

污泥与油页岩半焦制备陶粒滤料的研究*

Study on Preparation of Ceramsite Filter Material from Sludge and Oil Shale Semi-coke

李冠杰¹, 刘丹阳¹, 夏宏图¹, 雒 锋²

(1. 长春市城建维护集团股份有限公司, 吉林 长春 130062;
2. 吉林大学材料学院, 吉林 长春 130021)

摘 要: 采用造粒、干燥、预热、烧结工艺, 以油页岩半焦、粉煤灰、污泥三种固体废弃物为原料制备污水处理厂用人工陶粒滤料。以盐酸可溶率、筒压强度、空隙率和比表面积为陶粒滤料主要性能指标, 探究陶粒烧制过程中原料配比、烧结温度及原材料特性等因素对陶粒性能的影响。实验结果表明: 油页岩半焦与粉煤灰的最佳比例为 3 : 5, 煅烧温度超过 1125 °C 时陶粒的比表面积和空隙率有明显的降低。随着陶粒原料中污泥含量的提高, 盐酸可溶率和筒压强度逐渐降低, 而空隙率和比表面积逐渐升高, 但仍符合 CJ/T 299-2008 标准的要求。油页岩半焦中残余的有机组分有利于陶粒制备过程中孔隙的形成。

关键词: 污泥; 油页岩半焦; 粉煤灰; 陶粒滤料

中图分类号: X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-8249 (2023) 04-0059-06

DOI: 10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2023.04.010

LI Guanjie¹, LIU Danyang¹, XIA Hongtu¹, LUO Feng²

(1. Changchun City Urban Construction Maintenance Group Co., Ltd., Changchun 130062, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract: Using granulation, drying, preheating, and sintering processes, three solid wastes of oil shale semi-coke, fly ash, and sludge are used as raw materials to prepare artificial ceramsite filter materials for sewage treatment plants. Taking hydrochloric acid solubility, cylinder compressive strength, porosity and specific surface area as the main performance indicators of ceramsite filter materials, the influence of factors such as the ratio of raw materials, sintering temperature and raw material characteristics on the performance of ceramsite is explored. The experimental results show that the best ratio of oil shale semi-coke to fly ash is 3 : 5, and the specific surface area and porosity of ceramsite are significantly reduced when the calcination temperature exceeds 1125 °C. With the increase in the proportion of sludge in the ceramsite raw materials, the hydrochloric acid soluble rate and the cylinder pressure strength gradually decrease, while the porosity and specific surface area gradually increase, but they still fulfill the requirements of the CJ/T 299-2008 standard. The residual organic components in oil shale semi-coke are beneficial to the formation of pores during the preparation of ceramsite.

Keywords: sludge; oil shale semi-coke; fly ash; artificial ceramsite filter material

* 基金项目: 吉林省科技发展计划重点研发项目 (20200403024SF)。

作者简介: 李冠杰 (1985—), 男, 高级工程师, 硕士, 主要研究方向: 固废资源化与新型建筑材料研究。

收稿日期: 2022-07-05

0 引言

自从“十八大”召开以来, 党和政府非常重视环境的保护。2015 年, 国务院印发《水污染防治

材料科学

治行动计划》，要求全面控制污染物排放。在此背景下各地城市兴建了大量的污水处理设施以达到满足国家相关要求。截至 2019 年底，全国城市污水处理厂处理能力 1.77 亿立方米/日。据估算，其产生的干污泥约 1232 万吨^[1]。随着近年来对各地污泥环境风险和危害认识的不断清晰，传统的卫生填埋处理方式已不能满足我国现行环保和资源化利用要求。污泥稳定化、减量化、无害化和资源化处理势在必行^[2]。

目前污泥的资源化利用研究主要在农业^[3]、化工^[4-5]、能源^[6-7]、建筑材料^[8-10]等领域。上述利用方法均需要将污泥运至污水处理厂外进行处理。近年来，许多科研工作者将目光转向污泥制备轻质多孔陶粒滤料，这种滤料可直接应用于污水处理厂曝气生物滤池（BIOFOR）中的生物载体、含油废水处理的过滤材料。这种处理方式实现了污泥在污水厂内不外运直接消纳的目标。鲁浩^[11]利用污泥与钢渣作为主要原材料制备了陶粒滤料，并对陶粒滤料在生活污水中的处理进行了研究，结果表明污泥与钢渣所制备的陶粒滤料虽然物理性能不及商品陶粒，但是陶粒滤料对污染物去除效果满足国家污水排放标准。彭明国等^[12]研究了利用电镀污泥、粉煤灰、黏土及废玻璃粉为原材料制备水处理用陶粒滤料，结果表明电镀污泥 15% 时所得陶粒滤料的性能达到 CJ/T 299-2008 标准的要求。

本研究以油页岩半焦、粉煤灰和污泥这三种固体废弃物为主要原材料制备可用于污水厂的轻质多孔滤料，以达到“以废治废、废物资源化利用”的目的。根据国家行业标准 CJ/T 299-2008《水处理用人工陶料滤料》中对陶粒的要求，以陶粒滤料盐酸可溶率、空隙率、比表面积和筒压强度为主要性能指标，探讨陶粒烧制过程中原料配比、烧制温度及原材料特性等因素对陶粒性能的影响，为三种固体废弃物制备的生物滤料在污水处理厂的应用提供前期基础研究数据。

1 实验原材料与方法

试验所用污泥取自通化某污水处理厂，使用

时先烘干再通过球磨使其全部通过 200 目方孔筛。污泥烘干后在 950 °C 条件下煅烧 2 h，测试的烧失量为 37.78%，污泥 XRD 图谱见图 1。油页岩半焦取自吉林省汪清县某厂，粉煤灰取自吉林省长春市某热电厂。油页岩半焦和粉煤灰的化学组成和矿物组成分别见表 1 和图 1，油页岩半焦中烧失量主要为残余有机组分，粉煤灰中的烧失量主要为未燃炭组分。

表 1 原材料的化学组成

项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TFe ₂ O ₃	Na ₂ O	LOI
油页岩半焦	51.48	14.20	7.49	2.35	5.91	3.75	8.55
粉煤灰	52.86	18.86	2.86	-	6.73	-	2.12

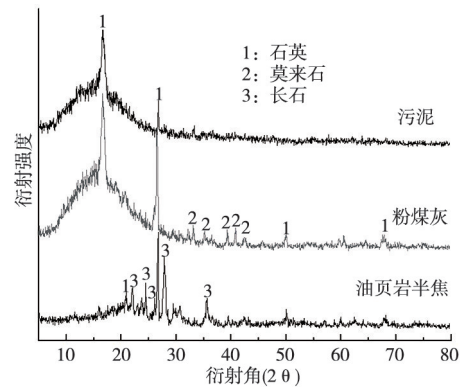


图 1 原材料 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of raw materials

本实验制备陶粒工艺分为造粒、干燥、烧制三个步骤进行。首先将污泥、油页岩废渣和粉煤灰按一定比例充分混合，后通过喷雾方式加入一定量的水，制备粒径在 3~8 mm 的生料球。将生料球置于 60 °C 条件下干燥 10 h，使生料球完全干燥。将干燥后的生料球置于高温炉中，陶粒滤料烧结参数为：预热温度为 300 °C，预热时间为 25 min，升温速率为 8 °C/min，烧制时间为 15 min，在不同烧制温度下制得陶粒滤料。陶粒滤料的盐酸可溶率、比表面积、空隙率按照 CJ/T 299-2008《水处理用人工陶料滤料》进行测试，筒压强度按照 GB/T 17431.2-2010《轻集料及其试验方法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 油页岩半焦与粉煤灰配比对陶料滤料性能的影响

实验首先探讨了油页岩半焦与粉煤灰配比对陶粒滤料性能的影响, 固定污泥含量为 40%, 然后改变油页岩废渣以及粉煤灰的比例, 分别探讨了油页岩废渣: 粉煤灰为 2: 6、2: 5、2: 4、3: 5、2: 3 时陶粒滤料的性能。其他的实验条件: 预热温度为 300 °C, 预热时间为 25 min, 烧结温度为 1125 °C, 烧结时间为 15 min。烧制完成后进行性能测试, 测试结果如图 2 所示。

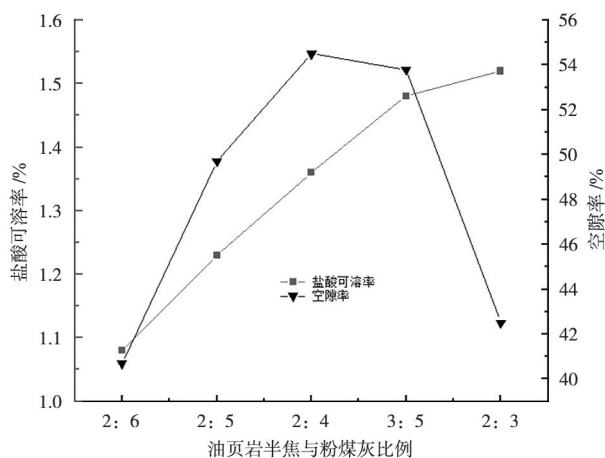


图 2 油页岩半焦与粉煤灰比例对陶粒滤料性能的影响

Fig. 2 Effect of the ratios of oil shale semi-coke to fly ash on the performance of ceramsite filter materials

从实验结果可以看出, 随着油页岩半焦与粉煤灰比例的增加, 盐酸可溶率和比表面积呈上升趋势, 空隙率呈先增加后降低的趋势, 而筒压强度有微弱的下降。当油页岩半焦与粉煤灰比例为 2: 4 时空隙率达到最高, 超过 3: 5 后空隙率有大幅的下降。图 3 展示了不同油页岩半焦与粉煤灰比例时陶粒滤料的 XRD 图谱, 从结果可以看出, 不同配比条件下矿物组成并未有明显的变化, 主要由长石、石英和铝硅酸盐组成。引起空隙率、比表面积和筒压强度变化的主要原因可能与油页岩半焦中存在的残余有机组分有关。这些残余有机组分在烧结过程中转变为气体, 起到造孔剂的作用。因此, 随着油页岩半焦比例的提高, 陶粒滤料的比表面积和空隙率有所增加。综合比表面积和空隙率这两个陶粒滤料主要技术指标来看, 油页岩半焦与粉煤灰最佳比例为 3: 5, 后续实验均以此配比进行。

2.2 烧结温度对陶粒滤料性能的影响

本实验探讨了烧结温度对陶粒滤料性能的影响, 原材料配比为油页岩半焦: 粉煤灰: 污泥 = 22.5% : 37.5% : 40%。烧制温度从 1100、1125、1150 和 1175 °C, 烧制完成后进行性能测

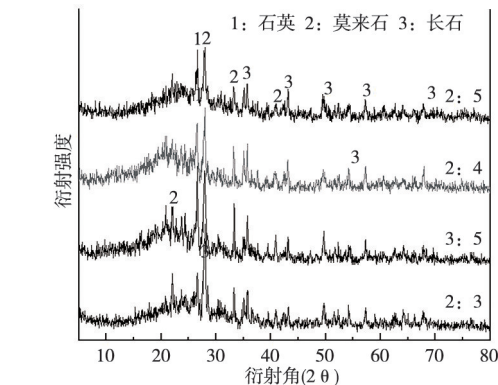
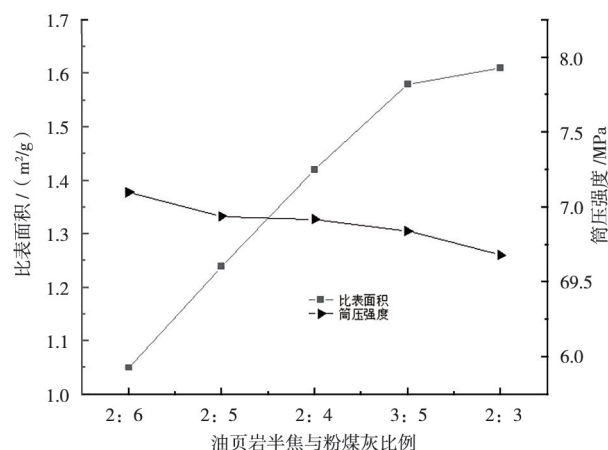


图 3 不同油页岩半焦与粉煤灰比例陶粒滤料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of ceramsite filter materials with different ratios of oil shale semi-coke to fly ash

试, 测试结果如图 4 所示。

从图 4 中可以看出, 随着烧结温度的上升, 陶粒盐酸可溶率、孔隙率和比表面积均呈下降趋势, 但筒压强度逐渐升高。这个实验结果与陶粒在烧结过程中所发生的物理化学变化机理相一致。当温度为 1100 °C 时筒压强度不足 1 MPa, 盐酸可溶率也高达 3.6%, 这说明烧结温度过低, 属于“欠烧”状态。随着烧结温度的提高, 陶粒在烧制时形成液相, 固体颗粒在液相表面张力的作用下相互接近^[11]。烧结反应所形成的液相会填充到陶

材料科学

粒滤料的空隙中,使结构致密化,气孔率和比表面积同时减少^[12]。在较高烧结温度下,生成的液相越来越多,导致陶粒结构的致密化,筒压强度越来越高。从实验结果来看,当温度达到

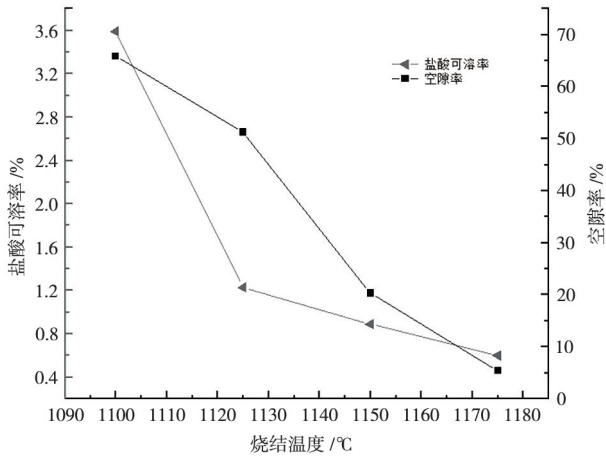


图4 烧结温度对陶粒滤料性能的影响

Fig. 4 Effect of sintering temperatures on performance of ceramsite filter materials

图5显示了陶粒滤料在1125、1150和1175℃烧结温度下陶粒滤料的微观形貌图,由于1100℃陶粒并未成型,因此并未进行测试。从图中可以看出,1125℃时陶粒颗粒间较为分散,颗粒间形成的孔隙较为分散。而在1150℃时固体颗粒已连成片,且形成的孔隙数量下降,但孔径增加,陶粒结构更为密实。而当温度提高至1175℃时陶粒基体颗粒间连成一片,仅有少量的孔存在。这与前面实验所得比表面积和空隙率的实验结果相一致。因此综合来看,最佳的烧结温度为1125℃。

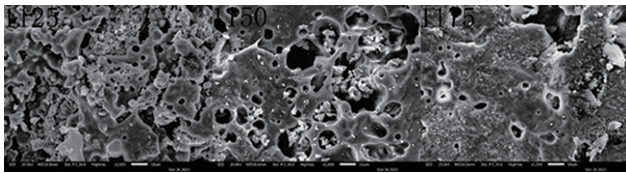
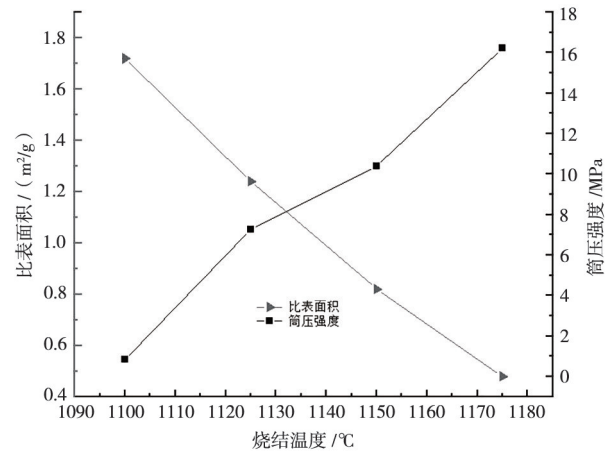


图5 不同烧结温度条件下陶粒滤料的微观形貌
Fig. 5 Microstructure of ceramsite filter materials under different sintering temperatures

2.3 污泥掺量对陶粒性能的影响

本实验探讨了污泥掺量对陶粒滤料性能的影响,实验原材料中油页岩半焦:粉煤灰=2:5,烧制温度为1125℃,污泥掺量从40%至70%间变

化,烧制完成后进行性能测试,测试结果如图6所示。可以看到,随着污泥掺量的增加盐酸可溶率和筒压强度逐渐降低,而空隙率和比表面积逐渐升高。当污泥掺量从40%提高至70%时盐酸可溶率和筒压强度分别从1.23%和7.26 MPa降低至1.02%和4.36 MPa,但比表面积和空隙率分别从1.24 m²/g和51.3%提高至1.58 m²/g和58.6%。污泥在烧制陶粒滤料的过程中起到造孔剂的作用。随着污泥掺量的增加,越来越多的有机组分在陶粒烧结的过程中以气体的形式逸出,从而在陶粒结构中留下越多的孔。这虽然提高了比表面积和空隙率,但同时也降低了陶粒的筒压强度。但从实验结果来看,当污泥掺量达到70%时陶粒筒压强度仍高于4 MPa,完全满足污水处理厂的要求。从消纳污泥的角度出发,在本实验条件下污泥掺量可达70%,此时陶粒滤料的盐酸可溶率为1.02%,空隙率为58.6%,比表面积为1.58 m²/g,完全符合CJ/T 299-2008《水处理用人工陶料滤料》的要求。



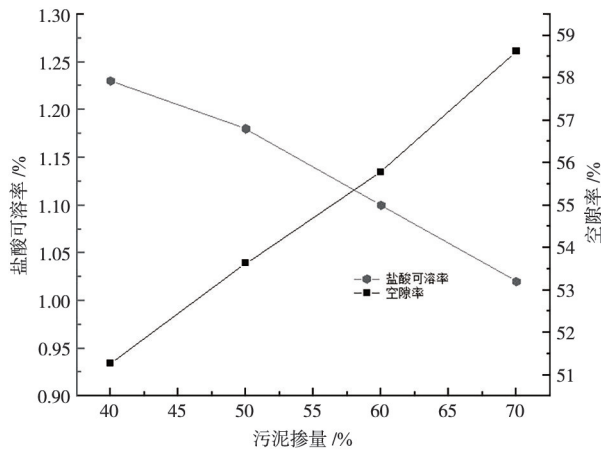


图 6 污泥掺量对陶粒滤料性能的影响

Fig. 6 Effect of sludge contents on performance of ceramsite filter materials

图 7 为污泥不同掺量条件下陶粒滤料的微观形貌。从图中可以看出，当污泥掺量为 40 % 时，虽然陶粒滤料基体中也有大量的孔隙，但基体间颗粒连接较为紧密。随着污泥掺量的提高，固体颗粒明显变小，连接越来越松散，颗粒间形成了大量的孔隙。微观形貌的差异导致陶粒比表面积、空隙率等宏观性能的差异。

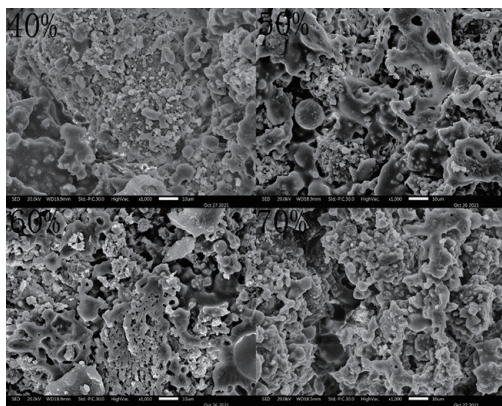
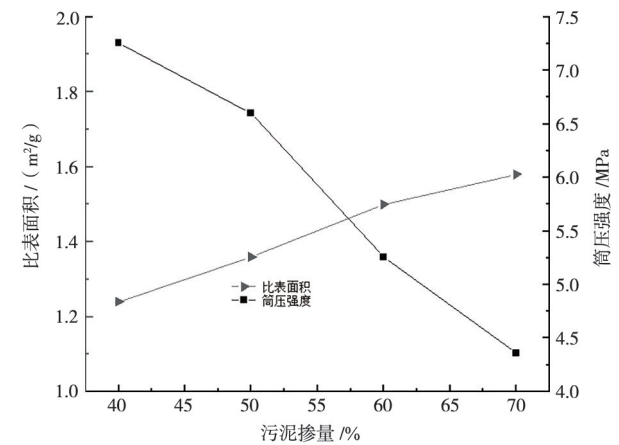


图 7 不同污泥掺量下陶粒滤料的微观形貌

Fig. 7 Microstructure of ceramsite filter materials under different sludge contents

2.4 油页岩半焦残余有机组分对陶粒性能的影响

从表 2 化学组成中可以看出，油页岩半焦烧失量达到 8.5 %。在高温煅烧条件下油页岩半焦中的这部分残余有机组分进行燃烧，可能会起到一部分造孔剂的作用。本实验将油页岩半焦在 900 °C 条件下煅烧去除其中的残余有机组分，然后与粉煤灰、污泥制备陶粒滤料，探讨了油页岩半焦中残余有机组分对陶粒滤料性能的影响，实验结果



见表 2。

表 2 油页岩半焦中残余有机组分对陶粒滤料性能的影响

Table 2 Effect of residual organic components in oil shale semi-coke on performance of ceramsite filter materials

样品	盐酸可溶率 / %	空隙率 / %	比表面积 / (m ² /g)	筒压强度 / MPa
原半焦	1.10	69.15	1.36	3.89
去有机半焦	1.06	57.90	1.28	4.30

从表 2 可以看出，油页岩半焦去除残余有机组分后盐酸可溶率变化不大，但空隙率由 69.15 % 降低至 57.90 %，比表面积也从 1.36 降低至 1.28 m²/g，而筒压强度从 3.89 增加至 4.30 MPa。这说明油页岩半焦中有机组分的存在确实可以起到造孔剂的作用，可以增加陶粒滤料的比表面积和空隙率。

3 结论与展望

以油页岩半焦、粉煤灰和污泥为原材料可以制备用于污水处理的陶粒滤料，且污泥用量可达到原材料总量的 70 %。本实验条件的最佳配比为油页岩半焦：粉煤灰：污泥为 11.25 %：18.75 %：70 %，最佳烧结温度为 1125 °C。在此条件下制备所得陶粒滤料盐酸可溶率、空隙率和比表面积分别为 1.02 %、58.6 % 和 1.58 m²/g，符合 CJ/T 299-2008 《水处理用人工陶料滤料》国家标准。

后续实验需要对制备的人工陶粒滤料在用于污水处理时去除 COD 等性能进行测试，为陶粒滤料在实际污水处理厂的应用提供基础数据。

(下转第 79 页)

测试不同试件的表征结构损伤情况, 结果见表 4。

表 4 混凝土表征结构损伤检测结果
Table 4 Concrete represents structural damage detection results

冻融次数 /次	试件 编号	实测			检测		
		长度	宽度	深度	长度	宽度	深度
50	M50-1	22.0	2.7	8.5	22.0	2.7	8.5
	M50-2	33.2	1.1	6.7	33.2	1.1	6.7
	M50-3	18.4	1.5	3.9	18.4	1.4	3.9
	M50-4	16.8	0.8	4.4	16.8	0.8	4.3
100	M100-1	36.1	2.3	9.6	36.1	2.3	9.6
	M100-2	45.7	2.9	7.5	45.7	2.9	7.5
	M100-3	27.6	3.0	4.9	27.6	3.0	4.9
	M100-4	25.3	1.6	5.2	25.3	1.6	5.1

由表 4 中的检测结果可知, 设计检测值与实测值基本相同, 两者的误差相差很小。由此可见, 在不同的冻融循环次数条件下, 设计方法的检测精度满足设计要求。

3 结束语

从试验结果中可以看出, 通过对冻融循环条件的充分考虑, 优化设计的损伤检测方法实现了检测性能的有效提升, 但依然存在一定程度的检测误差, 误差产生的原因主要是未考虑到路面荷载对混凝土损伤造成的影响, 因此需要在今后的研究中针对检测精度进一步优化。

参 考 文 献

[1] 刘燕, 王泽坤, 李忠献, 等. 冻融-干湿耦合循环下粉煤灰

混凝土损伤度分析 [J]. 混凝土, 2020 (5): 32-35+39.

- [2] 李肖. 盐酸环境下粉煤灰混凝土的冻融循环衰减特性研究 [J]. 四川建筑科学研究, 2019, 45 (2): 6-8.
- [3] 屈锋, 胡松, 石卫华, 等. 冻融循环作用对电化学除氯混凝土的损伤程度影响 [J]. 应用力学学报, 2020, 37 (6): 2611-2616+2708-2709.
- [4] 王宗熙, 姚占全, 何梁, 等. 腐蚀介质下粉煤灰混凝土宏观性能时变损伤 [J]. 长江科学院院报, 2021, 38 (8): 133-138.
- [5] 肖家浩, 饶玉龙, 李勇. 基于压电波动法的混凝土损伤检测 [J]. 四川建材, 2019, 45 (9): 32-33+68.
- [6] 徐存东, 王铭岩, 王燕, 等. 超声波平测法在混凝土早期受冻损伤检测中的应用研究 [J]. 华北水利水电大学学报 (自然科学版), 2019, 40 (4): 1-9.
- [7] 皇星星, 梁西建. 某预应力混凝土组合箱梁桥损伤检测与加固 [J]. 低温建筑技术, 2020, 42 (8): 145-147+151.
- [8] 许颖, 郑倩, 曹宇萌. 基于激光超声二次谐波法检测混凝土早期损伤 [J]. 湖南大学学报 (自然科学版), 2021, 48 (5): 63-72.
- [9] 冯向侠, 赵福荣. 某工业构筑物混凝土基座腐蚀损伤检测 [J]. 甘肃冶金, 2019, 41 (2): 117-122.
- [10] 许颖, 王青原, 罗聪聪, 等. 基于激光热激励红外热成像纤维增强聚合物复合材料加固混凝土结构界面损伤无损检测 [J]. 复合材料学报, 2020, 37 (2): 472-481.
- [11] 刘娟, 胡小芳. 改性粉煤灰填充 SBS 复合材料流动性能研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2009, 38 (4): 22-24+39.
- [12] 陈猛, 贾益铭, 陈耕野, 等. 轴压荷载下钢管钢筋混凝土损伤状态超声检测研究 [J]. 工程力学, 2019, 36 (10): 172-179.
- [13] 陈剑, 吴瑾炎. 混凝土损伤的无损检测方法分析 [J]. 中国建材科技, 2020, 29 (6): 20-21.

(上接第 63 页)

参 考 文 献

- [1] 刘钰坤. 市政污泥与生活垃圾协同焚烧处理技术分析 [J]. 低碳世界, 2021, 11 (10): 12-13.
- [2] 王碧茹, 贾里, 王彦霖, 等. 污泥和煤泥的共燃烧行为研究 [J/OL]. 煤炭科学技术: 1-11 [2021-10-29]
- [3] 刘燕, 马若男, 李国学, 等. 基于添加剂使用的污泥堆肥厂经济效益分析 [J]. 农业环境科学学报: 1-9 [2021-10-25]
- [4] 陈冠益, 余洋, 李宁, 等. 污泥生物炭基催化剂在高级氧化水处理的应用 [J/OL]. 精细化工: 1-11 [2021-10-25]
- [5] 周易, 邓文义, 胡明涛, 等. 不同热解活化条件下制备的污泥炭常温催化氧化 NO [J/OL]. 燃料化学学报: 1-10 [2021-10-25]
- [6] 王中慧, 岳汉, 陈沛波, 等. 生物质电厂掺烧污泥衍生燃料试验研究 [A]. 中国环境科学学会环境工程分会. 中国环境科

学学会 2021 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场论文集 (二) [C]. 中国环境科学学会环境工程分会: 《环境工程》编辑部, 2021: 6.

- [7] 王碧茹, 贾里, 王彦霖, 等. 污泥和煤泥的共燃烧行为研究 [J/OL]. 煤炭科学技术: 1-11 [2021-10-25]
- [8] 高琦, 张宇驰, 巴明芳, 等. 重金属污泥磨细粉对硅酸盐水泥基材料性能的影响 [J/OL]. 硅酸盐通报: 1-13 [2021-10-25]
- [9] 赵国浩. 铁尾矿砂与干化污泥制备免压免烧砖的研究 [J]. 砖瓦, 2021 (8): 15-16.
- [10] 马磊, 刘振, 赵绘婷, 等. 造纸污泥-煤矸石陶粒轻骨料的制备及性能研究 [J]. 河南科学, 2021, 39 (7): 1149-1154.
- [11] 鲁浩. 污泥钢渣陶粒滤料的制备及其在生活污水处理中的应用研究 [D]. 安徽工业大学, 2014.
- [12] 彭明国, 葛秋凡, 李美娟, 等. 利用电镀污泥制备水处理用陶粒滤料 [J]. 电镀与涂饰, 2018, 37 (3): 142-146.