

粉煤灰改性及钝化污泥实验研究

谢礼国¹, 郑怀礼^{1,2}, 吴幼权¹, 张 鸥³

(1. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045;

2. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045;

3. 川庆钻探工程有限公司 安全环保质量监督检测研究院, 广东 深圳 518031)

摘要:以粉煤灰和石灰石为原料,加入一定量矿化剂,在微波辐照下进行改性,得到吸附材料粉煤灰沸石(FZ),通过 X 射线衍射和电镜扫描等方式对粉煤灰辐照改性原理及产物结构等进行了分析,通过添加不同比例的粉煤灰对城市污泥进行了钝化实验研究,并对钝化作用机理进行了分析,对钝化污泥中重金属含量变化及养分含量进行了测试,实验结果表明,改性粉煤灰对污泥中含重金属 Zn、Cu、Mn 具有明显钝化作用,对污泥中养分具有良好的滞留效果,经钝化处理后,污泥中重金属 Zn、Cu、Mn 含量都显著低于国家农用标准,污泥渗滤液中全氮含量低于中国地面水环境质量标准($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),全磷含量低于污水排入城市下水道水质标准($1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

关键词:粉煤灰;石灰石;钝化;辐照改性;吸附

中图分类号:X705 文献标志码:A 文章编号:1674-4764(2010)01-0120-05

Modification and Application of Fly Ash for the Stabilization of Sludge

XIE Li-Guo¹, ZHENG Huai-Li^{1,2}, WU You-Quan¹, ZHANG Ou³

(1. College of Urban Construction & Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, State Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 3. Safety Environment Quality Surveillance & Inspection Research Institute of SPA, Shenzhen 518031, Guang dong, P. R. China)

Abstract: Under the microwave irradiation, a highly effective adsorptive material- zeolitized fly ash (FZ) was made by adding a certain amount of mineralizer in the raw material of the limestone and fly ash. The structure of zeolite and the mechanism of modification were investigated by the analysis of XRD and SEM. The stabilization mechanism was analyzed and the variation of heavy metals and nutrient contents in sewage sludge were investigated through the sludge stabilization experiment by mixing zeolitized fly ash in the municipal sewage sludge. It was indicated that the zeolitized fly ash had obvious stabilization effect to heavy metals (Zn, Cu, Mn) and had apparent retention ability to the nutrients contents of N, P of the municipal sewage sludge. The heavy metals contents of Zn, Cu and Mn were all significant lower than those in the national control standards for pollutants in sludges from Agricultural. After the stabilization treatment of the municipal sewage sludge, the total content of N was lower than that in the national surface water environmental quality standards (10 mg/L), the total content of P was lower than that in Quality Standard of the Sewage discharged into the city sewer system (1 mg/L).

Key words: fly ash; limestone; stabilization; irradiation modification; adsorption

收稿日期:2009-09-15

基金项目:教育部高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(708071)

作者简介:谢礼国(1968-),男,博士生,主要从事水污染控制研究,(E-mail)xlguo1003@163.com。

粉煤灰作为排放量最大的工业废料,在中国目前每年的排放量超过 1 亿 t^[1],然而其利用率仅为 40%左右^[2],大量的粉煤灰被堆放到灰场,既占用了大量的土地资源,也容易造成环境污染。近年来,粉煤灰的综合利用在环保研究领域一直得到广泛关注^[3-4],但是,由于粉煤灰吸附性能较差,直接应用受到限制,因此,有必要对粉煤灰进行改性,以提高其吸附容量。传统改性方法以粉煤灰和烧碱在高温下焙烧或以强酸腐蚀进行改性,不仅价格昂贵,而且能源、材料耗费极大^[5],本研究以石灰石取代传统改性材料,与粉煤灰混合,在微波的强穿透性条件下进行改性,改性方法清洁、简便,原材料价廉易得,能源利用率高,可有效降低改性成本。论文在粉煤灰改性中,首次引入含硼矿化剂,并对含硼矿化剂对粉煤灰改性的影响进行了探讨。

城市污水处理厂产出的城市生活污水中,无论是有机质,还是 N、P 的含量均远远高于土壤,但污泥中也含有较高的重金属,因此,从污泥提供有机质和 N、P 养分的角度考虑,生活污水是一种极好的肥源,具有较高的利用价值,但其过高的重金属含量限制了污泥的有效利用,必须进行前期处理^[6-7]。

将改性粉煤灰应用于城市生活污水钝化处理,使其物尽其用,可为工业废渣无害化和资源化积累宝贵经验。

1 材料与方 法

1.1 主要试剂和原料

粉煤灰(取自重庆市某火力发电厂),主要成份见表 1,石灰石(CaO 含量 95%),红土(重庆)。

表 1 粉煤灰化学成份

| 组成 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | TiO ₂ | 烧失量 |
|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|------|
| 百分比 | 17.2 | 13.6 | 7.9 | 5.3 | 2.8 | 3.1 | 49.1 |

1.2 检测项目及方法

1)全 N 的检测:过硫酸钾氧化—紫外分光光度法。

2)全 P 的检测:过硫酸钾氧化—钼锑抗分光光度法。

3)Zn、Cu、Mn 的检测:原子吸收光谱法。

1.3 粉煤灰的改性方法

将粉煤灰,石灰石及矿化剂按一定的比例混合均匀,在微波辐射条件下反应一段时间,缓慢冷却后磨细得到改性粉煤灰。

2 结果与讨论

2.1 改性条件的优化

按照正交试验的方法,设计了关于粉煤灰与石灰石质量比、微波辐照功率,辐照时间的三因素三水平的正交实验,以含铬模拟废水(10 mg/L)吸附性能表征改性灰吸附能力性能,实验结果见表 2。

表 2 粉煤灰改性正交实验表(L₉(3³))

| number | A | B | C | 除铬率/% |
|----------------|--------|----------|-----------|-------|
| 1 | 1(0.5) | 1(300 W) | 1(30 min) | 56.30 |
| 2 | 1 | 2(400 W) | 2(45 min) | 61.40 |
| 3 | 1 | 3(500 W) | 3(60 min) | 65.11 |
| 4 | 2(1) | 1 | 3 | 80.52 |
| 5 | 2 | 2 | 1 | 87.60 |
| 6 | 2 | 3 | 2 | 84.92 |
| 7 | 3(2) | 1 | 2 | 88.31 |
| 8 | 3 | 2 | 3 | 90.32 |
| 9 | 3 | 3 | 1 | 89.21 |
| K ₁ | 94.18 | 92.78 | 95.28 | |
| K ₂ | 97.38 | 95.89 | 93.68 | |
| K ₃ | 93.45 | 96.34 | 96.05 | |
| R | 85.12 | 15.31 | 9.62 | |

注:表中 A、B 和 C 分别代表 3 种因素,即 A: Fly ash/CaCO₃ 质量比、B 辐照功率(W)和辐照时间(min),其中每个因素中的 1、2 和 3 代表各自的水平。除铬实验时改性灰投加量 15 g/L。

由正交实验的数据分析(分析的数据见表 2)可以看出 RA > RB > RC,所以影响粉煤灰改性的主要因数是粉煤灰与石灰石质量比,其次是反应功率,最后是反应时间,最佳水平组合为 A₃B₂C₃,即粉煤灰与石灰石质量比为 3 : 1,辐照功率为 400 W,辐照时间 60 min,在此条件下,改性粉煤灰的比表面积最大,由于矿化剂加入量很少,故没有把矿化剂作为正交实验条件讨论。

2.2 矿化剂对改性影响分析

在 A₃B₂C₃ 改性粉煤灰中投加一定量的矿化剂,考察矿化剂对粉煤灰改性的影响。

试样 A:粉煤灰和碳酸钙质量比为 3 : 1,不加矿化剂,辐照功率为 400 W,辐照时间为 60 min,冷却后取出磨细。

试样 B:粉煤灰和碳酸钙质量比为 3 : 1,加入一定量矿化剂,辐照功率为 400 W,辐照时间为

60 min, 冷却后取出磨细。

对试样 A 和试样 B 进行 X 射线衍射(XRD) 分析。为了便于对比分析, 将试样 A 和试样 B 的 XRD 图合并为图 1。图 1 中曲线 A 为不加矿化剂时的

XRD 图, 曲线 B 为加入含硼矿化剂时的 XRD 图。

应用 MDI Jade5.0 软件对图 1 中试样 A 和试样 B 的 XRD 的各个峰值和 X 射线衍射标准卡片软件库进行匹配分析, 匹配结果见表 3。

表 3 XRD 分析结果

| 峰编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------------|--------------------|------------------|--------------------------------|----------------------------------|--|--|--|---------------------------------|-------------------------------------|
| 推测物质 | CaSiO ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Ca ₃ SiO ₅ | CaAl ₂ Si ₂ O ₈ | 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ | Ca _{1.8} Al ₂ O _{4.8} | CaB ₄ O ₇ | Ca(BSiO ₄) ₂ |
| 对应标准 PDF 图谱 | 40-1499 | 15-0776 | 19-0206 | 16-0406 | 05-0528 | 15-0779 | 21-0129 | 51-1718 | 54-0652 |

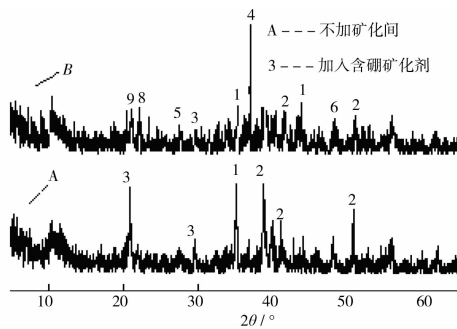


图 1 制备的不同的粉煤灰 XRD 图

从图 1 曲线 A 知: 峰 1、峰 2 和峰 3 的强度最大, 因此, 当未加矿化剂时, 改性产物主要成份为 CaSiO₃(峰编号 1), SiO₂(峰编号 2), Al₂O₃(峰编号 3)。

从图 1 曲线 B 知: 峰 4 强度最大, 并且出现了一些新的峰, 如峰 6 (3 Al₂O₃·2SiO₂), 峰 7 (Ca_{1.8}Al₂O_{4.8}), 峰 8 (CaB₄O₇), 峰 9 (Ca(BSiO₄)₂) 等,

图 1 曲线 B 中峰 1、峰 2 和峰 3 的峰强比图 1 曲线 A 中大大降低, 此外有 3Al₂O₃·2SiO₂ (峰编号 6), Ca_{1.8}Al₂O_{4.8} (峰编号 7), CaB₄O₇ (峰编号 8), Ca(BSiO₄)₂ (峰编号 9) 生成; 由此可见主晶相已经发生改变。这是由于硼和铝为同一主族的相邻元素, 化学性质相似, 但硼的原子半径小于铝, 很容易取代晶格中的 Al 原子。同时, 硼原子更容易和其它原子结合, 使得材料更容易熔融结晶, 进而降低反应温度, 矿化剂的加入, 打断了粉煤灰中 Si—O 键, Al—O 键, 使硼的原子更容易与 Si、Al 键结合, 生成新的物质。

2.3 改性粉煤灰电子扫描显微镜(SEM)分析

为观察粉煤灰在改性过程中表面形貌变化情况, 将原状粉煤灰和加入矿化剂改性后粉煤灰分别进行镀膜处理后, 进行电镜扫描分析, 得到放大倍数(400 倍)的絮体照片, 如图 2、图 3 所示。

由扫描电镜图分析可知, 原状粉煤灰中有许多玻璃体微珠, 粒形规则完整, 表面光滑, 质地致密, 比表面积小; 改性粉煤灰中有孔的玻璃体和海绵多

孔体组成使其表面积大大增加, 由于微波加热高温作用, 能除去其中部分有机基团, 因此, 改性粉煤灰具有很强的吸附性。

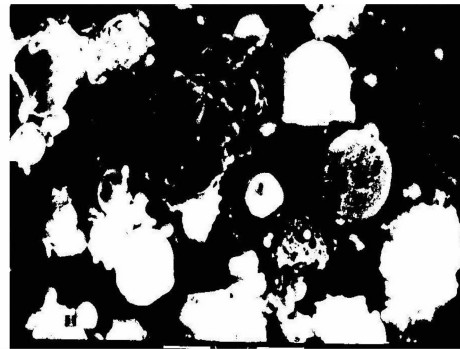


图 2 原状粉煤灰扫描电镜图

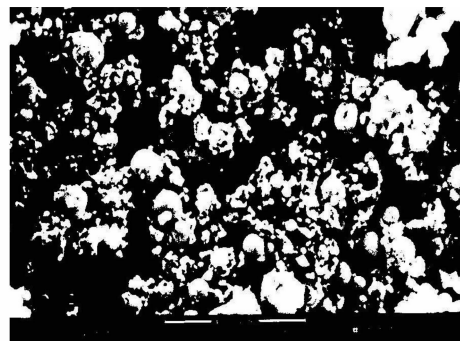


图 3 改性粉煤灰扫描电镜图

2.4 改性粉煤灰比表面积分析

将原状粉煤灰和改性粉煤灰分别进行比表面积测定, 试验结果见表 4。

表 4 比表面积

| 原状粉煤灰比表面积/ (m ² ·kg ⁻¹) | 改性粉煤灰比表面积/ (m ² ·kg ⁻¹) |
|---|---|
| 410 | 1 870 |

改性灰的比表面积与原状粉煤灰相比, 增大了 4.5 倍之多, 这与改性粉煤灰电子扫描显微镜(SEM)分析是一致的。由于改性后生成了沸石结构

物质,其内部含有许多孔穴和通道,具有较大的比表面积,且沸石构架上的平衡阳离子与构架结合得不紧密,极易与水溶液中的阳离子发生交换作用,因而沸石具有良好的吸附、交换性,吸附容量比原状粉煤灰得到了很大的提高。

2.5 改性粉煤灰钝化污泥实验

污泥取自重庆市某城市污水处理厂,污泥中有有机质、N、P 的含量均远远高于土壤,但污泥中也含有较高的重金属 Zn、Cu、Mn,尤其是 Zn、Cu,分别高达 3 300.0 mg/kg、920mg/kg,限制了污泥的有效利用,因此,有必要进行前期处理。

实验以改性粉煤灰作为吸附剂,考察了改性粉煤灰对污泥中 Zn、Cu、Mn 3 种重金属吸附效果的影响。取一定量的脱水污泥分别加入一定量的改性粉煤灰吸附剂,充分混匀后,在温室中用恒重法维持 40%左右的水分培养 2 周,使污泥中重金属充分钝化。另外实验以 20%原状粉煤灰处理污泥为参照,即为 F20(未),实验共设有 5 个处理,重复 3 次。各处理配比如表 5 所示。

表 5 各处理配比

| 处理代号 | 改性粉煤灰吸附剂加入量/% |
|------|---------------|
| F0 | 0 |
| F10 | 10 |
| F20 | 20 |
| F40 | 40 |

2.5.1 改性粉煤灰钝化污泥重金属实验 将高 28 cm、直径 9 cm 的塑料瓶去底,倒置。瓶口用装有活塞的橡皮塞塞紧,加入 100 克石英砂,上面垫一层无纺布,管壁事先用有机溶剂处理,使之胶结一薄层土粒,以防止产生管壁效应。装入 220 克红土,约高 3 cm,然后装入不同配比的改性粉煤灰钝化污泥约高 5 cm,拍紧压实,实验设 5 个处理,重复 3 次。实验前土柱浸泡 24 h。从 08 年 9 月 2 日开始,每隔 1 d 天进行一次模拟降雨,降雨量为 30mm 左右,淋溶土柱,控制流出速度为 0.5mL/min,于 9 月 11 日、9 月 30 日、10 月 12 日、11 月 2 日 4 次收集渗滤液。

通过土柱淋溶实验,各处理污泥渗滤水中 Zn、Cu、Mn 含量的动态变化,如图 4 所示。

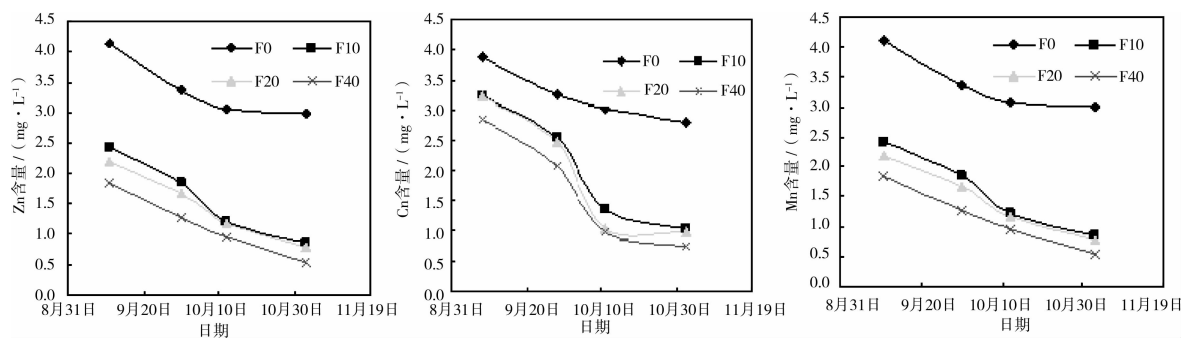


图 4 各处理渗滤液中金属含量的动态变化

从图中可知,随着淋溶次数的增加,渗滤液水中 Zn、Cu、Mn 的含量逐渐降低,特别是 F10、F20、F40 处理后降幅较大,均远远低于 F0 处理,而 F0 处理经多次淋洗后,渗滤液水中 Zn、Cu、Mn 含量略有下降,但降幅不大,表明添加改性粉煤灰后,对污泥中金属的钝化作用明显加强,但经过淋滤 1 个月,3 种重金属含量都明显低于中国农用标准。由于粉煤灰 pH 值较高,其主要成分又以氧化钙、氧化镁为主,因此滞留下来的 Zn、Cu、Mn 金属主要以氧化物形态存在,很难被植物吸收利用。

2.5.2 养分含量的变化 土壤速效养分含量水平是土壤养分的供应指标,也是植物养料的直接来源。改性粉煤灰的施加是否会对污泥中有效态养分含量产生影响,本试验通过以不同比例的改性粉煤灰钝化污泥,系统地研究了粉煤灰对污泥中有效态

氮、磷的影响。

图 5 和表 6 为土柱淋溶实验渗滤水中全 N、P 含量的动态变化。从图 5 中可以看出,随着模拟降雨的淋滤,渗滤水中全 N 的含量先增大,在 10 月 10 日左右出现最大值,F0 处理的渗滤水中全 N 含量高达 65 mg/L,F10、F20 处理污泥渗滤水中全 N 含量高达约 38 mg/L,F40 处理污泥渗滤水中全 N 含量高达 28 mg/L。已大大超出了 10 mg/L 的中国地面水环境质量标准。10 月 10 日后逐渐减小,在 10 月 30 日,F10、F20、F40 处理污泥渗滤水中全 N 含量降到 10 mg/L 以下,已达到中国地面水环境质量标准。与 F0 处理污泥相比,各处理污泥渗滤水中全 N 含量均明显减少,改性粉煤灰吸附剂用量越大,阳离子交换作用越强,渗滤水中全 N 含量越低,说明施用经改性粉煤灰吸附剂处理的污泥,可以降低

渗滤液中全 N 含量,减少 N 对地下水的污染。

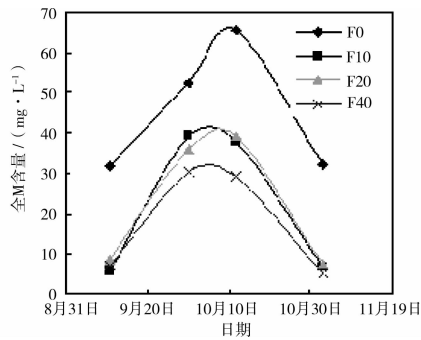


图 5 各处理渗滤水中全 N 含量的动态变化

各处理污泥渗滤液全 P 含量如表 6 所示,自 9 月 30 日之后,处理污泥渗滤液中全 P 含量未超标,低于污水排入城市下水道水质 P 标准(1 mg/L),但与各时期污泥渗滤液中全 P 含量相比,F20 对磷的处理效果最好,污泥渗滤液中磷素含量最低,随着粉煤灰添加量的提高,土壤中磷素含量出现降低趋势,这表明污泥中添加适量的改性粉煤灰有利于滞留磷酸盐,使其通过吸附、化学沉淀滞留(磷酸钙沉淀是磷酸盐以无效态磷被滞留的主要方式)存在于土壤中,有利于植物缓慢吸收利用,而改性粉煤灰过多则会促进无效态磷向有效态磷转化^[8],降低磷素的有效滞留。

表 6 各处理渗滤液中全 P 含量的动态变化/(mg·L⁻¹)

| 处理 | 9月11日 | 9月30日 | 10月12日 | 11月2日 |
|-----|-------|-------|--------|-------|
| F0 | 1.30 | 0.31 | 0.29 | 0.27 |
| F10 | 1.00 | 0.39 | 0.39 | 0.37 |
| F20 | 0.65 | 0.36 | 0.32 | 0.29 |
| F40 | 0.75 | 0.73 | 0.68 | 0.58 |

3 结 论

1)以粉煤灰和石灰石为原料,加入一定量矿化剂,在微波辐照下进行改性,可有效降低改性成本,通过对改性粉煤灰产物结构分析表明:改性粉煤灰具有良好的吸附性能。

2)改性粉煤灰能有效钝化污泥中 Zn、Cu、Mn 重金属,钝化处理后,含量都显著低于中国农用标准。

3)在污泥中添加适量的改性粉煤灰,可有效滞留污泥中氮、磷养分,使污泥渗滤液中全 P 含量低于污水排入城市下水道水质 P 标准(1 mg/L)未超标。

参考文献:

- [1] WANG J, BAN H, TENG X, et al. Impact of pH and ammonia on the leaching of Cu(II) and Cd(II) from coal fly ash[J]. *Chemosphere*, 2006, 64: 1892-1898.
- [2] XIA C, HE X, LI Y, et al. Comparative sorption studies of toxic cresol on fly ash and impregnated fly ash[J]. *Technol. Equip. Environ. Pollut. Control.*, 2000(2): 82-86.
- [3] PENGTHAMKEERATI P, SATAPANAJARU T, CHULARUENGOAKSORN P. Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution[J]. *Fuel*, 2008, 87(12): 2469-2476.
- [4] ZHANG BAO-HUA, WU DE-YI, WANG CHONG, et al. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment [J]. *Journal of Environmental Science-China*. 2007, 19(5): 540-545.
- [5] YANG YF, GAI GS, CAI ZF, et al. Surface modification of purified fly ash and application in polymer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1-3): 276-282.
- [6] KOLECKA K, OBARSKA-PEMPKOWIAK H. The quality of sewage sludge stabilized for a long time in reed basins[J]. *Environment Protection Engineering*, 2008, 34(3): 13-20.
- [7] HUI KUAN -WEN, LUNG CHEN- CHING, LIEN LO-SHANG. Application of microwave energy on the stabilization of copper containing industrial sludge[J]. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2008, 12(3): 77-81.
- [8] 张鸿龄, 孙丽娜, 孙铁珩. 粉煤灰钝化污泥人工土壤理化性质研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(7): 2068-2072. ZHANG HONG-LING, SUN LI-NA, SUN TIE-HENG. Principal physicochemical properties of artificial soil composed of sewage sludge stabilized by fly ash[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(7): 2068-2072.

(编辑 胡 玲)