

# 河道底泥陶粒烧制的工艺条件及性能研究\*

王建超 章泓立 王军良 林春绵<sup>#</sup>

(浙江工业大学环境学院, 浙江 杭州 310014)

**摘要** 探讨以河道底泥、污水污泥、黏土为原料制作陶粒的最佳烧制工艺条件,利用单因素实验对陶粒性能进行比较分析,利用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对微观结构进行表征分析。结果表明:以河道底泥烧制陶粒是可行的,预热温度和控制时间的控制将影响陶粒的轻质化,烧结温度应接近陶粒低共熔点,通过改变烧结时间可获得不同类型陶粒。烧制高强陶粒时,在陶粒体系低共熔点温度环境下延长烧结时间比单纯提高烧结温度更恰当。以预热温度 400℃、预热时间 20 min、烧结温度 1 175℃、烧结时间 25 min 为烧制条件制作的河道底泥陶粒具有良好的性能,堆积密度为 620 kg/m<sup>3</sup>,表观密度为 1 125 kg/m<sup>3</sup>,筒压强度约为 0.7 MPa,吸水率达 36.27%。

**关键词** 陶粒 河道底泥 污水污泥 烧结温度 烧结时间

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2019.07.010

**Study on calcination technological condition and characteristics of river sediment ceramsite** WANG Jianchao, ZHANG Hongli, WANG Junliang, LIN Chunmian, (College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang 310014)

**Abstract:** The main purpose of this study was to investigate the optimal calcination technique for making ceramsite from river sediment, using sewage sludge and clay as raw materials, the properties of ceramsite were compared by single factor test, and the microstructures were measured by XRD and SEM. The results showed that it was feasible to produce ceramsite with river sediment. Preheating temperature and time could affect the density of ceramsite. The calcination temperature should be close to the eutectic point of the ceramsite. Different types of ceramsite could be obtained by changing the calcination time. When making high-strength ceramsite, it was more appropriate to prolong the calcination time in the eutectic temperature environment of the ceramic system than to increase the calcination temperature. The river sediment ceramsite had good performance under 400℃ preheating temperature, 20 min preheating time, 1 175℃ calcination temperature and 25 min calcination time, bulk density and apparent density were 620 kg/m<sup>3</sup> and 1 125 kg/m<sup>3</sup>, compressive strength was about 0.7 MPa, water absorption rate was 36.27%.

**Keywords:** ceramsite; river sediment; sewage sudge; calcination temperature; calcination time

河道底泥是水体污染的内源之一,在河道底泥中含有大量重金属、难降解有机物、持久性有机污染物和营养物质,这些物质都可在一定程度上影响水质。河道疏浚会产生大量的河道底泥,河道底泥的处理与资源化利用受到了广泛关注<sup>[1-3]</sup>。陶粒是一种球型颗粒,因具有质轻、多孔和高强度的特点,被广泛用作污水处理滤料或建材<sup>[4-5]</sup>等。目前,常用黏土或页岩作为主要原料来制作陶粒。河道底泥在陶粒生产中尚未得到工业化应用。在烧制过程中,不同烧制工艺对于陶粒的影响显而易见,控制不同的烧制条件可得到不同用途陶粒。本实验的目的是在课题组前期研究最佳物料配比条件下,分析不同

预热温度和时间对陶粒物理特性的影响;烧结温度和时间对陶粒所含矿物成分组成和形态结构的影响,最终得出性能优良河道底泥陶粒(RSC)的烧制工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及选择依据

河道底泥取自浙江省绍兴市滨海工业区支五河;污水污泥取自杭州市七格污水处理厂二沉池;黏土取自江苏金坛。原料主要化学成分质量分数见表1。

仪器:电热鼓风干燥箱(DUG-9123A);箱式电阻炉(SX2-4-13GJ);微机控制电子万能试验机

第一作者:王建超,男,1992年生,硕士研究生,研究方向为固废资源化利用。<sup>#</sup>通讯作者。

\*浙江省重点研发计划项目(No.2015C03011)。

表 1 原料主要化学成分质量分数  
Table 1 Main chemical composition of the raw materials

| 原料   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO  | NH <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | %    |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------|
| 河道底泥 | 55.25            | 13.60                          | 13.19                          | 3.08 | 5.04 | 2.22              | 1.82             | 14.6 |
| 污水污泥 | 45.32            | 13.67                          | 4.77                           | 2.28 | 3.09 | 1.16              | 2.36             | 32.3 |
| 黏土   | 72.63            | 16.65                          | 5.16                           | 1.19 | 0.48 | 0.46              | 1.53             | 4.6  |

(XBD-2503); 电子分析天平 (FB-423); 振荡机 (THZ-82)。X 射线衍射 (XRD) 仪 (X'Pert Pro); 扫描电子显微镜 (SEM) (Hitachi S-4700)。

河道底泥和污水污泥是两种对环境危害极大的固体废弃物, 常规的处理方式既耗费物力又易产生二次污染, 而将两者作为原料来制备新型陶粒滤料是一种变废为宝的资源化利用途径。在制作陶粒的过程中, 河道底泥和污水污泥中的有毒有机物燃烧分解、重金属被固化, 环境风险大大降低。由表 1 可知, 河道底泥的主要成分包括 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和有机物, 并含有一定量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 等物质, 污水污泥则含有丰富的有机物, 质量分数高达 32.3%, 而这些成分都是构成陶粒的物质基础, 这也就使得利用河道底泥和污水污泥作为原料来制备陶粒成为可能。XU 等<sup>[6]</sup> 研究表明, (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO + MgO)/(SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (质量比) 在 0.275 ~ 0.45 时陶粒有较高的孔隙率, 但强度较低。范锦忠<sup>[7]</sup> 发现, 烧制高强陶粒最佳原料为 SiO<sub>2</sub> 55% (质量分数, 下同) ~ 65%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18% ~ 25%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6% ~ 10%、(CaO + MgO) 4% ~ 6%、(K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O) 1.5% ~ 4%。为制备用作水处理滤料的理想陶粒, 以“缺什么, 补什么”为原则, 选择加入黏土作为黏合剂来增加陶粒的 SiO<sub>2</sub> 含量从而提高陶粒的强度。

## 1.2 RSC 制备

原料经 (105 ± 1) °C 烘干至恒量, 研磨过 100 目标准筛, 按质量配比称量选取 65.0% 河道底泥、17.5% 污泥、17.5% 黏土, 加入一定量水揉制成球, 并于阴凉干燥处阴干 24 h, 随后置于电阻炉开始烧制程序。根据陶粒烧制规律, 现拟定烧制工艺条件为升温速率 10 °C/min、预热温度 250 ~ 500 °C、预热时间 10 ~ 35 min、烧制温度 1 100 ~ 1 225 °C、烧制时间 10 ~ 35 min。烧制完成后自然降温。

## 1.3 RSC 性能测定方法

堆积密度、表观密度、筒压强度、吸水率 (1 h, 下同) 均按照《轻集料及其试验方法》(GB/T 17431.2—2010) 进行测定; 破碎率与磨损率之和按照《水处理用人工陶粒滤料》(CJ/T 299—2008) 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预热对 RSC 性能的影响

在预热阶段主要是预热温度和预热时间影响 RSC 性能。选择预热时间 20 min、烧制温度 1 175 °C、烧制时间 25 min, 预热温度间隔取 50 °C, 结果见图 1。随预热温度的提升, RSC 堆积密度、表观密度和吸水率大体轻微下降, 破碎率与磨损率之和则轻微上升。在一定条件下, 预热温度越高, 该阶段失去的碳元素就越多, 而碳与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的高温反应被认为是高温产气阶段 RSC 膨胀的重要原因<sup>[8]</sup>。产气不足, 那么由气体造成的内部孔隙也相应减少, 即比表面积减少, 最终使得 RSC 吸水率下降。筒压强度随预热温度的提高逐渐下降, 这是因为当预热时间一定时, 预热温度的提升能使更多的有机碳燃烧。

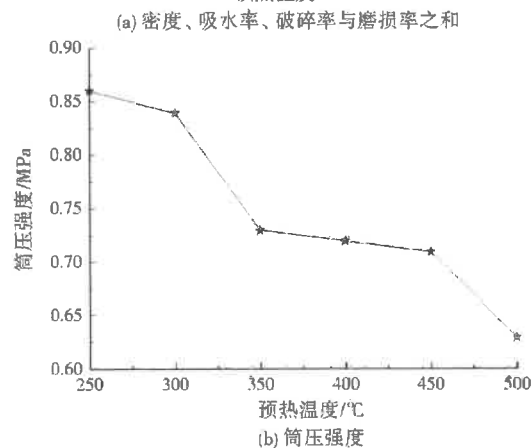
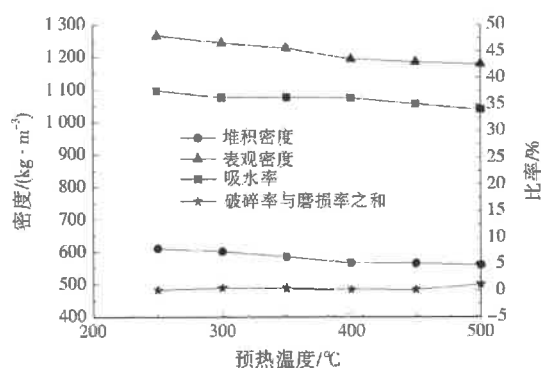


图 1 预热温度对 RSC 性能的影响  
Fig.1 Effect of preheating temperature on physical characteristics of RSC

燃烧产气使陶粒在预热阶段就具有了疏松多孔的结构,增大了其比表面积,而高温阶段的熔融液相的量是一定的,当陶粒的表面积越大,熔融液相无法包围整个陶粒,因而筒压强度降低。

选择预热温度 400 °C、烧结温度 1 175 °C、烧结时间 25 min,预热时间间隔取 5 min,结果见图 2。预热时间对于 RSC 各方面性能的影响与预热温度的影响类似,预热时间对于 RSC 堆积密度和表观密度的影响不大,制得 RSC 性能接近建筑用轻骨料,表观密度在 1 100 kg/m<sup>3</sup> 附近。当预热时间为 20 min 时,RSC 的吸水率、破碎率与磨损率之和出现较低值。随预热时间的延长,RSC 的筒压强度降低。

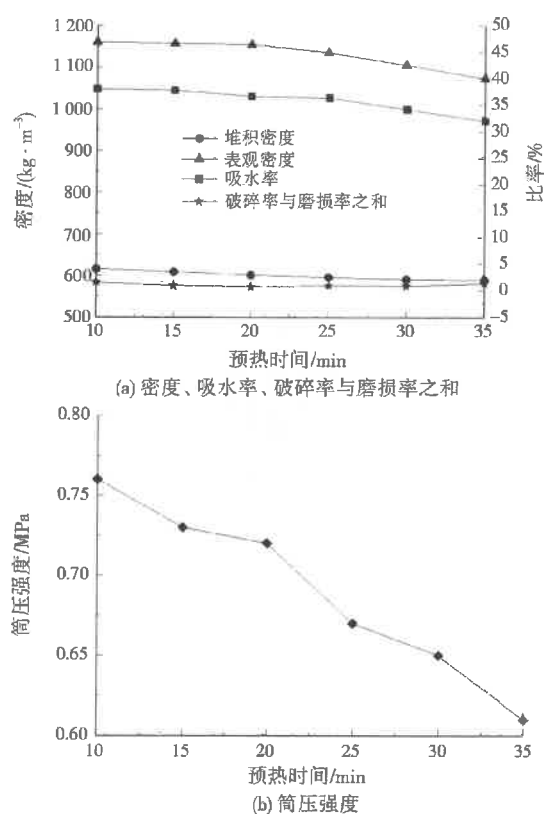


图 2 预热时间对 RSC 性能的影响  
Fig.2 Effect of preheating time on physical characteristics of RSC

在 RSC 的烧制过程中,预热阶段的碳元素热解使 RSC 质量减轻从而达到轻质化<sup>[9]</sup>。当预热阶段热解的含碳化合物过少,就会导致高温产气阶段产气量过多,造成 RSC 内部孔隙增大甚至出现“穿孔”,RSC 的吸水率下降,筒压强度降低。因而预热温度过高或过低、预热时间过长或过短,均不利于成品陶粒的性能提升<sup>[10]</sup>。无论是制备建筑用轻骨料陶粒和滤料用陶粒,均需要发挥陶粒轻质性、多孔性等特点,综合能耗和各指标因素可得出,RSC 在预

热阶段取预热温度 400 °C、预热时间 20 min 为宜。此时陶粒的密度较低,其中堆积密度为 620 kg/m<sup>3</sup>、表观密度为 1 125 kg/m<sup>3</sup>。

## 2.2 烧结对 RSC 性能的影响

高温烧结阶段对于 RSC 的性能具有非常重要的影响<sup>[11]</sup>,烧结温度的高低直接影响产生液相量的多少,当液相过多填充到气孔中就会导致 RSC 吸水率降低。在高温烧结阶段主要是烧结温度和时间影响 RSC 性能。

选择预热温度 400 °C、预热时间 20 min、烧结时间 25 min,烧结温度间隔取 25 °C,结果见图 3。当 RSC 高温烧结阶段烧结温度提高到 1 150 °C 后,RSC 的堆积和表观密度显著上升、吸水率显著下降、破损率与磨损率之和出现轻微下降;当烧结温度提高到 1 175 °C 后筒压强度呈现明显的上升趋势。这是因为随烧结温度的上升,RSC 在高温阶段产生的液相量增加,这些熔融液相可逐渐渗透到 RSC 内部的孔隙当中,从而使 RSC 堆积密度、表观密度产生显著的增加,同时熔融液相能封闭 RSC 表面,使得 RSC 内部残存的气孔与外界隔离,因而随烧结温度的上升,RSC 吸水率、破碎率与磨损率之和下降,筒压强度上升。

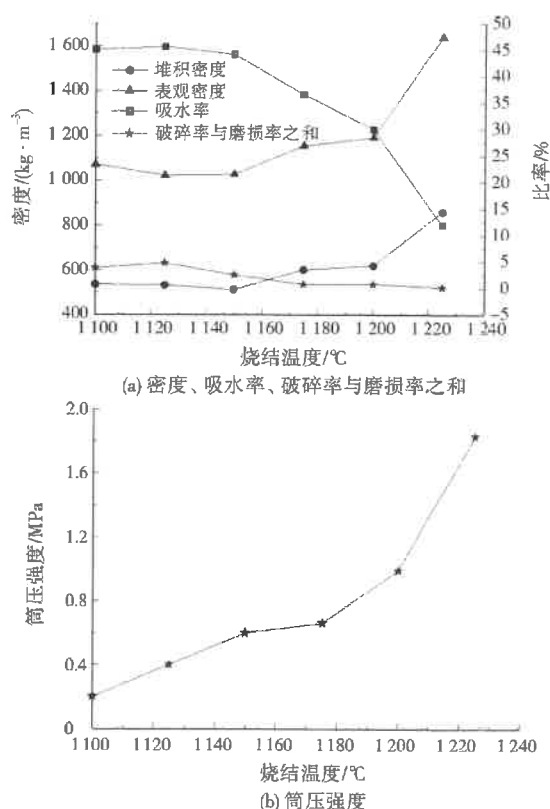


图 3 烧结温度对 RSC 性能的影响  
Fig.3 Effect of calcination temperature on physical characteristics of RSC

选择预热温度 400 ℃、预热时间 20 min、烧结温度 1 175 ℃, 烧结时间间隔取 5 min, 结果见图 4。随着烧结时间的延长, RSC 的各项参数出现了与烧结温度的影响类似的变化。烧结时间越长, RSC 堆积密度、表观密度及筒压强度总体出现显著增加; 吸水率显著下降; 破损率与磨损率之和轻微下降。其中, 烧结时间为 25 min 为变化趋势转折点。结合图 3、图 4 及 RSC 烧制熔融规律<sup>[12]</sup>综合分析推断, 混合物料在 1 175 ℃ 附近产生熔融, 通过改变处于该烧结温度下的烧结时间可制得不同用途的 RSC。

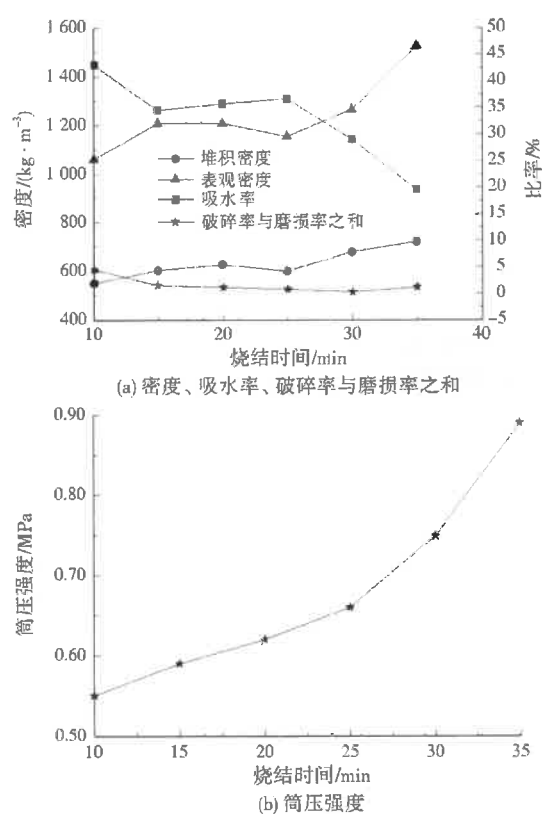


图 4 烧结时间对 RSC 性能的影响  
Fig.4 Effect of calcination time on physical characteristics of RSC

因为吸水率的降低对于滤料而言十分不利, 而对于建筑用轻骨料陶粒而言却是十分有利, 所以在河道底泥制陶粒的实际生产中, 应根据不同的陶粒产品用途而采用不同的工艺。根据本实验可推断, 如果要生产出孔隙发达、用作滤料的 RSC, 则烧结温度宜在 1 175 ℃、烧结时间宜在 25 min。此时, 陶粒筒压强度较高, 达到 0.7 MPa; 若要生产建筑用轻骨料陶粒, 则可通过提高烧结温度或延长烧结时间的方法来使产品性能提升。

综合分析预热阶段和烧结阶段单因素实验得出

的最佳温度和时间条件烧制的陶粒各性能指标参数, 分别是: 堆积密度为 620 kg/m³, 表观密度为 1 125 kg/m³, 筒压强度约为 0.7 MPa, 吸水率达 36.27%。

### 2.3 烧结温度对 RSC 物相组成及结构的影响

选择预热温度 400 ℃、预热时间 20 min、烧结时间 25 min, 烧结温度分别设定为 1 150、1 175、1 200、1 225 ℃, 考察 RSC 的物相变化规律。XRD 测定结果见图 5。同时, 选取 1 175 ℃ 烧结温度下烧制的陶粒为代表进行 SEM 分析, 放大 250 倍图像见图 6。

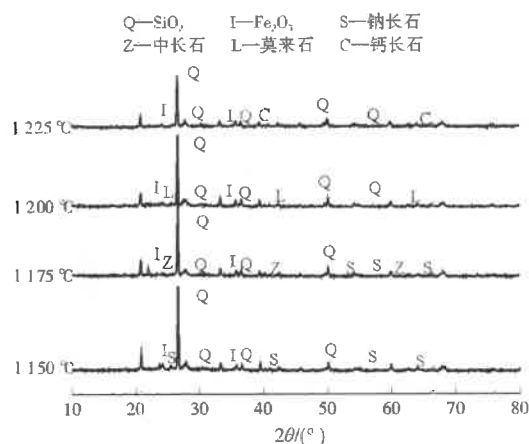


图 5 不同烧结温度下 RSC 的 XRD 图谱  
Fig.5 XRD spectra of RSC at different calcination temperatures

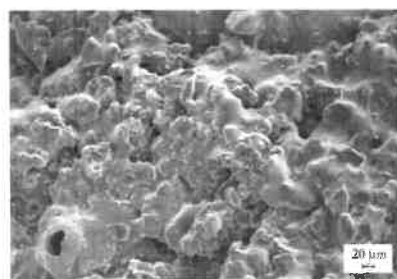


图 6 1 175 ℃ 烧结温度下 RSC 的 SEM 图像  
Fig.6 SEM image of RSC at 1 175 ℃ calcination temperature

RSC 的主晶相为 SiO₂, 且均含有 Fe₂O₃, 表明随烧结温度的提升, 只出现了衍射峰强弱的轻微变化。经 1 150 ℃ 烧结后, RSC 中存在大量钠长石, 这不利于 RSC 筒压强度的提升, 也不利于 RSC 内部孔隙与外部连通。当烧结温度提高到 1 175 ℃ 时, RSC 中的钠长石减少, 中长石晶体增多, 这表明随烧结温度的提升, RSC 中钠长石开始熔解, 产生更多的液相, 而液相量的增多增强了 RSC 成分间的传质扩散作用, 逐渐形成连续固溶体, 随更多连续固溶体的产生, 出现了更强的化学键作用<sup>[13]</sup>, 使得 RSC 性能逐渐发生改变。当烧结温度继续提升至 1 200 ℃ 时,

中长石和钠长石基本消失殆尽,出现了莫来石结晶相。莫来石属于由钠长石与钙长石以一定比例混合而成的连续固溶体<sup>[14]</sup>。分析可知,此时陶粒表面釉质层加厚,孔隙率减少,陶粒筒压强度显著提高。当烧结温度继续升高到1 225℃时,RSC中的矿物晶体主要存在形式转变为钙长石。在长石类矿物中,钙长石是建筑用轻集料的优质节能建材<sup>[15]</sup>。这就意味着RSC胚体的致密化程度极高,吸水率降低,筒压强度达到极大值。

在1 175℃下烧结的样品开始产生熔融液相,部分液相封闭了气孔之间的孔隙,但仍可见有气孔存在。因而,RSC此时吸水率下降而筒压强度、表观密度和堆积密度增大;如果继续升温,那么RSC熔融液相则会进一步增多,使RSC结构致密,大幅度提高RSC筒压强度、减少RSC与外部连通程度,烧制出具有高抗压性能的建筑轻骨料陶粒。

#### 2.4 烧结时间对RSC物相组成及结构的影响

选择预热温度400℃、预热时间20 min、烧结温度1 175℃,烧结时间分别设定为20、25、30、35 min,XRD分析结果见图7。同时,选取烧结时间25 min下的样品进行SEM分析,结果见图8。

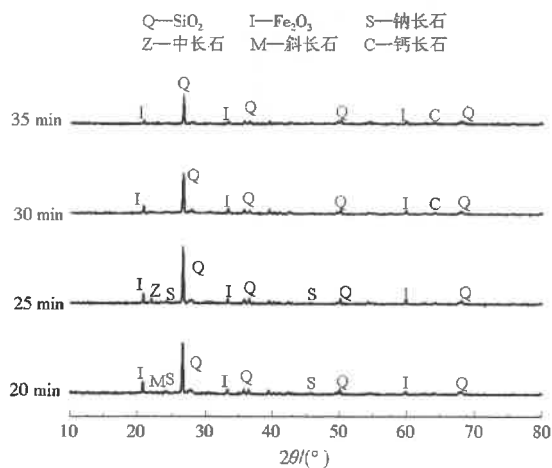


图7 不同烧结时间下RSC的XRD图谱  
Fig.7 XRD spectra of RSC at different calcination time



图8 烧结25 min时RSC的SEM图像  
Fig.8 SEM image of RSC at calcination time of 25 min

烧结时间的延长对RSC物相的影响与烧结温度的提升所带来的改变相似。所不同的是,随烧结时间的延长,当烧结时间处于30 min时,RSC中的长石主要存在形式已经为钙长石,而烧结温度达到1 225℃时才能达到这点。分析认为,在实验所用配比下,1 175℃已达到体系的低共熔点,因而在该烧结温度环境下延长足够的互熔时间比单纯提高烧结温度更合适。

当烧结时间保持在20 min时开始产生熔融液相,且液相逐渐填充在晶体颗粒之间。如果随烧结时间的继续延长,RSC内部熔融液相量逐渐增多,逐渐封闭RSC孔隙和晶体颗粒之间的缝隙,使RSC致密,筒压强度大幅提升。

### 3 结 论

(1) 利用河道底泥、污泥及黏土为原料制作陶粒是可行的。在预热时间20 min、预热温度400℃、烧结时间25 min、烧结温度1 175℃的烧制工艺下能得到堆积密度620 kg/m<sup>3</sup>、表观密度1 125 kg/m<sup>3</sup>、吸水率36.27%、筒压强度约0.7 MPa的RSC,此时的RSC矿物相组成是SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、钠长石和中长石。

(2) 在RSC烧制过程中,当烧结温度与RSC体系低共熔点相接近时能通过改变烧结时间来获得不同类型的RSC。在烧制过程中,随着烧结温度升高RSC会产生连续固溶体,这些连续固溶体对RSC的性能参数产生重要影响。

### 参考文献:

- [1] 付建秋,黄小凤,潘学军,等.底泥制备陶粒研究进展[J].硅酸盐通报,2013,32(12):2514-2519.
- [2] 陈玮琳,季晓蒙.疏浚淤泥资源化利用技术综述[J].中国建材科技,2013,22(1):50-53.
- [3] 梁启斌,邓志华,崔亚伟.环保疏浚底泥资源化利用研究进展[J].中国资源综合利用,2010,28(12):23-26.
- [4] 谢发之,李海斌,李国莲,等.陶粒处理含磷污水的研究进展[J].环境污染与防治,2016,38(10):100-109.
- [5] 罗沛聪,刘怡,罗隽.用于水处理的高效除磷型粉煤灰陶粒滤料的研制[J].环境工程学报,2012,6(11):3849-3854.
- [6] XU G R,ZOU J L,LI G B.Ceramsite obtained from water and wastewater sludge and its characteristics affected by (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO+MgO)/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [J]. Water Research, 2009, 43(3):2885-2893.
- [7] 范锦忠.高强陶粒生产技术方略[J].房材与应用,2000,28(4):21-23.
- [8] 罗晖,钱觉时,陈伟,等.污水污泥页岩陶粒烧胀特性[J].硅酸盐学报,2010,38(7):1247-1252.