

利用城市污水处理厂污泥生产生态水泥

林奕明, 周少奇*, 周德钧, 吴彦瑜

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要:使用城市生活污水处理厂污泥作为水泥熟料煅烧过程中的添加剂,并以生产标号为 P. 042.5 的普通硅酸盐水泥作对比,研究了向单位生料掺入污泥量(质量分数)为 0%、0.50%、1.00%、1.50%、2.00% 和 2.50% 时生产出水泥样品的性能. 对水泥熟料 XRD、显微结构、生料和熟料的粒度分析、物质变化以及水泥的凝结时间、比表面积、胶砂强度和浸出毒性试验的研究结果表明,制备的水泥样品强度与 P. 042.5 水泥标样基本一致,且随着污泥掺入量的增加,生料和熟料中的 Al、Fe、Ba、Mn 和 Ti 元素的含量呈减少趋势,水泥的凝结时间增长,3 d 强度受到影响并降低,但在 7 d 后基本恢复,而且强度较高.

关键词:城市污泥; 生态水泥; 熟料; 强度; 粒度; 重金属

中图分类号:X705 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2011)02-0524-06

Utilizing the Wastewater Treatment Plant Sludge for the Production of Eco-cement

LIN Yi-ming, ZHOU Shao-qi, ZHOU De-jun, WU Yan-yu

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The aim of this paper was to study the effect on cement property by using of municipal sewage as additive in the process of clinker burning. Based on the standard sample P. 042.5 from cement plant, the properties of eco-cement samples adding municipal sewage to unit raw material by 0%, 0.50%, 1.00%, 1.50%, 2.00%, 2.50% respectively and the standard sample from the cement plant were compared. According to the analysis of X-ray diffraction, microstructure, the particles size determination material change, the setting time, specific surface area, leaching toxicity and strength of cement mortar of the cement, respectively, it showed that the strength of the productions were similar to the P. 042.5 standard sample. The metal ion concentrations of Al, Fe, Ba, Mn and Ti in clinkers and raw material decreased, the initial and setting time increased, as well as the strength of the paste within the curing time of 3 days decreased with the increase of municipal sewage ratio. However, after the curing of 7 days, the strength was similar to non-sludge-mortar or even higher.

Key words: municipal sewage; eco-cement; clinker; mortar strength; particle-size; heavy metal

随着我国经济的快速发展,城市生活污水的排放量越来越大,相应的污水处理能力以及污水处理率也在不断提高,然而污水处理厂的污泥产量也不断随之增长^[1]. 据统计 2009 年初,全国共建成污水处理厂 1 590 座,污泥的产量在 $28 \times 10^4 \sim 46 \times 10^4$ t/d 之间^[2]. 由于其量较大,含水率高,含有大量有机质、病菌、寄生虫和重金属等,如果处理处置不当,会给环境带来严重的二次污染^[3,4]. 填埋、污泥堆肥、农用和污泥焚烧等传统的污泥处理方式由于自身的不足使污水厂污泥处理成为解决城市环境问题的热点^[5],而处理过程中实现污泥的资源化又成为了探索污泥彻底根治的最有效途径之一^[6,7]. 利用城市生活污水厂产生的污泥作为水泥生产过程中一部分原料,或利用污泥代替水泥生产过程中的部分用煤的研究在国内外都有学者开始进行了研究^[8-13]. 然而,就国外而言,由于处理城市污水厂污泥时主要是进行焚烧^[11,13,14],所以其污泥用作生态水泥研究主要是掺入污泥焚烧后的灰渣. 对国内来

说,污泥进行焚烧目前较难. 如果能利用现有水泥生产线处理部分污泥厂污泥将是解决污泥问题又一新方法. 但就污泥而言,由于其本身成分非常复杂,如果直接将其作为代替部分煤燃料或小部分加入剂加入到水泥厂水泥的生产过程中除了要考虑水泥的性能外,还必须考虑其可能造成的环境污染负荷. 因此,本研究探讨了在水泥生料中加入少量烘干后的污水厂污泥生产生态水泥,并分析了其强度等各项性能,以期为水泥厂进一步协助处理城市污泥提供一定的理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料与方法

收稿日期:2010-02-03;修订日期:2010-05-11

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2008BAE64B05);广州市重大科技项目(2008DLB2080500)

作者简介:林奕明(1984~),男,硕士,主要研究方向为固体废物处置与资源化,E-mail:guangzhoulinyiming@163.com

* 通讯联系人,E-mail:fesqzhou@scut.edu.cn

本研究主要生产的水泥级别为 P. 042.5 普通硅酸盐水泥,实验所用到的石灰石、砂页岩、铁矿渣,生料、粉煤灰和石膏来自广州市某水泥厂,其中生料是厂方经过磨细和混合均匀用于生产该型号水泥的产品.污泥采自广州市某生活污水厂经离心脱水后的污泥,河沙采自河沙专卖场.将各种原料在

105℃烘干,用球磨机细磨至 200 目,而后于 105℃烘箱烘 24 h 后,测定其含水率并通过 XRF 测定各种原料的成分化学全分析.

实验生产的熟料率值的确定^[5,16]: $KH=0.91\pm 0.01$, $SM=2.2\pm 0.1$, $AM=1.2\pm 0.1$, $LSF=0.91\pm 0.10$. 生料和各种原料成分见表 1.

表 1 实验原料化学全分析(质量分数)/%
Table 1 Complete chemical analysis of raw material(mass fraction)/%

物料名称	烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl ⁻	总和
生料	34.90	12.10	3.08	2.20	44.50	0.55	0.38	0.12	0.38	0.015	98.22
石灰石	38.12	7.25	1.71	0.85	49.40	0.58	0.14	0.09	0.41	0.011	98.56
砂页岩	3.51	75.21	12.08	4.48	0.17	0.53	2.26	0.32	0.01	0.008	98.58
铁矿石	8.31	34.56	12.71	38.87	2.58	0.59	0.61	0.12	0.42	0.004	98.77
河沙	2.15	88.72	3.95	1.65	0.39	0.52	1.02	0.07	0.14	0.002	98.61
污泥	46.06	26.00	11.69	4.29	2.31	1.30	1.17	0.29	0.37	0.006	93.49
粉煤灰	3.16	46.82	33.70	7.02	5.96	0.61	0.66	0.32	0.25	0.010	98.51

分别向生料中加入 0.50%、1.00%、1.50%、2.00% 和 2.50% 的污水厂污泥,混合均匀制成待煅烧的生料,在实验电炉内煅烧成水泥熟料,在 1450℃保温 50 min 后,取出,冷却破碎并与不加污泥制备的熟料进行比较研究.

1.2 实验分析

本实验生料和熟料的粒度分析采用激光衍射式粒度分布测定装置 SALD-201V(日本岛津公司);原材料全分析采用波长色散 X 射线荧光光谱仪(XRF-PANalytical Axios 荷兰帕纳科);熟料的组成采用全自动 X 射线衍射仪 D/Max-III(日本理学公司);水泥抗折和折压试验机为 YES-3000 和 YE-1000(江苏无锡建仪有限公司).依照国家标准 GB 175-2007 对水泥胶砂强度检验;重金属测量采用耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES 美国 Prodigy 公司);用甘油-乙醇法测定其中的 f-CaO^[7](GB/T 176-2008);生料和熟料的研磨采用 XMC0-φ280×290 瓷衬球磨机和 XPM-φ120×3 三头研磨机(武汉探矿机械厂)进行研磨;熟料的局部岩相分析采用 CVW-500 光学显微镜(上海长方光学仪器有限公司).重金属浸出实验中^[8-20],其固液比为 1/10(kg/L),水平振荡频率为(110±10)r/min.

1.3 实验药品

HNO₃、HClO₄ 均为优级纯,无水乙醇、冰乙酸、硝酸锶、NaOH、苯甲酸、丙三醇和氯化铵都为分析纯^[7].

2 结果与分析

2.1 生料和熟料的粒径分析

图 1 是生料和熟料的粒径分布图和粒径累计质量分数分布.从图 1(a)可以看出,生料的 D10、D50 和 D90 分别为 1.87、10.07 和 48.76 μm 且其最大粒径为 82.19 μm,说明生料已达到水泥生料进行煅烧时 0.080 mm 的方孔筛筛余<10% 要求^[6].此外生料的粒径主要集中在 10 μm 左右,这有利于生料

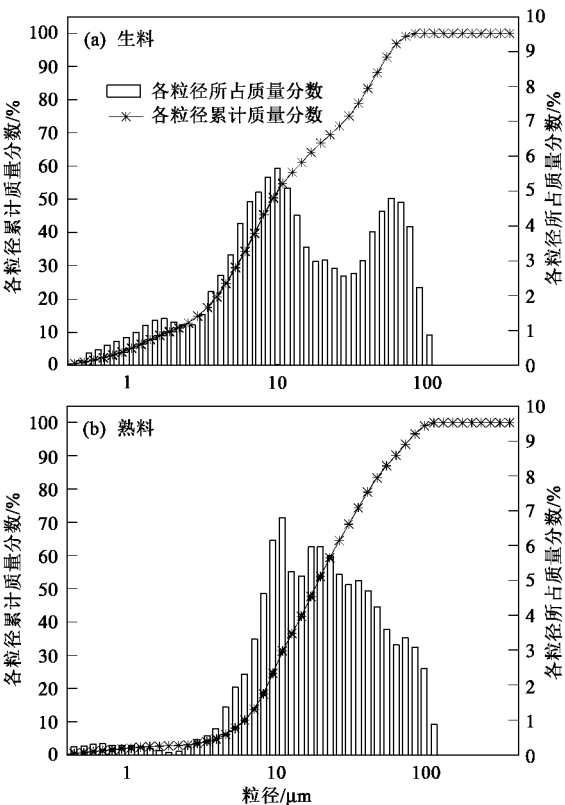


图 1 生料和熟料的激光粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of raw material and clinker

的易烧性. 从图 1(b) 可以看出, 熟料在粒径小于或等于 3、10、30、60、90 μm 时所占的累计质量分数分别为 3.52%、27.50%、69.66%、89.61% 和 98.16% 且 D50 为 17.70 μm . 得出虽然粒径在 0 ~ 30 μm 段为 27.50% (< 30%)^[21], 但已经较接近; 而在 10 ~ 40 μm 段为 42.16% (> 40%), 30 ~ 60 μm 段为 19.20% (< 25%), > 60 μm 段为 1.84% 远小于 5%, 这说明这种粒径分布满足水泥生产的要求.

2.2 熟料的 XRD 试验

图 2 是 6 种熟料和标准样的 XRD 图谱, A_0 、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 和 A_5 的污泥掺入量分别为 0%、0.50%、1.00%、1.50%、2.00% 和 2.50%. 从图 2

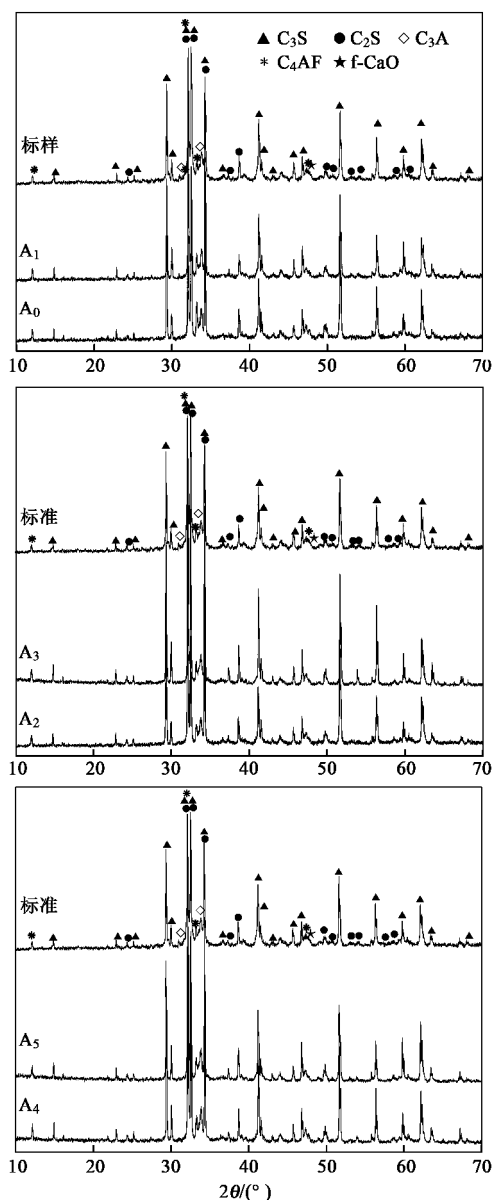


图 2 水泥熟料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectrum of the cement clinker

中可以看出 6 种熟料的图谱和标准样品的图谱相同, 主要含有的物质是 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF , 其它物质还包括了 Ca、Fe、Al 和少量 Mg 的混合物, 另外还检测到 CaO 的小峰值. 但各种熟料图谱中的衍射线强弱和尖锐程度不同, 从图 2 可以看出 A_0 、 A_1 、 A_3 、 A_4 衍射线较强, 特别是 A_4 达到最大, 而 A_2 和 A_5 则相对来说与标准样大致相同. 造成这种原因可能是加入污泥后由于物质成分发生了变化从而增强了生料的易烧性和晶体的结晶度, 具体情况需要进一步进行实验论证.

2.3 熟料的局部显微结构分析

图 3 是将块状熟料经过磨光后用 1.0% 氯化铵水溶液浸蚀后在 400 倍显微镜下的照片. 从图 3 中看出掺入污泥量为 0% 和 2.00% 的熟料总体上相同. 根据有关水泥熟料岩相的研究^[22], 可以判断出其中蓝色的物质为 A 矿, 从图 3(b) 可看出彩色的一点为 f-CaO. 另外从显微镜下观察熟料时可以明显地看到熟料中 f-CaO 的分布呈从颗粒周边向中心增多的规律, 这可能是由于熟料在急冷时熟料外面和底部温度变化的快慢所造成的, 所以在水泥熟料生产时必须注意水泥熟料的急冷温度.

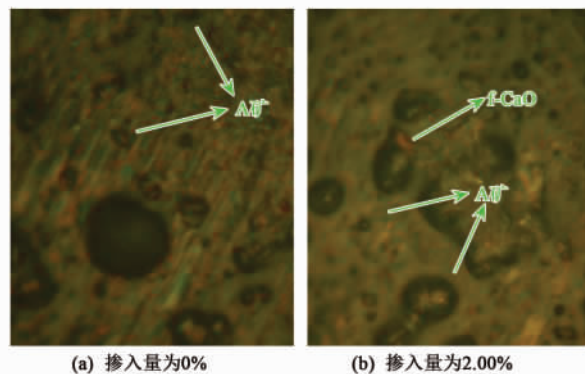


图 3 水泥熟料的显微结构 ($\times 400$)

Fig. 3 Microscopic structure of the cement clinker

2.4 水泥的砂胶物理性能试验

水泥砂胶试验和水泥熟料中游离氧化钙试验的结果分别见表 2 和图 4, 同熟料标样一样, 将块状的熟料、粉煤灰和石膏按 80% : 5% : 15% 的比例放入球磨机中粉磨, 水泥与标准砂 1 : 2.5 质量比, 水灰比为 0.5 做成试件 (尺寸为 40 mm $\times$ 40 mm $\times$ 160 mm) 进行养护并试验. 从实验结果上得到水泥中比表面积和熟料中的游离氧化钙都能够达到水泥日常生产的要求^[24], 其中游离氧化钙相对于标样基本在标样值上下波动, 且变化不大, 这与熟料的煅烧和急冷过

程有关,而比表面积则相对于标样稍微大一些,这是由于在实验阶段研磨过程比较精细而使之达到要求.从水泥的凝结时间看出,在污泥掺入量 $<1.00\%$ 时水泥初凝时间比标样的时间快,这是由于该水泥样比标样粒度细而水化速度比其快所致.但随着污泥掺入量的增加,水泥试样的凝结时间也随着增加,这可能是污泥加入时,带入其它成分所造成的,也可能是由于污泥的加入量导致了熟料中原有某些成分发生了变化所致.从表2看到试样凝结时间的增加对相应的水泥砂浆抗压强度影响不大,只有在当污

泥的掺入量达到 2.50% 时3 d的抗压强度才受到了影响,而在7 d、28 d的强度则不受影响.水泥的3 d抗折强度受到较大影响(图4),并随着污泥加入量的增加而增长,而7 d、28 d受到的影响则不是很大,这是由于污泥的带入改变了熟料中的晶体形式而导致了水泥的水化时间的增加,而在稍后则很快得到恢复从而使水泥样品强度合格^[23].另一方面也是因为污泥的加入导致了熟料中 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 总量的增加,从而降低了水泥强度,但7 d和28 d后则恢复并超越了原有强度^[10,13].

表2 水泥熟料游离氧化钙及物理性能实验结果

Table 2 Test result of f-CaO in the clinker and physical properties of the cement

试样	熟料 f-CaO/%	比表面积 /m ² ·kg ⁻¹	凝结时间/min		抗压强度/MPa		
			初凝	终凝	3 d	7 d	28 d
标样	0.98	332.5	142	190	30.65	42.3	61.31
A ₀	0.82	340.2	136	185	31.42	45.27	63.15
A ₁	0.56	342.2	139	192	30.28	44.79	62.56
A ₂	0.75	339.6	145	198	32.59	43.66	64.01
A ₃	0.63	344.5	157	209	32.63	42.55	61.72
A ₄	1.04	345.3	163	215	31.78	43.51	65.44
A ₅	0.67	342.3	175	242	30.07	43.33	63.52

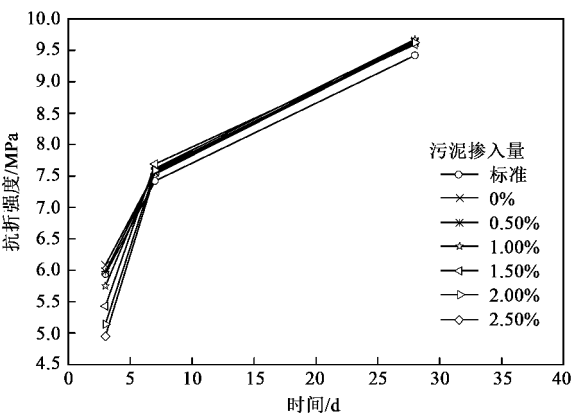


图4 水泥砂浆试样抗折强度

Fig.4 Bending strength of the mastic cement

2.5 水泥的毒性浸出试验

表3是污泥掺入熟料的量为 2.50% 时的浸出毒性实验结果,表4则相应为该污泥和该熟料的重

金属分析结果.表3中的12种元素是以离子状态计的测试值,分别用蒸馏水和pH为2.64的溶液进行浸出^[25-27].从表3中可以看出,2种浸出剂中形成的混合溶液是在酸性和碱性环境中进行,且在2种情况下重金属离子的毒性浸出率都非常低,远远低于国家标准GB 5085.3-2007所规定的值.而从表4中可以看出熟料和污泥中重金属的含量整体上都比较高,且相对于毒性浸出浓度要高出很多,这是因为污泥在加入到生料进行煅烧的过程中已经有一部分被飞灰带走,另一部分则是通过晶体结合和熟料水化被固化在相应固体中,所以得出即使在酸性环境中也能够使用该水泥.表4数据还表明Sn和Sr元素在酸性浸出剂中有较大的浸出率,而在蒸馏水中Sn的浸出率较低,Sr则相对较高,但现时国家标准中没有对这2种元素的浸出量有规定,所以具体情况也需要进行一步探索.

表3 水泥试样的毒性浸出实验结果¹⁾/mg·L⁻¹

Table 3 Heavy metal leaching-out toxicity in cement/mg·L⁻¹

浸提剂	混合液 pH 值	测量元素											
		Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
醋酸溶液 (pH=2.64±0.05)	4.65	0.77	—	0.29	—	0.37	—	—	4.61	5.22	0.22	—	0.08
蒸馏水	12.18	0.60	—	0.18	—	—	—	—	0.08	6.36	0.02	—	—
GB 5085.3-2007	—	100	1	15	100	—	5	5	—	—	—	—	100

1) “—”表示检测不到或没有规定,下同

表 4 熟料和污泥中的重金属含量 /mg·kg⁻¹

Table 4 Heavy metal content in cement clinker sludge/mg·kg⁻¹

样品	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
污泥	535.37	—	195.73	381.63	947.83	135.94	118.89	5 038.84	89.57	713.28	24.50	1 175.09
熟料	446.20	4.28	37.02	12.56	2 329.00	3.07	18.51	4 354.02	163.91	1 766.60	3.52	1 001.84

2.6 熟料的中物质变化及分析

图 5 显示了生料和熟料中 Al、Fe、Ba、Mn 和 Ti 元素的含量变化. 从图 5 可看出,随着污泥掺入量的增加,生产的熟料中这 5 种元素的含量都随着减少,其中 Al 和 Ba 元素的减少量不大,而 Fe、Mn 和 Ti 元素的减少量比较明显. 因为硅酸盐水泥熟料在 28 d 水化时的速度为 C₃A > C₄AF > C₃S > C₂S^[6],所以从图 5 中看出,由于 Al 和 Fe 元素的减少则造成了 C₃A 和 C₄AF 物质水化,从而导致了水泥样品凝结速度的减慢,所以其强度也就随着降低. 因此也进一步解释了 2.4 节中随着污泥掺入量的增加,相应水泥的凝结时间增加,水泥产品的 3 d 抗折强度降低. 图 5 中 Ba、Mn 和 Ti 元素的变化也可能在水泥熟料急冷过程中引起了水泥熟料中物质晶体的变化,从而也导致了水泥样品水化速度的变化^[8,29].

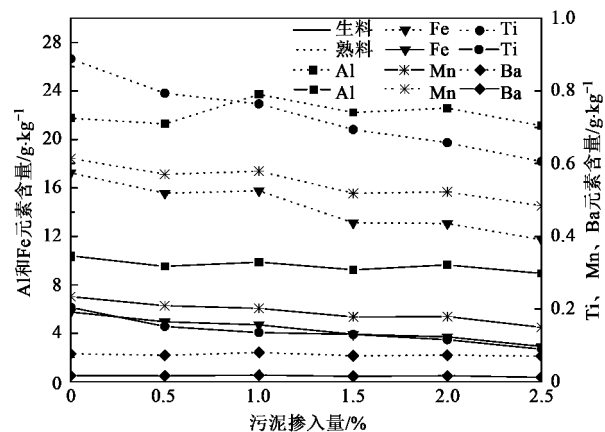


图 5 生料和熟料中 Al、Fe、Ti、Mn 和 Ba 元素的含量变化
Fig.5 Changes of Al, Fe, Ti, Mn, and Ba elemental contents
in raw material and the clinker

2.7 可行性分析

从实验可以得出在不影响原有水泥产品质量的情况下加入 2.00% 以内的污泥量是可行的,可以估算,一个年生产水泥熟料 100 万 t 的水泥厂年将可处理 2 万 t 城市干污泥,按污泥含水为 85% 计算则年可处理污泥 13.3 万 t,减少城市污水处理过程中产生大量污泥的压力.

由于条件的限制实验未能对水泥的其它性能、水泥烟气排放污染和对水泥设备的损坏情况等方面进行深入研究.

3 结论

(1) 利用城市污泥厂污泥作为水泥生产的添加剂制备了 6 种水泥熟料并制成相应的水泥样品,制备的水泥样品强度与 P. O42.5 水泥标样基本一致,且随着污泥量的增加,水泥样品的凝结时间增加,3 d 抗折强度降低,抗压强度影响不大,7 d 后水泥强度不受影响.

(2) 随着污泥加入量的增加,水泥生料和熟料中的 Al、Fe、Ba、Mn 和 Ti 含量减少.

(3) 从水泥强度、浸出毒性的研究得出,利用水泥厂生产水泥熟料的过程处理污泥是可行的.

参考文献:

[1] 李亚东,李海波,梁浩. 污水处理厂污泥的再利用集成技术[J]. 环境污染治理技术与设备,2005,6(5): 56-58.

[2] 邓志光. 污泥含水特性及处理处置途径[J]. 技术交流,2009,(10): 12-13.

[3] 马培东,王里奥,黄川,等. 改性污泥用作垃圾填埋场日覆盖材料的研究[J]. 中国给水排水,2007,23(23): 38-42.

[4] 李雪松,张锋,刘恩. 污泥处理处置技术新进展及发展趋势[J]. 市政公用建设,2009,(4): 41-43.

[5] 周少奇. 城市污泥处理处置资源化[M]. 广州: 华南理工大学出版社,2002. 5-12.

[6] 马培东,王里奥,周在江,等. 水泥旋窑并行处理城市污水厂污泥的污染物排放研究[J]. 环境工程学报,2009,3(9): 1683-1686.

[7] 杨玉飞,黄后飞,张霞,等. 废物水泥窑共处置产品中重金属释放量研究[J]. 环境科学,2009,30(5): 1539-1544.

[8] 杨力远,杨俊,马军涛. 利用污水厂污泥配料煅烧水泥熟料研究[J]. 武汉理工大学学报,2007,29(11): 11-13.

[9] 饶姗姗,汪喜生,邹声泉,等. 干法水泥窑处理市政污泥的运行分析[J]. 给排水,2008,34(22): 152-155.

[10] Lin K L, Lin C Y. Hydration characteristics of waste sludge ash utilized as raw cement material[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(10): 1999-2007.

[11] Cyr M, Coutand M, Clastres P. Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(8): 1278-1289.

[12] Lin K L, Lin D F, Luo H L. Influence of phosphate of the waste

- sludge on the hydration characteristics of eco-cement [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2-3): 1105-1110.
- [13] Lin K L, Chiang K Y, Lin C Y. Hydration characteristics of waste sludge ash that is reused in eco-cement clinkers [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(6): 1074-1081.
- [14] Apedaile E. A perspective on biosolids management [J]. Canadian Journal of Infectious Diseases and Medical Microbiology, 2001, 12(4): 12-25.
- [15] 王君伟, 李祖尚. 水泥生产工艺计算手册 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2001. 1-55.
- [16] 王复生. 现代水泥生产基本知识 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2004. 17-25, 125, 139-161.
- [17] GB/T 176-2008, 水泥化学分析方法 [S].
- [18] 蒋建国, 许鑫, 张妍. 城市垃圾焚烧飞灰的硅酸盐水泥稳定化效果研究 [J]. 环境科学, 2006, 27(12): 2564-2569.
- [19] HJ/T 300-2007, 固体废物浸出毒性浸出方法: 醋酸缓冲溶液法 [S].
- [20] GB 5086.1-1997, 固体废物浸出毒性浸出方法: 水平振荡法 [S].
- [21] 建筑材料科学研究院. 水泥物理检测 [M]. (第三版). 北京: 中国建筑工业出版社, 1985. 181.
- [22] 肖飞燕, 谢峻林. 高硫煤对硅酸盐水泥熟料烧成及显微结构的影响 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [23] Luo H L, Lin D F, Kuo W T. The effects of nano-materials on the behaviors of sludge mortar specimens [J]. Water Science and Technology, 2004, 50(9): 57-65.
- [24] GB 175-2007, 通用硅酸盐水泥 [S].
- [25] 杨志泉, 周少奇. 广州大田山垃圾填埋场渗滤液有害成分的检测分析 [J]. 化工学报, 2005, 56(11): 2183-2188.
- [26] 刘凤枝, 刘潇威. 土壤和固体废弃物监测分析技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [27] 王宇峰, 高俊发, 侯晓峰, 等. 污泥的重金属含量及浸出毒性测定与资源化利用的研究 [J]. 应用化工, 2008, 37(5): 576-578.
- [28] Pan S. Use of sewage sludge ash as fine aggregate and pozzolan in Portland cement mortar [J]. Journal of Solid Waste Technology and Management, 2002, 28(3): 121-130.
- [29] Pan S C, Tseng D H, Lee C C, *et al.* Influence of fineness of sewage sludge ash on the mortar properties [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(11): 1749-1754.