

污水厂污泥碱式胶凝稳定化研究

马建立^{1,2}, 赵由才¹, 牛冬杰¹, 柴晓利¹

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191)

摘要:采用氯氧镁稳定剂对污水厂污泥进行了稳定化实验. 结果表明, 氯氧镁中的 MgCl_2 具有高吸水性, MgCl_2 对每 100 g 污泥的吸水效率可以达到 1.55 mL/g, 同时氯氧镁稳定剂在污泥中发生水化反应, 还能结合部分水分, 可以有效降低污泥的含水率. 氯氧镁凝结硬化后的 3 相和 5 相为晶体结构, 使污泥抗压强度可以达到 85.14 kg/cm², 最佳的 MOC/污泥 = 3/100, $\text{MgO}/\text{MgCl}_2 = 3/1$. 同时污泥中的 Si^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 等离子在 Mg^{2+} 和 OH^- 激发下形成了 Mg-Si-Al 凝胶体系, 对污泥中的重金属离子有稳定化作用. 浸出实验表明, 稳定化污泥中 Cu、Zn、Cd、Cr、As 的含量均低于浸出标准值.

关键词: 污泥; 氯氧镁; 稳定化; 强度; 重金属

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0845-06

Experimental Study on Stabilization of Sewage Sludge by MOC

MA Jian-li^{1,2}, ZHAO You-cai¹, NIU Dong-jie¹, CHAI Xiao-li¹

(1. State Key Laboratory Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Tianjin Environment Protection Science Research Institute, Tianjin 300191, China)

Abstract: Magnesium oxychloride cement (MOC) was used for the stability agent in the stabilization experiments of sewage sludge. It is found that MgCl_2 in MOC is a kind of water-absorbent, water absorption of MgCl_2 can be achieved at 1.55 mL/g (per 100 g sludge). Meanwhile, some water in sludge can be combined with MOC in the hydration reaction and sludge moisture content can be reduced efficaciously. The crystal structure of 3 phase and 5 phase, which occurred in the hydration process, makes the sludge compressive strength as high as 85.14 kg/cm². The best ratio of MOC/sludge is 3/100, and MgO/MgCl_2 is 3/1. Mg-Si-Al gel system is formed with Si^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} in the sludge under alkaline condition, and it plays an important role in the stabilization of the heavy metals in sludge. Leaching experiments of sludge show that heavy metal concentrations of Cu, Zn, Cd, Cr, As in lixivium from sludge are lower than leachability standard.

Key words: sewage sludge; magnesium oxychloride; stabilization; compressive strength; heavy metals

污泥是城市污水生化处理过程中产生的伴随产物. 近年来, 随着城市污水处理率的提高, 污泥产量也不断增长, 以上海市为例^[1], 2006 年市区污水处理总量约为 $349 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 产泥量 4 290 t/d, 污泥增长率为 7.1%.

随着污水厂污泥产量的增加, 其环境危害也日益显现. 污水厂产出的污泥含水率较高, 浓缩处理后仍然高达 80% ~ 90%, 质量和体积较大^[2]. 污泥中含有大量的有机物和病原菌, 污泥中的重金属一般具有可溶性, 可以直接被生物体吸收, 也可通过渗滤液迁移进入水体中增加环境风险^[3]. 另外, 污泥在运输和处理过程中易产生恶臭气体. 污泥的上述特点给污泥的处理和资源化利用带来了很大困难.

碱性稳定化是在污泥预处理中常用的方法之一^[4,5], 具有操作简单、处理时间短等优点. 常用的碱性物质为石灰或水泥. 但是, 石灰使污泥的 pH 升高较快, 破坏污泥的絮体和细胞^[6], 易产生恶臭. 水泥的添加量较大, 一般大于 20%^[7], 污泥增容较多, 而且对污泥强度的改善较小. 本研究在污泥预处理实

验中考察了一种新型的碱性稳定剂——氯氧镁复合稳定剂(magnesium oxychloride cement, MOC)^[8]的作用机制和对污泥的改性效果, 该稳定剂由 MgO 和 MgCl_2 按一定比例复配而成^[9,10], 可以在污泥中发生水化反应, 放出热量, 还能产生胶凝效应, 提高污泥的强度. 同时, 可以杀灭污泥中的病原体、降低恶臭和钝化重金属, 使污泥对环境潜在污染降到最低.

1 材料与方法

1.1 实验材料

污泥取自上海白龙港污水处理厂一级强化混凝沉淀处理工艺后离心脱水的污泥, 混凝剂采用聚合氯化铝, 以下简称化学污泥(chemical sludge, CS). 其物理化学性质见表 1、表 2.

收稿日期: 2008-07-12; 修订日期: 2008-09-18

基金项目: 科技部世博科技专项; 上海市科委 2005 年重大专项 (05DZ05818)

作者简介: 马建立(1977 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污泥资源化利用, E-mail: majianguang@163.com

表 1 污泥的物理性质
Table 1 Sludge characteristics

pH 值	比重/g•mL ⁻¹	有机质/%	含水率/%	孔隙比	渗透系数/cm•s ⁻¹	抗压强度/kPa
6.65	1.21	33	85.4	3.34	1.18 × 10 ⁻⁸	8.34

表 2 污泥的化学组成¹⁾
Table 2 Chemical analysis of the sludge

无机物组成/%					挥发性固体	重金属含量/mg•kg ⁻¹							
Al	Ca	Fe	Mg	Si	(VS)/%	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	Hg	As
35.65	14.81	4.46	2.84	9.2	44.22 ~ 43.89	671	790	11.0	1.05	15.4	155	1.43	94

1)以干泥计

从表 1、表 2 可以看到,污泥呈弱酸性,含水率高达 85.4%,物理形态接近流塑状态.污泥样品中的无机组分主要为铝、钙等的金属盐类物质与二氧化硅.污泥样品中 Cu、Zn、As 等重金属含量较高,潜在的危险性较大^[11].

实验所用轻烧氧化镁(MgO)产自辽宁海城,化学成分见表 3.

表 3 氧化镁的化学成分/%
Table 3 Chemical composition of MgO/%

名称	MgO	活性 MgO	CaO	盐酸不溶物 (Si ₂ O ₃)	Fe ₂ O ₃	细度 (过 100 目)
比例	78.69	58.7	2.18	9.63	0.53	≤0.5

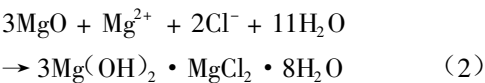
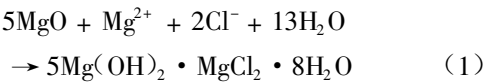
实验所用氯化镁(MgCl₂)产自青海,化学成分见表 4.

表 4 氯化镁的化学成分/%
Table 4 Chemical composition of MgCl₂/%

名称	MgCl ₂	NaCl	KCl	CaCl ₂	SO ₄ ²⁻
比例	≥45	≤0.50	≤0.9	≤0.45	≤2.2

1.2 原理及方法

氯氧镁复合稳定剂(MOC)由轻烧氧化镁(MgO)和氯化镁(MgCl₂)按照一定摩尔比复配而成.与水发生水化反应,形成气硬性胶凝材料^[12].其水化过程是一个放热反应,一般认为在 MgO-MgCl₂-H₂O 三元胶凝体系中,三组分先形成多核水羟合镁离子[Mg_p(OH)_q(H₂O)_r]^{2p-q},而后和 Cl⁻、OH⁻ 离子以及 H₂O 分子形成 5 相和 3 相,反应式如下:



凝结硬化后的 3 相和 5 相为晶体结构,在显微

镜下一般呈针状,受生长空间不同和外来因素的影响,有时也呈颗粒状、纤维束状集合体,它们相互交叉搭接成毛毡状多相多孔网状结构,产生较高的机械强度.

氯化镁的脱水实验,将 100 g 污泥和氯化镁放入离心分离器中,两者之间用滤纸隔开,以 4 000 r/min 离心 10 min.氯化镁在离心作用下先吸水溶解,随后污泥中的细胞水会产生浓度梯度扩散,继续析出,如图 1.氯化镁的添加量依次为 1、5、7、10、12、15、17 和 20 g,取 3 次重复实验的平均值.

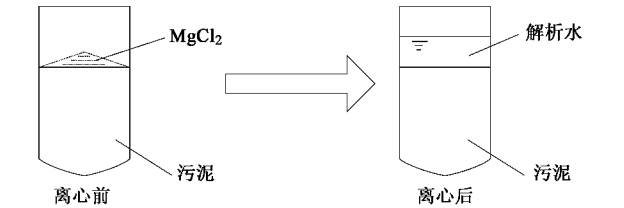


图 1 污泥氯化镁脱水示意
Fig.1 Method of MOC dewatering

污泥稳定化实验,将污泥与氯氧镁按一定配比混合,在搅拌器内以 800 r/min 的转速搅拌 3 min,在 40 mm × 40 mm × 160 mm 三联模中制样成型,每组 3 个样品,24 h 脱模,室温下养护 10 d,测量样品的抗压强度,求平均值.如表 5 所示,污泥试样的配比:氯氧镁/污泥为 1/100 ~ 20/100, MgO/MgCl₂ 为 1/1 ~ 5/1.

1.3 测试方法与设备

抗压强度,岛津万能材料实验机,AG-2000A 型,施加载荷速度 2 mm/min; 重金属浸出毒性依据有关标准进行^[13],浸出液样品经 HNO₃-HClO₄ 消煮后,用美国 Leeman-LABS 的 ICP-AES 分析测定; X-射线衍射仪, Y-2, PANalytical Co., 扫描速度为 4°/min, 以每隔 θ = 0.01°, 2θ 扫描范围为 0 ~ 70°; 电子扫描电镜, 日本 JSM-5600LV.

表 5 污泥稳定化实验配比
Table 5 List of sample composition

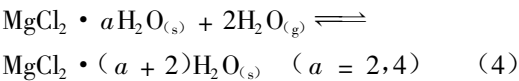
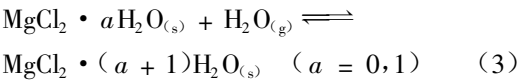
样品	MOC/CS	$\frac{\text{MgO}}{\text{MgCl}_2}/\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$	sludge/g	MOC/g	MgO/g	MgCl ₂ /g
M1CS1	1/100	1/1	450	4.5	2.25	2.25
M2CS1	1/100	2/1	450	4.5	3	1.5
M3CS1	1/100	3/1	450	4.5	3.375	1.125
M4CS1	1/100	4/1	450	4.5	3.6	0.9
M5CS1	1/100	5/1	450	4.5	3.75	0.75
M1CS2	3/100	1/1	450	13.5	6.75	6.75
M2CS2	3/100	2/1	450	13.5	9	4.5
M3CS2	3/100	3/1	450	13.5	10.125	3.375
M4CS2	3/100	4/1	450	13.5	10.8	2.7
M5CS2	3/100	5/1	450	13.5	11.25	2.25
M1CS3	5/100	1/1	450	22.5	11.25	11.25
M2CS3	5/100	2/1	450	22.5	15	7.5
M3CS3	5/100	3/1	450	22.5	16.875	5.625
M4CS3	5/100	4/1	450	22.5	18	4.5
M5CS3	5/100	5/1	450	22.5	18.75	3.75
M1CS4	10/100	1/1	450	45	22.5	22.5
M2CS4	10/100	2/1	450	45	30	15
M3CS4	10/100	3/1	450	45	33.75	11.25
M4CS4	10/100	4/1	450	45	36	9
M5CS4	10/100	5/1	450	45	37.5	7.5
M1CS5	20/100	1/1	450	90	45	45
M2CS5	20/100	2/1	450	90	60	30
M3CS5	20/100	3/1	450	90	67.5	22.5
M4CS5	20/100	4/1	450	90	72	18
M5CS5	20/100	5/1	450	90	75	15

2 结果与讨论

2.1 MgCl₂ 对污泥的脱水作用

如图 2 所示,由直线的斜率得出 MgCl₂ 每 100 g 污泥的吸水效率为 1.55 mL/g.当 MgCl₂ 的添加量为 20 g 时,污泥的含水率可以降低 26.8% .

污泥中的水分主要有间隙水、毛细结合水、表面粘附水、内部结合水等 4 类.对于氯化镁低水合物的吸水过程,可以用如下的化学方程式来表示^[14]:



对此反应过程中氯化镁与水蒸气的平衡分压进行计算.根据吉布斯自由能数据有:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT \ln(P_{\text{H}_2\text{O}})^{-a} \quad (a = 1, 2) \quad (5)$$

要使反应向右进行,即进行吸水反应,则上面的

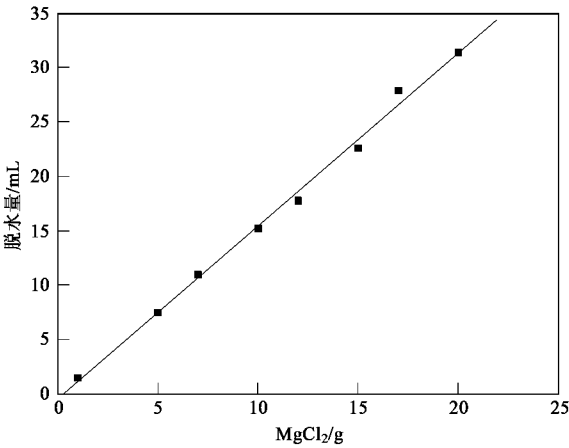


图 2 氯化镁与脱水量的关系
Fig.2 Relation of dewatering and MgCl₂

$\Delta_r G_m \leq 0$.很明显,氯化镁水合物的吸水速率取决于水合物周围介质中的水蒸气压和它所处的温度.可以看出,水的分压对过程的方向会产生重要的影响.对于指定的体系而言,当温度一定的时候,式(5)右

边的第 1 项不变,此时,水蒸气的分压是影响过程方向的主要因素.当水蒸气的分压非常大时,即 $\Delta_r G_m \leq 0$,此时必然要进行吸水的反应.在氯化镁发生吸水溶解反应时,经实验测定,随着氯化镁溶解量的增加,水溶液的界面张力由 $49.4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 降低到 $7.31 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$,呈几何级数减少,从而使污泥比阻降低,达到污泥脱水的目的.

2.2 污泥-MOC 稳定化的强度效果

由实验结果可知,在污泥与 MOC 均匀混合后,首先发生的是 MgCl_2 的吸水溶解,然后 MgO 在氯化镁水溶液中的溶解,在水和水中离子的作用下溶解,生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 并部分离解,使溶液中的金属镁离子和 OH^- 离子的浓度升高,形成凝胶状浆体.由于 MgO 的溶解提高了溶液的 pH 值,导致了 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水合物在碱性条件下的水解,形成了水合氯氧镁阳离子络合物、 Cl^- 和 HO^- 离子,而 MgO 与 Cl^- 、 H_2O^+ 又形成了氯氧化物,进一步提高了体系的 pH 值,形成 5 相和 3 相的胶体微粒,同时放出热量.如果配比中的 MgO 和 H_2O 有余,还会与污泥中的重金属离子反应,形成络合物晶体.

污泥-MOC 的硬化体强度如图 3 所示,经过 10 d 的固化/稳定化,发现试样的抗压强度随着 MOC 比例的增加而增加.当 $\text{MOC}/\text{污泥} \geq 20/100$ 时,污泥中的含水量不能满足 MOC 水化反应所需水量.因此,在 $\text{MOC}/\text{污泥} = 5/100$, $\text{MgO}/\text{MgCl}_2 = 5/1$,即试样 M5CS3 的抗压强度可达最高值, $85.14 \text{ kg}/\text{cm}^2$.根据国外的填埋经验,德国的污泥填埋要求抗压强度大于 $5 \text{ kg}/\text{cm}^2$,美国 EPA 要求抗压强度大于 $3.44 \text{ kg}/\text{cm}^2$,试样在 MOC/CS 大于 $3/100$ 时,抗压强度均大于 $5.99 \text{ kg}/\text{cm}^2$,即可满足一般的污泥土地利用要求^[15].

2.3 污泥-MOC 稳定化的重金属浸出效果

从 5 种工业重金属污泥的浸出毒性试验结果(图 4)可以看出,浸出液中 Cu、Zn、Cd、Cr、As 及其化合物的浓度均低于排放标准中的最高允许浓度^[16].重金属浓度随着氯氧镁/污泥的提高和 MgO/MgCl_2 的提高,呈降低的趋势.其中 Cu^{2+} 的浸出量降低最快,样品 M1CS1 的浸出量为 $0.94 \text{ mg}/\text{L}$,样品 M5CS5 的浸出量降到了 $0.21 \text{ mg}/\text{L}$,其次是 As 和 Zn,分别从 $0.63 \text{ mg}/\text{L}$ 和 $0.54 \text{ mg}/\text{L}$ 降到了 $0.1 \text{ mg}/\text{L}$ 和 $0.12 \text{ mg}/\text{L}$.在污水厂污泥中^[17],Cu 和 As 的有机结合态含量最高,Zn 则以容易被植物吸收的可交换态居多.经过稳定化处理的污泥一方面 MgCl_2 的浓度较高,使污

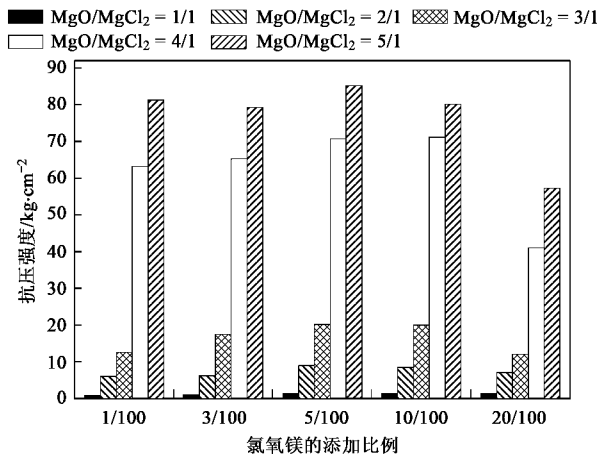


图 3 污泥稳定化 10d 的抗压强度

Fig.3 Compressive strength of MOC-sludge after 10 d stabilization

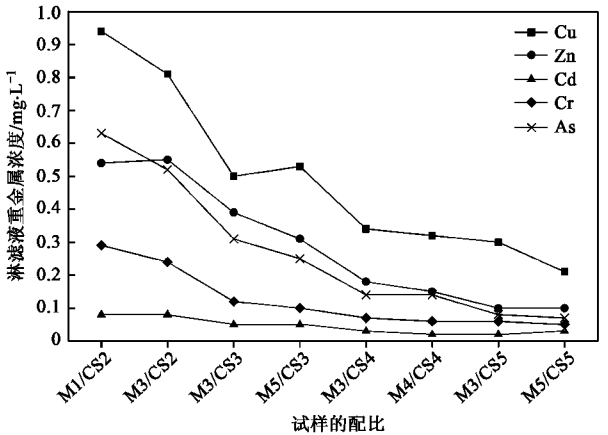


图 4 固化污泥的重金属浸出浓度变化

Fig.4 Heavy metals leaching from curing sludge

泥的大部分蛋白质和酶失活^[18],导致重金属的水解活力降低,对重金属的活性产生一定的抑制作用;另一方面,氯氧镁与污泥中可溶性重金属发生络合反应,有较高吸附去除作用.

2.4 污泥-MOC 稳定化的 XRD 分析

选择 MgO/MgCl_2 为 3/1 的污泥试样进行 XRD 分析.由图 5 可知,试样由初期具有可塑性的污泥浆体,经过一段时间后逐渐变稠失去塑性,在试样中出现氯氧镁水泥水化形成的结晶相——5 相和 3 相,污泥开始产生强度,并逐渐提高,因此, MOC 在水化过程中起到了稳定化污泥的作用.同时还发现,在硬化后的污泥试样中还存在 $\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 、 $\text{KMg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_{10}\text{Al}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3\text{CuAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 凝胶相,也就是说污泥中的 Si^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 在 Mg^{2+} 和 OH^- 激发下形成了 Mg-Si-Al 凝胶体系,在污泥胶结硬化过程中起到了增强的作用.

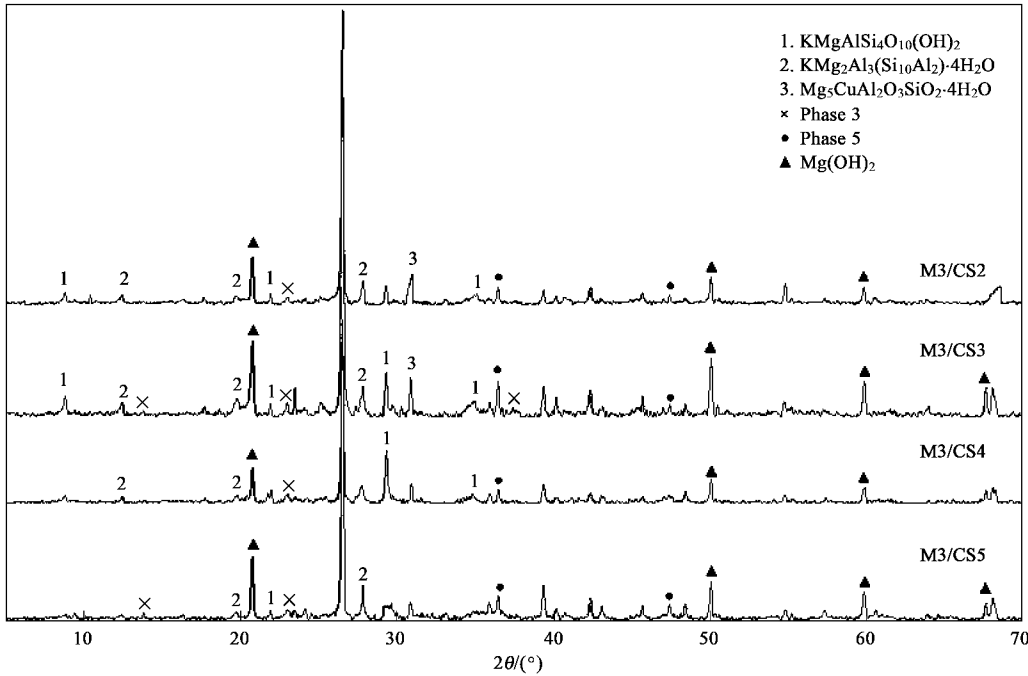


图 5 污泥试样的 XRD 图
Fig.5 X-ray diffraction of MOC-sludge

2.5 污泥-MOC 稳定化的 SEM

图 6(a)是未添加稳定剂的污泥照片,污泥的表面凹凸不平,还可以看到粗大的无机砂砾,图 6(b)是 M3/CS2 稳定化污泥样品,在污泥的稳定化过程中,由于 $MgCl_2$ 的吸水效应,使污泥在失水后的基体

内部形成许多裂缝或罅隙,随着水化反应的进行,成了 5 相晶体形成和聚集的条件,开始在核化晶体的基础上逐渐形成了团聚的针状晶体,并且彼此相互交叉连结成网状结构分布在污泥的罅隙中,为污泥提供了较高的抗压强度.

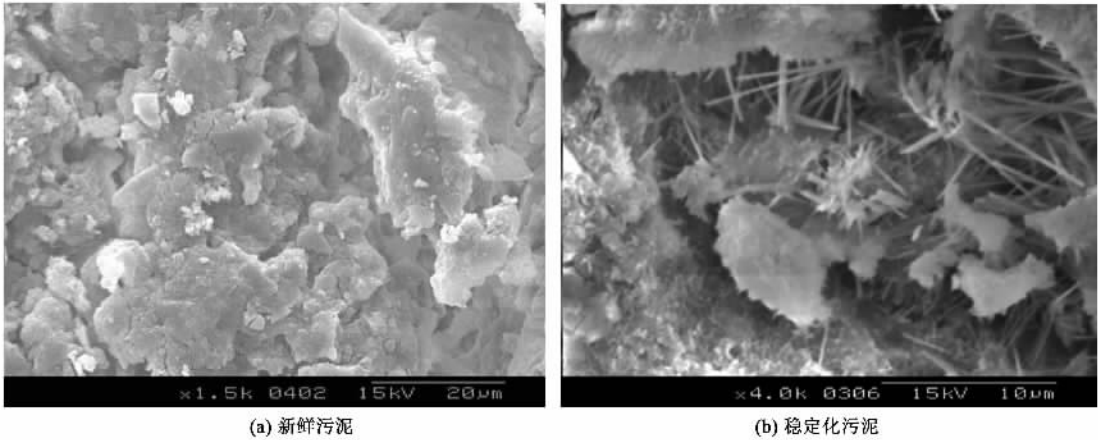


图 6 MOC 稳定化污泥的 SEM 图
Fig.6 SEM photographs of MOC-sludge

3 结论

(1) $MgCl_2$ 可在水蒸气的分压非常小时,即 $\Delta_r G_m \leq 0$ 时,发生自发的吸水溶解,形成高浓度的盐溶液,然后 Mg^{2+} 、 Cl^- 在溶液中产生浓度梯度扩散,

并降低污泥中的水分界面张力,使污泥中的水分继续解析. $MgCl_2$ 对每 100 g 污泥的吸水效率可以达到 1.55 mL/g.
(2) 氯氧镁稳定剂在污泥中的反应是,首先 $MgCl_2$ 吸水溶解,然后 MgO 在 $MgCl_2$ 水溶液中的溶

解,在水和水中离子的作用下溶解,生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 并部分离解,生成形成 5 相和 3 相的胶体微粒,起到稳定化的作用.

(3)在氯氧镁和污泥混合胶凝过程中,形成针状晶体 5 相和 3 相,使污泥的强度可以达到 85.14 kg/cm^2 ,最佳的 $\text{MOC/污泥} = 3/100$, $\text{MgO/MgCl}_2 = 3/1$. 同时,污泥中的 Si^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 等离子在 Mg^{2+} 和 OH^- 激发下构成了 Mg-Si-Al 凝胶体系,与污泥中的重金属发生络合反应,起到吸收稳定化的作用. 稳定化污泥中 Cu、Zn、Cd、Cr、As 的含量均低于浸出标准值.

参考文献:

[1] 朱南文,张乐华,高廷耀,等. 上海城市污水厂污泥的农用处置方法研究 [J]. 中国给水排水,2008,18(10): 16-20.

[2] 高健磊,闫怡新,吴建平,等. 城市污水处理厂污泥脱水性能研究 [J]. 环境科学与技术,2008,31(2): 108-111.

[3] 乔玮,王伟,尹可清. 城市污泥特性及真空抽滤浓缩实验研究 [J]. 环境科学,2008,29(4): 1109-1113.

[4] Li H, Jin Y Y, Mahar R B. Effects and model of alkaline waste activated sludge treatment [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(11): 5140-5144.

[5] Hsiao P C, Lo S L. Characteristics of four alkaline biosolids produced from sewage sludge [J]. Resources Conservation and Recycling, 1997, 21(3): 185-197.

[6] 何玉凤,杨凤林,胡绍伟,等. 碱处理促进剩余污泥高温水解的试验研究 [J]. 环境科学,2008,29(8): 2260-2265.

[7] Malliou O, Katsioti M, Georgiadis A, *et al.* Properties of stabilized/

solidified admixtures of cement and sewage sludge [J]. Cement Concrete Composites, 2007, 29(1): 55-61.

[8] Li G Z, Yu Y Z, Li J Q, *et al.* Experimental study on urban refuse/magnesium oxychloride cement compound floor tile [J]. Cement Concrete Research, 2003, 33(10): 1663-1668.

[9] Malliou O, Katsioti M, Georgiadis A. Properties of stabilized/solidified admixtures of cement and sewage sludge [J]. Cement Concrete Composites, 2007, 29(1): 55-61.

[10] Hall D A, Stevens R, Jazairi B E. The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(3): 455-465.

[11] GB 4284-84, 农用污泥中污染物控制标准 [S].

[12] Li Z J, Chau C K. Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(6): 866-870.

[13] GB 5085.3-2007, 危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别[S].

[14] 徐万帮,王世栋,褚敏雄. 低水合氯化镁吸水过程中水蒸气分压计算[J]. 盐湖研究,2006,14(2): 22-26.

[15] Rachana M, Rubina C H. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(1): 267-276.

[16] CJ3025-93, 城市污水处理厂污水污泥排放标准 [S].

[17] 张朝升,陈秋丽,张可方,等. 大坦沙污水厂污泥重金属形态及其生物有效性的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 1259-1264.

[18] Walter I, Martinez F, Cala V. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludge for agricultural uses [J]. Environmental Pollution, 2006, 139(3): 507-514.