

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2020.05.007

基于废弃物资源化的新型污泥固化剂研发

董良飞¹, 张晓雅¹, 龚佳豪^{2,3}, 赵磊^{2,3}

(1.常州大学 环境与安全工程学院,江苏 常州 213016;2.宁波首创厨余垃圾处理有限公司,浙江 宁波 315000;3.首创环境控股有限公司,上海 200080)

摘要:针对市政污泥高含水率、难运输的问题,结合建筑垃圾资源化,以建筑垃圾破碎处理产生的超细粉为主要固化剂成分,同时添加不同比例的粉煤灰、CaO 及高分子聚合物聚丙烯酸钾、磺化油等混合形成新型固化剂,开展高含水率市政污泥固化研究。研究表明,当超细粉投加量质量分数为 15%,粉煤灰为 4.7%,CaO 为 5%,高分子聚合物为 1.06%(其中聚丙烯酸钾为 0.7%,磺化油为 0.36%),固化 12 h 后的污泥减水率最大值为 23.03%。结合 SEM 及 XRD 分析,固化机理为高分子聚合物能够使污泥脱稳、凝聚、泥水分离,加上超细粉、粉煤灰、CaO 的吸水作用及火山灰反应,使得污泥含水率显著降低。

关键词:污泥处理;固化材料;响应面实验;微观分析

中图分类号:TV 851;X 703

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2020)05-0050-08

Research and Development of New Sludge Solidifying Agent Based on Waste Recycling

DONG Liangfei¹, ZHANG Xiaoya¹, GONG Jiahao^{2,3}, ZHAO Lei^{2,3}

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Ningbo Shouchuang Kitchen Waste Treatment Co., Ltd., Ningbo 315000, China; 3. Shouchuang Environmental Holding Co., Ltd., Shanghai 200080, China)

Abstract:In view of the problems of high moisture content and difficult transportation of municipal sludge, combined with the recycling of construction waste, the ultra-fine powder generated by the construction waste crushing treatment is used as the main curing agent component, and different proportions of fly ash, CaO and polymer are added at the same time potassium polyacrylate, sulfonated oil, etc. are mixed to form a new type of curing agent, and the research on solidification of municipal sludge with high water content is carried out. The research results show that when the dosage of ultra-fine powder is 15%, fly ash is 4.7%, CaO is 5%, polymer is 1.06% (including potassium polyacrylate

收稿日期:2020-02-08。

基金项目:江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJ CX19-0634)。

作者简介:董良飞(1972—),男,江苏徐州人,博士,教授。通信联系人:赵磊(1982—),E-mail:zhaolei@cehl.hk

引用本文:董良飞,张晓雅,龚佳豪,等.基于废弃物资源化的新型污泥固化剂研发[J].常州大学学报(自然科学版),2020,32(5):50-57.

0.7%, sulfonation oil is 0.36%), the maximum value of sludge water reduction rate after solidification for 12 h is 23.03%. The solidification mechanism combined with SEM and XRD analysis is that the polymer can destabilize the sludge, coagulate and separate the sludge and water, and the ultra-fine powder, fly ash, CaO water absorption and volcanic ash reaction, the sludge moisture content is significantly reduced.

Key words: sludge treatment; solidification material; response surface experiment; microscopic analysis

随着中国城市人口急剧增长,城市化进程加快,城市每天都会产生大量废水^[1]。经过长期的探索,污水的处理与处置不论在数量上还是质量上都取得了巨大进步,但污水处理厂产生的污泥现状却不容乐观^[2]。再加上许多污水处理厂多年来“重水轻泥”导致污泥处置问题频发^[3]。这些污泥有机成分高,易腐败散发恶臭气味,并且污泥成分中还含有许多重金属盐、有毒物质和病原微生物,存在巨大的安全隐患^[4]。此外,城市污泥含水率通常在90%以上^[5],高含水率污泥易出现“滴撒漏”现象,导致运输困难,许多污水处理厂没有足够的污泥停留场地及充足的处置时间,因此需要对污泥进行及时有效的处理^[6]。污泥的快速固化技术将有助于污泥减水运输及后续处理并实现资源化利用。

目前大多使用的固化剂其主要原料为水泥基材料^[7],然而水泥用作污泥固化剂时,添加量大、成本高^[8]。而且由于水泥的添加,污泥结构硬化,后期再利用范围受限,因此探索更高效、经济的固化剂材料很有必要。

建筑垃圾主要指一些渣土、废旧砖石、废旧混凝土及其他在建筑生产活动中产生的废弃物^[9]。这些废弃物的堆放占用大量的土地面积^[10]。将其进行破碎处置会产生很多超细粉,这些粉末平均粒径小于10 μm,比表面积大吸水性强,其独特的物理特性使其可以成为一种良好的污泥固化剂。本文旨在针对现有固化剂存在的诸如成本高、效率低、固化污泥再利用状况不佳等问题,研发一种新型固化剂替代水泥基材料,以建筑垃圾破碎处理产生的超细粉为主要成分,同时添加粉煤灰^[11]、CaO、高分子聚合物聚丙烯酸钾(KPAM)、磺化油等材料固化污泥,通过响应面实验优化固化剂材料的添加配比,一方面为污泥固化剂的研发奠定基础,另一方面实现以废治废的目标。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 污泥

污泥样品取自常州市武进区某污水处理厂的污泥浓缩池,遮光保存,静置沉淀2~3 d,倾倒上层水分,余下污泥测其含水率并作为后续固化处理样品。样品污泥的pH为8.0,含水率为94.94%,有机质含量为45.62%,混合液挥发性悬浮固体为15.37 g/L,混合液悬浮固体为21.72 g/L。经X射线荧光光谱分析(XRF)得到污泥的主要化学成分见表1。

表1 污泥的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of sludge

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	SO ₃	ZnO	K ₂ O	Cl	其他
质量分数	23.71	20.11	18.12	14.42	7.941	5.58	1.826	1.8	1.44	5.053

1.1.2 固化剂

试验采用建筑垃圾破碎产生的超细粉为主料,辅料为粉煤灰、CaO、KPAM 和磺化油等。超细粉取自常州绿和建材,粉煤灰取自常州企润建材(为一级粉煤灰),经 XRF 分析得其成分见表 2;CaO 购自国药集团化学试剂有限公司(含量大于等于 98.0%,分析纯);KPAM 购自河南沧州某化工公司(分子式为 $(C_3H_6O_2)_n \cdot (C_3H_5KO_2)_m$,密度为 0.465 8 g/L);磺化油购自山东临沂某化工公司(阴离子型表面活性剂,黄棕色至红棕色液体,固含量 75%,pH 为 5.0~8.0)。

表 2 超细粉及粉煤灰成分

Table 2 Composition of superfine powder and fly ash

样品	SiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₃ O ₄	其他
超细粉	47.61	33.22	1.76	1.63	9.00	0.51	—	0.59	4.54	1.14
粉煤灰	36.65	8.78	0.86	1.66	18.89	0.35	8.02	—	—	24.79

1.2 试验方案

方案 1:单因素试验,取适量污泥于 3 组烧杯内,3 组试验均添加质量分数 15%的超细粉,再分别添加一定比例梯度的粉煤灰、CaO、高分子聚合物,充分搅拌 4~5 min,通过比较固化效果确定 3 种固化剂的掺量范围。

方案 2:根据方案 1 得出的固化剂辅料掺量范围,采用 Box-Behnken 三因素三水平的响应曲面(RSM)设计方法,确定 3 种辅料的最佳添加比例,并试验验证。

1.3 检测指标及方法

含水率用烘干法^[12]测定,减水率为原污泥含水率减去固化污泥含水率;有机质用质量法^[13]测定。

微观结构分析:待原始污泥和固化污泥完全自然干化后,分别取适量污泥研磨过 200 目(筛孔尺寸为 0.075 mm)筛网,筛后污泥干燥镀金,再经型号为 SUPRA55 扫描电镜、表面能谱 FESEM+EDS 和 X 射线粉末衍射仪(XRD)检测,对污泥样品进行内部形貌及化学组成分析。

2 结果与讨论

2.1 固化剂辅料掺量单因素试验

2.1.1 粉煤灰

投加 15%的超细粉后,在粉煤灰掺量分别为 0%,2%,4%,6%,8%,10%时,考察污泥随时间的减水变化规律,如图 1 所示。由图 1 可见添加粉煤灰比单独使用超细粉固化效果好,短时间内能有效提高固化剂对污泥的减水固化能力。而且粉煤灰掺量越大污泥减水效果越好,因为粉煤灰属于人工火山灰质混合材料,虽然本身胶凝性较弱,但在有水状态下可与 Ca(OH)₂在常温下发生化学反应,生成具有凝胶性的物质。由图 1 可知,粉煤灰掺量虽然越

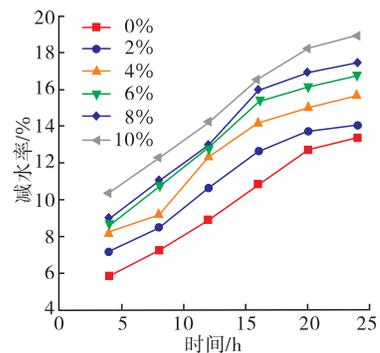


图 1 粉煤灰各掺量对污泥减水效率的影响

Fig.1 Effect of fly ash content on sludge water reduction efficiency

多越好,但超过 6%时减水效果提高速率变缓,因此考虑成本等因素将粉煤灰掺量确定在 2%~6%。

2.1.2 CaO

在 CaO 掺量分别为 0%, 2%, 4%, 6%, 8% 时,考察污泥随时间的减水变化规律,如图 2 所示。

由图 2 可见 CaO 对提高污泥减水作用显著,仅添加少量 CaO 能明显提高污泥的减水率。主要原因是 CaO 能与水发生化学反应,并且该反应为放热反应可蒸发污泥水分,从而达到减水固化效果,此外 CaO 与水反应产物为膏状物熟石灰,具有粘结作用。由图可见 CaO 掺量越多减水效果越明显,但 CaO 用量大增加成本,综合考虑 CaO 掺量在 5% 以内。

2.1.3 高分子聚合物

在 高分子 聚合物 ($m(\text{KPAM}) : m(\text{磺化油}) = 2 : 1$) 掺量分别为 0%, 1%, 2%, 3% 时,考察污泥随时间的减水变化规律,如图 3 所示。

由图 3 可知微量高分子聚合物掺入,能显著提高污泥的减水效果。KPAM 为一种高分子阳离子型聚合物,其上所带的正电荷可与污泥胶体的负电荷进行中和,使污泥胶体脱稳絮凝沉淀,泥水分离。在试验中,加入高分子聚合物并迅速搅拌,可观察到污泥中有水分溢出,污泥胶体结构被破坏。磺化油主要是由优质天然矿物油经三氧化硫气相膜式磺化而成,其中特有的亲水基结合方式具有优良的耐酸、碱性能。两种高分子聚合物都具有长链条作用,其分子的长链条能包裹污泥颗粒,使污泥固相之间结构紧密。由上图可见,高分子聚合物的掺量并不是越多越好,当高分子聚合物掺量为 1% 时,污泥的减水效果最为明显,特别是早期减水效果,但当高分子聚合物添加量为 2% 和 3% 时污泥的减水效果反而减小。可能是污泥中水分释放,未及时蒸发或被其他固化材料吸收,导致水分不能及时排出,从而与污泥颗粒重新结合,污泥减水效果下降。因此高分子聚合物的掺量宜为 0.5%~1.5%。

2.2 响应面试验优化固化剂掺量配比

2.2.1 响应曲面法优化试验设计

以超细粉投加量占 15% 为基准,粉煤灰、CaO、高分子聚合物投加量为试验因素,并用 1, 0, -1 分别代表自变量的高、中、低 3 试验水平(水平范围选择依据上述单因素试验结论),共 17 个试验点。试验设计因素编码及水平见表 3。

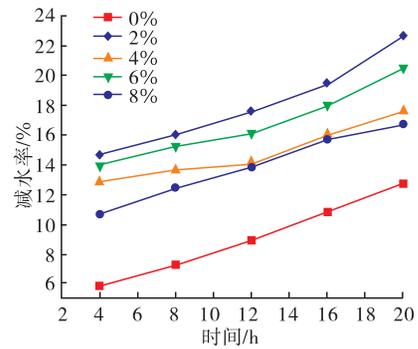


图 2 CaO 各掺量对污泥减水效率的影响
Fig.2 Effect of CaO content on sludge water reduction efficiency

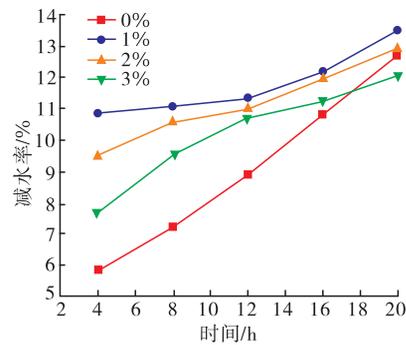


图 3 高分子聚合物各掺量对污泥减水效率的影响
Fig.3 Effect of different content of polymer on sludge water reduction efficiency

表 3 试验中污泥固化的因素水平和编码值

Table 3 Factor level and coding value of sludge solidification in the experiment

固化剂材料	取值水平		
	-1	0	1
ω (粉煤灰)	2.0	4.0	6.0
ω (CaO)	0.0	2.5	5.0
ω (高分子聚合物)	0.5	1.0	1.5

2.2.2 优化试验设计及结果

以固化 12 h 后污泥减水率为响应值(Y),超细粉添加量为 15%,响应面试验设计与试验结果见表 4。应用 Design Expert 软件,对表 4 中的数据进行多元回归拟合,可得污泥固化减水率对固化材料粉煤灰、CaO 和高分子聚合物的二次多项回归方程为

$$Y=21.66+1.08A+2.25B+0.22C-0.38AB+0.25AC-0.043BC-1.05A^2-1.02B^2-1.03C^2$$

式中:A 为粉煤灰投加量,%;B 为 CaO 投加量,%;C 为高分子聚合物投加量,%。

表 4 Box-Behnken 试验设计方案及试验结果

Table 4 Box Behnken experimental design scheme and experimental results

试验编号	取值水平			12 h 后减水率/%
	粉煤灰	CaO	有机高分子材料	
1	0	0	0	21.56
2	-1	0	1	18.60
3	0	-1	1	17.37
4	1	1	0	22.43
5	1	-1	0	18.99
6	0	1	1	22.09
7	0	0	0	21.67
8	-1	1	0	20.95
9	0	0	0	21.72
10	-1	0	-1	18.46
11	0	-1	-1	17.04
12	1	0	-1	20.06
13	0	1	-1	21.93
14	-	-1	0	16.00
15	1	0	1	21.19
16	0	0	0	21.65
17	0	0	0	21.70

对上述模拟的二次多项回归方程进行显著性检验、方差分析,固化污泥 12 h 减水率回归分析,结果见表 5。

表 5 回归模型方差分析结果

Table 5 Variance analysis results of regression model

方差来源	自由度	平方和	均方和	F 值	P 值	显著性
A	1	9.37	9.37	228.41	<0.000 1	**
B	1	40.50	40.50	986.77	<0.000 1	**
C	1	0.39	0.39	9.43	0.018 0	*
AB	1	0.57	0.57	13.89	0.007 4	*
AC	1	0.25	0.25	5.97	0.044 5	*
BC	1	7.225×10 ⁻³	7.225×10 ⁻³	0.18	0.687 4	不显著
A ²	1	4.63	4.63	112.83	<0.000 1	**
B ²	1	4.37	4.37	106.47	<0.000 1	**
C ²	1	4.50	4.50	109.63	<0.000 1	**
Model	9	66.17	7.35			
Lack of fit	3	0.27	0.091			
Pure error	4	0.015	3.850×10 ⁻³			
Total	16	66.46				

说明:*—显著,P<0.05;**—极显著,P<0.001。

表 5 中 P 值表明模型及考察因素的显著性水平, P 值小于 0.001, 表明模型或各因素极度显著, P 值小于 0.05, 表明模型或各因素有显著影响。检验的各因素中一次项 A, B 和二次项 A^2, B^2, C^2 为极显著, 一次项 C 和交互项 AB, AC 为显著, 交互项 BC 为不显著。在三因素所选的水平范围内, 对污泥固化减水率的影响顺序从大到小为 CaO , 粉煤灰及高分子聚合物。

2.2.3 响应面曲面分析

由响应面回归分析结果, 绘制如图 4~图 6 的三维图和等高线图, 以确定最佳固化材料配比和各材料间的相互影响。图 4 显示了粉煤灰和 CaO 对污泥固化的交互作用, 由图 4 三维图可知固化污泥减水率随 CaO 投加量增大而增大, 随粉煤灰投加量增大, 减水率先增大后增长速度变缓, 也与前面单因素实验规律相吻合。而且由图 4 的等高线图可见 CaO 的作用效果较粉煤灰强, 粉煤灰投加量和 CaO 投加量的交互作用显著, 这也从一方面验证了, 粉煤灰在有水的情况下可与 CaO 的水反应产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生化学反应, 生成具有凝胶性物质, 增强固化效果。图 5 显示了粉煤灰和高分子聚合物交互作用, 由图 5 的三维图可知高分子聚合物对污泥固化的影响规律, 在一定范围内随投加量的增大而增强, 到达某一值后随投加量增大而减弱。由图 5 的等高线图可知粉煤灰和高分子聚合物交互作用显著。图 6 显示了 CaO 和高分子聚合物投加量的交互作用, 由图 6 三维图可知当高分子聚合物投加量为 1.10% 左右时, 固化污泥减水率随 CaO 含量增大而增大。由图 6 的等高线图可知粉煤灰和高分子聚合物的交互作用效果并不明显。

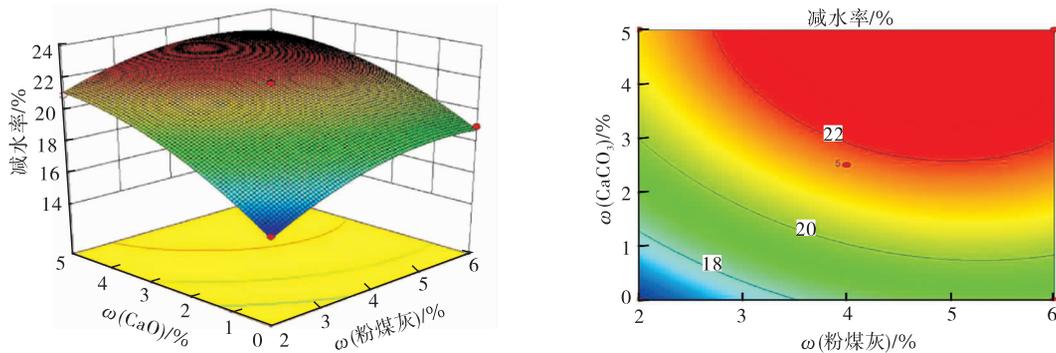


图 4 粉煤灰投加量和 CaO 投加量交互作用等高线和响应面图

Fig.4 Contour and response surface of interaction between fly ash dosage and Cao dosage

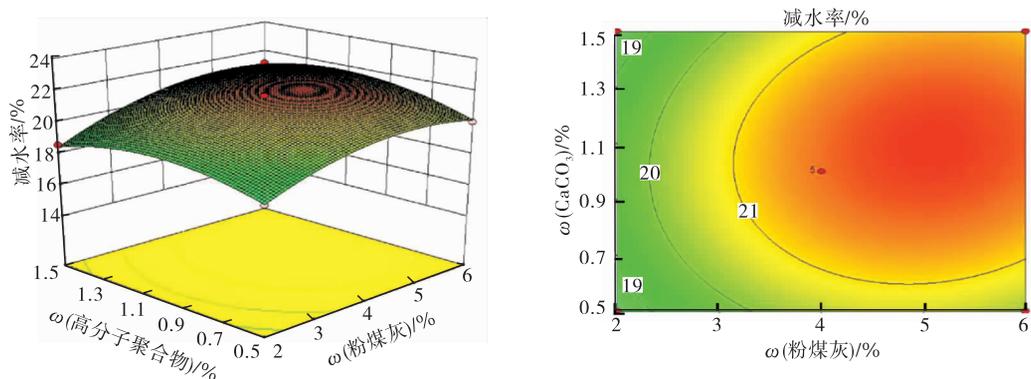


图 5 粉煤灰投加量和高分子聚合物投加量交互作用等高线和响应面图

Fig.5 Contour and response surface of interaction between fly ash dosage and polymer dosage

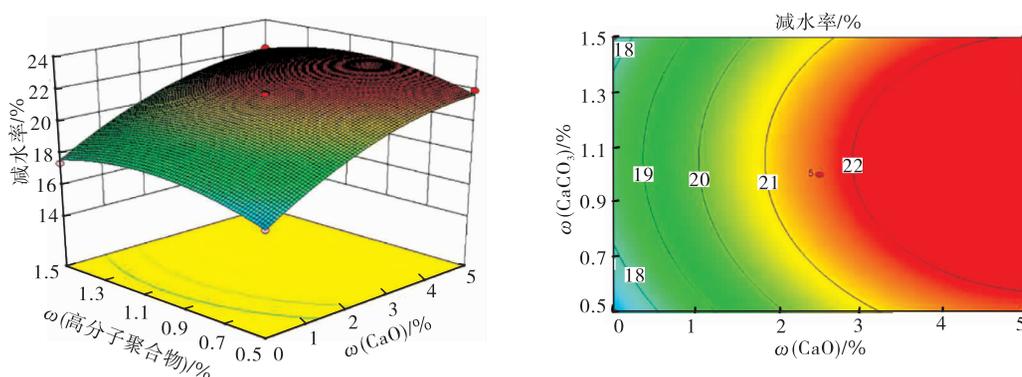


图 6 CaO 和 高分子聚合物投加量交互作用等高线和响应面图

Fig.6 Contour and response surface of interaction between Cao and polymer dosage

2.2.4 最佳条件的预测及验证

通过回归模型预测,以下固化剂组合比例作用效果最好:超细粉为 15%,粉煤灰为 4.7%,CaO 为 5%,高分子聚合物为 1.06%(其中 KPAM 为 0.7%,磺化油为 0.36%)。该条件下预测 12 h 污泥减水率为 23.03%。在上述最佳条件下进行试验验证,得到实际 12 h 平均减水率为 23.5%,与预测值 23.03% 相对误差为 2%。理论值和测量值之间的相对误差小于 5%,说明此响应面试验设计是可靠的。

2.3 微观结构分析

利用扫描电镜对预处理后的原始污泥和固化污泥进行观测如图 7 所示,可见未经固化的原始污泥内部结构比较松散,固化污泥由于固化剂的作用,污泥内部颗粒缠结在一起,形成较大的团状结构, KPAM 和磺化油均为高分子聚合物,能有效破解污泥的絮体结构,其中带电部位与污泥胶体颗粒碰撞,可中和污泥胶体的电荷,使污泥胶体脱稳,减少污泥胶体与水的亲和力,通过适当的搅拌操作,脱稳污泥相互接触黏结在一起,慢慢下沉,为固液分离提供条件。此外,从微观 SEM 图像还可以观测出高分子聚合物的长链条作用可以包裹污泥颗粒形成更大的团状结构,污泥颗粒被裹挟、吸附到分子链上,在污泥颗粒之间形成大分子链桥的稳定网络结构,颗粒之间的交联作用增强,也可提高固化污泥的强度。分析固化机理为高分子聚合物使污泥脱稳、凝聚、泥水分离,加上超细粉、粉煤灰、CaO 的吸水作用及火山灰反应,使得污泥含水率显著降低。

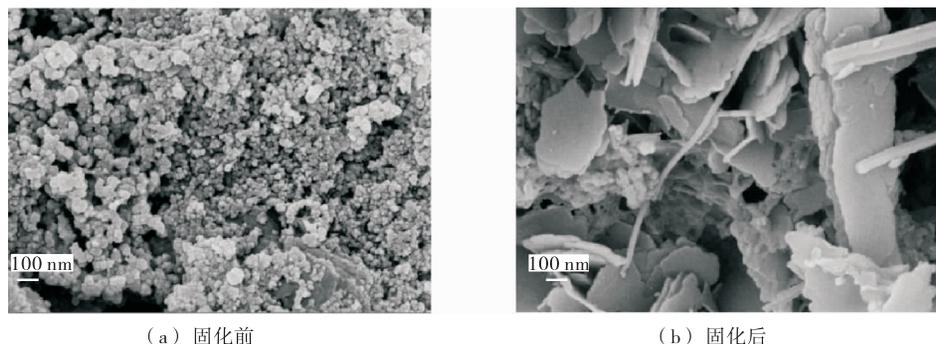
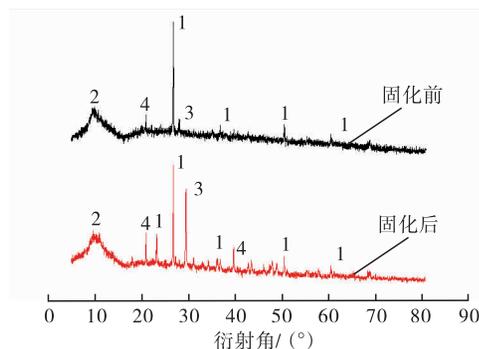


图 7 固化前后污泥 SEM 图

Fig.7 SEM images of sludge before and after curing

2.4 XRD 分析

图8为固化前后污泥的XRD图。和原始污泥相比,固化污泥的衍射峰并没有发生太大的变化。固化污泥的 CaCO_3 峰强较为明显,应该是添加 CaO 所致。原始污泥和固化污泥都存在石英、钠长石、方解石和钾长石的衍射峰,因为添加的超细粉、粉煤灰与污泥成分类似,高分子聚合物的添加量较小,对污泥矿物结构影响不明显。



说明:1— SiO_2 ;2— KAlSi_3O_8 ;3— CaCO_3 ;4— $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 。

图8 固化前后污泥XRD图

Fig.8 XRD pattern of sludge before and after solidification

3 结论

1) 超细粉、粉煤灰、 CaO 和 高分子聚合物复配用于高含水率市政污泥固化,具有较好的减水效果,可显著降低污泥的含水率。

2) 响应面法优化实验表明:超细粉投加量为 15%,粉煤灰为 4.7%, CaO 为 5%,高分子聚合物为 1.06%(其中 KPAM 为 0.7%,磺化油为 0.36%)时,固化 12 h 污泥减水率最高为 23.03%。验证实验结果表明,在模型方程得出的最佳配比下,实测 12 h 污泥平均减水率为 23.5%。

3) 通过 SEM 及 XRD 分析发现,固化污泥结构密实,固化污泥由于高分子聚合物的团聚作用,污泥颗粒相互裹挟在一起,泥水亲和作用降低。加上超细粉、粉煤灰、 CaO 的吸水作用及相互反应,污泥减水效果明显。固化污泥中存在石英、钠长石、方解石和钾长石等物质,也可证明固化污泥具有一定的强度及稳定型。

参考文献:

- [1]戴晓虎. 我国城镇污泥处理处置现状及思考[J]. 给水排水, 2012, 38(2): 1-5.
- [2]王学魁, 赵斌, 张爱群, 等. 城市污水处理厂污泥处置的现状与研究进展[J]. 天津科技大学学报, 2015, 30(4): 1-7.
- [3]王鹏, 唐朝生, 孙凯强, 等. 污泥处理的固化/稳定化技术研究进展[J]. 工程地质学报, 2016, 24(4): 649-660.
- [4]ZHEN G Y, ZHAO Y C. Pollution control and resource recovery for Sewage Sludge[M]. [S.l.]: Elsevier, 2017: 101-160.
- [5]张京波, 陈延昌, 宋鹏, 等. 复合水泥对生活污泥固化效果的研究[J]. 山东化工, 2018, 47(16): 197-198, 201.
- [6]孙青林, 李易, 周炯, 等. 城镇污水厂污泥快速固化剂研究[J]. 中国给水排水, 2016, 32(21): 23-27.
- [7]朱波, 戴睿, 胡晨阳. 粉煤灰聚丙烯纤维材料对污泥固化作用的试验研究[J]. 粉煤灰, 2016, 28(2): 5-7.
- [8]周海龙, 申向东. 土壤固化剂的应用研究现状与展望[J]. 材料导报, 2014, 28(9): 134-138.
- [9]李浩, 翟宝辉. 中国建筑垃圾资源化产业发展研究[J]. 城市发展研究, 2015, 22(3): 119-124.
- [10]梁浩, 叶青. 常州市武进区推进建筑垃圾资源化利用的实践与思考[J]. 建设科技, 2014(16): 37-39, 42.
- [11]张媛, 刘泽, 王栋民. 粉煤灰基地质聚合物固化重金属离子的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(6): 1751-1755.
- [12]刘金, 王毅, 董良飞. 河道淤泥固化剂研发与机理探究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2018, 30(6): 59-65, 92.
- [13]吴才武, 夏建新, 段峥嵘. 土壤有机质测定方法述评与展望[J]. 土壤, 2015, 47(3): 453-460.

(责任编辑:李艳)