

城市污泥-磷石膏陶粒的制备条件及性能分析

李佳丽,冯丽娟*,王济,陈玉

(贵州师范大学,地理与环境科学学院,贵州 贵阳 550025)

摘要:以城市污水处理厂剩余污泥和磷酸生产废渣磷石膏为原料制备多孔陶粒,考察不同配比、烧结温度及烧结时间对多孔陶粒堆积密度、吸水率及盐酸可溶率的影响。结果表明:在污泥与磷石膏混合比1:4、烧结温度1 050 ℃、烧结时间15 min的条件下,可制得堆积密度为685.78 kg/m³、吸水率27.34%、盐酸可溶率11.38%的陶粒,该陶粒内部含有丰富的膨胀气孔,可用作水处理滤料或建材骨料。

关键词:城市污泥;磷石膏;陶粒;烧结时间;烧结温度

中图分类号: X705

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2019)04-0064-04

Preparation Conditions and Properties of Sludge-Phosphogypsum Ceramsite

LI Jia-li, FENG Li-juan*, WANG Ji, CHEN Yu

(School of Geographic and Environmental Science, Guizhou Normal University,
Guiyang, Guizhou 550025, China)

Abstract: The porous ceramsite was made by taking waste sludge from municipal sewage treatment plant and waste phosphogypsum from phosphoric acid production as raw materials, and the effects of different proportion, sintering temperature and sintering time on its stacking density, water absorption and solubility in hydrochloric acid were investigated. The results showed that under the conditions of sludge-phosphogypsum mixing ratio of 1:4, sintering temperature of 1 050 ℃ and sintering time of 15 min, the ceramsite would have the properties of stacking density of 685.78 kg/m³, water absorption of 27.34% and hydrochloric acid solubility of 11.38%. The ceramsite with plenty of air cells inside was used as the materials of filter or construction.

Key words: Municipal swage sludge; Phosphogypsum; Ceramsite; Sintering time; Sintering temperature

污泥处置是制约污水处理的关键问题^[1],目前常用的污泥处置方法(填埋、焚烧、堆肥等)占用土地、能耗大、易造成二次污染,寻找新的城市污泥资源化利用途径十分迫切^[2-5]。将污泥烧制陶粒是一种节约资源和保护环境并行的途径^[6]。磷石膏是磷酸生产过程中产生的废渣,通常每生产1 t磷酸约排放5 t左右的磷石膏^[7]。随着我国磷石膏排放量逐年增多,磷石膏的堆弃占用了大量土地,对生态环境造成的影响日益严重^[8]。目前磷石膏的回收利用以用作土壤改良剂、建材及生产水泥缓凝剂为主^[9]。工业制陶粒的原料以页岩、黏土为主,废弃物制陶粒以粉煤灰、尾矿、建筑垃圾为主要成分,加以一定的辅料,混合烧制可制成具有一定强度的轻质陶粒^[10-11]。

今采用城市污泥混合磷石膏烧制制备陶粒,以堆积密度、吸水率和盐酸可溶率作为陶粒性能评价指标,采用控制变量法,考察原料混合比例、烧结温度及烧结时间对陶粒性能的影响,筛选最佳工艺条件,为污泥与磷石膏的资源化利用提供技术支持。

1 材料与方法

城市污泥和磷石膏分别来自贵阳市某污水处

收稿日期:2018-05-30;修订日期:2019-05-14

基金项目:贵州省基础研究计划基金资助项目(黔科合基础[2017]1123);贵州省科技合作计划基金资助项目(黔科合LH字[2016]7215号);贵州师范大学2014年博士科研启动基金资助项目

作者简介:李佳丽(1994—),女,贵州贵阳人,在读研究生,研究方向为固体废弃物资源化利用。

*通信作者:冯丽娟 E-mail: feng_lujuan@163.com

理厂机械脱水污泥和开阳某公司,基本性质见表1。污泥与磷石膏经风干、粉碎、研磨后过60目筛,按一定比例混合,加入适量蒸馏水后,手工捏制成直径为5 mm~10 mm的颗粒,置于马弗炉中烧结。以堆积密度、吸水率和盐酸可溶率作为评价指标,评价污泥-磷石膏陶粒的性能。堆积密度及吸水

率测定参考《轻集料及其试验方法第二部分:轻集料试验方法》(GB/T 17431.2—2010),盐酸可溶率测定参考《水处理用人工陶粒滤料》(CJ/T 299—2008)。烧结体的微观结构观察采用扫描电子显微镜(SEM)(日立SU8020型)直观分析。

表1 污泥与磷石膏的性质

Table 1 Properties of sludge and phosphogypsum

原料	有机质 $w/(g \cdot kg^{-1})$	pH 值	总氮 $w/(g \cdot kg^{-1})$	总磷 $w/(g \cdot kg^{-1})$	重金属 $w/(mg \cdot kg^{-1})$				
					Zn	Cu	Pb	Cr	Cd
污泥	345.88	6.84	22.37	25.09	430.27	106.22	42.37	71.6	10.4
磷石膏	14.87	4.65	17.4	62.7	89.07	31.2	5.8	6.3	—

2 结果与讨论

2.1 烧结时间对陶粒性能的影响

2.1.1 对陶粒堆积密度的影响

当烧结温度为1 000 °C时,考察烧结时间为5 min、10 min、15 min、20 min及25 min的条件下对陶粒堆积密度的影响。试验表明,陶粒的堆积密度总体在429 kg/m³~680 kg/m³范围内波动,随烧结时间的变化不大,相比之下,原料混合比例对堆积密度的影响更加显著。随着磷石膏占比增大,陶粒堆积密度逐渐增加,城市污泥与磷石膏质量比为1:1、1:2时,陶粒堆积密度较小,此时的陶粒质轻、孔隙率高、陶粒间空隙较大。当质量比为1:3、1:4时,陶粒堆积密度显著提高,陶粒强度增加,空隙减少。与污泥相比,磷石膏中的成孔成分(Fe₂O₃等)较少,导致陶粒的孔隙率减小,烧胀不充分,因而堆积密度升高^[12]。强度高、堆积密度大的陶粒可作为骨料用于建筑和道路施工,而质轻、堆积密度小的陶粒更适用于污水处理。

2.1.2 对陶粒吸水率的影响

当烧结温度为1 000 °C时,考察陶粒的吸水率与烧结时间的关系。试验表明,陶粒的吸水率随烧结时间延长在一定范围内波动,原料混合比例对陶粒吸水率具有更大的影响。随着原料中磷石膏比例增大,陶粒吸水率逐渐降低。当城市污泥与磷石膏质量比为1:1、1:2时,陶粒吸水率较大(44.2%~56.16%),而当质量比为1:3、1:4时,陶粒吸水率显著降低(25.27%~34.79%)。有机质在高温下气化,在陶粒内形成气孔,气孔越多,陶粒烧成后吸水率越大。由于磷石膏有机质含量较少(仅为城市污泥的4.3%),高温烧结产生的气孔较少,导致

磷石膏比例较高的陶粒吸水率显著降低。吸水率小,陶粒越质轻,性能也越好。当污泥与磷石膏质量比为1:3或1:4时,陶粒的吸水率较小,污泥与磷石膏质量比1:3和1:4的配比条件优于质量比1:1和1:2。

2.1.3 对陶粒盐酸可溶率的影响

盐酸可溶率体现了陶粒的耐酸程度,可在一定程度上反映陶粒的化学稳定性。考察当烧结温度为1 000 °C时,陶粒盐酸可溶率随烧结时间的变化。污泥与磷石膏质量比为1:3、1:4的陶粒在不同温度时间下的盐酸可溶率变化不大,均低于质量比1:1和1:2的陶粒。与烧结温度相比,原料混合比例对陶粒盐酸可溶率的影响较大。随着原料中污泥含量减少,陶粒盐酸可溶率下降明显。由于城市污泥中的钙、铝及铁的氧化物溶于盐酸,污泥含量多时,其氧化物的量增多,溶于盐酸的量就越大,陶粒盐酸可溶率越高^[13]。延长烧结时间、减少污泥比例,陶粒孔隙率降低,与酸接触的面积减小,也可使盐酸可溶率下降。低盐酸可溶率可延长陶粒的使用寿命,这一性质在陶粒的工业应用中十分重要。当污泥与磷石膏质量比为1:3或1:4,烧结时间为10 min~20 min时,可获得盐酸可溶率较小的陶粒。

利用方差分析对烧结时间和原料混合比例两个因素对陶粒性能指标的影响程度及是否存在交互影响作分析。结果表明,原料配比及交互作用是显著影响陶粒性能的因素(检验量 F 均 $>F_{0.01}$),而烧结时间的影响并不显著。

对于水处理过程,吸水率和盐酸可溶率对陶粒性能的影响更大,堆积密度影响次之。结合上述对

陶粒吸水率和盐酸可溶率的分析,制备污泥-磷石膏陶粒仍以质量比1:3或1:4,烧结时间10 min~20 min为最佳条件。由蔡昌凤等^[14]研究可知,当陶粒粒径为5 mm~10 mm时,烧结时间15 min为最佳。

2.2 烧结温度对陶粒性能的影响

2.2.1 对陶粒堆积密度的影响

在烧结时间为15 min的条件下,分别考察900℃、950℃、1000℃、1050℃和1100℃烧结温度对陶粒性能的影响。试验表明,堆积密度总体在519.62 kg/m³~872.03 kg/m³范围内变化。当烧结温度一定时,陶粒的堆积密度随着样品中污泥掺量的减小而有所增加。当污泥与磷石膏混合比例一定时,随着烧结温度的升高,陶粒堆积密度总体呈上升趋势。由于污泥中含有的有机质在高温烧结条件下气化,使得陶粒内部出现许多孔隙^[15]。混合物料中污泥比例减少,陶粒烧结时孔隙率相应减小,烧结时膨胀较小,从而堆积密度较大。烧结温度的提高使陶粒中石英等固态物质熔融为液态,温度越高产生的液相量越多,液相间的黏度下降、流动性增加,高温条件下流动的液态物质填充到气孔中使陶粒致密化,从而增大陶粒密度^[16]。当烧结温度低于1100℃时,陶粒的堆积密度为500 kg/m³~700 kg/m³,符合《轻集料及其试验方法》(GB/T 17431.1—2010)标准要求,可用作水处理滤料。

2.2.2 对陶粒吸水率的影响

当烧结时间为15 min时,考察陶粒吸水率与烧结温度的关系。试验表明,不同烧结温度下陶粒吸水率的变化趋势与堆积密度变化相反,即当堆积密度较大时,陶粒吸水率较小。烧结温度一定,陶粒的吸水率随试样中污泥含量的加大而相应地升高,这与蔡昌凤等^[14]的研究结果一致。污泥含量增大,陶粒中有机物含量相应增加,焙烧后烧失量增加,导致陶粒内部的孔隙数量增加,吸水率也相应增加^[17]。当烧结温度高于1050℃时,陶粒内部熔融的液态物质填充气孔,使陶粒致密化,从而导致陶粒吸水率迅速下降^[14]。这一结果也说明污泥具有低温烧结的特点,烧结温度过高可能导致陶粒致密,内部孔隙和表面积减小,不利于水处理过程中微生物的挂膜生长。因此,较适宜的陶粒烧结条件为污泥与磷石膏质量比1:3或1:4,焙烧温度1050℃,此时陶粒的吸水率为27.34%~28.75%。

2.2.3 对陶粒盐酸可溶率的影响

在改变烧结温度的条件下,陶粒的盐酸可溶率在7.87%~29.3%范围内变化。污泥与磷石膏的比例一定时,随着烧结温度升高,陶粒的盐酸可溶率总体呈现先上升后下降的趋势(1:1时逐渐下降)。当温度高于1000℃时,Fe₃O₄、SiO₂、CaO等氧化物易生成较稳定的玻璃相,使陶粒耐酸性能提升,盐酸可溶率相应降低^[18]。烧结温度一定时,陶粒的盐酸可溶率随着污泥含量的减少而有所下降,这与陈伟等^[19]的研究结果类似。污泥含量的增加,使得陶粒内部气孔量逐渐增多,陶粒的比表面积增大,与酸接触的面积增大,造成陶粒的盐酸可溶率增加^[20]。当污泥与磷石膏质量比为1:4,焙烧温度为1050℃时,陶粒的盐酸可溶率相对较小(11.38%),该条件制备出的陶粒化学性质较稳定,有利于污泥-磷石膏陶粒在水处理过程中的长期使用。

方差分析结果表明,烧结温度和原料配比及两者的交互作用对陶粒堆积密度、吸水率和盐酸可溶率均表现出高度显著影响(检验量 F 均 $>F_{0.01}$,交互作用对盐酸可溶率为显著影响,检验量 $F > F_{0.05}$)。

2.3 陶粒的微观形貌分析

对不同条件下烧结出的陶粒进行电镜扫描,结果见图1(a)~(f)。

随着温度的升高,陶粒内部形态的变化非常显著。由图1(a)可知,烧结温度为900℃,污泥与磷石膏混合比1:4,放大1000倍后可观察到陶粒内部明显呈现出颗粒的松散堆积状态,随处可见有机物分解而产生的大孔洞。图1(b)可看到圆润的边界,当温度升高到950℃,混合比1:4,放大5000倍时,松散程度大大降低,反映了陶粒烧结过程中石英等固态物质发生了一定程度的液化。由图1(c)可见,温度1000℃,混合比1:4,放大5000倍时,陶粒内部已经出现不规则气孔。由图1(d)可见,温度1050℃,混合比1:4,放大5000倍,陶粒含有极为丰富的膨胀气孔,比表面积增大,这对污泥-磷石膏陶粒的后续利用(如作为水处理填料或吸附材料)有积极的影响。由图1(e)可见,当温度升高到1100℃,混合比1:4,放大5000倍时,气孔数量急剧减少,孔径也相应地缩小。由于温度升高,陶粒出现熔融,硅、铝等物质大量熔融成液态物质填充气孔,使陶粒致密化。当烧结温度保持在

1 050 ℃, 原料混合比变为 1:3 时, 陶粒内部结构松散, 并未形成骨架结构, 陶粒性质未达到最优状态,

见图 1(f)。故污泥与磷石膏混合比 1:4, 烧结温度 1 050 ℃ 为制备污泥 - 磷石膏陶粒的最佳条件。

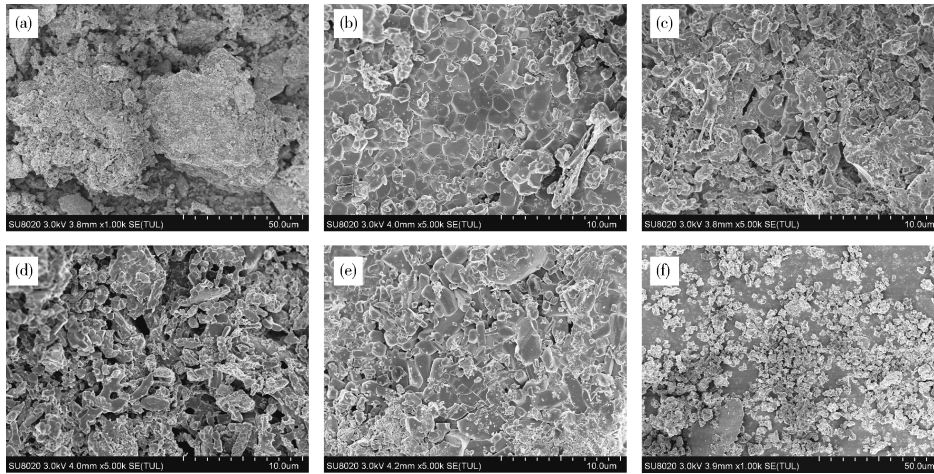


图 1 不同烧结条件下陶粒的微观结构

Fig. 1 Microstructure graph of ceramsite at different sintered temperatures

3 结语

以城市污泥和磷石膏为原料制备陶粒, 并对陶粒的性能指标进行检验, 结合对陶粒内部微观形态的观察分析。结果表明, 污泥 - 磷石膏陶粒的最佳制备条件为: 污泥与磷石膏混合比 1:4, 烧结温度 1 050 ℃, 烧结时间 15 min。在此条件下制得的陶粒堆积密度为 685.78 kg/m³, 吸水率为 27.34%, 盐酸可溶率为 11.38%。利用城市污泥和磷石膏烧结制陶粒, 为污泥、磷石膏的处理处置开辟了新途径, 制得的陶粒可用作水处理滤料或建材骨料, 实现了两种固体废物的资源化利用。

[参考文献]

[1] 张肖静, 高健磊, 刘航航, 等. 城市污水厂剩余污泥中总磷的测定[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(5): 39 - 41.
 [2] 余兰兰, 钟秦. 城市污泥的处置及资源化展望[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(2): 32 - 34.
 [3] 余杰, 田宁宁, 王凯军, 等. 中国城市污水处理厂污泥处理、处置问题探讨分析[J]. 环境工程学报, 2007, 1(1): 82 - 86.
 [4] MARTÍNEZGARCÍA C, ELICHEQUESADA D, PÉREZVILLAREJO L, et al. Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 95(2): S343 - S348.
 [5] 贺君, 王启山, 任爱玲. 给水厂与污水厂污泥制陶粒技术研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(9): 1653 - 1657.
 [6] 王兴润, 金宜英, 聂永丰, 等. 污泥制陶粒技术可行性分析与烧结机理研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(6): 80 - 84.

[7] 朱凯, 解桂林, 陈昭睿, 等. 磷石膏在一氧化碳气氛下的还原反应特性[J]. 硅酸盐学报, 2013(11): 1540 - 1545.
 [8] 桂跃, 高玉峰, 张庆, 等. 疏浚淤泥生石灰 - 磷石膏材料化处理效果[J]. 浙江大学学报(工学版), 2010, 44(10): 1974 - 1978.
 [9] 贾兴文, 吴洲, 马英. 磷石膏建材资源化利用现状[J]. 材料导报, 2013, 27(23): 139 - 141.
 [10] 金宜英, 杜欣, 王志玉, 等. 采用污水厂污泥制陶粒的烧结工艺及配方研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(1): 17 - 21.
 [11] 李寅明, 张付申. 污泥与建筑垃圾配合合成沸石基多孔吸附材料[J]. 环境科学与技术, 2015, 2(38): 124 - 129.
 [12] 曹建新, 陈前林, 刘毅, 等. 磷石膏中杂质的形态及水溶性磷对水泥物理性能的影响[J]. 环境工程, 2001, 19(5): 40 - 43.
 [13] 李倩炜, 周笑绿, 李环, 等. 粉煤灰陶粒填料制备及用作曝气生物滤池填料的性能考察[J]. 化工进展, 2015, 34(9): 3379 - 3382.
 [14] 蔡昌凤, 徐建平, 褚倩, 等. 粉煤灰/污泥烧结陶粒的研制与应用[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(1): 26 - 29.
 [15] 徐振华, 刘建国, 宋敏英, 等. 污泥、底泥与粉煤灰烧结陶粒的工艺研究[J]. 安全与环境学报, 2012, 12(4): 21 - 26.
 [16] 徐振华, 刘建国, 宋敏英, 等. 温度对污泥与底泥烧结陶粒性能的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(5): 1895 - 1896.
 [17] 黄川, 黄晶, 王里奥, 等. 采用配方均匀设计法利用脱水污泥制备陶粒的研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(4): 919 - 925.
 [18] 孙康康, 张凌燕, 刘理根, 等. 赤泥强磁尾矿制备水处理陶粒滤料的研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(7): 2270 - 2275.
 [19] 陈伟, 樊传刚, 王健, 等. 废纸造纸污泥陶粒的制备与性能表征[J]. 过程工程学报, 2010, 10(5): 1015 - 1019.
 [20] 赵爽, 刘挺, 王超, 等. 煤矸石对粉煤灰陶粒滤料性能的影响[J]. 有色冶金节能, 2015, 36(5): 43 - 45.