

高钙矾石改性剂对污泥孔隙结构的影响

朱熙^{1,2}, 李飞^{1,2,*}, 宋永伟^{1,2}

1. 中南财经政法大学信息与安全工程学院, 武汉 430073
2. 中南财经政法大学环境与健康研究中心, 武汉 430073

摘要 污泥结构的改变有利于污泥资源化利用, 采用硅酸盐改性污泥研究颇多, 然而水化硅酸盐改变污泥孔隙结构的微观分析较少。用硅酸盐基高钙石改性剂 S1(富硫型), S2(贫硫型)、常规硅酸盐水泥、石灰, 在不同养护环境下改性脱水污泥, 考虑改性剂水化生成物对污泥含水率、污泥孔隙率和孔隙结构特征的影响。结果表明, 不同改性剂在污泥环境水化产物差别大, 水化早期, S1 可在污泥中快速大量产生完整针棒状结构钙矾石/铁钙矾石(长 3 μm 左右), S2 主要生成六面体型铝酸钙、铁铝酸钙产物(直径 3 μm 左右), 水泥早期产物钙矾石生长受到抑制、形态残缺短小(长 13 μm 左右), 石灰主要生成片状氢氧化钙(直径 10 μm 左右)。针棒状钙矾石有利于污泥孔隙均匀分散、结构破坏。当投加 20% (占污泥总量比例) S1 改性污泥, 在有氧条件下养护 7 d, 污泥孔隙率由 32.64% 增加至 49.14%, 含水率降到 30% 以下。研究表明高钙石改性剂可以有效改变污泥孔隙结构, 利于污泥孔水分蒸发提高自然干化效率。

关键词 污泥; 钙矾石; 改性; 孔隙结构

中图分类号 X799.3 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)07-4331-06 DOI:10.12030/j.cjee.201605202

Influence of pore structure change on high content of ettringite modified sludge effect

ZHU Xi^{1,2}, LI Fei^{1,2,*}, SONG Yongwei^{1,2}

1. School of Information and Safety Engineering, Zhongnan University of Economics and Law, Wuhan 430073, China
2. Research Center for Environment and Health, Zhongnan University of Economics and Law, Wuhan 430073, China

Abstract Sludge resources can be effectively utilized by controlling the sludge structure, a process that is usually realized using silicates as modifying agents. Much effort has been devoted to studying the mechanical effect and toxicity leaching of sludge solidified by silicates, whereas little attention has been paid to analyzing the sludge pore structure. In this study, the sludge was modified by four types of agents including High anorthite modifier S1 (Silicate Base, sulfur rich type), Modified S1 agent (S2, Silicate Base, low sulfur type), Portland cement, and Lime. The effects of the hydration products of these agents on the water content, porosity, and pore structure of the sludge were studied. Moreover, it was found that huge differences exists among hydration products once modifiers are added to the sludge. At the early stage of hydration, S1 produced complete needle-shaped ettringite or iron ettringite ~3 μm long. The hydration products of S2 were hexahedron-shaped calcium aluminate or calcium ferrite with diameter of ~3 μm. Ettringite, as the hydration product of cement, exhibited limited growth reflected by its incomplete, short shape (length ~3 μm). Lime had the hydration product Portlandite, with a sheet-like form and diameter around 10 μm. The needle-shaped ettringite promotes the uniform distribution of pores and structural damage in the sludge. When 20% S1 (in relation to total content of sludge) was added to modify the sludge, the porosity of the sludge increased from 32.64% to 49.14%, while its water content dropped to <30% after curing for seven days under aerobic conditions. According to the experimental results, S1 effectively changed the pore structure of the sludge to facilitate evaporation of water from the sludge pores, thus improving the efficiency of sludge drying under ambient conditions.

Key words sludge; ettringite; modified; pore structure

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51308076, 51178172, 51509087); 中南财经政法大学青年教师创新项目(31541311313)

收稿日期: 2016-05-24; **录用日期:** 2016-07-05

第一作者: 朱熙(1984—), 女, 讲师, 研究方向: 固体废物资源化。E-mail: zhuxi_wuhu@163.com

* 通信作者, E-mail: lifei@znufe.edu.cn

《城镇污水处理厂污泥处理处置技术指南(试行)》指出由关注污泥减量化原则转化为处置污泥应实行“安全环保、循环利用、节能降耗、因地制宜、稳妥可靠”的原则。污泥的高附加值利用成为新的研究热点。污泥资源化利用鼓励综合考虑污泥泥质特征及未来的变化、当地的土地资源及特征、可利用的水泥厂或热电厂等工业窑炉状况、经济社会发展水平等因素,确定本地区的污泥处理处置技术路线和方案。一般认为市政污泥是以胞外聚合物为骨架的亲水性有机聚合物。污泥胞外聚合物(EPS)高度水合且可结合大量水分,具有巨大比表面积。聚合物中多聚糖和蛋白质可吸附大量水分使大量水分留在污泥基质中,形成高保水性絮凝体结构^[1]。污泥的絮凝体结构不利于各类后续处理工艺,需通过预处理工艺不同程度破解。目前,国内外研究包括以下三大方向:1)破解污泥胞外聚合物,降低污泥亲水性。例如水热处理结合生物处理和 Fenton 法等^[2-8];2)改变污泥聚合物形成形态,改变污泥可压缩性,如生物淋滤处理和化学调理等^[9-13];3)破坏污泥絮凝体结构,提高脱水污泥中水分蒸发效率,快速干化,如生物干化和物理化学干化等^[14-17]。

利用可水化硅酸盐材料调理、固化污泥,虽然增加污泥含固率,但可改变污泥絮体结构,同时为后续利用提供钙、硅和铝元素,从而制备各种建筑材料。现有研究针对减少改性剂添加量、改变污泥脱水性能的研究较多:例如在污泥中投加浓缩骨架构建体 $2.0 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DS}$ (Dry solid, 污泥干基质量),泥饼含水率可降至 60% 以下;在浓缩污泥加入 $\text{Fe}^{2+} = 23.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DS}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 100.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DS}$ 、 $\text{PG} = 300.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DS}$ 。泥饼含水率降为 45.7%,脱水效率达到 91.7%;在含水率 85% 左右污泥加入 2% CaO,高速搅拌,形成微泡扩增产污泥,可有效提薄层干化效率^[18-20]。但是改性剂水化产物对污泥孔隙结构破坏的研究鲜有报道。本研究以脱水污泥为处理对象,以不同类型改性剂在不同反应条件下改性污泥,讨论改性剂水化生成物对污泥含水率、污泥孔隙率、孔隙结构特征的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用污泥来自武汉某污水处理厂,为经带式压滤后的脱水泥饼。污泥含水率 78%,pH 值 7.07,有机物含量 51.3%。自制高钙矾石改性剂以矿渣、钢渣、飞灰、水泥和氟石膏等硅酸盐基水化材料为主原料,分为富硫型(S1)和贫硫型(S2)2种。相较于贫硫型 S2,改性剂 S1 中增加石膏与氟石膏(硫来源)调节钙矾石产量。

1.2 污泥含水率的计算

由于在污泥中掺加含水率几乎为 0 的干粉改性剂后,其实测含水率的降低来自两个方面,其一是改性剂的物理化学效应,其二是改性剂自身的添加增加了总物质中的含固量。而后者的变化可以通过计算去除,从而只讨论改性剂的物理化学效应对含水率变化的影响。假设实测原始纯污泥含水率为 W_0 (%),改性剂掺加量为 n (%),则原始纯污泥对比含水率 W_n 计算公式(1),如原始纯污泥含水率为 78%,改性剂添加量 20% (占污泥总量),则原始纯污泥对比含水率为 62.4%。含水率采用重量法测定,将均匀污泥样品约 20 g (平行样取为 5) 放在已恒重蒸发皿,精确至 0.001 g,放入烘箱中干燥(温度 50 °C),取出放入干燥器内冷却至室温,称重,反复多次,直至恒重。

$$W_n = (1 - n) \times W_0 \quad (1)$$

1.3 絮凝体结构图像采集及孔隙率的测定

采用扫描电镜获取大量 SEM 图形,利用 Image-proplus(IPP) 图像分析软件对图片进行数据处理^[23]。

样品 50 °C 烘干切片(不同角度切片)待测。扫描电镜型号为型号 JSM-5610LV,基本参数包括高真空模式分辨率:3.0 nm 低真空模式分辨率:4.0 nm;放大倍数:18X ~ 300,000X 加速电压:0.5 k ~ 30 kV,低真空度:1 ~ 270 Pa。

1.4 养护条件

根据实际工程应用,污泥的堆放过程中会有温度影响,湿度以及通风条件影响,钙矾石生长受二氧化碳影响。故将改性污泥置于 3 种环境养护,1 温度 20 °C,湿度 99%,密封养护。2 温度 20 °C,湿度 99%,

好氧通风养护,3 室外好氧通风养护,实验时间为春季,日平均温度 10 ℃ 左右,湿度 50% 左右。

2 结果与讨论

2.1 污泥改性剂对污泥含水率的影响

如图 1 所示,固化剂掺量为 20%,原始纯污泥对比含水率由公式(1)计算所得,则污泥对比含水率为 62.4%,养护 14 d 后对比含水率任有 57%,原始污泥自身含水率随养护时间的增加并无明显减小,实际样品外观亦表明,即使放置月余的浓缩污泥,也只有表面干化,掰开外表皮,内部湿润如初。加入水泥或者 S2 改性剂,污泥含水率随养护时间增加有所减少,养护 7 d 含水率降至 45% 以下。加入 S1 改性剂,污泥含水率则下降趋势最为,养护 7 d 含水率降至 30% 以下,且随着时间的增加,含水率减小幅度增加。

不同养护条件时污泥含水率变化如图 2 所示。密封条件下,改性污泥含水率减小效果不显著,而通风养护条件下,改性污泥含水率减小明显,且室外环境更利于含水率降低。

2.2 固化剂对污泥絮凝结构孔隙变化的影响

加入 20% 固化剂改性污泥养护 7 d。由表 1 中孔隙率改变可见,原始污泥孔隙率为 32.64%,经过 S1 改性后,孔隙率可达到 49.15%。水泥和改性剂是的污泥孔隙率增加,而石灰与 S1 的加入使得污泥孔隙率反而减小。

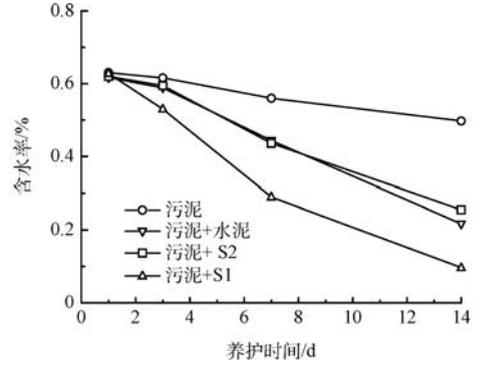


图 1 含水率随养护时间变化

Fig. 1 Effect of curing time on water content

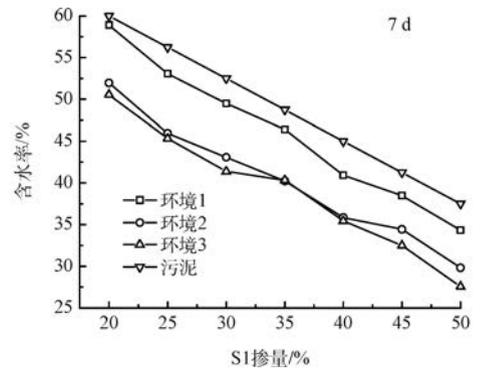


图 2 含水率随掺量以及养护条件的变化

Fig. 2 Effect of mixing amount and curing condition on water content

表 1 污泥结构变化参数

Table 1 Changes of sludge structure parameters

固化剂类型	水泥	石灰	S1	S2	污泥
孔隙率	43.87	15.35	49.14	27.3	32.64

由孔隙结构的 3D 图(见图 3)可见,原始污泥中的孔隙分布非常不均匀,孔隙形态各不相同。由水泥改性后,致密污泥结构稍有疏松但是大孔隙的分布依然不均匀。由石灰改性污泥后,污泥孔隙结构虽分散较均匀,但污泥有抱团趋势。由 S2 改性后,污泥结构孔隙变大但分布不均匀。由 S1 改性后,改性污泥孔隙分布开始均匀,污泥本体更为疏密,此结构利于间隙水分的蒸发。

2.3 矿物生成微观形态分析

固化污泥水化产物及污泥结构 SEM 图 4 可见。原始污泥为絮状结构,其含水能力强,污泥中复杂的微生物残体以及有机物颗粒之间比表面积虽然大,但是紧紧相邻,形成许多毛细孔隙。

石灰固化污泥,水化初期,污泥被杂乱生成的大直径片状氢氧化钙石(直径大于 10 μm)分割成团聚体状,由于石灰水化的大量放热,使得团聚体与团聚体之间的水分大量蒸发,污泥早期含水率下降明显。但是在放热结束后,由于团聚体颗粒内部污泥依然保持原状,持高含水率结构,污泥后期含水率下降不明显。

水泥固化污泥,污泥的腐殖质等有机物延缓水泥水化,对应水化时间内,原本针状 C—S—H 凝胶与棒状钙矾石均没有完全生长成型,生长长度仅 1 μm 左右,对污泥结构的改变并未起到太大作用,水泥改性

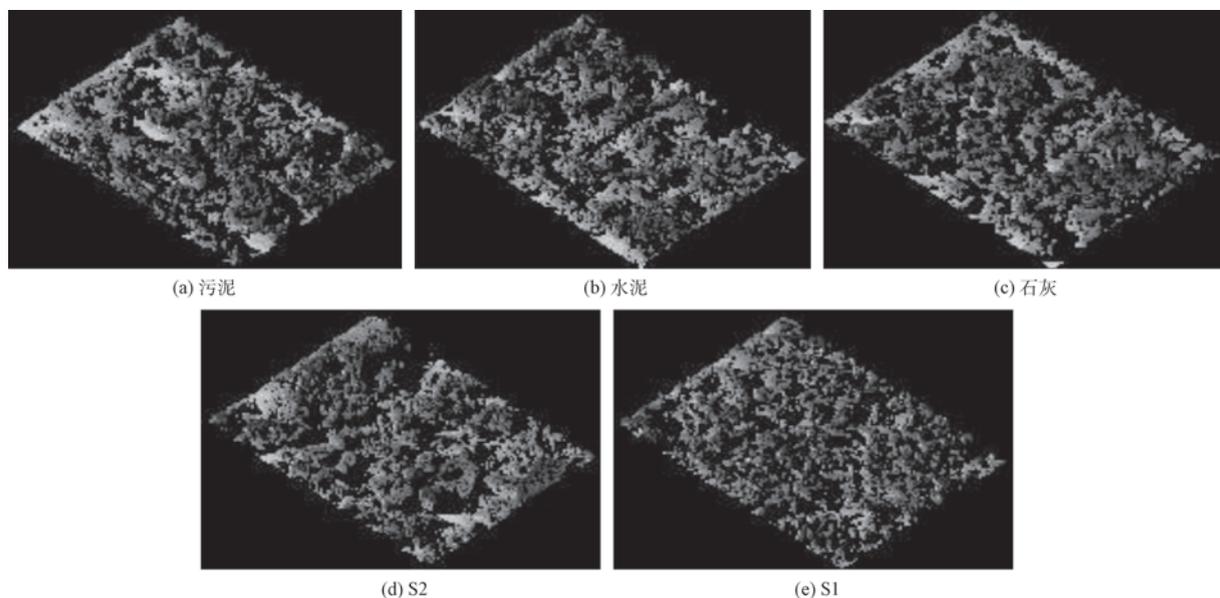


图 3 改性污泥结构变化 3D 图(20 kV, $\times 3\ 000$, TSM-5610LV)

Fig.3 Change of sludge structure in three dimensional views

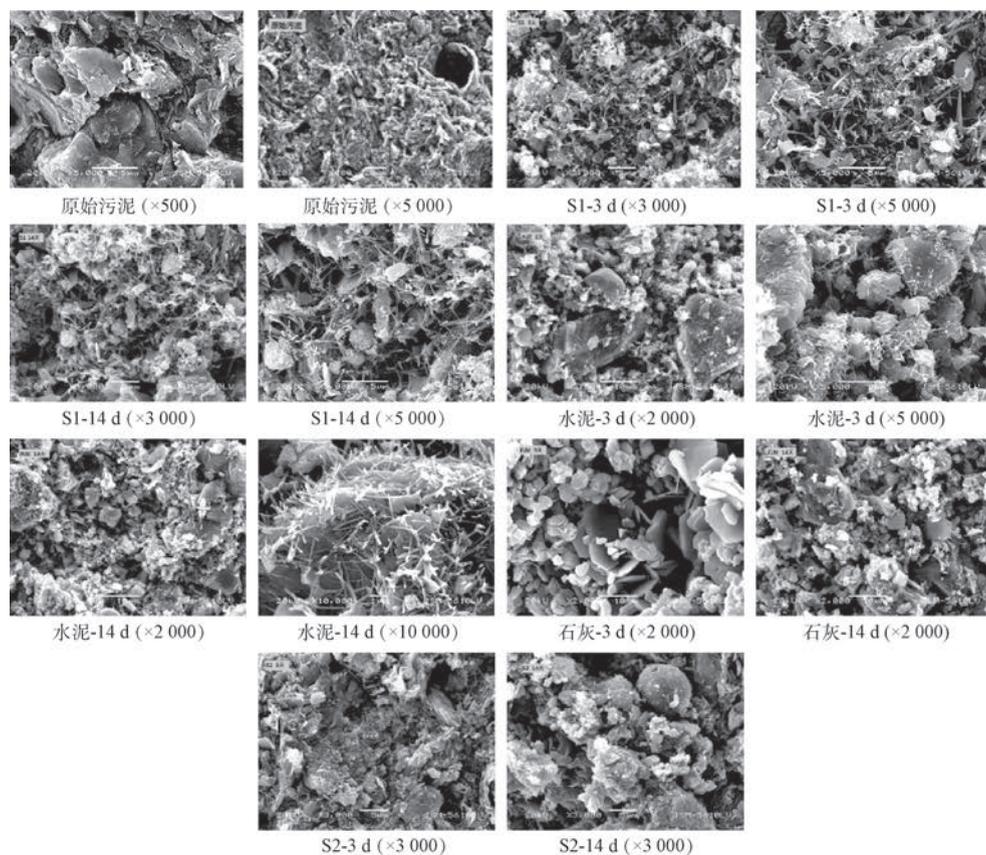


图 4 各改性剂污泥水化产物及污泥结构 SEM 图

Fig.4 SEM diagram of modified sludge hydration product

剂对污泥干化效果并不明显。S2 固化污泥,污泥中生成的大量小粒径(粒径 $3\ \mu\text{m}$ 左右)立方体,此生成物成片生长,并不能将原有污泥絮状结构破坏,反而可能堵塞原有孔隙结构,污泥孔隙率反而减小,且污泥

干化效果不佳。S1 固化剂改性污泥后,污泥絮凝体结构被长 3 μm 左右针棒状交错生长生成物均匀分割,原有层片絮凝结构改变,孔隙率均匀增加,形成流通孔道,有利于水分挥发。

2.4 生成物成分分析

由图 5 可知,污泥加入贫硫型固化剂 S2,污泥中成片生长不规则多面体水化产物,根据形貌判断为铝酸钙水化生成物,或者铁铝酸钙生成物。由净浆水化产物成分分析(见图 6 和 7),在水化早期,铝酸钙水化产物大量生成;水化后期,大部分凝胶相参与反应,其消耗程度较 S1 更为明显。

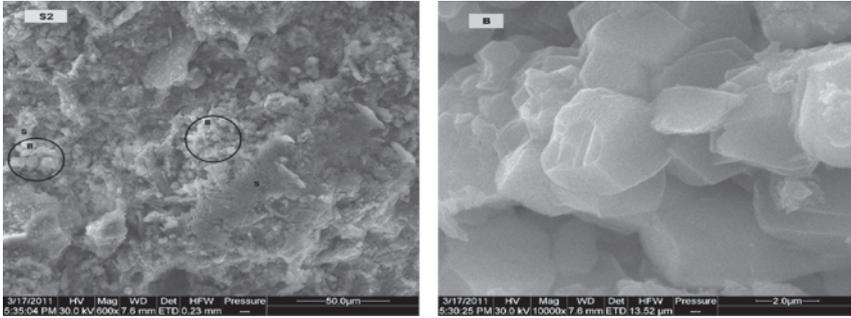


图 5 S2 改性污泥 SEM 分析

Fig.5 SEM analysis of S2 modified sludge

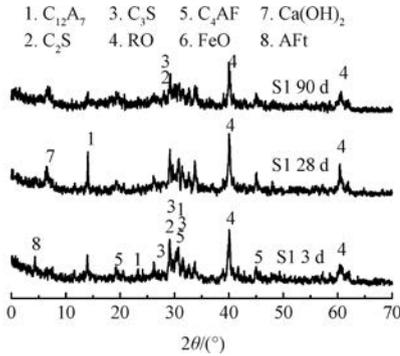


图 6 改性剂 S1 的水化产物分析

Fig.6 XRD analysis of hydration products of modifier S1

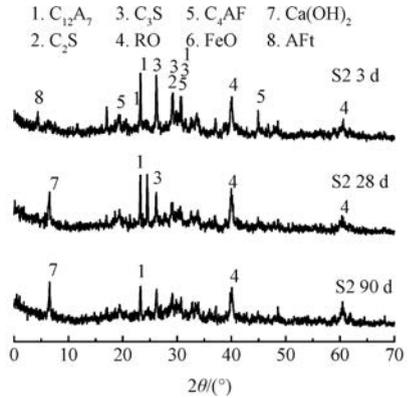


图 7 S2 改性剂水化产物分析

Fig.7 XRD analysis of hydration products of modifier S2

由图 8 可知,污泥加入富硫型 S1 改性 1 d,即可生成针棒状产物,与水泥在污泥环境生成的钙矾石对比其生长形态更完整,且能谱分析显示水化产物 Fe 含量高。钙矾石主要来源于改性剂原料中 C₃A 的水

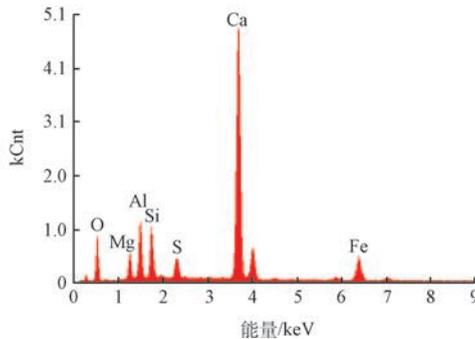


图 8 S1 改性污泥 SEM-EDS 分析

Fig.8 SEM-EDS analysis of S1 modified sludge

表 2 S1 改性污泥 SEM-EDS 分析

Table 2 SEM-EDS analysis of S1 modified sludge /%		
元素	质量浓度	物质的量浓度
O K	36.55	55.35
Mg K	05.54	05.53
Al K	09.35	08.40
Si K	07.90	06.81
S K	02.71	02.05
Ca K	31.64	19.12
Fe K	06.31	02.74

化反应,铁钙矾石则多来自 C_4AF 的水化反应。一定条件下, C_4AF 早期水化速率较 C_3A 快,笔者认为 S1 在污泥体系早期生成物主要为铁钙矾石。S1 净浆水化产物矿物分析结论显示(见图6),在水化早期,主要是铁铝酸钙、硅酸三钙与铝酸钙参与反应,生成钙矾石、铁钙矾石、凝胶和氢氧化钙石。后期,生成的氢氧化钙石又参与反应,硅酸三钙铁铝酸钙、硅酸三钙全部被消耗,硅酸二钙逐渐参与反应,生成凝胶。

3 结论

1)不同改性剂在污泥环境生成的早期水化产物差别大,水化早期,S1 可快速大量产生 $3\ \mu\text{m}$ 左右完整针棒状结构钙矾石/铁钙矾石;S2 主要生成六面体型铝酸钙/铁铝酸钙产物;水泥早期生成钙矾石,但在污泥环境其生长受到抑制、形态残缺短小;石灰主要生成片状氢氧化钙石。完整针棒状结构钙矾石/铁钙矾石有利于污泥孔隙结构改变。

2)高钙矾石固化剂 S1,在污泥体系早期水化产物主要为生长长度 $1\ \mu\text{m}$ 左右针棒状钙矾石/铁钙矾石,使污泥孔隙均匀分散,污泥含水率迅速下降。S1 掺量 20%,改性污泥养护 7 d,污泥孔隙率由 32.64% 增加至 49.14%,含水率降至 30% 以下。

参考文献

- [1] YU G H, HE P J, SHAO L M, et al. Stratification structure of sludge flocs with implications to dewaterability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21): 7944-7949
- [2] YANAGIDA T, FUJIMOTO S, MINOWA T. Application of the severity parameter for predicting viscosity during hydrothermal processing of dewatered sewage sludge for a commercial PFBC plant[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(6): 2043-2045
- [3] ZHANG B, XIONG S, XIAO B, et al. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(1): 355-363
- [4] 熊思江,章北平,冯振鹏,等. 湿污泥热解制取富氢燃气影响因素研究[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(5): 996-1001
- [5] LIU H, ZHANG Q, HU H, et al. Influence of residual moisture on deep dewatered sludge pyrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(3): 1253-1261
- [6] ZHU Y, ZENG G, ZHANG P, et al. Feasibility of bioleaching combined with Fenton-like reaction to remove heavy metals from sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142: 530-534
- [7] TONY M A, ZHAO Y Q, TAYEB A M. Exploitation of Fenton and Fenton-like reagents as alternative conditioners for alum sludge conditioning[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(1): 101-105
- [8] LIU H, YANG J, ZHU N, et al. A comprehensive insight into the combined effects of Fenton's reagent and skeleton builders on sludge deep dewatering performance[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 258-259: 144-150
- [9] LIU F, ZHOU J, WANG D, et al. Enhancing sewage sludge dewaterability by bioleaching approach with comparison to other physical and chemical conditioning methods[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(8): 1403-1410
- [10] LIU J, ZHAO G, DUAN C, et al. Effective improvement of activated sludge dewaterability conditioning with seawater and brine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(3): 1112-1119
- [11] 时亚飞,杨家宽,李亚林,等. 基于骨架构建的污泥脱水/固化研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(11): 70-75
- [12] CHEN C, ZHANG P, ZENG G, et al. Sewage sludge conditioning with coal fly ash modified by sulfuric acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158(3): 616-622
- [13] NING X A, LUO H, LIANG X, et al. Effects of tannery sludge incineration slag pretreatment on sludge dewaterability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 221: 1-7
- [14] 邹惠芬,费颖超,赵雷,等. 污泥生物干化机理的探讨[J]. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2013, 29(1): 132-137
- [15] NAVAE-ARDEH S, BERTRANG F, STUATT P. A 2D distributed model of transport phenomena in a porous media biodrying reactor. *Drying Technology*, 2011, 29(2): 153-162
- [16] KIM E H, CHO J K, YIM S. Digested sewage sludge solidification by converter slag for landfill cover[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(3): 387-395
- [17] ZHEN G, YAN X, ZHOU H, et al. Effects of calcined aluminum salts on the advanced dewatering and solidification/stabilization of sewage sludge[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(7): 1225-1232
- [18] ZHANG H, YANG J, YU W, et al. Mechanism of red mud combined with Fenton's reagent in sewage sludge conditioning[J]. *Water Research*, 2014, 59: 239-247
- [19] SHI Y, YANG J, YU W, et al. Synergetic conditioning of sewage sludge via Fe^{2+} /persulfate and skeleton builder: Effect on sludge characteristics and dewaterability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 572-581
- [20] WANG H L, YANG Z H, HUANG J, et al. The thin-layer drying characteristics of sewage sludge by the appropriate foaming pretreatment[J]. *Water Science and Technology*, 2014, 69(9): 1859-1866
- [21] GIERGICZNY Z, KRÓL A. Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(2/3): 247-255
- [22] 洪宝宁. 土体微细结构理论与试验[M]. 北京:科学出版社, 2010
- [23] 徐日庆,邓祎文,徐波,等. 基于 SEM 图像信息的软土三维孔隙率定量分析[J]. *地球科学与环境学报*, 2015, 37(3): 104-110
- [24] 张一平. 土壤水分热力学[M]. 北京:科学出版社, 2006
- [25] 陈建斌,孔令伟,赵艳林,等. 非饱和土的蒸发效应与影响因素分析[J]. *岩土力学*, 2007, 28(1): 36-40