

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.05.009

水泥、粉煤灰固化电镀污泥响应曲面法优化研究

毛林强, 吴韵秋, 张文艺, 彭明国

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以水泥、粉煤灰为固化剂固化电镀污泥,通过正交试验考察不同固化剂中水泥添加量、粉煤灰添加量、养护时间下无侧限抗压强度和重金属浸出毒性,并通过 Design-expert 软件优化预测最佳固化剂配方。正交试验结果表明对无侧限抗压强度的影响从大到小为养护时间、水泥添加量、粉煤灰添加量,最优的实验条件为 $m(\text{电镀污泥}) : m(\text{水泥}) : m(\text{粉煤灰}) = 1 : 1 : 0.3$,最佳养护时间为 21 d。Design-expert 软件优化得到的理论最佳条件为: $m(\text{电镀污泥}) : m(\text{水泥}) : m(\text{粉煤灰}) = 1 : 1 : 0.36$,养护龄期 21 d,该条件下试块的无侧限抗压强度预测值为 310.036 kPa。在此条件下制备的固化试块经重金属浸出毒性检测达到《危险废物鉴别标准—浸出毒性鉴别》标准要求。表明采用向水泥中掺入粉煤灰是一种潜在的、有效的固化电镀污泥方法。

关键词:水泥;粉煤灰;固化;无侧限抗压强度;浸出毒性

中图分类号:X 781

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2019)05-0056-07

Stabilization of Electroplating Sludge with Cement and Fly Ash and Optimization Using Response Surface Methodology

MAO Linqiang, WU Yunqiu, ZHANG Wenyi, PENG Mingguo

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Solidification of electroplating sludge with cement and fly ash was conducted. Properties of matrix such as unconfined compressive strength and heavy metals leaching toxicity were investigated by using the orthogonal test and the software of Design-expert. The experimental results revealed that the content of cement played an important role in unconfined compressive strength. The optimum mass fraction ratio of electroplating sludge, cement and fly ash was $1 : 1 : 0.3$, and the optimal curing time was 21 d. The optimum mass fraction ratio of electroplating sludge, cement and fly ash was $1 : 1 : 0.36$, and the optimal curing time was 21 d, which was obtained from the fitting by the software of Design-expert. The unconfined compressive strength of matrix prepared at optimum condition was

收稿日期:2019-03-30。

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(21707011);江苏省自然科学基金青年基金资助项目(BK20170289);江苏省教育厅自然科学基金项目(17KJB610001)。

作者简介:毛林强(1989—),男,山东潍坊人,博士,讲师。E-mail: maolinqiang2008@126.com

引用本文:毛林强,吴韵秋,张文艺,等. 水泥、粉煤灰固化电镀污泥响应曲面法优化研究[J]. 常州大学学报(自然科学版),2019,31(5):56-62.

predicted at 310.036 kPa. In addition, the concentration of heavy metals was below the identification standards for hazardous wastes(GB 5085.3—2007). These results showed that the solidification of electroplating sludge with cement and fly ash was a potential and effective strategy for reducing leachability of heavy metals.

Key words: cement; fly ash; solidification; unconfined compressive strength; leaching toxicity

电镀废水处理产生的电镀污泥中有机物含量较少,重金属含量较多,堆置易产生二次污染,严重影响地下水、土壤等周边环境,因此电镀污泥的处理一直是电镀行业和环境工程领域的热点问题。本着固体废物处置的“3R”原则,在目前经济和技术的背景下,利用固化技术处理较为简单经济可行^[1-2]。利用固化技术处理的电镀污泥仍然需要进一步的安全填埋处理,以保证固化的电镀污泥不能对环境产生潜在的威胁。污泥填埋要求无侧限抗压强度大于 50 kPa,且污泥填埋后不能对周边环境产生污染,因此一般要对需要填埋的污泥进行固化处理^[3-4]。国内外已有较多关于电镀污泥固化处理的研究报道^[5-7],贾金平等^[8]报道了利用 425 号水泥固化电镀重金属污泥,固化效果与稳定性均好,且产物强度可达 325 号水泥标准。蒋建国等^[9]利用水泥固化焚烧飞灰,重金属浸出毒性较为稳定且抗压强度较好,但费用较高,经济性不佳。

燃煤发电空气污染控制系统产生的副产品粉煤灰普遍被认为是一种典型的大宗固体废弃物。粉煤灰由于经历过高温过程,具有大量的活性硅铝组分,与水泥中氢氧化钙在常温下反应可形成胶结的水化产物^[10],具有一定程度的自硬性。并且水泥基本身能有效降低重金属的浸出率,其固化重金属是因为形成了低孔隙度晶格的硅酸钙和铝酸盐水合物^[11-14]。因此,在利用水泥固化电镀污泥等固废过程中添加具有火山灰活性的粉煤灰,不仅可以提高水泥固化块的强度,而且也可以变废为宝,以废治废。

本研究针对脱水后电镀污泥重金属未达标、二次污染问题,以水泥、粉煤灰为固化剂原料,正交试验考察不同固化剂中水泥添加量、粉煤灰添加量、养护时间下无侧限抗压强度和重金属浸出毒性,并通过 Design-expert 软件优化预测最佳固化剂配方。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

实验使用的电镀污泥是采自常州某表面技术科技发展有限公司经常规方法脱水后的污泥,含水率为 74.90%。将采来的电镀污泥置于烘箱里 105 ℃ 烘干 24 h,将烘干的电镀污泥采用球磨机磨细,并过 200 目(筛孔尺寸 0.075 mm)标准筛。粉煤灰取自常州华电电厂,采集来的粉煤灰未经球磨机粉磨直接烘箱干燥后使用。水泥采购市场上的商用 325 普通硅酸盐水泥,实验原料经过 X 射线荧光光谱表征分析,主要组分见表 1。

1.2 实验仪器

DHG-9070A 鼓风干燥箱,上海精宏仪器厂; FA2104 分析电子天平,上海良平仪器仪表有限公司;752N 紫外可见分光光度计,上海精密科学仪器

表 1 原料主要化学组分的质量分数 %			
物质种类	ω (电镀污泥)	ω (水泥)	ω (粉煤灰)
SiO ₂	21.709	34.640	44.460
Al ₂ O ₃	6.030	12.870	31.190
Fe ₂ O ₃	14.530	2.890	7.661
CaO	5.720	45.090	14.350
MgO	0.848	2.600	0.640
P ₂ O ₅	17.690	0.211	0.130
K ₂ O	2.030	1.310	1.010
Na ₂ O	3.370	0.371	0.396
NiO	5.690	0.001	0.003
ZnO	12.330	0.007	0.090
CuO	10.053	0.010	0.070

有限公司;HZQ-X100A 恒温振荡培养箱,上海一恒科学仪器有限公司;QM-1SP 行星式球磨机,南京大学仪器厂;YYW-2 应变控制式无侧限压力机,南京土壤仪器厂有限公司;Solaar M6 原子吸收分光光度计,美国 Thermo Electron 公司;AFZ-0501-U 纯水仪,艾科浦公司;HBY-40B 水泥恒温恒湿标准养护箱,苏州市东华试验仪器有限公司;SB-5200D 超声波清洗机,宁波新芝生物科技股份有限公司;SXF-1200 型 X 射线荧光光谱分析仪,日本岛津。

1.3 实验方法

1)试块制备工艺流程

图 1 为本实验的试块制备的工艺流程图。将磨细烘干的电镀污泥、水泥与粉煤灰按比例称重后,再经球磨机粉磨混合,球磨机的转速为 350 r/min,混合时间为 6 h。

表 2 为实验原料配比设计。以电镀污泥的质量为参照,记作 1 个质量单位,根据水泥固化相关文献中水泥使用量,水泥的添加量(A)为电镀污泥的 0.50,0.75,1 倍,则 A_1,A_2,A_3 分别为 0.50,0.75,1。粉煤灰的添加量不能多于水泥,否则会严重影响试块的抗压强度,本研究中粉煤灰的添加量(B)为电镀污泥添加量的 0.15,0.30,0.45 倍,即 B_1,B_2,B_3 分别为:0.15,0.30,0.45。

将处理好的样品加入一定量的水(质量分数为 8%~10%)使其成流塑态后,以内径 $d=39.1\text{ mm}$ 、高 $h=80\text{ mm}$ 水泥胶砂试模制作试块。试块制作过程中分 3 层夯实,每层用击实器击 24 次,试块成型时间为 1 d;养护时间(C)为 3,5,7,14,21 d,养护完成取出测其无侧限抗压强度和重金属浸出毒性。其中,养护温度 $(20\pm1)^\circ\text{C}$,养护湿度 $\geq 90\%$ 。

2)性能测试方法

无侧限抗压强度参照公路土工试验规程(JTG E40—2007)中无侧限抗压强度试验(T0148—93);重金属浸出毒性分析方法采用水平振荡法(HJ557—2010);重金属分析方法采用《水和废水监测分析方法》(第四版)^[15],其中 Ni^{2+} 含量采用丁二酮肟分光光度法测定, Cu^{2+} , Zn^{2+} 含量均采用火焰原子吸收分光光度法测定。

2 结果与分析

2.1 正交试验设计结果与无侧限抗压强度分析

电镀污泥的 XRF 分析表明主要的重金属是 Zn, Cu, Ni, 质量分数分别占到了 12.33%, 10.05%, 5.69%。粉煤灰及水泥中几乎不含有重金属元素。电镀污泥中含有 17.69%的 P 元素,这是由于采集污泥的电镀厂采用的是含 P 的重金属捕捉剂而不是用普通的石灰沉淀导致的。

正交试验因素水平表见表 3,正交试验结果

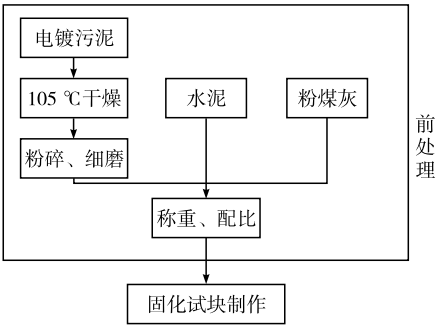


图 1 工艺流程图

表 2 原料混合配比设计

配比编号	$m(\text{电镀污泥}):m(\text{水泥}):m(\text{粉煤灰})$
A_1B_1	1 : 0.50 : 0.15
A_1B_2	1 : 0.50 : 0.30
A_1B_3	1 : 0.50 : 0.45
A_2B_1	1 : 0.75 : 0.15
A_2B_2	1 : 0.75 : 0.30
A_2B_3	1 : 0.75 : 0.45
A_3B_1	1 : 1 : 0.15
A_3B_2	1 : 1 : 0.30
A_3B_3	1 : 1 : 0.45

表 3 正交试验因素水平表

水平	$m(\text{水泥})$	$m(\text{粉煤灰})$	养护时间/d
1	0.50	0.15	3
2	0.75	0.30	7
3	1	0.45	21

见表 4。由表 3 和表 4 可见,当以无侧限抗压强度为考核指标时,根据极差分析可知,3 个因素对无侧限抗压强度的影响从大到小为养护时间、水泥、粉煤灰。图 2 为各固化配方对电镀污泥固化后的无侧限抗压强度。由图 2 可知,养护时间越长越有利于无侧限抗压强度的提升,电镀污泥固化后无侧限抗压强度随养护时间增加而增加,且各配方在养护时间为 3,7,21 d 时均达到填埋要求(>50 kPa)。同一养护时间、相同粉煤灰添加量条件下,电镀污泥固化试块的抗压强度随着水泥添加量增加而增加。同一养护时间、相同水泥添加量条件下,粉煤灰添加量对电镀污泥固化试块的抗压强度影响并不显著,说明粉煤灰添加量需适量。较多的添加量 B_3 和 B_1 都不利于无侧限抗压强度的提升,这可能由于添加较多的粉煤灰虽然能促进粉煤灰提升水化反应提升强度,但对强度的提升程度不及减少水泥使用量引起的强度下降。养护时间、水泥添加量、粉煤灰添加量的影响程度分别为 $C_3>C_2>C_1, A_3>A_2>A_1, B_2>B_3>B_1$,最佳的试验条件为 $A_3B_2C_3$ 。

表 4 正交试验结果

序号	水泥	粉煤灰	养护时间	无侧限抗压强度/kPa
1	1	1	1	70.00
2	1	2	2	131.00
3	1	3	3	207.00
4	2	1	2	136.50
5	2	2	3	277.50
6	2	3	1	97.50
7	3	1	3	253.00
8	3	2	1	115.00
9	3	3	2	170.00
K_1	408.00	459.50	282.50	
K_2	511.50	523.50	437.50	
K_3	538.00	474.50	737.50	
k_1	136.00	153.17	94.17	
k_2	170.50	174.50	145.83	
k_3	179.33	158.17	245.83	
R	43.33	21.33	151.67	
因素主次	Ⅱ	Ⅲ	Ⅰ	
较优水平	A_3	B_2	C_3	

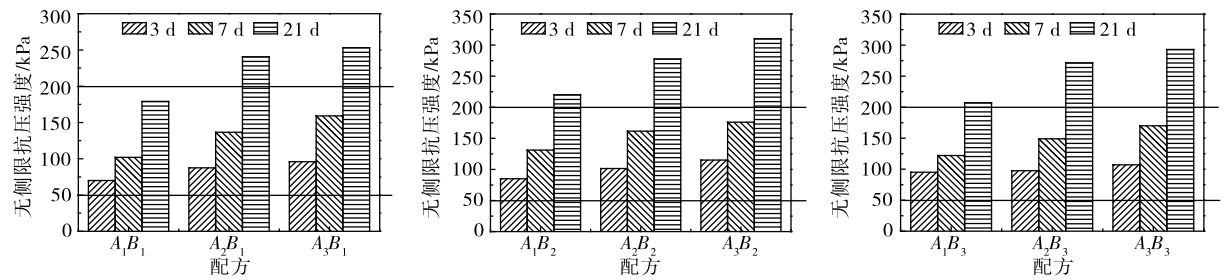


图 2 无侧限抗压强度

2.2 响应曲面优化及准确性分析

通过 Design-expert 分析得到的等高线图及响应曲面图结果如图 3 所示。在试验因素取值范围内选择最低点为出发点,优化得到的最佳理论配比为 m (电镀污泥): m (水泥): m (粉煤灰)=1:1:0.36,该条件下计算得到的无限抗压强度预测值为 310.036 kPa。通过软件优化计算得到的最优配比为 m (电镀污泥): m (水泥): m (粉煤灰)=1:1:0.36,该配比非常接近正交试验中得到的最优配比 m (电镀污泥): m (水泥): m (粉煤灰)=1:1:0.3;通过理论优化得到的最优养护期为 21 d,该值也符合实验结果,表明响应曲面优化得到的结果较为可靠。

图 4 为各响应值的学生化残差与概率分布图。通过学生化残差来考察各个数据相对于回归拟合是否为异常点。残差值越大,表示拟合效果越差,即图形中的点偏离直线越远^[16-18]。图 4 中各响应值学生化残差曲线上的点皆分布在直线上或附近,可判定模拟效果较好,即本试验结果分析较为准确。

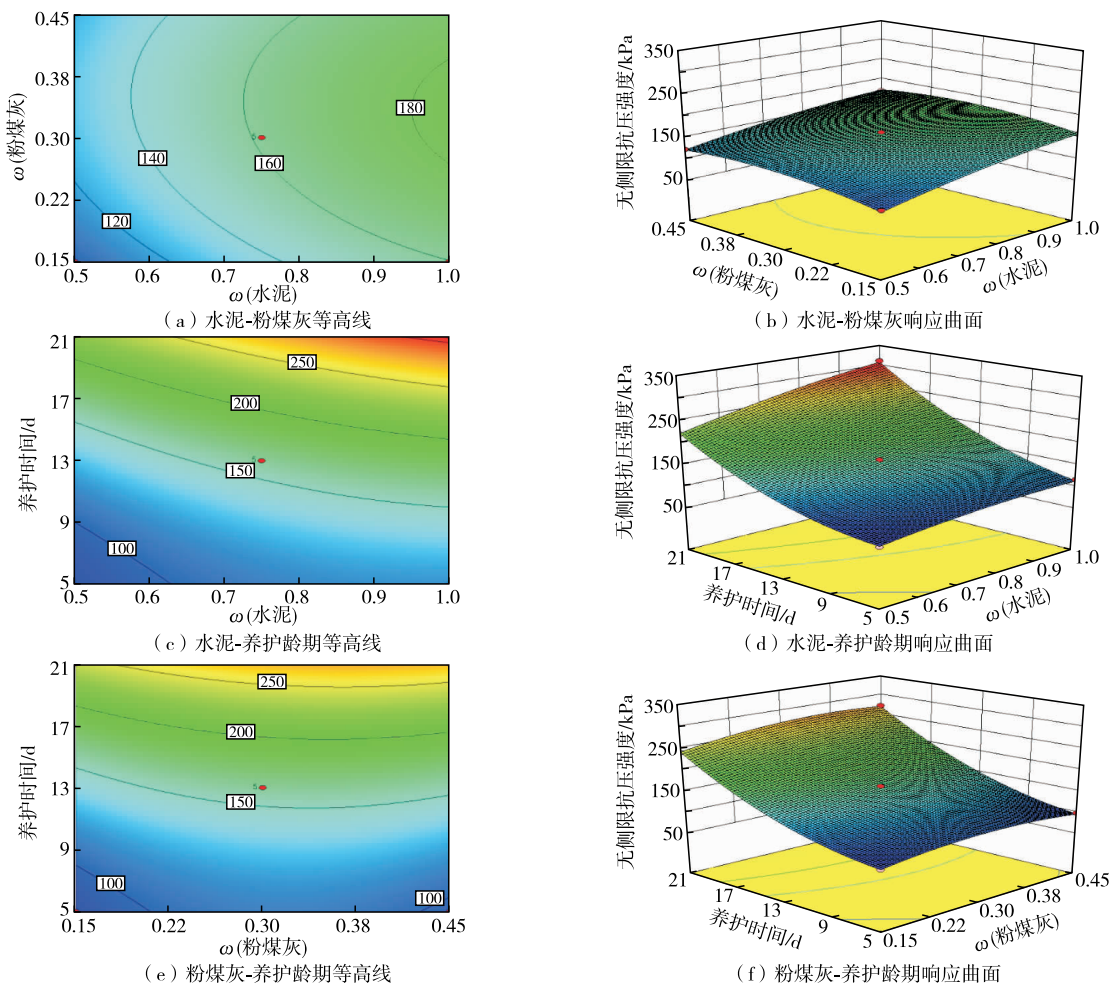


图3 等高线与响应曲面分析图

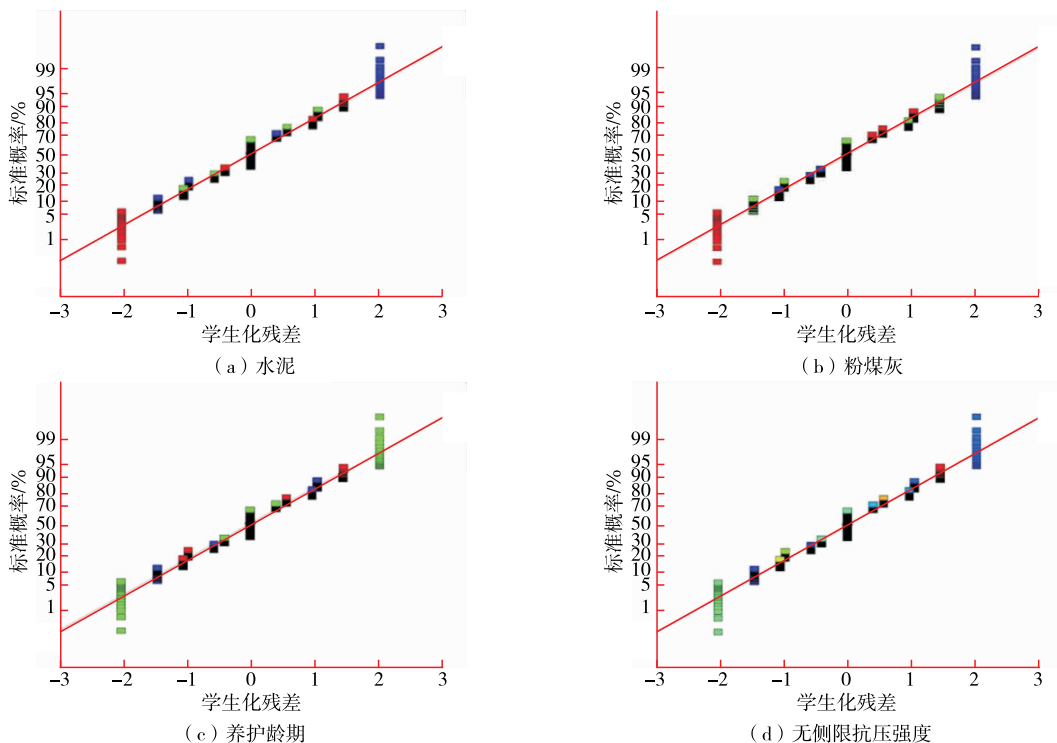


图4 学生化残差分布图

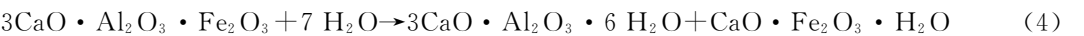
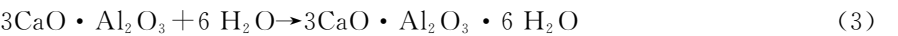
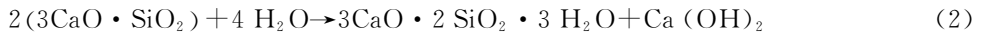
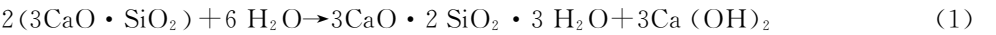
2.3 试块浸出毒性及重金属固化机理分析

采用危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别(GB 5085.3—2007)对试验中抗压强度最优试块(A₃B₂C₃)进行毒性浸出实验,浸出液中重金属的浓度经检测后,结果见表 5。浸出液中 Ni 的质量浓度为 2 mg/L,低于浸出毒性标准 5 mg/L 的要求,Zn,Cu 几乎未能检测到,其浓度远低于标准限值,这些浸出数据表明了浸出液中重金属浸出毒性达到环保无害化要求。浸出毒性实验说明掺加粉煤灰水泥固化电镀污泥在控制重金属浸出上是有效可行的。

表 5 抗压强度最优试块(A₃B₂C₃)的浸出液重金属浓度

分析方法	检测项目	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	质量浓度限值/ (mg·L ⁻¹)
紫外吸收光谱	Ni(以总镍计)	2	5
	Cr ⁶⁺	—	5
原子吸收光谱	Cu(以总铜计)	—	100
	Zn(以总锌计)	—	100

由于水泥是高碱度的物质,当掺混电镀污泥时,电镀污泥中重金属在强碱环境里生成氢氧化物等低溶解性物质,以沉淀的形式存在于其固化体中,从而达到固化的效果。电镀污泥中氧化钙、氧化铝与水泥中氢氧化钙发生水化反应,生成晶体状的钙铝盐类(C-A-H)、钙硅胶体(C-S-H),填充于水泥凝固时的微小孔隙中,从而提高固结体强度、耐久性,同时降低固结体透水性。反应形成的硅酸钙、铝酸钙等水合物胶体,随时间逐渐硬化最终形成结晶状态,将电镀污泥的重金属离子包覆于结晶相中,形成稳定结构,同时达到固结体的最终强度。利用水泥这种固结作用来固化电镀污泥,使固结体重金属浸出量减少、强度增加,且随时间延长,重金属浸出趋势将变小、强度将增大^[19]。水泥固化的主要反应方程^[20]如下:



粉煤灰主要成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃,与偏高岭土相似,大部分处于无定形态。粉煤灰与电镀污泥中重金属生成金属氢氧化物沉淀和絮凝体表面物质络合作用,形成低孔隙度晶格的硅酸钙和铝酸盐水合物,能有效将重金属化学固定在水化产物(CaO·SiO₂·nH₂O,3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O)的晶格中,降低重金属的浸出率^[11-13]。

3 结 论

1)以水泥、粉煤灰为固化剂固化电镀污泥,通过正交试验可知,水泥、粉煤灰、养护时间 3 个因素对无侧限抗压强度的影响从大到小为养护时间,水泥,粉煤灰。无侧限抗压强度随养护时间、水泥添加量的增加而增加,不随粉煤灰添加量的增加而增加。最佳的试验条件为 A₃B₂C₃,即 m(电镀污泥):m(水泥):m(粉煤灰)=1:1:0.3,最佳养护时间为 21 d。

2)通过 Design-expert 软件优化得到的理论最佳条件及能取得最大预测值为:m(电镀污泥):m(水泥):m(粉煤灰)=1:1:0.36,养护龄期 21 d,无侧限抗压强度预测值为 310.036 kPa。此最优条件下制备的试块经浸出毒性评价测试,浸出液中重金属的浓度完全达到了浸出毒性测试要求。

参考文献:

[1]PATEL H, PANDEY S. Evaluation of physical stability and leachability of Portland Pozzolona Cement (PPC) solidi-

- fied chemical sludge generated from textile wastewater treatment plants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 207/208(3):56-64.
- [2]李磊, 朱伟, 林城, 等. 干湿循环条件下固化污泥的物理稳定性研究[J]. *岩土力学*, 2009, 30(10):3001-3004.
- [3]李紫叶. 污泥固化剂的优化配制及其对污泥固化效果研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2013.
- [4]VONDRUSKA M, BEDNARIK V, SILD M. Stabilization/solidification of waste ferrous sulphate from titanium dioxide production by fluidized bed combustion product[J]. *Waste Management*, 2001, 21(1): 11-16.
- [5]SHAPOORI V, MOGHADAM M R A, EBADI T. Stabilization/Solidification of electroplating sludge using cement/silica fume[J]. *Journal of Residuals Science & Technology*, 2007, 4(4):203-208.
- [6]ORESCANIN V, MIKULIC N, MIKELIC I L, et al. The bulk composition and leaching properties of electroplating sludge prior/following the solidification/stabilization by calcium oxide[J]. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 2009, 44(12):1282-1288.
- [7]LYU H H, GONG Y Y, TANG J C, et al. Immobilization of heavy metals in electroplating sludge by biochar and iron sulfide[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(14):14472-14488.
- [8]贾金平, 杨骥, 孟超. 电镀重金属污泥的水泥固化/稳定化处理[J]. *上海环境科学*, 1999, 18(5): 229-232.
- [9]蒋建国, 赵振振, 王军, 等. 焚烧飞灰水泥固化技术研究[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(2): 230-235.
- [10]SOUNTHARARJAN V M, SIVAKUMAR A. Drying shrinkage properties of accelerated flyash cement concrete reinforced with hooked steel fibers[J]. *Journal of Engineering & Applied Sciences*, 2013, 8(1): 77-85.
- [11]BUCHWALD A, SCHULZ M. Alkali-activated binders by use of industrial by-products[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(5): 968-973.
- [12]PALOMO A, ALONSO S, FERNANDEZ J A, et al. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87(6):1141-1145.
- [13]PALOMO A, GRUTZECK M W, BLANCO M T. Alkali-activated fly ashes: a cement for the future[J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(8):1323-1329.
- [14]ALBINOL V, CIOFFI R, SANTORO L. Stabilization of residue containing heavy metals by means of matrices generating calcium trisulphoaluminate and silicate hydrates[J]. *Waste Management Research*, 1990 (14):29-41.
- [15]国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版.北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [16]ZHENG X, WEI Z, LEI L I. Optimization experiment study of sludge solidifying materials[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2008, 29:571-574.
- [17]赵开斌. 关于学生化残差的一点注记[J]. *淮北煤师院学报*, 2002(4):10-13.
- [18]任浩华, 关杰, 王芳杰, 等. 采用 Design-Expert 软件优化高频气力分选机风量配合设计[J]. *环境污染与防治*, 2013, 35(7):27-30.
- [19]杜丕一, 潘颐. 材料科学基础[M]. 北京:中国建材工业出版社, 2002:131-133.
- [20]唐明述, 杨难如, 胡道和, 等. 水泥和混凝土化学[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1980:409-410.

(责任编辑:李艳)