

污水污泥制备页岩烧结砖的试验研究

范英儒¹, 邓 成¹, 罗 晖², 陈 伟¹, 钱觉时¹

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045; 2. 重庆市建筑科学研究院, 重庆 400015)

摘 要: 试验研究了污水污泥掺量、烧成温度对页岩烧成试样性能的影响; 选择 3 种代表性重金属, 超量掺入污泥页岩混合料中, 研究烧结过程中的重金属挥发和烧成试样对重金属的固化能力。结果表明: 污水污泥掺量达到 30%, 烧成温度在 900℃ 时, 可以制备出抗压强度大于 10 MPa 的污泥页岩烧成试样; 掺加污水污泥有利于提高砖坯混合料的塑性, 可以明显降低页岩烧成试样的体积密度, 但会增加砖坯干燥和烧成收缩, 污泥掺量宜控制在 30% 以内, 烧成温度宜控制在 900~1 000℃ 之间; 掺入污水污泥会使烧成试样出现泛霜, 掺量越多泛霜程度越严重, 提高烧成温度能在一定程度上抑制泛霜; 污泥页岩烧成试样在烧结过程中的重金属挥发远低于纯污泥焚烧过程, 其总铜、总铬、总铅浸出浓度远低于安全标准控制值。

关键词: 污水污泥; 页岩; 砖; 重金属; 性能

中图分类号: X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2012)01-0130-06

Experimental Analysis on Preparation of Fired Brick with Shale and Sewage Sludge

FAN Ying-ru¹, DENG Cheng¹, LUO Hui², CHEN Wei¹, QIAN Jue-shi¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China;

2. Chongqing Research Institute of Building Science, Chongqing 400015, P. R. China)

Abstract: The effects of sewage sludge dosage and firing temperature on the performance of fired shale sample were investigated experimentally. The volatilization of heavy metals in the firing process and the heavy metals solidification of fired sample, were studied by means of selecting three representative heavy metals and using excess heavy metals mixed with sludge and shale. The results show that when the sewage sludge dosage is 30% and the firing temperature is at 900℃, the compressive strength of fired shale sample could reach more than 10MPa. The addition of sewage sludge is beneficial to improve the plasticity of brick mixture and significantly reduce the bulk density of fired shale sample, whilst it can also increase the drying and firing shrinkage. The dosage of sludge should be controlled within 30%, and firing temperature should be controlled between 900~1000℃. Addition of sewage sludge will make fired shale sample efflorescent, and the more dosage of sewage sludge, the more serious efflorescence. Increasing the firing temperature can be suppressed the efflorescence to some extent. In the firing process of fired sample with sewage sludge and shale, the volatilization of heavy metals is far less than the sintering process of pure sludge incineration. The leaching concentrations of total copper, total chromium and total lead which come from fired sample made of shale and sludge are all within safety standards of the leaching toxicity.

Key words: sewage sludge; shale; brick; heavy metals; property

收稿日期: 2011-03-17

基金项目: 重庆市科学技术项目(城科学 2007 第 38 号); 重庆市科技攻关计划项目(CSTC2009AC7121)

作者简介: 范英儒(1971-), 男, 博士生, 主要从事固体废弃物资源化、建筑材料研究, (E-mail) fan4228@163.com。

钱觉时(通讯作者), 男, 教授, 博士生导师, (E-mail) qianjueshi@126.com。

随着城市化进程的加快和对环境保护力度的加强,生活污水处置率越来越高,大量排放出的污水污泥的处置是必须面临的问题。现采用的污水污泥处置方法如填埋、焚烧、堆肥等^[1-4],虽然也是比较值得关注的处理途径或者利用方向,但目前大都难以较好地解决占用场地、费用高、二次污染等问题。已有研究表明利用污水污泥制备烧结砖可固化重金属^[5-7],还能利用有机质燃烧热值以及消纳燃烧灰分,是一种较为环保的资源化利用污水污泥的途径。

目前有关研究^[8-13]多采用干燥污泥或污泥焚烧灰与粘土等原料混合以制备烧结砖,这主要是由于粘土或弃土含水率通常较高,采用干燥污泥或污泥焚烧灰与其拌合容易控制坯体的含水率和塑性,但由含水率通常在 80% 左右的压滤脱水污泥制得的干燥污泥或污泥焚烧灰成本很高,且工艺过程复杂。而如果以含水率较低的页岩代替粘土或者弃土,则可以直接采用压滤脱水后的高含水率污水污泥,很显然这种利用途径具有更大的优势。页岩在地表分布较广且储量

丰富^[14],广泛应用于生产烧结砖和陶粒等建材制品,其在制备烧结砖过程中为了获得成型塑性,通常需加入一定量的水分,因此如果采用高含水率的压滤脱水污泥与其混合,则不仅可以不需额外加水或少加水,且污泥中的有机物还能补充页岩烧结制品生产过程中的能耗。故将压滤脱水后的污水污泥与页岩复合制备烧结砖,不仅可以简化生产工艺,而且还是更为经济的污泥资源化方向。本文介绍压滤脱水污泥与页岩复合制备烧成试样的有关试验结果,分析污水污泥掺量、烧成温度对烧成试样性能的影响以及烧成过程与烧成试样的环境性能。

1 原料及试验方法

1.1 原料

页岩来源于重庆涪陵地区,含水率 3.5%;污水污泥来源于重庆涪陵污水处理厂,仅经过压滤脱水处理,呈黑色絮状,含水率 82.5%。页岩与污水污泥的化学组成见表 1,矿物组成见图 1。

表 1 页岩与污水污泥的主要化学组成

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI	Other
页岩	59.95	5.66	15.31	0.80	4.09	2.54	0.55	1.77	0.01	8.00	1.32
污水污泥	30.43	4.77	11.17	0.31	2.81	1.71	0.65	1.51	0.90	39.50	6.24

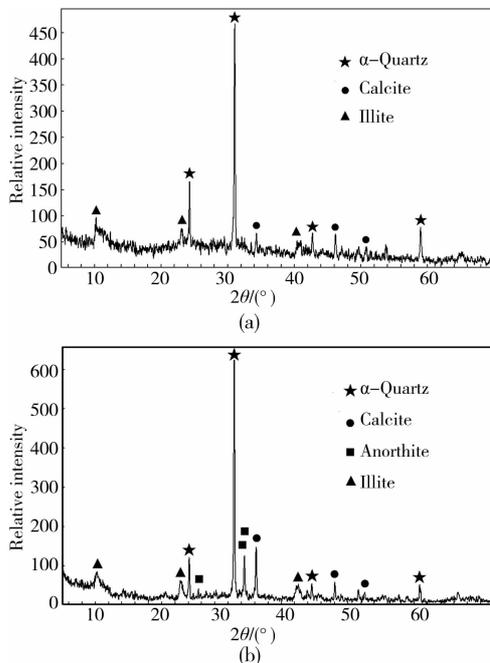


图 1 污泥(a)和页岩(b)的 XRD 图谱

1.2 试验方法

1) 样品制备方法

将页岩磨粉后过 0.84 mm 筛,然后与污水污泥按一定配比混合,污水污泥掺量较少时,加适量水调节混合料含水量,然后反复搅拌使之充分混合均匀,

采用手工压实成型为 40 mm×40 mm×160 mm 砖坯,之后将砖坯在自然条件下干燥 2 d,然后放入电热鼓风恒温干燥箱中,在 40℃ 条件下干燥 3 d。将已干燥的砖坯放入高温电阻炉中,以 2℃/min 的速率升温至所需烧制温度,恒温保持 2 h,随炉缓慢冷却,即得污泥页岩砖样品。

2) 测试方法

塑性指数测试参照 SL237—1999《土工试验规程》;烧制样品的抗压强度、体积密度、干燥和烧成收缩率以及泛霜等性能测试参照 GB/T2542—2003《砌墙砖试验方法》;扫描电子显微镜观察(SEM)采用日产 JFC—1600 离子溅射仪和 JSM—6460LV 扫描电子显微镜,对试样镀膜后进行形貌观察;重金属挥发毒性试验,采用 XRF 荧光光谱仪分析粉体样品,然后计算重金属固化率,计算中考虑了烧成过程中的材料质量损失率;重金属浸出毒性试验参照 HJ/T300—2007《固体废物浸出毒性浸出方法—醋酸缓冲溶液法》,然后采用原子吸收分光光度计检测浸出液中重金属的浓度。

2 结果与讨论

2.1 污水污泥对砖坯体混合料塑性的影响

烧结砖坯体混合料的塑性指数偏低,不利于塑

性成型;塑性指数过高,干燥和焙烧时易产生裂纹,故一般要求烧结砖坯体混合料的塑性指数为 7~17^[15],而一般较粗页岩难以达到所需的塑性。表 2 是污水污泥与页岩混合料的塑性指数测试结果。从表 2 中可以看出,污水污泥的塑性非常好,塑性指数达到 22.1,这主要是因为采用的污水污泥呈疏松絮凝状态,其含有的有机质主要以丝絮的形式缠绕包裹在固体颗粒表面,同时有机质的腐殖质也易形成粘稠混合物,使得其塑性较高;污水污泥的掺入可以明显提高页岩的塑性,掺入 15% 含水率 80% 的污水污泥就能使混合料满足塑性成型的要求。

表 2 污水污泥与页岩混合料的塑性指数

混合类型	液限/ %	塑限/ %	塑性指数
页岩	21.3	14.7	6.6
污水污泥	51.7	29.6	22.1
85%页岩+15%污水污泥	28.7	20.4	8.3
70%页岩+30%污水污泥	36.8	22.6	14.2

2.2 污泥掺量及烧成温度对烧成试样抗压强度和体积密度的影响

图 2 是不同污水污泥掺量(0~40%)的砖坯在不同烧成温度下(800—1 100℃)制备烧成试样抗压强度和体积密度的试验结果。由图 2 可以看出,随着污水污泥掺量的增加,烧成试样的抗压强度和体积密度有较大幅度的降低;提高烧成温度,能使强度升高,其体积密度也会增加。对比图 2(a)与图 2(b)可知,烧成温度由 800℃ 上升到 900℃ 过程中,烧成试样抗压强度有明显提高,但体积密度变化不大,而烧成温度由 1 000℃ 上升到 1 100℃ 过程中,烧成试样的强度和体积密度都迅速增加,这可能反映出污水污泥页岩烧成试样在 900℃ 时出现固相烧结,但高于 1 000℃ 则会出现液相烧结,因此,其合理的烧成温度在 900—1 000℃ 之间。

污水污泥掺量较高时会降低烧成试样强度,但体积密度也明显降低,在满足强度的前提下,这对提高墙体材料的轻质保温等性能是有利的。从图 2 的结果来看,污泥掺量达到 30%,烧成温度在 900℃ 时,烧成试样抗压强度大于 10 MPa,而体积密度为 1 560 kg/m³,相比纯页岩降低 10% 以上。

2.3 污泥掺量对砖坯干燥收缩和烧成收缩的影响

图 3 是不同污泥掺量砖坯的干燥收缩和干燥砖坯在烧成过程的烧成收缩试验结果。从图 3(a)可以看出,随着污水污泥掺量增加,砖坯干燥收缩率增加。这是由于污水污泥中大量水分呈疏松絮凝状态保存于固体颗粒之间,干燥过程中颗粒间水分蒸发后,固体颗粒急剧靠拢,宏观上表现出很大的收缩,

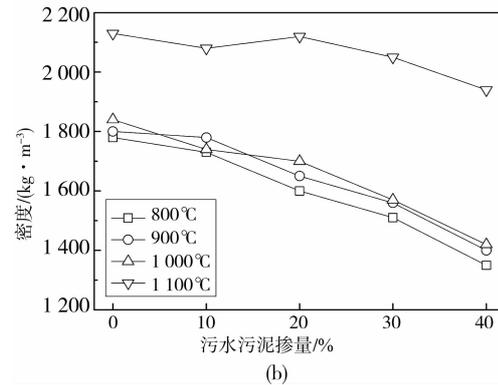
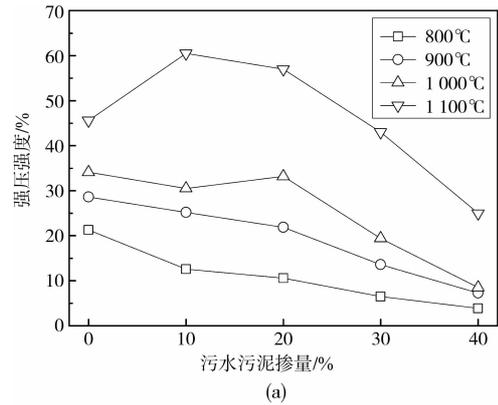


图 2 污水污泥掺量对烧成试样抗压强度(a)和体积密度(b)的影响

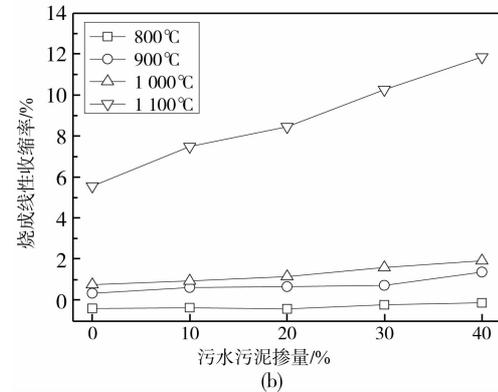
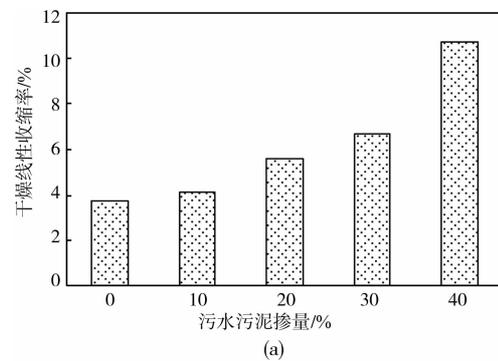


图 3 污水污泥掺量对砖坯干燥收缩率(a)和烧成线收缩率(b)的影响

其干态体积只是原体积的 1/5~1/4。污水污泥干燥收缩远大于页岩,污水污泥与页岩混合后,污水污泥收缩会在页岩颗粒间留下较多的孔隙,页岩颗粒

可以占据原来污泥颗粒的位置,从而固体颗粒间间距变小,宏观上表现为较大的收缩。因此,污水污泥掺量越大,带入水分也就越多,干燥后这部分水分挥发留下的孔隙也就相应增多,砖坯的干燥收缩率就会越大。过高的干燥收缩率容易引起干燥过程中砖坯的变形和产生较多的裂纹,对砖的性能不利。一般砖坯干燥线收缩率应控制在 3%~8%^[15]。因此,污水污泥掺量应控制在 30%之内。

从图 3(b)可以看出,随着污水污泥掺量的增加,砖坯的烧成收缩率整体上是呈增加趋势的,但在 800~1000℃范围时,污泥掺量对砖坯烧成收缩率的影响并不明显,当烧成温度达到 1100℃时,污泥掺量对烧成收缩率影响较大。由于污水污泥含水率很高,干燥收缩非常大,在页岩中掺入污水污泥后,砖坯在烘干过程会有比较多的因污泥脱水而产生的孔隙,高温烧成出现液相时,这些孔隙易被填充,砖的密实度增加明显,因此也引起烧成过程产生中比较大的收缩。

从图 3(b)的结果可以看出,随着烧成温度的提高,砖坯的烧成收缩增加,而且随污泥掺量增加,收缩增加的幅度也在加大。一般砖坯烧成线收缩率应控制在 2%~5%^[15],因此,只要烧成温度合适,掺入污泥的页岩砖烧成收缩能满足要求。

2.4 污泥掺量及烧成温度对烧成试样泛霜的影响

泛霜是砖瓦制品内的可溶性盐遇水后溶解,通过微孔结构被带到制品表面,随着水分不断蒸发,可溶性盐沉积下来的现象。污水污泥的硫酸盐含量较高,而且引起砖的微观结构变化,更有可能引起砖的泛霜。泛霜是再结晶过程,会伴随体积膨胀,在砖中将产生膨胀应力,如果砖强度不高时将造成鱼鳞状剥落,影响其耐久性。

图 4 是 900℃下烧成的不同污水污泥掺量烧成试样的泛霜试验结果。从图 4 可以看出,纯页岩制备的烧成试样没有出现泛霜,但掺入 15%污水污泥后,就开始出现泛霜,随着污水污泥掺量增加泛霜加重,当污水污泥掺量达到 45%时,泛霜出现比较严重的颗粒化特征。

图 5 是污水污泥掺量为 30%时,在 800℃、900℃和 1000℃烧成温度条件下制备的烧成试样的泛霜试验结果。从图 5 可以看出,随着烧成温度由 800℃上升到 1000℃时,烧成试样的泛霜情况随着烧成温度升高而减弱。国家标准 GB 5101—2003《烧结普通砖》中规定:一等品不允许出现中等泛霜;合格品不允许出现严重泛霜。因此,要消除或控制污泥页岩砖的泛霜需要确定合适的污泥掺量或适当的烧成温度。

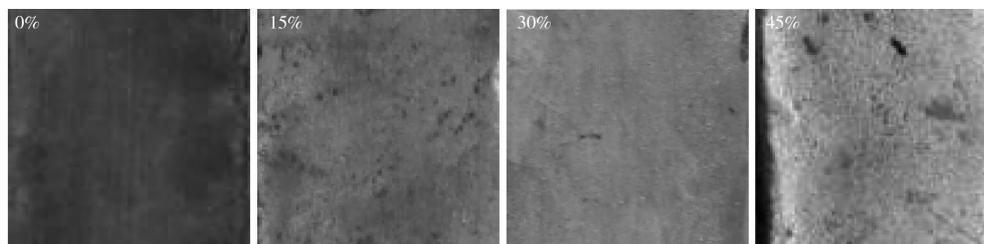


图 4 污水污泥掺量对烧成试样泛霜的影响

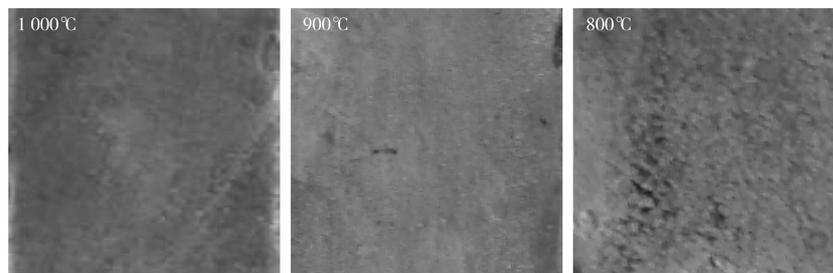


图 5 烧成温度对烧成试样泛霜的影响

2.5 污泥掺量及烧成温度对烧成试样内部结构的影响

图 6 是 900℃下烧成的不同污泥掺量烧成试样内部结构形貌的 SEM 照片。从图 6 可以看出,随着污水污泥掺入,烧成试样从致密结构(图 6(a))逐渐转为较为分散的层片状结构(图 6(c)),孔隙增多,致密程度降低。

图 7 显示的不同烧成温度的污泥页岩烧成试样

内部结构形貌的 SEM 照片,污水污泥掺量为 30%。从图 7 中可以看出,800℃(图 7(a))基本表现为固体颗粒的松散堆积状,因此相比纯页岩强度降低明显,随着温度升高到 900℃(图 7(b)),颗粒堆积紧密程度明显增加,出现了球状液体颗粒,烧成试样宏观上表现为体积密度增加,强度提高,当烧成温度升高到 1100℃时(图 7(d)),表现为致密的熔融固结体结构。页岩砖烧成温度一般可超过 1000℃,但掺入污

水污泥后,烧成温度不宜过高,甚至不宜超过 1 000℃,否则会有较强的液相烧结,使得烧成收缩过大。实际上,由于污水污泥的加入,砖在干燥和烧成过程中,会形成比较多孔隙,这些孔隙是有利于砖的轻质保温性能的,烧成温度过高虽然可以提高强

度,但会产生比较大的收缩,而且体积密度也显著增加,因此对于掺加污水污泥的页岩制品控制合适的烧成温度非常重要,本文的试验条件下,烧成温度控制在 900—1 000℃ 比较合适。

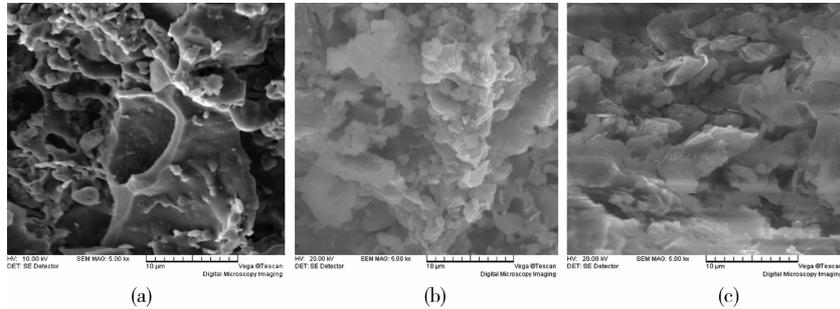


图 6 不同污水污泥掺量烧成试样的 SEM 照片

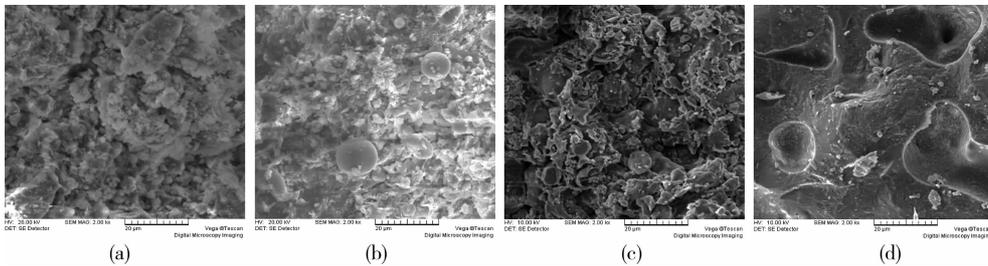


图 7 不同烧成温度烧成试样的 SEM 照片

2.6 污泥页岩试样的重金属环境特性

由于不同来源的污水污泥重金属含量差异比较大,试验采用外掺重金属的方法模拟研究污泥制备页岩砖的重金属环境特性。试验选择 3 种代表性重金属(Cu、Cr、Pb),以中国一些城市污水污泥重金属含量的统计^[16]最大值作为掺量(见表 3)。外掺重金属源分别为:CuSO₄、K₂CrO₄、Pb(NO₃)₂,为了使外掺重金属和污水污泥更好混合,重金属掺入污泥中拌匀后放置 14 d 再混合页岩用于制备页岩砖。

表 3 模拟的污水污泥中的重金属最大值含量/(g·kg⁻¹)

重金属	Cu	Cr	Pb
含量	3.07	1.41	2.40

图 8 所示的是污泥页岩试样在烧制过程中重金属挥发情况的试验结果。从图 8 中可以看出,污泥页岩试样在烧制过程中重金属挥发量远低于污泥焚烧的。尽管烧成温度较高,容易导致重金属挥发,但是烧成试样是块状制品,相对污泥更为密实,因此试样内部的重金属挥发速度较低。

表 4 是 900、1 000℃ 下制备的污泥页岩烧成试样重金属浸出试验结果。很显然,即使以重金属统计最大值作为掺量的污泥,所制备的页岩烧成试样中总铜、总铬、总铅浸出浓度远低于 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准—浸出毒性鉴别》的要求。

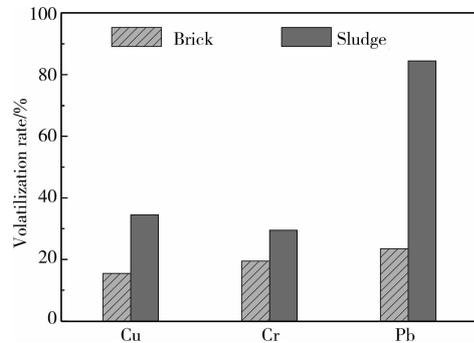


图 8 污泥页岩试样在烧制过程中重金属固化情况(900℃)

表 4 污泥页岩烧成试样的重金属浸出浓度/(mg·L⁻¹)

烧成温度/℃	Cu	Cr	Pb
900	0.53	8.00	0.04
1 000	0.32	2.77	0.03
GB 5085.3—2007 的容许高浓度	100	15	5

实际上,使用过程中烧结砖制品是块状材料,通常在干燥条件下使用,因此污泥页岩砖在使用过程中的重金属污染可能性很小。但是如果污水污泥重金属含量比较高时,在污泥页岩砖烧制过程中重金属挥发的控制或者处理则是必须要考虑的问题,当然也可以采用现有的污泥焚烧的重金属控制或者处理技术。

3 结论

1) 掺加污水污泥有利于提高页岩砖坯混合料的塑性,在保证强度的前提下,增加污水污泥掺量,可以降低烧成试样的体积密度,改善其轻质保温性能,但也会增加砖坯干燥和烧成收缩,污泥掺量宜控制在30%以内,烧成温度宜控制在900—1000℃之间;

2) 掺入污水污泥会使页岩烧成试样出现泛霜,泛霜程度随污水污泥掺量增加而增加,提高烧成温度能一定程度抑制泛霜;在推荐的污泥掺量和烧成温度条件下制成的污泥页岩试样,其泛霜程度能够满足GB 5101—2003《烧结普通砖》中的有关要求;

3) 污泥页岩试样在烧结过程中的重金属挥发远低于纯污泥焚烧过程,污泥页岩烧成试样的总铜、总铬、总铅浸出浓度远低于安全标准控制值。

参考文献:

- [1] 朱英,赵由才,徐香泳,等. 污泥生物反应器填埋场中PAHs、PCBs含量变化及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009,18(3): 880-884.
ZHU YING, ZHAO YOU-CAI, XU XIANG-YONG, et al. Variation of PAHs、PCBs contents and influencing factors in sludge landfill[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009,18(3): 880-884.
- [2] LOPES M H, ABELHA P, LAPA N, et al. The behaviour of ashes and heavy metals during the co-combustion of sewage sludges in a fluidised bed[J]. Waste Management, 2003,23(9): 859-870.
- [3] 周东兴,于颖, KACATHKOB B A, 等. 城市污泥及其堆肥对土壤重金属的影响[J]. 东北农业大学学报, 2009, 40(6): 36-39.
ZHOU DONG-XING, YU YING, KACATHKOB B A, et al. Effects of municipal sludge and its compost on heavy metal in the soil [J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2009,40(6): 36-39.
- [4] CAI QUAN-YING, MO CE-HUI, WU QI-TANG, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the soil-radish (*Raphanus sativus*) system with sewage sludge and compost application[J]. Bioresource Technology, 2008,99(6): 1830-1836.
- [5] 任伯帜,龙腾锐,陈秋南. 粉煤灰-粘土砖烧制过程处理城市污水污泥的试验研究[J]. 环境科学学报, 2003, 23(3): 414-416.
REN BO-ZHI, LONG TENG-RUI, CHEN QIU-NAN. The experimental study on utilization of the urban sewage sludge in the process of sintering brick with fly-ash and clay[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2003, 23(3): 414-416.
- [6] 李淑展,施周,谢敏. 污水厂污泥制地砖及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(2): 251-254.
LI SHU-ZHAN, SHI ZHOU, XIE MIN. Production and performance of tiles made from wastewater treatment sludge[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(2): 251-254.
- [7] LIEW A G, IDRIS A, SAMAD A A, et al. Reusability of sewage sludge in clay bricks[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2004, 6(1): 41-47.
- [8] WENG CHIH-HUANG, LIN DENG-FONG, CHIANG PEN-CHI. Utilization of sludge as brick materials[J]. Advances in Environmental Research, 2003, 7(3): 679-685.
- [9] 赵伟,张林生,王军. 页岩砖生产过程中用城市污泥为部分原料的试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(4): 40-43.
ZHAO WEI, ZHANG LIN-SHENG, WANG JUN. Application of municipal sewage sludge in the process of sintering shale brick[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2005, 6(4): 40-43.
- [10] 于衍真,管丽攀,赵春辉,等. 污泥渗水砖的制备研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(12): 1691-1694.
YU YAN-ZHEN, GUAN LI-PAN, ZHAO CHUN-HUI, et al. Investigation on producing water permeable bricks with sludge [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(12): 1691-1694.
- [11] WU JIAN-FENG, LI FANG-WEN, XU XIAO-HONG, et al. Preparation of eco-environmental protection bricks from lake sludge[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2008, 23(6): 912-916.
- [12] 林子增,王军,张林生. 城市污泥为掺料烧结砖的生产性试验研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(10): 1875-1878.
LIN ZI-ZENG, WANG JUN, ZHANG LIN-SHENG. Application of municipal sewage sludge in fired brick manufacture [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(10): 1875-1878.
- [13] LIN DENG-FONG, WENG CHIH-HUANG. Use of sewage sludge ash as brick material [J]. Journal of Environmental Engineering, 2001, 127(10): 922-927.
- [14] 于澹. 页岩烧结砖所用原料的研究[J]. 砖瓦, 2006(3): 47-50.
YU GAN. Investigation on shale material in fired brick [J]. Block-Brick-Tile, 2006(3): 47-50.
- [15] 李西利,郑文衡. 大掺量粉煤灰烧结砖[J]. 砖瓦, 2001(4): 25-27.
LI XI-LI, ZHEN WEN-HEN. High volume fly-ash brick[J]. Block-Brick-Tile, 2001(4): 25-27.
- [16] 李季,吴为中. 国内外污水处理厂污泥产生、处理及处置分析[C]// 污泥处理处置技术及装备国际研讨会论文集. 深圳: 中国土木工程学会, 2003: 1-11.