



# 印染污泥固化处理的实验研究\*

龚丽芳<sup>1,2</sup> 马迎辉<sup>1,2</sup> 陈繁忠<sup>1</sup> 吴浩亮<sup>3</sup> 杜伟志<sup>3</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640; 2. 中国科学院大学 北京 100049;  
3. 佛山市纺织服装行业协会 广东 佛山 528000)

**摘要:**研究了石灰、粉煤灰和污泥焚烧灰对印染污泥的固化效果,考察了不同固化材料对污泥固化块的抗压强度、抗剪强度的影响,并测定了污泥固化块的重金属浸出毒性。采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和能谱分析(EDS)分析了固化块组成和微观结构,对固化机理进行了初步分析。结果表明,在试验范围内,采用单一固化剂时,石灰对增强污泥力学强度效果最显著,而粉煤灰和焚烧灰的效果不佳;采用复合固化剂时,污泥-石灰-粉煤灰-焚烧系统(质量比为1:0.08:0.5:0.5)对增强污泥力学强度效果最佳。XRD和SEM分析结果显示,掺入固化剂的污泥固化块结构更加密实,并新生成了碳酸钙、水化硅酸钙等固化物质。

**关键词:**印染污泥固化;固化材料;力学强度;重金属

## STUDY ON THE TECHNOLOGY OF TEXTILE DYEING SLUDGE SOLIDIFICATION

Gong Lifang<sup>1,2</sup> Ma Yinghui<sup>1,2</sup> Chen Fanzhong<sup>1</sup> Wu Haoliang<sup>3</sup> Du Weizhi<sup>3</sup>

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;  
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;  
3. Foshan Association of Textile & Garment Industry, Foshan 528000, China)

**Abstract:** The effects of three solidifying agents (lime, PFA and incinerated sludge ash) on the solidification of textile dyeing sludge were studied in this paper. The compressive strength, shear strength and the heavy metals leaching toxicity of sludge solidification blocks was measured, and the composition and microstructure of the solidification blocks was detected by SEM, XRD and EDS. The results showed that when using a single curing agent lime was the most significant agent to improve the mechanical strength of the solidification blocks and that PFA and incinerated sludge ash is unsatisfactory. When using composite agents, the mass ratio of sludge, lime, PFA and incinerated sludge ash is 1:0.08:0.5:0.5. The XRD and SEM analysis showed that the structure of the solidification blocks was denser than before. Calcium carbonate, calcium silicate hydrate and other materials could be found in solidification blocks.

**Keywords:** solidification of textile dyeing sludge; solidifying agents; mechanical strength; heavy metals

## 0 引言

印染污泥是一种成分复杂的废弃物,具有较大生物毒性,处置不善将会造成严重环境污染<sup>[1]</sup>。目前印染污泥处置的方法主要有填埋、焚烧、填海及资源化利用<sup>[2]</sup>。鉴于填埋处置的成本相对较低,国内大部分印染污泥仍采用填埋处置。由于印染污泥本身含水率、有机质含量较高,土工力学强度低,且其中含有较高含量的重金属,因此印染污泥填埋处置,必须经过脱水、固化处理,以提高污泥的土工力学性质、稳定污泥中重金属污染物等<sup>[3]</sup>。

所谓污泥固化就是在污泥中掺入固化材料,使污泥、

水、固化材料之间发生一系列化学作用,使污泥的化学、力学性能发生变化,达到化学脱水、固化的目的,使松软污泥变成具有一定工程特性的土材料<sup>[4]</sup>。目前国内外对于污泥常用的固化材料主要可以分为硅酸盐类固化材料、碱性固化材料以及黏土系辅助材料三大类<sup>[5-7]</sup>。相关研究表明,在污泥固化的处理与处置中加入石灰、粉煤灰可较好地改善污泥土工强度满足填埋要求<sup>[8]</sup>。

本文借鉴前人研究基础,采用石灰、粉煤灰和污泥焚烧灰作为固化材料来处理印染污泥,探讨合适的固化材料配方,研究分析固化处理后的污泥固化块的土工性能和重金属浸出特性,并通过对比固化块的化学成分和

\* 中科院佛山市院市合作项目(200BY100281)。

微观结构分析,初步探讨印染污泥固化机理。污泥焚烧灰是由污泥焚烧过程产生,具有类水泥特性,也是一种需要处置的废弃物,本研究中探讨其作为污泥固化材料的应用效果,以期达到以废治废目标。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

本实验采用的印染污泥取自佛山同盈环保污水处理厂脱水污泥,污泥性质见表1。石灰为广州石井石灰厂生产;粉煤灰来源于广州石井水泥厂。污泥焚烧灰来自佛山金纺集团污泥焚烧工段。石灰、粉煤灰和污泥焚烧灰的化学组成见表2。这三种材料均经过粉碎磨粒后过筛(筛孔直径2 mm)。

表1 印染污泥样品性质

项目	pH	含水率/%	有机质/%
数值	7.17	83.2	38.6

表2 三种固化材料的化学组成 %

化合物	石灰	粉煤灰	污泥焚烧灰
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26	32.99	27.89
CaO	53.2	4.15	3.93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.001	5.93	11.88
K <sub>2</sub> O	0.01	0.65	0.82
MgO	1.57	0.92	0.95
MnO	0.006	0.047	0.04
Na <sub>2</sub> O	<0.1	0.29	0.46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0.835	1.18
SiO <sub>2</sub>	2.42	49.42	32.01
TiO <sub>2</sub>	0.002	1.462	1.48
L. O. I	42.51	3.01	19.16

## 1.2 方法和仪器

### 1.2.1 污泥固化实验方法

将石灰、粉煤灰和焚烧灰按比例掺入污泥中,充分搅拌。根据土工实验规范的要求(试样高度和直径比为2:1~2.5:1),试样直径为4.5 cm,高度为8.0 cm,分3层装入制样模具,每层振动2 min后再装入下一层。制样置于恒温恒湿箱中养护,1 d后脱模。继续养护至龄期为7 d,进行无侧限抗压强度抗剪强度试验。无侧限抗压强度试验标准采用《土工试验方法标准》<sup>[9]</sup>,试验设备为南京土壤仪器厂有限公司生产的YYW-2型应变控制式无侧限压力仪,抗剪强度试验设备为南京土壤仪器厂有限公司生产的ZJ型应变控制式直剪仪。

### 1.2.2 重金属浸出实验与分析方法

重金属浸出试验按照HJ 557—2009《固体废物浸出毒性浸出方法:水平振荡法》进行,取过5 mm筛网的自然风干的土样25.0 g,置于具盖广口聚乙烯瓶中,

固液比1:20加入浸提剂(将5.7 mL冰醋酸加入到500 mL蒸馏水中,再加入64.3 mL 1 mol/L的氢氧化钠溶液,用蒸馏水定容至1 L制得,pH为2.88±0.05)。将瓶子垂直固定在振荡器上,调节振动频率为(110±10)次/min,振幅40 mm,在室温下振荡8 h,静置16 h,用中速定量滤纸过滤,收集全部滤液为浸出液,然后测定浸出液中各重金属含量<sup>[10]</sup>。

### 1.2.3 微观结构分析

在无侧限抗压强度试验之后,取试样破坏后内部具有代表性的泥块,切割成10 mm×10 mm×10 mm的立方小块,于103~105℃下烘干。利用HITACHI(日立)S-3400N型扫描电子显微镜进行观察,电压条件为15 kV。并对水化产物进行能谱分析。

将无侧限抗压强度试验破坏的样品经自然风干、研碎、过200目筛后于103~105℃下烘干,采用Bruker D8 Advance型X射线衍射仪进行分析,电压条件为40 kV,扫描角度为0°~70°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单一固化剂对固化污泥强度的影响

掺入比例分别为污泥:石灰=1:0.5、污泥:粉煤灰=1:1、污泥:焚烧灰=1:1(均为质量比,后同)。污泥固化龄期为7 d。图1为掺入单一固化剂的固化污泥的无侧限抗压强度及抗剪强度的结果。

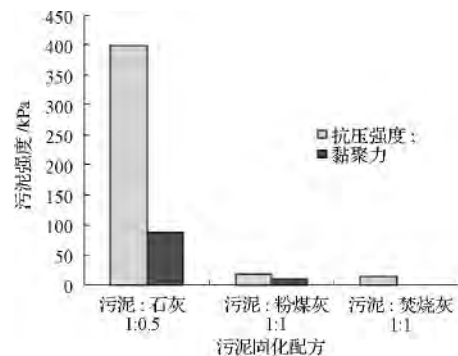


图1 单一固化剂对固化污泥强度的影响

从图1可以看出:分别掺入石灰、粉煤灰、焚烧灰的固化块,土工强度差别明显。养护7 d后,污泥-粉煤灰与污泥-焚烧灰固化块的抗压强度分别为18 kPa与15 kPa,而污泥-石灰固化块的抗压强度可达399 kPa。这说明,当固化块龄期为7 d时,石灰的掺入对固化块强度的提高最明显。粉煤灰与焚烧灰,虽然掺入比例较高,但是对固化污泥强度的提高作用不大,抗压强度与抗剪强度都始终保持较低水平,这与前人的相关研究结果一致<sup>[11]</sup>。石灰、粉煤灰和焚烧灰对固化污泥的抗剪强度的影响基本与抗压强度的影响规律一致。其中,污泥-石灰固化块

的黏聚力为 87 kPa,污泥-粉煤灰固化块的黏聚力为 10 kPa,而污泥-焚烧灰固化块的抗剪强度由于太低无法通过实验测得。

综合分析,采用单一固化剂对污泥固化强度影响的实验中,石灰的强度效果比较明显,粉煤灰及焚烧灰作为添加剂的效果不佳。

### 2.2 二元复合固化剂对固化污泥强度的影响

由于粉煤灰、污泥焚烧灰本身即为废弃物,本实验尝试减少石灰添加量,并掺入一定量粉煤灰或污泥焚,观察其对固化污泥强度的影响规律。图 2 为二元复合固化剂对固化块抗压强度和抗剪强度的影响。

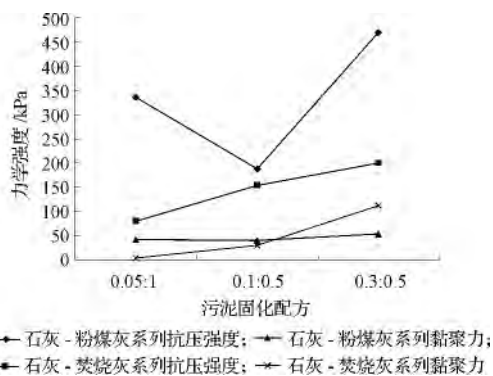


图2 二元复合固化剂对固化块抗压强度和抗剪强度的影响

从图 2 可以看出:当掺入污泥-石灰-粉煤灰或污泥-石灰-焚烧灰的比例固定为 1:0.05:1;1:0.1:0.5;1:0.3:0.5 时,投加石灰-粉煤灰的固化污泥的抗压强度都明显高于石灰-焚烧灰。其中污泥-石灰-粉煤灰体系中,当粉煤灰掺入量固定时,增加石灰添加量,污泥固化块的抗压强度明显增加。当污泥-石灰-粉煤灰比例为 1:0.1:0.5 时污泥固化块的抗压强度为 188 kPa,当污泥-石灰-粉煤灰比例为 1:0.3:0.5 污泥固化块的抗压强度为 470 kPa。

二元复合固化剂对固化块抗剪强度的影响规律与固化块抗压强度的影响规律相似。污泥-石灰-粉煤灰比例为 1:0.05:1 时,污泥固化块的黏聚力最低为 40 kPa;污泥-石灰-粉煤灰比例为 1:0.3:0.5 时,固化块的黏聚力最低为 120 kPa。污泥-石灰-焚烧灰比例为 1:0.05:1 时,污泥固化块的黏聚力低至 4 kPa;污泥-石灰-焚烧灰比例为 1:0.3:0.5 时,污泥固化块的黏聚力高达 112 kPa,远高于污泥-石灰-粉煤灰体系固化块的黏聚力。

### 2.3 三元复合固化剂对固化污泥强度的影响及最适固化材料配方筛选

为进一步考察石灰、粉煤灰和污泥焚烧灰在污泥固化中的作用效果,设计了一组正交实验,以石灰、粉

煤灰和污泥焚烧灰参量以及养护天数为影响因素,以固化块的抗压强度及黏聚力为评价指标,采用正交表  $L_9(3^4)$ ,进行 3 水平 4 因素正交实验。水平因素见表 3,正交实验结果见表 4、表 5。

表 3 实验水平因素表(质量比)

水平	因素			
	石灰	粉煤灰	焚烧灰	养护天数/d
1	0.05	0.2	0.5	7
2	0.08	0.5	0.8	7
3	0.1	0.8	1	7

表 4  $L_9(3^4)$  抗压强度正交试验结果表(质量比)

实验编号	石灰	粉煤灰	焚烧灰	抗压强度/kPa
1	0.05	0.2	0.5	129
2	0.05	0.5	0.8	270
3	0.05	0.8	1	255
4	0.08	0.2	0.8	360
5	0.08	0.5	1	635
6	0.08	0.8	0.5	556
7	0.1	0.2	1	404
8	0.1	0.5	0.5	332
9	0.1	0.8	0.8	494
$k_1$	218	298	339	
$k_2$	517	412	375	
$k_3$	410	435	431	
R	299	137	92	

表 5  $L_9(3^4)$  抗剪强度正交试验结果表(质量比)

实验编号	石灰	粉煤灰	焚烧灰	黏聚力/kPa
1	0.05	0.2	0.5	23
2	0.05	0.5	0.8	33
3	0.05	0.8	1	35
4	0.08	0.2	0.8	34
5	0.08	0.5	1	113
6	0.08	0.8	0.5	71
7	0.1	0.2	1	96
8	0.1	0.5	0.5	76
9	0.1	0.8	0.8	167
$k_1$	30	51	57	
$k_2$	73	74	78	
$k_3$	113	91	81	
R	83	40	24	

通过正交实验设计发现,石灰、粉煤灰和焚烧灰复合进行污泥固化处理,得到的固化块的无侧限抗压强度和抗剪强度能够满足填埋的强度要求。由表 4 跟

表5的极差分析可知各因素的影响从大到小排序为:石灰 > 粉煤灰 > 焚烧灰。考虑到固化处理的技术经济性,确定污泥、石灰、粉煤灰及焚烧灰的最适掺入比例为1:0.08:0.8:0.5。

## 2.4 重金属的浸出情况

原污泥浸出液、固化材料浸出液、以及采用上述最适三元复合固化剂固化污泥块的浸出液中的重金属浓度分析结果见表6。

表6 浸出液中重金属浓度

类别	浸出液中重金属浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )							
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
原污泥(干基)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	291.52	119.56	233.24	9018.63	21.97	0.6	—	22.21
原污泥浸出液	0.004	0.09	0.006	4.31	0.006	—	—	0.005
固化剂浸出液	0.002	0.004	—	0.03	0.03	—	—	0.001
固化块浸出液	0.006	0.13	0.002	2.55	0.006	—	—	0.002
GB 5085.3—2007	15	5	100	100	5	1	0.1	5

由表6可见:印染污泥以及固化块浸出液中重金属的浓度均较低,满足GB 5085.3—2007标准<sup>[12]</sup>。经固化处理后,固化块的浸出液中大部分的重金属质量浓度都有所下降,其中固化块浸出液中Cu、Zn、Pb浓度跟固化之前相比分别降低了66.7%、40.8%、60%,Cd、Hg均未检出,这说明固化剂对于印染污泥中的重金属具有较好的固定作用。

## 2.5 固化块化学成分和微观结构分析

为对比污泥固化前后微观结构的变化,对纯污泥、以及用最适固化材料配方的固化块进行扫描电镜、XRD以及EDS能谱分析试验。结果如图3—图4及表7所示。

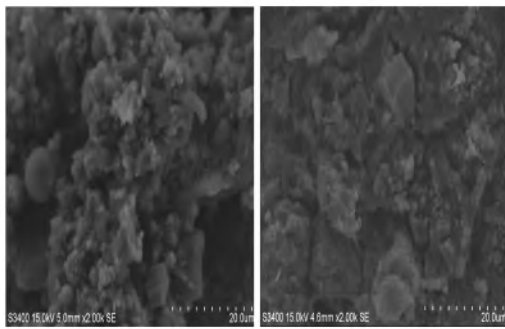


图3 纯污泥块及固化污泥块的SEM图像

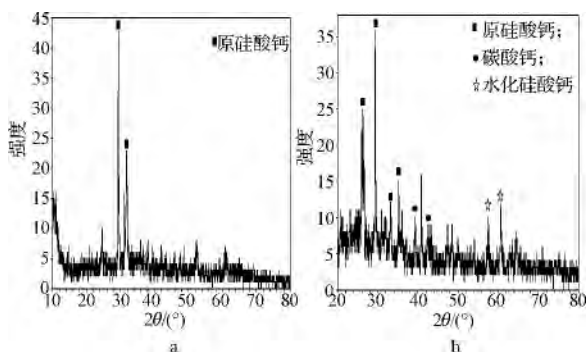


图4 纯污泥块及固化污泥块的XRD谱图

表7 固化污泥样品元素组成 %

	C	O	Si	Ca	Fe	Mg	S
纯污泥块	7.8	26	1.4	0.47	60	0.32	1.36
最优配方固化块	21	28	1.28	6.45	38	0.17	0.57

由图3可知:固化前纯污泥块内部颗粒松散,孔隙较大,经过掺入石灰—粉煤灰—焚烧灰固化剂养护7天以后,污泥固化块内部颗粒分散较为均匀,具有较好密实性。从图4及表7分析结果可以看到:与原污泥相比,固化污泥中碳酸钙、水化硅酸钙等物质明显增加,有利于提高固化强度。污泥固化块中的主要元素有C、O、Fe、Si、Ca,及少量的Mg和Na,其中C、O、Si、Ca的元素相对含量较纯污泥块样品有一定提高。

## 3 结论

1) 采用石灰、粉煤灰和污泥焚烧灰为固化材料处理印染污泥,表明石灰对印染污泥固化效果最为显著。

2) 通过正交实验,结合经济性考虑,确定最适掺量为污泥—石灰—粉煤灰—焚烧灰1:0.08:0.8:0.5。其固化块养护7d后抗压强度可达556 kPa,黏聚力可达71 kPa,能够充分满足填埋的土工力学强度要求。

3) 污泥固化块浸出液中的重金属含量较原印染污泥浸出液有所下降,固化剂的掺入对污泥重金属起到良好的固定作用。固化块浸出液中所有重金属元素浓度均满足GB 5085.3—2007中的相关标准。

4) SEM、XRD及EDS分析结果显示:与原污泥相比,固化污泥中碳酸钙、水化硅酸钙等物质明显增加,有利于提高固化强度。

## 参考文献

- [1] Dos Santos A B, Cervantes F J, van Lier J B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewater: perspectives for anaerobic biotechnology [J]. Bioresearches technology, 2007 98:2369—2385.

(下转第137页)

粒径减小,比表面积增大,表面酸中心增多。 $\text{TiO}_2$ 的表面衍生作用则更着重于加强对反应物的表面吸附。正辛基衍生 $\text{TiO}_2$ 对非水溶液 $\alpha$ -甲基苯乙烯的光催化效率是 $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ 的2.3倍,原因就在于表面衍生物有利于 $\alpha$ -甲基苯乙烯在催化剂上的吸附。

### 3.3 金属、非金属掺杂

掺杂过渡金属离子可在 $\text{TiO}_2$ 禁带内产生一个内禁带,该能带的 $E_g$ 小于 $\text{TiO}_2$ 的 $E_g$ ,结果增大了 $\text{TiO}_2$ 对光的吸收,从而大大提高了其催化效率。其制备方法主要有:溶胶-凝胶法、溶剂热法等。用N、S、F、Cl和Cl等阴离子掺杂改性 $\text{TiO}_2$ ,可将其光谱吸收范围扩展至可见光区;用过渡金属Fe、Ni、Mn、Cr等阳离子掺杂改性 $\text{TiO}_2$ ,可使其光谱吸收范围发生明显红移,从而提高对可见光的利用率<sup>[10-11]</sup>。

### 3.4 与上转换催化剂结合

上转换发光是在长波长光激发下,可持续发射波长比激发波长短的光。研制出上转换催化剂使其与 $\text{TiO}_2$ 结合,也能使 $\text{TiO}_2$ 有效地利用可见光,从而提高其催化活性。

## 4 展望

光催化技术在光催化降解有机污染物方面具有许多十分明显的优点,如利用清洁能源光能,降解效率高,降解产物彻底,无二次污染,可循环利用等。但由于其自身的局限性,在实际应用过程中仍存在下列问题:1)光催化量子效率低(约4%)难以处理量大且污染物浓度大的废水;2)多相光催化氧化反应机理尚不清楚;3)光催化剂的负载和分离回收问题、大型光催化反应器的设计问题等。围绕这些关键问题开展探索研究,不仅可望在光催

化基础理论方面获得较大的突破,而且有利于促进光催化技术真正在环境保护领域得到广泛应用。

### 参考文献

- [1] 崔玉民,范少化. 污水处理中光催化技术的研究现状及其发展趋势[J]. 洛阳工学院学报, 2002, 23(2): 85-89.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [3] Zhang Y, Crittenden J C, Hand D W. The solar photocatalytic decontamination of water[J]. Chem Indus, 1994, 32(9): 714-716.
- [4] Fujishima A, Rao T N, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis [J]. J Photoch Photobio C: Photochem Revi, 2000, 1(1): 1-7.
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 193(7): 269-271.
- [6] Xie Yibing, Yuan Chunwei. Characterization and photocatalysis of  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  sol in the hydrosol reaction system [J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39: 533-544.
- [7] 孙尚梅, 康振晋.  $\text{TiO}_2$ 膜太阳能催化氧化法处理毛纺染整废水[J]. 化工环保, 2000, 20(1): 11-13.
- [8] 崔玉民, 朱亦仁, 何东宝. 用复相光催化剂 $\text{WO}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{W}$ 深度处理造纸废水的研究[J]. 感光科学与光化学, 2001, 19(2): 131-138.
- [9] 郑怀礼, 张峻华, 熊文强. 纳米 $\text{TiO}_2$ 光催化降解有机污染物研究与应用新进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(8): 1005-1006.
- [10] 赵秀峰, 张志红, 孟宪峰. Mo掺杂 $\text{TiO}_2/\text{AC}$ 负载膜的制备及光催化活性[J]. 应用化学, 2003(4): 355-359.
- [11] 甘礼华, 刘明贤, 张霄英, 等. 掺铁 $\text{TiO}_2$ -活性炭复合材料的制备及其光催化活性[J]. 同济大学学报. 自然科学版, 2008, 36(4): 538-542.

作者通信处 房亮亮 710127 陕西省西安市长安区郭杜学府大道1号  
西北大学南校区

E-mail cindyfang0321@163.com

2013-08-27 收稿

### (上接第4页)

- [2] 宋秀兰, 李亚新. 污泥资源化技术的研究进展[J]. 化工环保, 2006, 26(4): 291-294.
- [3] 周剑波, 宁寻安, 刘敬勇, 等. 印染污泥固化及稳定化处理研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(2): 457-461.
- [4] 王宇峰, 李瑞红, 王小强, 等. 城市污水污泥固化处理实验研究[J]. 应用化工, 2010, 39(6): 854-856.
- [5] Tyagi R D, Meunier J, Blais J F. Simultaneous sewage sludge and metal leaching: Effect of temperature[J]. App Microbial Biotechnol, 1996, 46: 422-431.
- [6] Mingot J I, Obrador A, Manne J, et al. Acid extraction sequential fractionation of heavy metals in water treatment sludge[J]. Environ Technol, 1995, 16(9): 869-886.
- [7] Gougar M L D, Scheetz B Z, Roy D M. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review[J]. Waster Management, 1996, 16(4): 295-303.

- [8] Minocha A K, Jain N, Verma C L. Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(10): 1695-1701.
- [9] GB/T50123-1999 土工试验方法标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 1999.
- [10] 王宇峰, 高俊发, 侯晓峰, 等. 污泥的重金属含量及浸出毒性测定与资源化利用的研究[J]. 应用化工, 2008, 37(5): 576-578.
- [11] 林城. 以膨润土为辅助添加剂固化-稳定化污泥的试验研究[D]. 南京: 河海大学, 2007.
- [12] GB 5085.3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别[S].

作者通信处 陈繁忠 528000 佛山禅城区季华2路火炬创新创业园B栋408

E-mail lifang040@163.com

2013-10-23 收稿