

由化工脱水污泥烧制陶粒

刘景明^{1,2)} 陈立颖²⁾ 宋存义¹⁾ 苏力军³⁾ 魏小文¹⁾

1) 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083 2) 东北电力大学化学工程学院, 吉林 132012

3) 吉林市永吉县自来水公司, 吉林 132220

摘要 以综合化工污泥、膨润土和造孔剂为原料, 制成粒径为 3~6 mm 水处理用的生料球, 经烘干、预热、焙烧等工艺过程, 进行了陶粒填料的合成研究。采用正交试验进行陶粒的制备, 测定了所制备陶粒的堆积密度、表观密度、比表面积、筒压强度和磨损率等性能, 分析了造孔剂掺量、污泥与膨润土配比、预热时间、预热温度及烧制温度等不同因素对陶粒主要性能的影响。根据作为水处理填料的材料应遵循的原则和对陶粒各性能分析的结果, 确定了烧制污泥陶粒的最佳工艺参数: 造孔剂掺量 5%、污泥与膨润土比例 4:6、预热时间 30 min、预热温度 400 °C、烧制温度 1140 °C。扫描电镜照片揭示了陶粒表面和内部孔隙特征及不同烧制温度下陶粒内部孔隙的变化特征。

关键词 污泥; 陶粒; 微观结构; 废水处理

分类号 X 705; TB 321

Manufacturing aggregates by sintering chemical industrial dewatering sludge

LIU Jingming^{1,2)}, CHEN Liying²⁾, SONG Cunyi¹⁾, SU Lijun³⁾, WEI Xiaowen¹⁾

1) School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) School of Chemical Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China

3) Tap Water Corporation of Yongji County, Jilin 132220, China

ABSTRACT Complex chemical industrial dewatering sludge, clay and adherent were chosen as the initial components for preparing raw aggregates of 3~6 mm in diameter used in wastewater treatment by drying, preheating, and firing processes. The effects of adherent quantity, sludge-to-clay ratio, preheating time and firing temperature on the performance of finished products were analyzed by measuring the bulk density, apparent density, specific surface area, crushing strength and wear rate. The optimal ratios of the components and the appropriate process were obtained as follows: adherent quantity 5%, sludge-to-clay ratio 4:6, preheating at 400 °C for 30 min, and firing temperature 1140 °C according to the principles for making aggregates and the results of the orthogonal design method. The microstructures and characters of aggregates at different firing temperatures were observed by scanning electronic microscope.

KEY WORDS sludge; aggregate; microstructure; wastewater treatment

吉林化学工业公司污水处理厂酸碱中和及预处理工序每年大约产生含水率 80% 的化工污泥 50 620 t^[1], 现处理方式为堆埋和部分焚烧, 处理含水率 60% ~ 80% 的化工污泥的费用约为 RMB ¥100/t, 占用了大量土地和焚烧费用。化工污泥与普通生活污水相比, 成分更加复杂, 含有大量有毒的有机物和部分重金属, 处理不当所造成的二次污染会对人类和环境产生更加严重的危害。陶粒具

有轻质、多孔和比表面积大等优点, 在水处理中得到了广泛的应用^[2]。目前, 用于制作陶粒的原料有粘土、陶土、粉煤灰、页岩、河道底泥、生活污水处理产生的剩余污泥和脱水污泥等^[3], 而以化工脱水污泥烧制陶粒尚未见报道。就陶粒的制作工艺而言, 主要是集中在建材材料的工艺研究, 而对作为水处理滤料的陶粒工艺研究较少^[4]。因此, 利用含有大量芳香环、有机农药、香兰素和颜料中间体等有机物

收稿日期: 2007-08-20 修回日期: 2007-10-23

基金项目: 北京市教育委员会共建项目 (No. XK100080432)

作者简介: 刘景明 (1963-), 男, 教授, 博士, E-mail: liujingmingmail@yahoo.com.cn

化工污泥为原料, 制备废水处理填料, 既为化工污泥的处理开辟了新途径, 又可为陶粒的制作寻找到了新的有效的添加原料.

1 实验材料与方法

1.1 实验原材料和设备

(1) 膨润土为吉林省九台市钙质膨润土, 外观呈灰白色. 化工污泥为吉林化学工业公司污水处理厂初沉池的综合化工脱水污泥, 外观呈黑色. 这两种

材料的主要化学成分见表 1. 造孔剂是一种来源广泛和价格低廉的工业原料. 此外, 在含水率为 60%~80% 的化工污泥中, 还含有大量致癌、致突变和致畸的物质, 如苯并蒽 $57.48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、苯并芘 $1.76 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、芴 $56.53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、菲 $13.71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、芘 $9.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 重金属铜 $397.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、铅 $33.52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、锌 $146.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和锰 $40.68 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

表 1 原料的化学成分

Table 1 Chemical composition of materials

原材料	质量分数/%						烧失量/%
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	
化工污泥	30.18	14.76	9.05	5.42	1.81	2.96	34.75
膨润土	62.21	20.60	2.82	2.2	3.42	0.74	7.150

(2) 主要设备有 S-3000N 型扫描电镜(SEM)、HY-920YC 万能材料试验机、SRJX-4-13 高温箱形电阻炉、Y802A 八篮恒烘箱和 STA409 红外热重分析仪.

1.2 实验方法

工艺流程: 原料预处理、称量、搅拌、造粒、烘干、预热、高温焙烧和成品. 陶粒的性能测试包括堆积密度、表观密度、比表面积、筒压强度及磨损率等, 性能测定方法按行业方法^[5]. 烧制成型过程: 将化工脱水污泥、助剂和膨润土的混合料制成粒径为 3~6 mm 的生料球, 先经温度约 105 °C 的烘箱内干燥约 1~2 h, 再移入高温电阻炉中升温至 400~550 °C, 时间约为 20~50 min, 再经过 2 h, 逐渐升温至焙烧温度 1100~1200 °C, 维持 10 min, 期间瞬时开启炉门几次, 以供氧气给炉内. 烧制过程历时约 5 h, 可制得球形陶粒填料.

2 配方、工艺设计和实验结果

配方探索试验是按照 Riley 和 Wilson 提出的适合烧成陶粒粘土化学组成进行的, 其范围为^[6]: SiO₂, 53%~79%; Al₂O₃, 12%~26%; 氧化物熔剂 $\sum (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, 8%~24%. 膨润土的化学成分符合 R&W 范围, 化工污泥不在上述范围内. 将化工污泥和膨润土分别制成粒径为 3~6 mm 的生料球, 经过烧制成型过程后, 化工污泥制成的陶粒收缩明显, 成焦炭状, 不具有烧胀性; 膨润土制成的陶粒表面成灰白色, 稍有裂纹, 也不具有烧胀性. 实验结果表明单一的原料无法烧

制出符合要求的陶粒. 根据国内外学者研究的具有高膨胀性能陶粒的原料化学组成成分^[7], 按污泥与膨润土为 2:8、3:7、4:6、5:5 的比例, 并掺入了 5% 的造孔剂制成料球, 经干燥后, 在相同的预热时间及预热温度下分别升温至 1100, 1150 及 1200 °C 进行烧制实验. 冷却后取出, 1200 °C 烧制的陶粒粘结成块, 不能分开, 出现过烧现象. 为了实现利用化工污泥作为添加剂与膨润土烧出适合废水处理和品质优异的陶粒, 尽可能减少各种助剂的添加. 在进行配方设计时, 主要考虑了以下几点.

(1) 根据废水生物滤池对陶粒填料的要求, 填料性能应该是堆积密度、表观密度和磨损率较小, 以及比表面积和筒压强度较大.

(2) 为了使陶粒获得良好膨胀, 一般要求陶粒原料中的烧失量达 4%~13%, 有机质含量 2%~5%, 一般陶粒厂的主原料达不到上述要求, 都要掺加适量有机质材料, 主要有重油、废机油、渣油、煤粉或木屑等^[8]. 化工污泥中有机质含量很高, 在满足废水处理陶粒制作标准的情况下, 尽可能多用化工污泥, 提高环境效益.

(3) 一般认为, 烧制陶粒的物料要膨胀必须具备两个基本条件: 一是料球在膨胀温度下能够产生适当的黏度和表面张力; 二是与此同时产生足够的气体^[9]. 混合料的膨胀是铁和碳发生氧化还原反应的结果, 其膨胀气体是氧化还原反应的产物 CO₂ 和 CO. 必须设定一定中间温度, 去除有机物或碳原子, 增加发泡剂和 \sum 氧化物熔剂.

(4) 化工污泥的烧失量较高, 说明内含的有机物量较大, 有一定的热值, 这对于烧制过程中烧成温度

的降低是有利的. 根据生产黏土陶粒的化学组成要求来看, 化工污泥中 Al_2O_3 含量比较合适, Al_2O_3 含量对土的塑性贡献较大; 表 1 还显示出 K_2O 和 Na_2O 含量略低, K_2O 、 Na_2O 和碱土金属是良好的助熔剂^[9], 含量高, 可使黏度下降, 即要达到一定黏度, 需要的温度也低; 其他成分都在可以接受的范围

内. 所以, 为了烧制出合格的陶粒产品, 就必须设法提高碱土金属的成分.

为了探索合理的产品配方及工艺参数, 根据上述实验结果和交叉因素影响的程度, 确定选用 $L_{16}(4^5)$ 正交表安排实验, 其因素和水平的排列情况和陶粒的性能测试结果见表 2.

表 2 化工污泥陶粒正交试验表和性能测试结果
Table 2 Orthogonal experiments and results for aggregates' properties

编号	因素和水平					实验结果				
	A 造孔剂/%	B 污泥:膨润土	C 预热时间/min	D 预热温度/°C	E 烧结温度/°C	堆积密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	表观密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	磨损 率/%	抗压强度/ MPa
1	10	2:8	20	400	1100	0.91	1.67	5.70	4.48	4.21
2	10	3:7	30	450	1140	0.62	1.00	7.67	4.08	6.42
3	10	4:6	40	500	1160	0.63	1.30	7.42	4.75	3.88
4	10	5:5	50	550	1180	0.86	1.12	5.93	4.49	2.98
5	7.5	2:8	30	500	1180	0.99	1.45	5.33	1.60	5.65
6	7.5	3:7	20	550	1160	0.86	1.55	5.98	3.11	5.73
7	7.5	4:6	50	400	1140	0.82	1.32	6.15	4.42	4.90
8	7.5	5:5	40	450	1100	0.66	1.36	5.78	5.74	3.26
9	5.0	2:8	40	550	1140	0.87	1.46	5.59	1.39	6.77
10	5.0	3:7	50	500	1100	1.02	1.67	4.02	3.92	4.61
11	5.0	4:6	20	450	1180	0.99	1.74	5.15	3.87	4.65
12	5.0	5:5	30	400	1160	0.72	1.20	6.22	3.76	5.80
13	2.5	2:8	50	450	1160	1.07	1.75	4.22	1.41	4.78
14	2.5	3:7	40	400	1180	1.02	1.77	4.22	1.20	4.12
15	2.5	4:6	30	550	1100	0.85	1.55	5.24	4.66	4.84
16	2.5	5:5	20	500	1140	0.68	1.20	6.55	4.58	4.68

3 结果分析与讨论

3.1 造孔剂对陶粒性能的影响

实验所用的造孔剂是一种矿物原料, 该原料能够在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上高温分解, 产生大量的气体并生成氧化物助熔剂, 见图 1. 造孔剂掺量由 2.5% 增加到 5% 时, 料球内部产生的气体逐渐增多, 生成的孔隙逐渐均匀, 主要因素——平均抗压强度由 4.61 MPa

增加到 5.46 MPa; 当造孔剂掺量从 5% 增加到 10% 时, 由于产生的气体过多, 导致料球内部孔隙连通和大小不均, 容易形成应力集中, 平均抗压强度又开始降至 4.37 MPa. 陶粒表面粗糙多孔, 见图 2(a), 为微生物的生长繁殖提供了良好的栖息场所. 造孔剂掺量确定为 5%.

3.2 化工污泥与膨润土比例对陶粒性能的影响

陶粒的膨胀主要是由于料球在高温下能够产生适当黏度的液相, 同时产生适量的气体^[10~11]. 原料中 SiO_2 含量越高, 溶液黏度越高, 膨胀性能降低; Al_2O_3 含量越高, 烧成陶粒强度越大^[7]. 造孔剂掺量为 5% 时, 在污泥掺量逐渐从 2:8 增加到 5:5 的过程中, 料球中有机物增加, SiO_2 含量从 55.81% 减少到 46.19%, 使料球在烧制过程中由最初的气体少、液相多逐渐转变为料球中含有的气体量与液相黏度相平衡, 料球逐渐具有较好的膨胀性, 平均比表面积从 $5.21\text{ }m^2 \cdot g^{-1}$ 增加到 $6.12\text{ }m^2 \cdot g^{-1}$; 随着污泥掺量的增加, Al_2O_3 含量从 19.43% 减少到 17.68%, 从

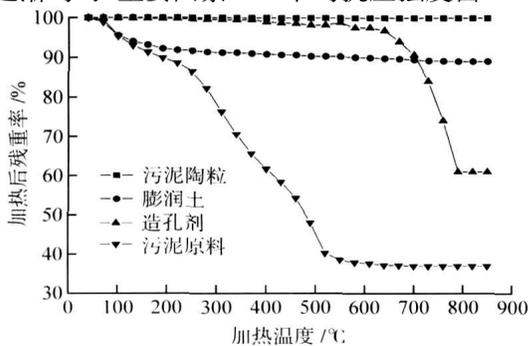


图 1 红外热重曲线

Fig. 1 Thermal gravimetric analysis curves for aggregates

而导致陶粒平均抗压强度从 5.35 MPa 降到 4.18 MPa, 主要因素——平均磨损率从 2.22% 上升到 4.64%。化工污泥与膨润土的比例确定为 4:6。

3.3 预热时间和预热温度对陶粒性能的影响

预热阶段是对料球进入烧胀阶段的预处理, 以此来进一步调整生料球的化学组成, 主要是降低烧胀前料球中的碳含量。烧胀陶粒的烧胀程度和强度与产品中残留碳的含量有关, 碳与 Fe_2O_3 的比值为 0.5 时, 陶粒的烧胀度为 2 倍^[12], 碳含量越多, 陶粒的强度越低^[13]。预热时间不足, 料球中含碳量高; 预热时间过长, 料球含碳量低, 会影响陶粒在膨胀过程中产生的气体量, 从而影响陶粒的膨胀性。在造孔剂为 5% 时, 预热时间从 20 min 增加到 30 min 的条件下, 主要因素——平均抗压强度和比表面积分别从 4.82 MPa 上升到 5.68 MPa 及从 $5.85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $6.12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 而预热时间增加到 50 min 的条件下, 平均比表面积降低到 $5.08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均抗压强度降低到 4.32 MPa。可以看出, 实验得出的最佳预热时间为 30 min。在所选用的预热温度 400~550 °C 范围内, 预热温度对陶粒性能没有太大影响, 从图 1 可知, 在 400~550 °C 的范围内, 造孔剂基本还没有分解, 而化工污泥中有机物基本分解完全。从经济的角度考虑选 400 °C。

3.4 烧结温度对陶粒性能的影响

在陶粒的膨胀温度范围内, 产生的气体主要是 C 与 Fe_2O_3 的氧化还原反应生成的 CO ^[12]。烧结温度对陶粒的膨胀性有较大的影响, 温度过低, 烧胀陶粒得不到足够的膨胀性; 温度太高, 液相黏度太小, 甚至使料球熔融, 束缚不住产生的气体, 也得不到好的膨胀, 如图 2(c) 所示。在造孔剂为 5% 时, 烧结温度从 1100 °C 升至 1180 °C 的过程中, 在 1140 °C 时具有最佳的主要因素——平均比表面积 $6.49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、平均抗压强度 5.69 MPa 和平均表观密度 $1.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。这是因为在 1100 °C 时, 料球开始软化并形成液相, 逐渐能束缚住产生的气体, 从而形成孔隙, 随着温度逐渐升高, 产生的液相增多, 陶粒孔隙趋于均匀; 而当温度超过 1140 °C 时, 液相黏度不断下降, 料球部分熔融, 液相已不能很好地束缚住产生的气体, 部分孔隙连通, 形成的孔隙大小不一, 致使陶粒的膨胀性不好, 从而影响了陶粒的各项性能。图 2 分别为陶粒微观结构的扫描电镜 (SEM) 和成品照片。图 2(a) 和 (b) 为最佳工艺条件下陶粒表面和断面的 SEM 照片, 从照片中可以观察到陶粒表面粗糙多孔, 内部有许多孔隙, 且大小比较均匀; 图 2(c) 是烧结温度为 1180 °C 的陶粒断面 SEM 照片, 与图 2(b) 相比, 陶粒的孔隙虽然也较多, 但大小

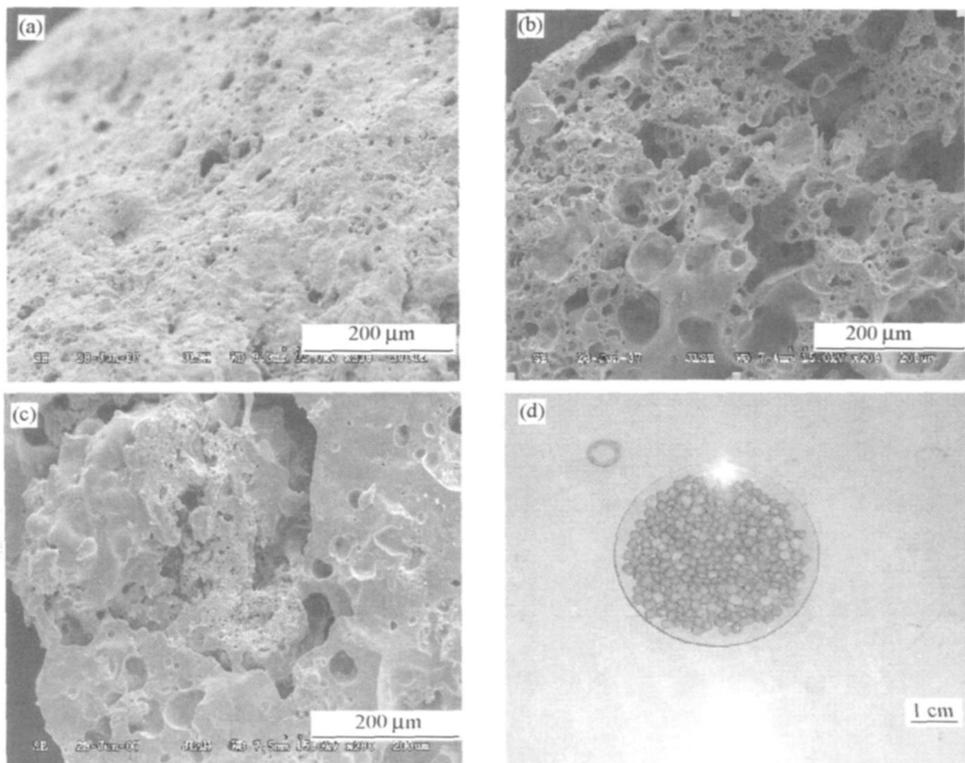


图 2 陶粒表面、断面和成品照片。(a) 1140 °C 陶粒表面; (b) 1140 °C 陶粒断面; (c) 1180 °C 陶粒断面; (d) 陶粒成品

Fig. 2 Images of the exterior, interior and finished product of aggregates: (a) SEM image of the exterior fired at 1140 °C; (b) SEM image of the interior fired at 1140 °C; (c) SEM image of the interior fired at 1180 °C; (d) image of finished aggregates

不一,出现穿孔现象,孔洞疏松. 烧结温度确定为 1140℃.

4 最佳工艺参数的确定

根据填料的选用原则和以上对陶粒各项性能的分析,确定最佳工艺参数为:造孔剂掺量为 5%,污泥与膨润土比例为 4:6,预热时间为 30 min,烧结温

度为 1140℃,预热温度 400℃. 图 2(d)为最佳工艺条件下陶粒成品,外形为球形,由于在烧制过程中炉内烧结温度不均匀的影响,外观颜色呈铁褐色或栗红色. 由图 1 可知,陶粒在高温灼烧后没有减重,也即陶粒内没有有机毒物成分,在蒸馏水中浸泡两个月没检出重金属. 该条件下烧结的陶粒性能符合建设部水处理滤料标准^[5],见表 3 所示.

表 3 化工污泥陶粒最佳性能测试结果
Table 3 Optimum properties of aggregates

项目	堆积密度/ (g·cm ⁻³)	表观密度/ (g·cm ⁻³)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	磨损 率/%	空隙 率/%	烧灼 减量/%	筒压 强度/MPa
污泥陶粒	0.87	1.51	5.37	1.21	42.41	0.1	5.78
行业标准	0.7~0.9	1.4~1.8	≥4	≤3	>42	≤0.1	—

5 结论

(1) 化工脱水污泥含有大量的有机物、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃, 将其辅以膨润土和造孔剂进行合理复配,可获得具有较好烧胀性的陶粒.

(2) 虽然化工污泥化学成分复杂,在适合的原料配比和适当的烧制参数下进行污泥陶粒的烧制后,陶粒内没有有机毒物成分,水中浸泡两个月未检出重金属成分.

(3) 造孔剂的加入大幅度提高了陶粒的比表面积,为微生物的生长繁殖提供良好的栖息场所,增强了陶粒的挂膜性能.

(4) 预热过程对陶粒的膨胀性能有很大的影响,在陶粒烧制过程中是个重要的环节.

参 考 文 献

[1] Liu J M, Wang D A. *Technological Worker's Handbook of Wastewater Treatment*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 (刘景明,王德安. 污水处理工. 北京:化学工业出版社,2004)

[2] Metes A, Kovacevic D, Vujevic D, et al. The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks. *Water Res*, 2004, 38: 3373

[3] Show K Y, Lee D J, Tay J H, et al. Lightweight aggregates from industrial sludge; marine clay mixes. *J Environ Eng*, 2005, 131(7): 1106

[4] Zhang M M, Wang L J. Study on process of materials of aggregates and it's application in wastewater treatment. *Southwest Water Wastewater*, 2005, 27(1): 32 (张苗苗,王立久. 污水处理用陶粒滤料的工艺研究和应用. 西南给排水,2005,27(1):32)

[5] Zheng Z, Wu H D. *The Theory and Engineering Application in the Aerated Bio-film Filter*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 (郑俊,吴浩汀. 曝气生物滤池工艺的理论及工程应用. 北京:化学工业出版社,2004)

[6] Yan H D. Study on the super-lighting ceramicsite calcined by the modified life sludge. *Environ Pollut Control*, 2005, 27(1): 63 (严捍东. 生活污泥改性烧制超轻陶粒的研究. 环境污染与防治,2005,27(1):63)

[7] Zhang G M, Zhang X F, Zhang P Y. *Technical Progress for Domestic Sludge of City as Resource*. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (张光明,张信芳,张盼月. 城市污泥资源化技术进展. 北京:化学工业出版社,2006)

[8] Fan J Z. Using sludge to manufacture artificial energy-saving light aggregate—ceramsite. *Wall Mater Innov Energy Saving Build*, 2004(3): 26 (范锦忠. 利用污泥生产节能型人造轻集料——陶粒. 墙材革新与建筑节能,2004(3):26)

[9] Zhang G W, Yang B, Xi D L. Manufacture of aggregates with slurry. *Environ Prot Technol*, 2007, 13(1): 39 (张国伟,杨波,奚旦立. 河道底泥制备陶粒滤料的研究. 环保科技,2007,13(1):39)

[10] Huang D Z, He S X, Jiang Y X. A lightweight aggregate additive made of de-watered sludge from city sewage plants. *Acta Sci Circum*, 2000, 20(Suppl): 129 (黄德志,何少先,江映翔. 污水处理厂脱水污泥制作轻质陶粒添加剂的研究. 环境科学学报,2000,20(增刊):129)

[11] Xu G R, Zou J L, Sun L X. Utilization of dried sludge as an additive for making ceramicsite. *J Harbin Inst Technol*, 2007, 39(4): 557 (许国仁,邹金龙,孙丽欣. 污泥作为添加剂制备轻质陶粒的试验研究. 哈尔滨工业大学学报,2007,39(4):557)

[12] Wang Z, Guo Y S. Experimental study on swell properties of high strength aggregates with fly ash. *New Build Mater*, 2002(2): 10 (王征,郭玉顺. 粉煤灰高强陶粒烧胀规律的实验研究. 新型建筑材料,2002(2):10)

[13] Zhu K J, Ma Z L. *Technology of Sludge Treatment and Utilization of it's Resource*. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (朱开金,马忠亮. 污泥处理技术及资源化利用. 北京:化学工业出版社,2006)