

电镀与含油混合污泥制备烧结砖技术研究

曾艺哲, 夏世斌, 邹书成

(武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070)

- 5 **摘要:** 本研究将电镀污泥和含油污泥按一定比例混合, 再按不同配比掺加粘土、煤渣、黏合剂制成污泥烧结砖。通过对成品砖质量检测、强度检测以及重金属 Cr 的浸出状况检测, 研究出制污泥烧结砖的最佳配比为混合污泥(电镀污泥与含油污泥以质量比 1: 6 组成):粘土:煤渣:RM 黏合剂=20:71:5:4, 并探讨了电镀与含油污泥混合制砖这种固体废物资源化利用的可行性。
- 10 **关键词:** 电镀污泥; 含油污泥; 烧结砖; 原料配比
- 中图分类号: X76

Technical research for sintered bricks made by electroplating sludge and oily sludge mixture

ZENG Yizhe, XIA Shibin, ZOU Shucheng

(School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

- 15 **Abstract:** This work investigated the mixed sludge which is composed by electroplating sludge and oily sludge, mingling with clays, coal cinder and RM adhesive to make sintered bricks at a defined ratio. Through the analysis of strength, quality and metal Cr leaching ratio to the brick samples, the most ideal ratio of the raw materials was found out as follows: mixed sludge(composed by electroplating sludge and oily sludge as mass ratio of 1:6): clays: coal cinder: RM adhesive = 20 : 71 : 5 : 4, in the mean time, discussed the feasibility of the method which utilize electroplating sludge and oily sludge make sintered bricks.
- 20
- 25 **Key words:** electroplating sludge; oily sludge; sintered bricks; raw material ratio

0 引言

- 电镀污泥是指机械加工行业在表面处理过程中产生的电镀废水经过处理后产生的污泥, 被列入《国家危险废物名录》, 属于第十七类危险废物——表面处理废物(HW17)。本文中的含油污泥主要指机械加工过程中产生的含油废水在处理过程中产生的含油污泥, 被列入《国家危险废物名录》, 属于第八类危险废物——废矿物油(HW08)。
- 30

- 电镀污泥含有难以降解的有害重金属, 如果不加处理, 任意堆放或处置不当, 将造成更为严重和长远的二次污染, 对人体和生态环境造成影响。中国电镀废弃物堆放场附近的地下水污染最为突出, 全国有 35 个城市的地下水重金属超标, 超标率在 3% ~80%, 上千口井水因重金属超过饮用水卫生标准而报废。而且全国每年从以含铜、镍、锌等多组分混合电镀污泥中流失的各类重金属达数千吨^[1-4]。含油污泥中含有苯系物、酚类、萘类等物质, 并伴随恶臭和毒性^[5-7], 对环境和人类健康影响极大。
- 35

- 近年来, 虽然有很多关于危险废物处置技术的研究, 但危险废物的综合利用技术还不完善, 没有专业性处置设施, 企业附属的处置设施少, 全国大部分危险废物是在较低水平下得到处置的, 如没有防渗设施的填埋和没有尾气处理的焚烧。危险废物综合利用方式虽然不少, 但多数工艺简单, 深加工、创造较高经济价值的综合利用项目少, 部分危险废物综合利用率
- 40

作者简介: 曾艺哲(1986—), 男, 硕士研究生, 环境污染治理技术. E-mail: dogtoo@qq.com

低^[8,9]。研究电镀及含油污泥的安全处置与利用有着重要的现实意义。

本研究将电镀污泥与含油污泥按一定比例混合，再添以粘土、煤渣、粘合剂烧制成砖。再通过对污泥砖中有害金属元素 Cr 的浸出检测和对成品砖强度试验，探讨污泥前处理工艺和制砖原料的混和比例、烧结炉温等条件，以探讨电镀及含油污泥混合制砖的安全性及可行性。

1 试验条件与方法

1.1 试验样品来源及预处理

1.1.1 试验样品来源

- (1) 污泥：试验所用电镀污泥、含油污泥来源于湖北某汽车公司紧固件厂；
(2) 煤渣：试验所用煤渣来源于湖北某汽车公司下属制动系统公司；
(3) 粘土：试验所用粘土取自十堰某砖厂生产用粘土；
(4) RM 黏合剂：试验所用 RM 黏合剂由武汉理工大学研制。

1.1.2 污泥成分分析

电镀污泥和含油污泥的主要化学成分如表 1

表 1 电镀污泥和含油污泥主要化学成分
Tab.1 The chemical composition of electroplating sludge and oily sludge

主要成分	含量 (%)		主要成分	含量 (%)	
	电镀污泥	含油污泥		电镀污泥	含油污泥
Na ₂ O	5.636	2.72	Fe ₂ O ₃	41.223	5.98
MgO	1.265	0.90	NiO	0.067	1.13
Al ₂ O ₃	3.630	18.74	CuO	0.031	—
SiO ₂	8.893	3.97	ZnO	16.226	2.75
P ₂ O ₅	4.640	17.43	As ₂ O ₃	0.060	—
SO ₃	3.245	0.11	SrO	0.022	—
K ₂ O	0.288	0.074	ZrO ₂	0.011	0.42
CaO	3.136	10.19	PbO	0.237	0.55
TiO ₂	1.108	1.67	Cl	0.743	0.52
Cr ₂ O ₃	2.677	—	烧失量	6.24	32.04
MnO	0.627	—			

由表 1 可见，电镀污泥中含有 Cr, Pb, As 等有毒重金属元素，其中 Cr 含量较高。含油污泥中含有大量的有机物质，因此其烧失量很大。

1.1.3 样品预处理

- (1) 对电镀污泥和含油污泥进行烘干处理。这是因为电镀污泥和含油污泥含水率太高，分别达到了 78.6%和 86.8%，呈稀泥状，不方便进行后续处理。
(2) 各试验样品用 XMB—Φ240*300 棒磨机磨碎，再过 20 目筛子，取筛下物质备用。
(3) 分别测定筛分后各样品的含水率，以便后续操作。

1.2 样品混合比例

1.2.1 试验各原料对砖样强度的影响

70 电镀污泥与含有污泥按 1: 6 干重比混合，形成混合污泥。混合污泥、粘土、煤渣、RM 黏合剂的掺量按正交试验设计，选用 5 因素 4 水平的正交表，具体配比如表 2 所示。

表 2 原料配比正交表
Tab.2 Orthogonal of raw materials ratio

试验号	混合污泥 (wt.%)	—	煤渣 (wt.%)	RM 黏合剂 (wt.%)	—
1	20	—	0	0	—
2	20	—	5	2	—
3	20	—	10	4	—
4	20	—	15	6	—
5	25	—	5	4	—
6	25	—	0	6	—
7	25	—	15	0	—
8	25	—	10	2	—
9	30	—	10	6	—
10	30	—	15	4	—
11	30	—	0	2	—
12	30	—	5	0	—
13	35	—	15	2	—
14	35	—	10	0	—
15	35	—	5	6	—
16	35	—	0	4	—

1.2.2 试验制砖最佳配比

75 根据正交试验分析提供的各因素与指标的关系，确定进一步分析的方向，找出最佳配比。

1.3 制砖试验方法

制砖实验流程见图1。

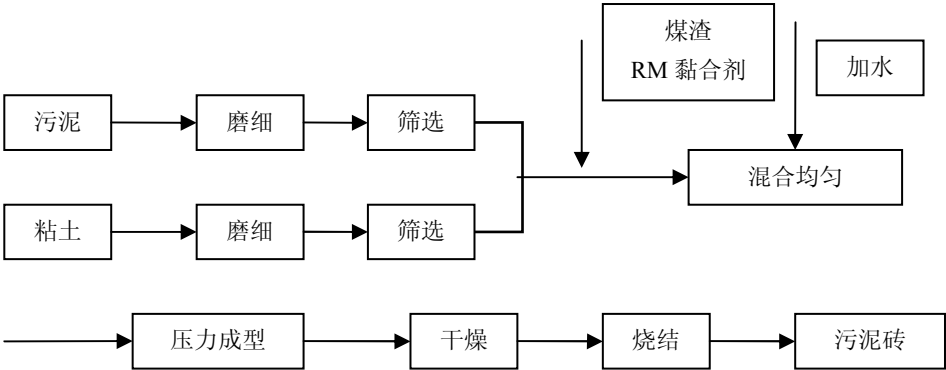


图 1 制砖试验流程
Fig.1 Brick-making process

(1) 根据各原料的含水率以及所确定的配比(干重比)计算各原料所需用量。

(2) 按计算好的用量分别称取四种原料,置于 JJ-5 水泥胶砂搅拌机中,先慢速搅拌 1 分钟,再快速搅拌 2 分钟,使各原料混合均匀。

85 (3) 继续保持快速搅拌的同时,缓慢添加相当与原料总重 10%的自来水,维持快速搅拌 6 分钟,使水与原料混合均匀。此时,原料外观仍呈松散的微粒状,但具有一定的粘性,可以压制成型。

(4) 称取 400g/份搅拌好的原料,置于模具中。用 NYL-500 型压力测试机压制成型。所用压力为 120KN,所用模具截面积为 100mm×60mm,由此可计算出成型压强为 20MPa。

90 (5) 将压制成型的砖块置于太阳下自然风干 7 天(夜晚和无太阳的白天置于室内)。

(6) 将风干的砖块置于 SX2-8-16 型高温电阻炉中烧结。升温程序如图 2 所示。

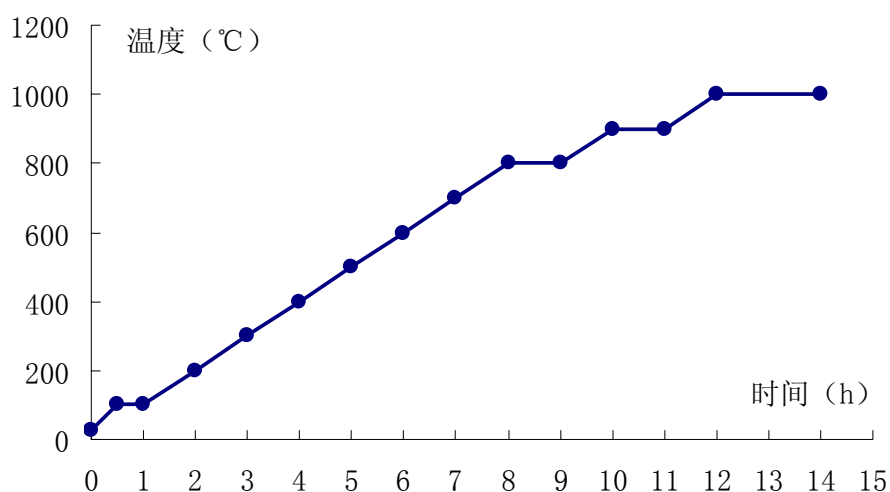


图 2 烧结过程升温程序
Fig.2 The process of sintering

95 1.4 砖样强度测试方法

根据《烧结普通砖》(GB5101-2003)中的规定做砖样抗压强度测试。

1.5 砖样浸出试验方法

100 根据《铬渣污染治理环境保护技术规范(暂行)》(HJ/T 301—2007)中的规定做砖样浸出试验,按GB/T15555.6《直接吸收火焰原子吸收分光光度法》,GB/T15555.4《二苯碳酰二肼分光光度法》对浸出液进行重金属铬、六价铬的浓度测试。

2 试验结果及其讨论

2.1 表面性状分析

样品经焙烧制成的砖样均呈棕红色,且随着污泥掺量的增加,颜色加深,表面裂纹增多,这是因为电镀污泥中含有大量 Fe_2O_3 以及含有污泥中有机物烧失的原因。

105 2.2 各原料对砖样抗压强度影响分析

对正交试验所得砖样抗压强度数据做极差分析如图3所示。

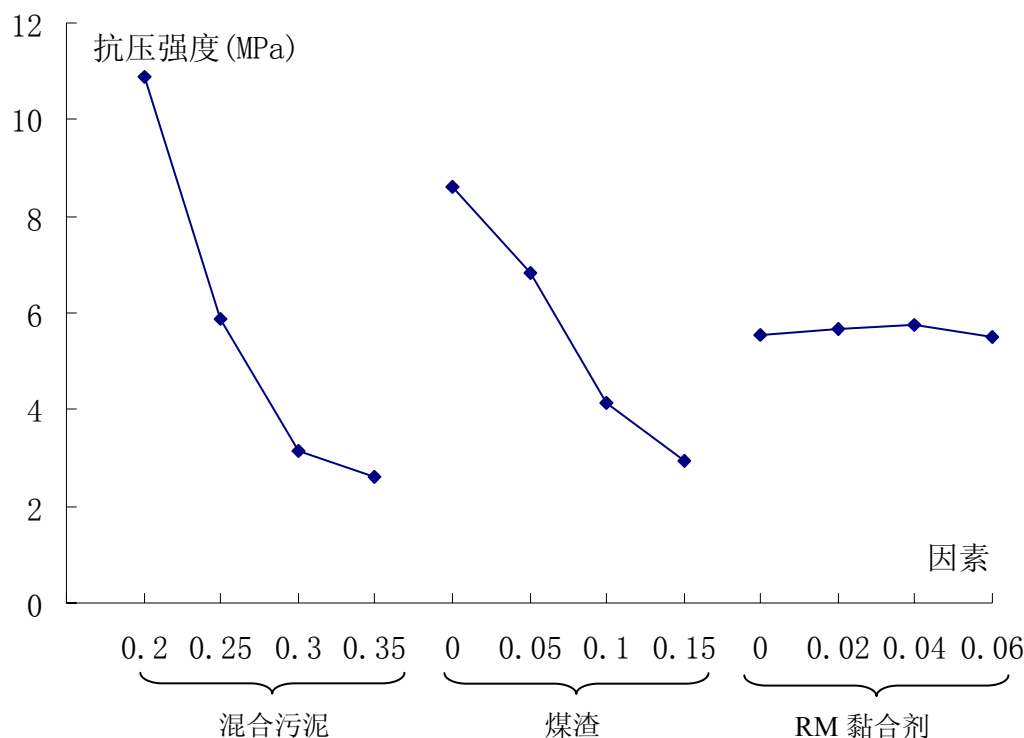


图3 抗压强度因素—指标图

Fig.3 The Factors - index map of Compressive strength

烧成砖样的抗压强度随着污泥及煤渣掺量的增加而迅速下降，其中污泥的含量对抗压强度的影响最为显著。由此可知，在粘土中掺加电镀污泥和含油污泥组成的混合污泥制砖，会明显降低砖块的抗压强度。分析其原因可能为：当污泥掺量增加时，污泥脊化作用（指添加物使成型坯体塑性下降的作用）明显增强，为使坯料正常成型必须加入更多水分以提高坯料塑性，此时成型的砖坯含水率高，密实度相对要低，干燥和焙烧过程中收缩明显，易于产生裂纹和其他微观缺陷，降低了砖体抗压性能。另外，掺加煤渣也会降低砖块的抗压强度。煤渣的作用主要是通过通过在砖体内燃烧提高焙烧过程中砖块的内部温度，以使其内部烧结更为充分，以节省烧结过程中煤的用量。

RM黏合剂的掺加量在0~4%时，砖样的抗压强度随着其掺量的增加有一定的升高，而掺量在4%~6%时，砖样抗压强度随着其掺量的增加又略有下降。可见RM黏合剂掺量在4%时能发挥最大的黏合作用。

2.3 制砖最佳配比试验分析

由2.2可知，RM黏合剂的最佳掺量为4%；煤渣掺量过大会影响砖样强度，掺量太小会导致砖样内部烧结不充分，加大烧结过程中煤的用量，因此煤渣掺量在5%为宜。在RM黏合剂和煤渣掺量固定的情况下试验混合污泥掺量对砖样性能的影响，结果如下：

2.3.1 砖样抗压强度分析

制成砖样抗压强度与混合污泥掺量的关系如图4所示。

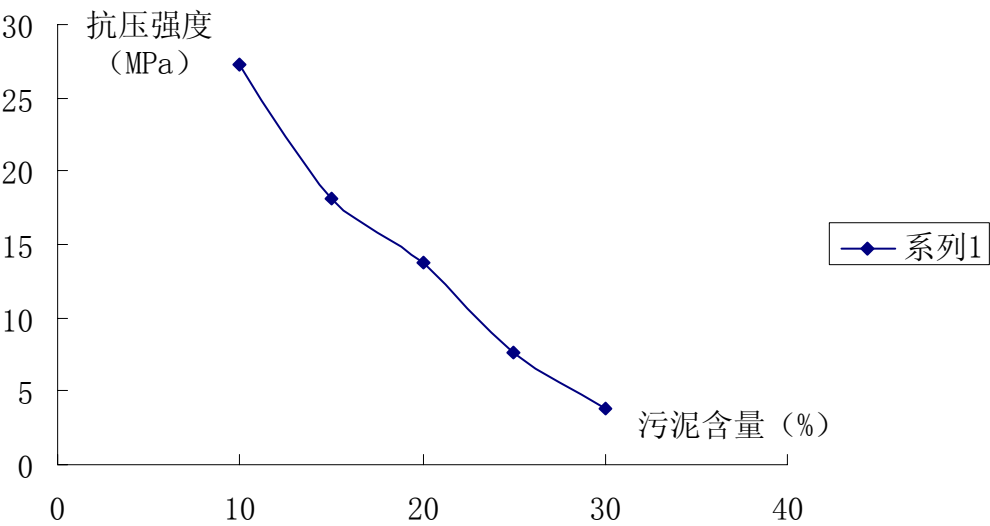


图 4 抗压强度与污泥含量关系图

Fig.4 Relationship between compressive strength and sludge content

混合污泥的含量在10%时，砖块抗压强度达到27.3MPa，远远超过MU10强度等级标准；而当污泥含量为20%时，砖块抗压强度为13.8 MPa，能够达到MU10强度等级标准；而当污泥含量为25%时，砖块抗压强度下降到7.6 MPa，已经打不到MU10强度等级标准。

2.3.2 砖体检测结果分析

不同混合污泥掺量的砖样的尺寸偏差、体积收缩率、泛霜、冻融性能、石灰爆裂测试结果见表3。

表 3 砖体检测结果

Tab.3 Brick test results

项目	混合污泥掺量 (wt.%)			
	5	10	15	20
平均尺寸偏差 (mm)	-1.2	-1.5	-2.5	-3.0
体积收缩率 (%)	6.16	7.95	9.89	12.36
泛霜	无	无	轻度	轻度
石灰爆裂 (mm)	无	无	<2	<2

从表3中的数据可看出，混合污泥掺量在5%~20%的砖样上述性能均能满足国家标准《烧结普通砖》（GB/T5101-2003）中的要求。

2.3.3 砖样浸出试验结果分析

对混合污泥含量为20%的砖样做浸出试验结果如表4所示。

表 4 混合污泥含量 20%的砖样中 Cr 的浸出浓度

Tab.4 The Cr leaching concentration of the brick which containing 20% mixed sludge

	六价铬 (mg/L)	总铬 (mg/L)
酸浸	0.007	0.010
碱浸	0.008	0.011

《铬渣污染治理环境保护技术规范（暂行）》（HJ/T 301—2007）中规定的限值如表5所示。

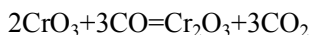
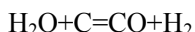
表 5 利用铬渣生产的砖及砌块产品的污染控制指标限值

Tab.5 Chromium slag brick and block production's pollution indicators limits

序号	成分	浸出液限值 (mg/L)
1	总铬	0.3
2	六价铬	0.1

由表4和表5看出，污泥烧结砖的重金属Cr浸出远远低于标准限值，分析其原因有以下两点。

（1）电镀污泥含有有害金属元素Cr（III）和Cr（VI），而含油污泥中石油类物质含量很高，两者混合后在高温（800~1200℃）条件下烧结制砖可以利用含油污泥内的大量石油类物质在砖坯内形成还原性气氛，使电镀污泥中的Cr⁶⁺发生如下反应：



含油污泥为反应提供一定能量的同时还能电镀污泥中有害金属元素Cr（III）和Cr（VI）的固化创造了很好的反应条件。上述两种污泥混合，再加入一定量的骨料生产烧结砖的技术可以充分利用两种污泥的特性。

（2）污泥经过高温焙烧后，其中的绝大部分重金属已经与在高温焙烧阶段形成的硅酸盐玻璃相融合，形成稳定的固溶体，不会溶出污染环境。

由此可见，电镀及含油污泥混合烧结砖对污泥中的重金属具有很好的固化效果，制成的成品环境安全。

3 结论

（1）利用混合污泥（电镀污泥和含油污泥质量比为 1：6）生产烧结砖，随着混合污泥掺量的增加，污泥烧结砖发生颜色加深、孔隙率提高、抗压强度降低等变化。当混合污泥掺量为 20%时，污泥烧结砖抗压强度达到 13MPa，符合国家标准《烧结普通砖》（GB5101-2003）中 MU10 强度等级的要求，且其外观质量、泛霜、石灰爆裂等性能均符合 GB5101-2003 标准，可用于普通建筑墙体。此外，烧结砖性能随作为内燃添加料的煤渣掺量的增加而降低，煤渣最适宜掺量为 5%。RM 黏合剂可在一定程度上提高烧结砖抗压强度，其掺量为 4%时能发挥最佳黏合作用。

（2）混合污泥烧结砖浸出液中总铬和六价铬含量均满足《铬渣污染治理环境保护技术规范（暂行）》（HJ/T 301—2007）中的相关规定，因此从环境角度可以认为，该实验成品环境安全。

（3）生产混合污泥烧结砖工艺的最佳原料配比为混合污泥（电镀污泥与含油污泥以质量比 1：6 组成）:粘土:煤渣:RM 黏合剂=20:71:5:4。

180 [参考文献] (References)

- [1] JIA J P, XIE X A, CHEN H J. Technologies and Engineering Examples for the Electroplating Wastewater Treatment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [2] 安成强. 电镀三废治理技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 25-28.
- [3] 龙军. 电镀污泥与粘土混合制砖重金属浸出毒性实验[J]. 石油化工环境保护, 1995, (3) 43~46.
- 185 [4] Couto DMS, Silva RF, Castro F, et al. Attempts of incorporation of metal plating sludges in ceramic products[J]. Industrial Ceramics, 2001, 21(3): 163-168.
- [5] 薛涛. 含油污泥无害化处理与资源回用技术研究[D]. 西安: 长安大学, 2003.
- [6] 黄永港. 油罐底含油污泥处理技术[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34 (5): 60-62.
- [7] P Sengupta, N Saikia, PC Borthakur. Bricks from petroleum effluent treatment plant sludge: Properties and environmental characteristics[J]. Journal of Environmental Engineering-ASCE. 2002, 128(11): 1090-1094.
- 190 [8] 刘晓娟, 刘静, 张宁生. 油气田污泥无害化处理途径探讨[J]. 油气田环境保护, 2004, 14(2): 32-35.
- [9] 王伟. 我国的固体废物处理处置现状与发展[J]. 环境科学, 1997, 18 (2): 87~90.