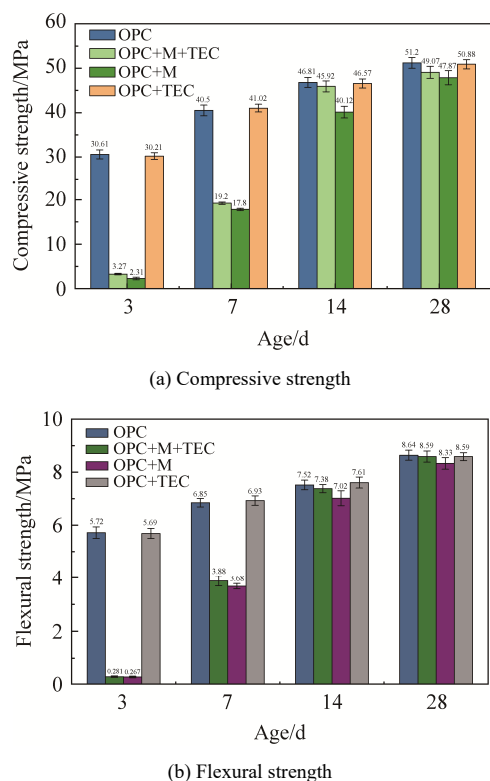
图3 TS-EDTA-C 吸附重金属离子前后 XPS 全谱图和相关元素 XPS 精细谱

Fig. 3 XPS full spectra and XPS fine spectra of relevant elements before and after adsorption of heavy metal ions by TS-EDTA-C

从图 4a 可以看出, 水泥胶砂的抗压强度随着养护龄期的增长, 强度逐渐增加。通过对比试样, 发现加入重金属的试样在各个龄期的强度均低于未加入重金属的试样。特别是在水化龄期为 3 d 时, 加入重金属的试样 OPC+M 与未加入的试样 OPC 相比强度最高相差为 92.5%。主要是因为水泥是在碱性环境下发生水化, 重金属离子优先钙离子与 OH^- 发生反应生成一些不溶性产物, 析出的沉淀吸附在水泥颗粒表面阻碍了水泥矿物离子的进一步溶出, 导致对胶凝性有贡献的水化产物减少, 引起水泥胶砂早期强度大幅下降^[30–34]。

同时, OPC 和 OPC+TEC 在各个龄期的强度基本相同, 说明 TS-EDTA-C 对水泥水化基本没有影响。加入 TS-EDTA-C 的 OPC+M+TEC 与未加入的 OPC+M 相比, 3、7、14、28 d 的抗压强度分别提高了 41.6%、7.87%、14.46% 和 2.51%。主要原因是 TS-EDTA-C 的加入会与重金属离子发生络合反应, 将重金属离子吸附在改性壳聚糖材料上, 均匀分散在水泥中, 减少了其在水泥中以不溶性羟基化合物存在形式, 弱化了其对水泥水化反应的影响。从图 4b 可以看出, 水泥胶砂的抗折强度变化与抗压强度的变化是一致的。上述结果表明了重金属离子对

水泥性能存在着不良的影响以及 TS-EDTA-C 对于含重金属水泥在性能上的补偿作用。



OPC is cement mortar. M is heavy metal. TEC is TS-EDTA-C.

图 4 4 种水泥胶砂试样在 3、7、14、28 d 的抗压强度和抗折强度

Fig. 4 Compressive strength and flexural strength of four cement mortar specimens at 3, 7, 14 d and 28 d

2.4 重金属离子浸出实验

采用 HJ/T 300—2007 进行金属离子浸出实验,模拟了水泥在酸性条件下的浸出毒性。测试了水泥净浆试样 OPC+M+TEC 和 OPC+M 在 7、14 d 和 28 d 的重金属离子浸出浓度。

如图 5a 所示,试样 OPC+M+TEC 的重金属离子的浸出浓度均低于 OPC+M。对于 Zn^{2+} 来说,7、14、28 d 离子浸出浓度下降为 15.8%~21.6%, Pb^{2+} 浸出浓度下降为 19.7%~23.3%, Cu^{2+} 浸出浓度下降为 23.1%~35.8%。说明了 TS-EDTA-C 加入到水泥中对重金属离子起到了稳定吸附的作用。

为了探究是 TS-EDTA-C 加入后重金属离子形态的变化,采用 Tessier 五步连续提取法对重金属离子在水泥中的结合形态进行分析。主要分为以下 5 种形态,即可交换态(Q1):主要是吸附在水泥基体的表面,稳定性较差,在溶液中易迁移不稳定;碳酸盐结合态(Q2):重金属离子与水泥中的碳酸盐物质结合形成沉淀,容易受到 pH 值影响,在酸性条件

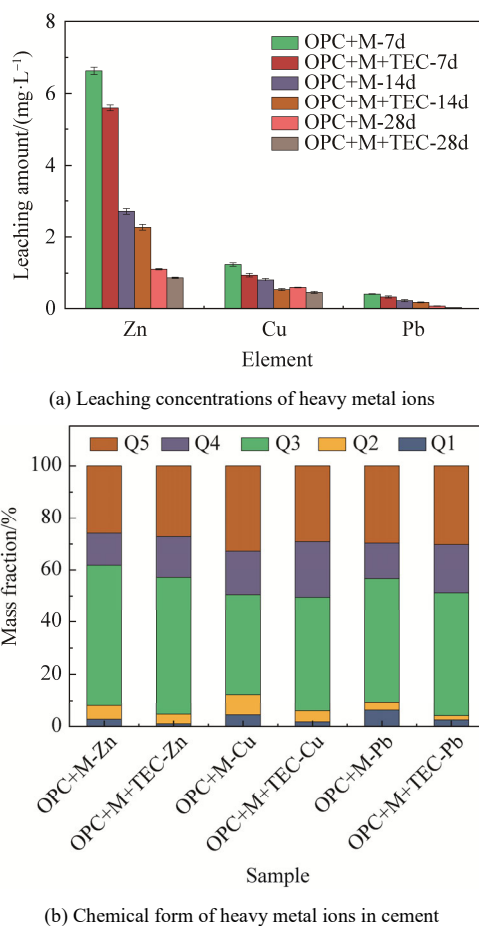


图 5 OPC+M+TEC 和 OPC+M 试样的重金属离子浸出量和重金属离子在水泥中的化学形态

Fig. 5 Leaching of heavy metal ions and chemical forms of heavy metal ions in cement for specimens OPC+M+TEC and OPC+M

易溶解流出;铁/锰氧化物结合态(Q3):重金属离子与铁锰氧化物结合而被其包裹住或者是以氢氧化物的形式沉淀,结合水泥水化时的碱性环境可知,重金属离子处于这种状态较多;有机结合态(Q4):主要是指重金属离子和一些有机基团相结合形成稳定的配体结构,处于这种状态的重金属离子较为稳定;残渣态(Q5):指存在于硅酸盐、原生矿物或者晶相内的重金属。其中处于可交换态和碳酸盐结合态的重金属离子不稳定易迁移,而残渣态最稳定^[35-36]。如图 5b 所示,可交换态和碳酸盐结合态在水泥中的占比最高不超过 15%,而处于铁锰氧化物结合态所占的比例最高,主要是因为水泥基体是处于一种碱性环境,形成的氢氧化物沉淀较多。OPC+M+TEC 和 OPC+M 水泥试样相比,不难发现加入 TS-EDTA-C 后的水泥试样与未加入的水泥试样相比,处于(Q1+Q2+Q3)形态的重金属离子减少,而处于 Q4(有机结合态)形态的重金属离子增多。在水泥

水化过程中, 溶液中的重金属离子被 TS-EDTA-C 捕捉吸附, 吸附后的重金属离子形成了更加稳定的配位结构, 使得有机结合态增多(Q4), 可交换态、碳酸盐结合态和铁/锰氧化物结合态减少, 重金属离子更加不易转移。通过图 6 和表 3 TS-EDTA-C 在水泥试样 OPC+M+TEC 中的 SEM-EDS, 可以看出 TS-EDTA-C 具有在水泥中吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的作用, 也验证了 TS-EDTA-C 加入使得水泥中重金属离子有机结合态增多(Q4)的试验结果。

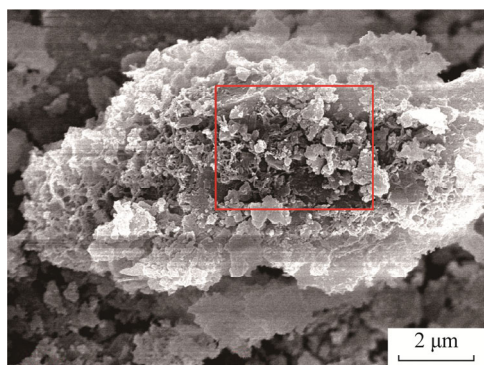


图 6 TS-EDTA-C 在水泥试样 OPC+M+TEC 中的 SEM-EDS
Fig. 6 SEM-EDS of TS-EDTA-C in cement specimen OPC+M+TEC

表 3 SEM-EDS 分析区域的相对元素含量

Table 3 Relative elemental content of SEM-EDS analyzed areas

Element	Line	$x/\%$	$w/\%$
C	Ka	21.16	9.29
O	Ka	42.99	25.17
N	Ka	3.67	1.88
Al	Ka	4.13	4.08
Si	Ka	3.44	4.79
Ca	Ka	17.69	25.94
Cu	Ka	2.79	6.49
Zn	Ka	1.73	4.14
Pb	La	2.40	18.22

x is molar fraction.

2.5 TS-EDTA-C 对含重金属水泥的水化影响机理

为了探究重金属离子对水泥性能的影响以及 TS-EDTA-C 对于含重金属水泥在性能上的补偿作用, 对水泥的净浆试样进行了 XRD 和水化热测试。

图 7 为水泥试样在 3、7、14、28 d 的 XRD 谱。由图 7a 可见, 试样 OPC+M+TEC 和 OPC+M 与 OPC 的差异较为明显。OPC+M+TEC 和 OPC+M 试样的 C_3S 和 C_2S 的衍射峰较强, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰较弱, 而试样 OPC 的衍射峰的强度与之相反。说明了重

属的加入对水泥水化存在着明显的抑制作用, 尤其是在早期水泥水化过程中。这也是试样 OPC+M+TEC 和 OPC+M 早期抗压强度较低的一个原因。同时 OPC+M+TEC 和 OPC+M 之间也存在着一些差异, OPC+M+TEC 的 C_3S 和 C_2S 的衍射峰强度略弱于 OPC+M, 而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰强于 OPC+M。两者之间的差异归因于 OPC+M+TEC 中加入了 TS-EDTA-C, TS-EDTA-C 的加入吸附了水泥中的重金属离子, 在一定程度上弱化了重金属离子对水泥水化产生的不利影响。伴随着水化反应的进行, 如图 7b 所示, 3 种水泥试样之间的差异仍然存在, 但是差异已经减小。从 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 C_3S 和 C_2S 的衍射峰强度, 可以看出 OPC+M 的水化程度最低, OPC 的水化程度最高, OPC+M+TEC 次之。当养护龄期达到 14 d 和 28 d 时, 如图 7c 和图 7d 所示, 3 种试样的衍射峰高度相似, 反映了随着水化反应的进行重金属对水泥带来的不利影响已经减弱。

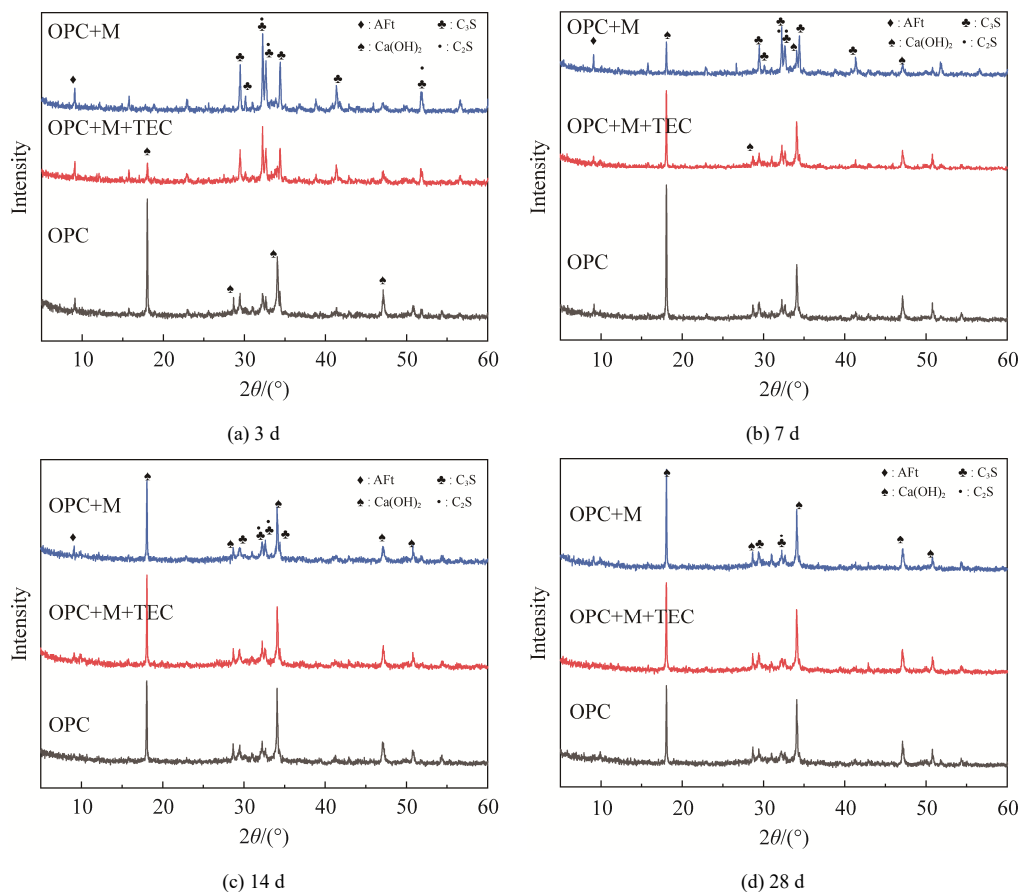
图 8 为水泥试样在 168 h 内的水化放热速率和累积水化热。由图 8a 可见, 前 1 h 内的放热峰是水泥中的矿物相与水接触时的 1 个溶解放热峰, 放热速度较快。试样 OPC 在 10 h 后出现了第 2 个放热峰, 而 OPC+M+TEC 和 OPC+M 分别在 70 h 和 90 h 才出现第 2 个水化放热峰。结合图 8b 累积水化热曲线可知, OPC+M+TEC 和 OPC+M 的累积放热趋势与 OPC 不同, 放热急剧增加前的长时间平缓曲线代表 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 对水泥水化的诱导期延长。3 种水泥试样之间的显著差异, 主要是因为 OPC+M+TEC 和 OPC+M 加入了重金属离子, 重金属离子对水泥早期水化有着阻滞作用, 同时改性壳聚糖对于重金属的吸附作用, 减弱了重金属离子对水化带来的负面影响, 使得 OPC+M+TEC 的水化放热峰早于 OPC+M^[37–38]。

Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子对水泥早期水化的阻滞作用已被广泛报道^[37–38]。然而, 潜在的机制仍有争议。由于水泥水被认为是一个溶解–沉淀过程, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 或 Pb^{2+} 存在下水泥水化诱导期的延长表明 C_3S 的溶解被抑制或水化产物的生成被延迟。有研究者提出, 这类金属造成的阻滞是由于金属氢氧化物或钙–金属双氢氧化物在水泥颗粒上析出非晶相, 抑制了 C_3S 的溶解^[30], 导致诱导期的延长。

综上, TS-EDTA-C 加入对含重金属水泥性能的改善和浸出毒性的降低, 结合水泥水化的凝胶模型^[39], 其机理如图 9 所示。图 9a 是水泥水化时的凝胶模型,

水泥颗粒在水化时,会在表面形成一层 CSH 凝胶薄膜。这层薄膜向内允许水分子的进入,向外由于膜两侧渗透电位的差异,主要是 Ca^{2+} 和 SiO_4^{4-} 向外迁移,使得水泥的水化反应不断进行。图 9b 是 TS-EDTA-C 对含重金属水泥的水化影响模型。水泥水化时处于碱性条件下, pH 值在 13 左右。在这种高度碱性环境下,水泥中常见的硅酸盐矿物相的

pHzpc 值(电荷零点:描述物质表面净电荷为零时溶液的 pH 值)远低于水泥水化时的 pH 值,所以水泥水化时水泥颗粒表面或 CSH 凝胶薄膜将带有负电荷^[39]。在水泥水化时,带正电荷最多的离子是 Ca^{2+} , Ca^{2+} 通过 CSH 凝胶薄膜被吸附在其表面,形成了一个双电层。当水泥中含有重金属离子时,本工作中主要是 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} , 与水泥浆体中的 Ca^{2+} 相



AFt is ettringite. C_3S is tricalcium silicate. C_2S is dicalcium silicate.

图 7 OPC、OPC+M+TEC 和 OPC+M 3 种水泥试样的 XRD 谱
Fig. 7 XRD patterns of three cement specimens OPC, OPC+M+TEC and OPC+M

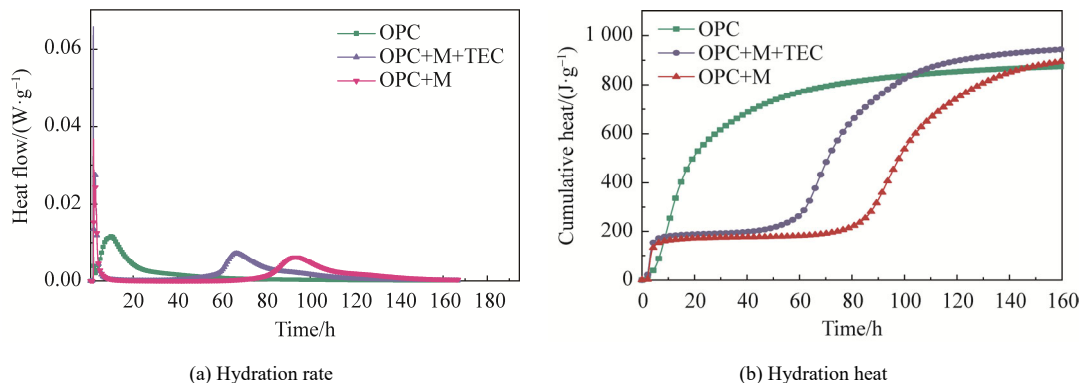
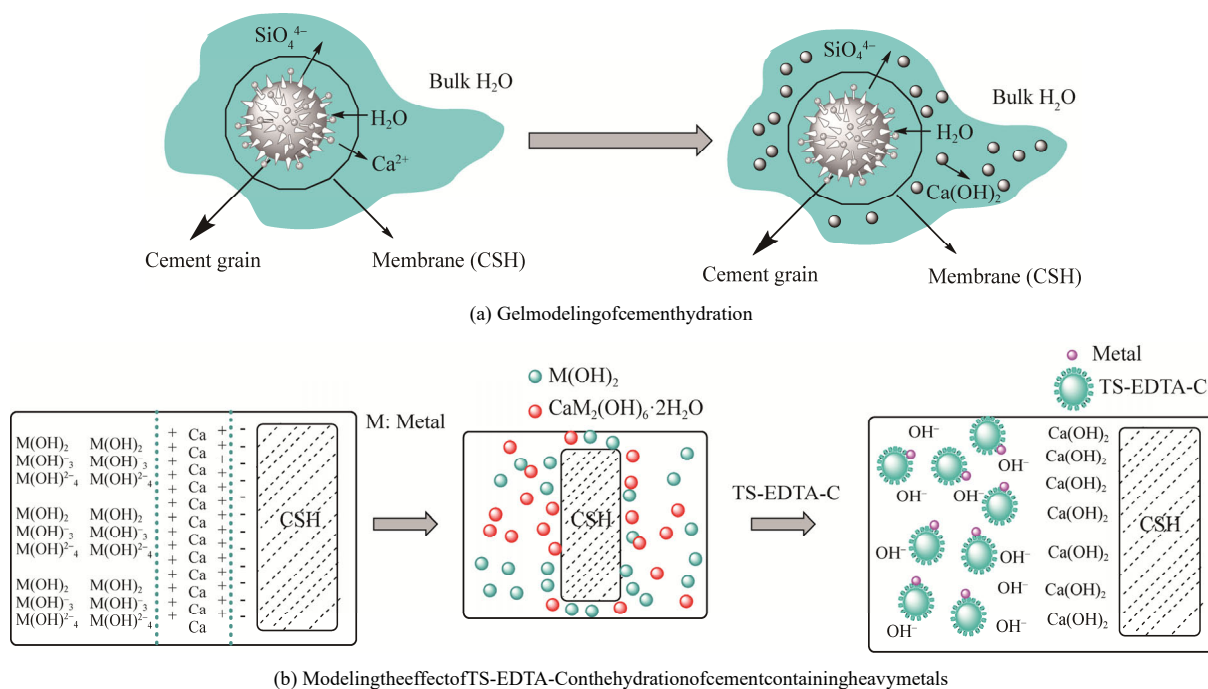


图 8 OPC、OPC+M+TEC 和 OPC+M 3 种水泥试样在 168 h 内的水化放热速率和累积水化热

Fig. 8 Hydration exothermic rate and cumulative heat of hydration of three cement specimens OPC, OPC+M+TEC and OPC+M at 168 h

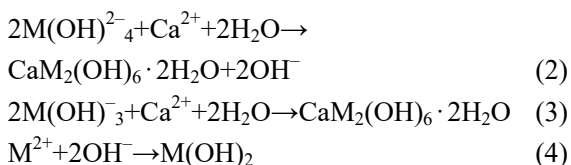


CSH is calcium silicate hydrate.

图9 TS-EDTA-C 加入后对含重金属水泥的水化影响模型

Fig. 9 Modeling of the effect of TS-EDTA-C addition on the hydration of cement containing heavy metals

比优先与 OH^- 结合。这些重金属离子与 OH^- 结合主要有以下几种形式^[40]:



重金属离子与 OH^- 结合生成了不溶性的羟基化合物包裹在 CSH 凝胶薄膜的表面, 阻碍了水泥水化反应的进行, 同时生成的不溶性沉淀在水泥中产生缺陷, 使得水泥强度进一步下降, 这与 Tessier 5 步连续提取法所得实验结果相对应, Q3 状态在水泥中所占比例最高, 说明生成了大量的氢氧化物沉淀。当 TS-EDTA-C 加入到含重金属水泥中时, TS-EDTA-C 吸附了水泥中重金属离子, 使得 Q4 形态的重金属离子增多, (Q1+Q2+Q3) 形态的重金属离子减少, 减少了游离的不稳定的重金属离子存在, 降低了重金属离子带来的不利影响, 在一定程度上使得 Ca^{2+} 能够与 OH^- 反应, 促进了水化反应的进行。同时, 吸附后的重金属离子以更稳定的形态存在, 降低了水泥中重金属离子的浸出毒性。

3 结论

1) 制备了可有效吸附重金属离子的改性壳聚糖 TS-EDTA-C(氨基硫脲联合乙二胺四乙酸改性壳聚糖), 红外光谱、扫描电镜和元素分析证明, 氨基

硫脲和乙二胺四乙酸被成功的引入到壳聚糖结构中。TS-EDTA-C 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 具有良好的吸附效果, 最大吸附量分别为 21.92、68.08 mg/g 和 36.27 mg/g。XPS 分析结果表明: 吸附剂对于重金属的吸附机理主要以络合反应为主。

2) 改性壳聚糖 TS-EDTA-C 能够有效缓解重金属对水泥性能的不利影响。与未加改性壳聚糖的含重金属水泥试样相比, 添加 TS-EDTA-C 的水泥试样 3、7、14、28 d 的抗压强度分别提高了 41.6%、7.87%、14.46% 和 2.51%, 水泥试样的抗折强度与抗压强度变化规律相同。水化热和 XRD 测试证明了 TS-EDTA-C 的加入减弱了重金属对水泥水化带来的不利影响。

3) 改性壳聚糖有利于水泥稳定固化重金属, 加入到含重金属的水泥试样后, 重金属离子浸出浓度均低于未加入 TS-EDTA-C 的含重金属的水泥试样。因为 TS-EDTA-C 的加入使重金属在水泥中的有机结合态(Q4)增多, 重金属离子在水泥中以更加稳定的形式存在。

参考文献:

- [1] JIAO J L, ZHANG A F, ZHA J R, et al. Technological opportunity identification of cement kiln co-processing based on the gap between science and technology[J]. J Mater Cycles Waste Manag, 2023, 25(1): 407–420.
- [2] BAIDYA R, GHOSH S K, PARLIKAR U V. Co-processing of

- industrial waste in cement kiln—A robust system for material and energy recovery[J]. *Procedia Environ Sci*, 2016, 31: 309–317.
- [3] TREZZA M, SCIAN A. Burning wastes as an industrial resource: Their effect on Portland cement clinker[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30: 137–144.
- [4] 宿庆利. 废电池危害及其环境污染风险[J]. *节能与环保*, 2019(1): 80–81.
- SU Qingli. *Energy Conserv Environ Prot*, 2019(1): 80–81.
- [5] 王舒文, 肖小芹, 张弛, 等. 电镀污泥中重金属溶出动力学及其在土壤中的归趋[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(10): 4150–4160.
- WANG Shuwen, XIAO Xiaoqin, ZHANG Chi, et al. *Acta Sci Circumstantiae*, 2021, 41(10): 4150–4160.
- [6] 刘晶, 汪澜. 垃圾焚烧飞灰特性及在水泥行业资源利用研究进展[J]. *新型建筑材料*, 2016, 43(8): 62–65.
- LIU Jing, WANG Lan. *N Build Mater*, 2016, 43(8): 62–65.
- [7] 刘亮, 罗屹东, 卿梦霞, 等. 生活垃圾焚烧飞灰重金属固化特性[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2023, 54(10): 3852–3864.
- LIU Liang, LUO Yidong, QING Mengxia, et al. *J Cent South Univ Sci Technol*, 2023, 54(10): 3852–3864.
- [8] 何纪纲, 管高伟, 秦思绘, 等. 水泥窑协同处置固体废弃物在生产中的应用[J]. *中国水泥*, 2021(S1): 113–115.
- HE Jigang, GUAN Gaowei, QIN Sihui, et al. *China Cem*, 2021(S1): 113–115.
- [9] WANG L, HUANG X Y, LI X T, et al. Simulation of heavy metals behaviour during Co-processing of fly ash from municipal solid waste incineration with cement raw meal in a rotary kiln[J]. *Waste Manag*, 2022, 144: 246–254.
- [10] 王昕, 刘晨, 颜碧兰, 等. 国内外水泥窑协同处置城市固体废弃物现状与应用[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(8): 1989–1995.
- WANG Xin, LIU Chen, YAN Bilan, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2014, 33(8): 1989–1995.
- [11] ZHAO D Z, WANG Z, WANG M, et al. Functionalized PP fiber to improve compressive strength and solidification/stabilization performance of cement with heavy metals[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 278: 122412.
- [12] TANG Y J, ZUO X B, HE S L, et al. Influence of slag content and water-binder ratio on leaching behavior of cement pastes[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 129: 61–69.
- [13] KATSIOTI M, KATSIOTIS N, ROUNI G, et al. The effect of bentonite/cement mortar for the stabilization/solidification of sewage sludge containing heavy metals[J]. *Cem Concr Compos*, 2008, 30(10): 1013–1019.
- [14] ASAVAPISIT S, RUENGRIT N. The role of RHA-blended cement in stabilizing metal-containing wastes[J]. *Cem Concr Compos*, 2005, 27(7/8): 782–787.
- [15] HABIBA U, AFIFI A M, SALLEH A, et al. Chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr^{6+} , Fe^{3+} and Ni^{2+} [J]. *J Hazard Mater*, 2017, 322: 182–194.
- [16] LIU W X, QIN Y K, LI P C. Design of chitosan sterilization agents by a structure combination strategy and their potential application in crop protection[J]. *Molecules*, 2021, 26(11): 3250.
- [17] AHMAD M, MANZOOR K, IKRAM S. Versatile nature of hetero-chitosan based derivatives as biodegradable adsorbent for heavy metal ions; a review[J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 105(Pt1): 190–203.
- [18] DONIA A M, ATIA A A, ELWAKEEL K Z. Selective separation of mercury(II) using magnetic chitosan resin modified with Schiff's base derived from thiourea and glutaraldehyde[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 151(2/3): 372–379.
- [19] HE Y R, ZHANG P Q, WANG L J. Adsorption and removal of Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} from aqueous solution by magnetic nano-chitosan[J]. *Molecules*, 2023, 28(6): 2607.
- [20] KUMARARAJA P, MANJIAH K M, DATTA S C, et al. Chitosan-g-poly(acrylic acid)-bentonite composite: A potential immobilizing agent of heavy metals in soil[J]. *Cellulose*, 2018, 25(7): 3985–3999.
- [21] 王彩萍. 水泥对生活垃圾焚烧飞灰的固化作用与Pb、Cd的浸出机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- WANG Caiping. Study on solidification/stabilization of cement on MSWI fly ash and the leaching mechanism of Pb and Cd [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016.
- [22] LI M L, XU J, LI R H, et al. Simple preparation of aminothiurea-modified chitosan as corrosion inhibitor and heavy metal ion adsorbent[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 417: 131–136.
- [23] PAULINO A T, BELFIORE L A, KUBOTA L T, et al. Effect of magnetite on the adsorption behavior of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) in chitosan-based hydrogels[J]. *Desalination*, 2011, 275(1–3): 187–196.
- [24] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal Chem*, 1979, 51(7): 844–851.
- [25] AHMAD M, MANZOOR K, VENKATACHALAM P, et al. Kinetic and thermodynamic evaluation of adsorption of Cu(II) by thiosemicarbazide chitosan[J]. *Int J Biol Macromol*, 2016, 92: 910–919.
- [26] LIN Y C, WANG H P, GOHAR F, et al. Preparation and copper ions adsorption properties of thiosemicarbazide chitosan from squid pens[J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 95: 476–483.
- [27] PETROVIĆ M, ŠOŠTARIĆ T, STOJANOVIĆ M, et al. Mechanism of adsorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} on the corn silk[J]. *Ecol Eng*, 2017, 99: 83–90.
- [28] BENNACER L, BENMAMMAR D, AHFIR N D, et al. Potential of using Alfa grass fibers to remove Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} from an aqueous solution[J]. *Environ Technol*, 2024, 45(8): 1651–1667.
- [29] LI M L, ZHANG Z Q, LI R H, et al. Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution by thiosemicarbazide modified chitosan[J]. *Int J Biol Macromol*, 2016, 86: 876–884.
- [30] CHEN Q Y, HILLS C D, TYRER M, et al. Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 147(3): 817–825.
- [31] THOMAS N L, JAMESON D A, DOUBLE D D. The effect of lead nitrate on the early hydration of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 1981, 11(1): 143–153.
- [32] HE X, LAI Z Y, YAN T, et al. Hydration characteristics and microstructure of magnesium phosphate cement in presence of Cu^{2+} [J]. *Constr Build Mater*, 2019, 225: 234–242.
- [33] PANG F J, WEI C B, ZHANG Z Y, et al. The migration and immobilization for heavy metal chromium ions in the hydration products of calcium sulfoaluminate cement and their leaching

- behavior[J]. *J Clean Prod*, 2022, 365: 132778.
- [34] WANG J N, CHEN F X, YU R, et al. Effect of heavy metal (Mn, Pb and Cr) on the properties and hydration in low water/binder cement-based composites[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 386: 131567.
- [35] YAO W, WANG G, FANG A D. Study on transformation and transport characteristics of heavy metal Pb in biochar-treated soil[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2023, 234(5): 300.
- [36] ZHANG T, JIANG X Y, LIU Q, et al. Changes of active particulate uranium under the water-sediment regulation scheme in the lower yellow river: Potential impact to the uranium flux into the global ocean[J]. *Mar Pollut Bull*, 2023, 192: 115014.
- [37] LU L N, XIANG C Y, HE Y J, et al. Early hydration of C₃S in the presence of Cd²⁺, Pb²⁺ and Cr³⁺ and the immobilization of heavy metals in pastes[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 152: 923–932.
- [38] WANG Y S, DAI J G, WANG L, et al. Influence of lead on stabilization/solidification by ordinary Portland cement and magnesium phosphate cement[J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 90–96.
- [39] YOUSUF M, MOLLAH A, VEMPATI R K, et al. The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems[J]. *Waste Manag*, 1995, 15(2): 137–148.
- [40] Yousuf M, Mollah A, Pargat J R, et al. An infrared spectroscopic examination of cement-based solidification/stabilization systems-Portland types V and IP with zinc[J]. *J Env Sci Health Part A*, 1992, 27(6): 1503–1519.

Effect of Chitosan Modification on Heavy Metal Properties of Cement Consolidation

ZHANG Feng, CUI Suping, WANG Yali, ZHENG Yan, WANG Zihao
(Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Extended Abstract

Introduction Co-disposal in cement kilns is a disposal method to achieve harmless and resourceful reuse of solid waste. However, cement kiln co-disposal technology is constrained by some specific components in solid waste. For solid wastes with a high content of heavy metals, such as waste battery slag, fly ash and electroplating sludge, heavy metals are involved in the clinker firing process through solid-phase and liquid-phase reactions during co-disposal in cement kilns, which may ultimately increase the content of heavy metals in the cement clinker, which can be re-released in the course of use, posing a threat to the environment and human safety. Also the presence of heavy metal ions can have a hindering effect on cement hydration.

In recent years, fiber adsorbent materials have been widely used to treat heavy metal ions in wastewater, and researchers have prepared related materials with excellent performance. Chitosan is one of them, which is a natural biopolymer similar in structure to cellulose fibers commonly used in construction projects. Chitosan has its unique advantages: renewable resource, wide range resource, relatively low cost, having functional groups such as hydroxyl and amino, which, makes it an excellent adsorbent for metal ions. This work prepared modified chitosan material and its application on heavy metal-containing cement was investigated.

Methods Chitosan, disodium EDTA, 1-ethyl-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride, N-hydroxysuccinimide, formaldehyde, aminothiurea, copper nitrate, lead nitrate, zinc nitrate, anhydrous ethanol and other compounds at analytically pure grade were supplied by Beijing Jiashiteng Trade Limited Liability Company. The cement P·I 42.5 and standard sand used in this study were produced from Fushun Ausair Technology Limited Liability Company.

In this study, an aminothiurea combined with ethylenediaminetetraacetic acid modified chitosan material (TS-EDTA-C) was prepared to increase its adsorption and stability of heavy metal ions by modification. TS-EDTA-C was added to the cement containing heavy metal ions to test the leaching concentration of heavy metal ions in the cement specimens at 7, 14 d and 28 d as well as the compressive and flexural strengths of the cement specimens at 3, 7, 14 d and 28 d. In addition, the heat of hydration of the cement specimens at 7 d was tested. Cement specimens at various ages were tested by XRD. The presence of heavy metals in the cementitious materials was tested by Tessier's five-step sequential extraction method.

Results and discussion The adsorption of modified chitosan (TS-EDTA-C) for Zn²⁺, Cu²⁺ and Pb²⁺ in solution was greatly improved and far exceeded that of unmodified chitosan (CS). The higher adsorption is mainly due to the introduction of a large number of groups such as —OH, —COOH, —NH₂ and S on chitosan that can react with metal ions, while the modified chitosan surface is rougher, providing a larger adsorption surface. By comparing the cement specimens, it was found that the strength of the cement specimens containing heavy metals with the addition of TS-EDTA-C was higher than that of the specimens containing heavy metals without the addition of TS-EDTA-C at all ages, and the strength of the cement specimens without the addition of heavy metal ions was the highest. Because the hydration of cement occurs in an alkaline environment, heavy metal ions preferentially calcium ions react with OH⁻ to generate some insoluble products, and the precipitation adsorbed on the surface of the cement particles impedes the further dissolution of cement mineral ions, leading to a decrease in the hydration products contributing to the cementitious properties and causing a significant decrease in the early strength of the cement mortar. The additional TS-EDTA-C will react with the heavy metal ions in the cement and adsorb them on the modified chitosan material, reducing the presence of free heavy metal ions and insoluble hydroxyl compounds, weakening their influence on the hydration reaction of the cement as well as lowering the leaching concentration of heavy metal ions.

From the heat of hydration and XRD plots of the cement specimens at 7 d, it can be seen that Zn^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} played an obvious inhibitory effect on the early hydration of cement and prolonged the hydration induction period of cement. The addition of TS-EDTA-C attenuated the effect of heavy metal ions on the early hydration of cement. Because when TS-EDTA-C was added to the heavy metal-containing cement, TS-EDTA-C adsorbed the heavy metal ions in the cement, which led to an increase in the heavy metal ions in the Q4 form and a decrease in the heavy metal ions in the Q1+Q2+Q3 form, reduced the presence of free unstable heavy metal ions, and lowered the unfavorable effects of the heavy metal ions. To a certain extent, it enabled Ca^{2+} to react with OH^- , which promoted the hydration reaction. Meanwhile, the adsorbed heavy metal ions existed in a more stable form, reducing the leaching toxicity of heavy metal ions in cement.

Conclusions In this paper, modified chitosan TS-EDTA-C (aminothiourea combined with ethylenediaminetetraacetic acid modified chitosan), which can effectively adsorb heavy metal ions, was prepared, and TS-EDTA-C had a good adsorption effect on Zn^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} , with the maximal adsorption amounts of 21.92, 68.08 mg/g, and 36.27 mg/g, respectively. TS-EDTA-C can effectively mitigate the adverse effects of heavy metals on cement properties. The 3, 7, 14 d, and 28 d compressive strengths of cement specimens with TS-EDTA-C were increased by 41.6%, 7.87%, 14.46%, and 2.51%, respectively, compared with those of heavy metal-containing cement specimens without modified chitosan. The heat of hydration and XRD tests proved that the addition of TS-EDTA-C attenuated the adverse effects of heavy metals on cement hydration. Modified chitosan is beneficial for cement stabilization and curing of heavy metals. The leaching concentrations of heavy metal ions were lower than those of the heavy metal-containing cement specimens without the addition of TS-EDTA-C. This is understood like that the addition of TS-EDTA-C stabilizes the organic bound state (Q4) of heavy metals in cement, leading to a more stable form of heavy metal ions in cement.

Keywords chitosan modification; cement properties; heavy metals; leaching toxicity