



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202105070

中图分类号 X705

文献标识码 A

林佳佳, 邹晓燕, 王玉, 等. 污泥辅助飞灰水热-热解处置产物制备陶粒[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2730-2739.

LIN Jiajia, ZOU Xiaoyan, WANG Yu, et al. Preparation of ceramics with fly ash originated from sewage sludge-assisted hydrothermal coupled pyrolysis process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(8): 2730-2739.

污泥辅助飞灰水热-热解处置产物制备陶粒

林佳佳^{1,2}, 邹晓燕^{1,*}, 王玉^{1,2}, 汪印¹

1. 中国科学院城市环境研究所, 中国科学院城市污染物转化重点实验室, 厦门 361021

2. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 101408

第一作者: 林佳佳(1997—), 女, 硕士研究生。研究方向: 固体废弃物资源化及污染物控制。E-mail: jjlin@iue.ac.cn

*通信作者: 邹晓燕(1984—), 女, 博士, 副研究员。研究方向: 固体废弃物资源化利用。E-mail: xyzou@iue.ac.cn

摘要 应开发非填埋式飞灰无害化与资源化处置技术的迫切需要, 采用污泥辅助水热耦合热解工艺对飞灰进行脱毒脱氯, 利用污泥的硅铝质组分辅助飞灰水热-热解处置产物制备陶粒; 并阐明了烧结过程有害重金属的固化行为与固化机制。结果表明, 在 1 200~1 250 °C 的温度下, 烧制 20 min 可成功制备密度等级为 900~1 200 级的高强陶粒; 其最优抗压强度超过 19 MPa, 吸水率、有害物质含量(氯化物含量 $\leq 0.000 5\%$, 硫含量 $\leq 0.22\%$)等指标均符合 GB/T 17431.1-2010 国家标准。高温焙烧过程形成的铝硅酸钙和磷灰石矿物有助于重金属的固化稳定。陶粒的残渣态重金属比例超过 85%, 浸出毒性低于 GB 5085.3-2007 规定的限值, 重金属潜在生态风险处于轻微水平。飞灰经污泥辅助水热-热解处置后的产物制备陶粒可作为飞灰资源化利用的途径之一。

关键词 垃圾焚烧飞灰; 水热耦合热解工艺; 污水污泥; 陶粒; 重金属

垃圾焚烧技术由于具有高效减容减量和回收热量等优点, 促使我国垃圾焚烧产业迅速发展, 已成为我国生活垃圾无害化处置的主流方式之一。飞灰是垃圾焚烧过程中不可避免的副产物, 富集了高浓度重金属、二噁英类物质和金属氯盐^[1], 属于典型的危险废物。随着垃圾焚烧技术的进一步推广, 2020 年我国飞灰预计产量突破 1×10^7 t^[2]。当前, 飞灰的主流处理工艺是水泥固定/稳定化后填埋, 然而这种传统的处理方式存在二次污染风险高、占用大量宝贵的土地和资源化利用率低等缺点。在面对新建填埋场“邻避效应”、土地短缺和资源匮乏的三重压力下, 迫切需要开发非填埋式的飞灰无害化和资源化技术。

目前, 国内外利用垃圾焚烧飞灰生产水泥^[3]、陶粒^[4]等建材的研究已成热点。ZHAN 等^[5]发现, 将垃圾焚烧飞灰水洗后混合原始飞灰投加到共烧结体系中可烧制出密度等级为 800 级的轻质陶粒, 飞灰集成利用率达到了 41.4%。但是, 通常焚烧飞灰中的 Ca/Si 比例较大, CaO 含量过高不利于陶粒烧成, 需要添加 SiO₂ 和 Al₂O₃ 物质。因此, 有学者通过掺加粉煤灰、废玻璃和膨润土等高 Si、Al 质的组分作为焚烧飞灰原料中的 Si 和 Al 含量的补充^[5-6]。基于污泥富含 Si 和 Al 盐的特性, 本研究拟尝试以污泥作为垃圾焚烧飞灰制备陶粒过程的 Si 和 Al 调节剂, 在解决飞灰无害化和资源化利用问题的同时, 实现污泥的消纳。

收稿日期: 2021-05-14; 录用日期: 2021-07-06

基金项目: 中国科学院 A 类战略性先导科技专项 (XDA23030301)

水热技术是当前处理垃圾焚烧飞灰的新兴方式,对飞灰中的 Cl、Na、K 和 Ca 均具有一定的去除效果^[7];且在强化的条件下,可实现重金属的大幅稳定以及高达 90% 的二噁英脱除率^[8-9]。污泥热解炭化是指在绝氧条件下对污泥进行加热处理,以获得可再生物炭、油和可燃气体的技术,目前已成为城市污泥的无害化和资源化处置研究的热点技术之一^[10-11]。已有研究^[12-13]证明,污泥辅助飞灰水热耦合热解处理能够避免飞灰烧结,且在一定程度上能够强化飞灰的重金属固化和二噁英分解脱毒。因此,本研究采用污泥辅助水热耦合热解的方法实现飞灰的脱毒脱氯,同时为飞灰补充 Si 和 Al 源,以此脱氯脱毒飞灰作为陶粒制备的原料,旨在探索一条飞灰和污泥协同资源化利用的途径。

1 材料与方法

1.1 供试原料

本研究使用的生活垃圾焚烧飞灰来源于东莞市某生活垃圾焚烧厂。该厂生活垃圾处理规模为 1 500 t·d⁻¹,烟气处理工艺为“SNCR 法脱硝+PNCR 法脱硝+半干法脱酸+活性炭+布袋除尘”,飞灰产生于烟气净化过程。采集的飞灰经 105 °C 烘干后备用。脱水污泥取自厦门市某污水处理厂,含水率为 76.52%,置于 4 °C 冷藏保存。

所用硝酸(HNO₃)、氢氟酸(HF)、高氯酸(HClO₄)和冰醋酸(CH₃COOH)等为优级纯,购自国药集团化学试剂有限公司;盐酸羟胺(NH₂OH·HCl)为分析纯,购自国药集团化学试剂公司;30%过氧化氢(H₂O₂)和醋酸铵(CH₃COONH₄)为分析纯,购自西陇科学股份有限公司;多元素标准溶液(GSB 04-1736-2004)采自国家有色金属及电子材料分析测试中心。实验用水为超纯水。

1.2 脱氯脱毒飞灰的制备与表征

首先,将脱水污泥和飞灰按质量比 4:1(干基)混合加入到水热反应釜(FCF-2L,中国),加水调节液固比至 4:1;然后,将反应釜密封,升温至水热温度 180 °C,在缺氧条件下水热反应 60 min,并以 200 r·min⁻¹的转速搅拌;反应结束后,将水热产物固液分离,并将分离出的固体产物在 105 °C 烘干至恒重,获得水热固相;之后,将水热固相破碎,装入石英反应管,在氮气气氛下热解 60 min,热解温度为 800 °C,升温速率为 15 °C·min⁻¹;热解结束后,在氮气保护下冷却,获得热解残渣;最后,将热解残渣研磨过 100 目筛(记为 P25),以此作为陶粒制作原料。

分别参照危险废物浸出毒性鉴别标准(GB 5085.3-2007)^[14]附录 F 和水平振荡法(HJ 557-2010)^[15]方法对 P25 的可溶性氯含量和重金属浸出浓度进行测试。利用 X 射线荧光光谱仪(XRF, PANalytical Axios-mAX, 荷兰)和热重分析仪(TGA, NETZSCH TG 209 F3, 德国)分别对 P25 的化学组成和热失重特征进行分析。

1.3 陶粒制备和性能分析

按水料比 1.20~1.50 充分混合 P25 和去离子水,手工搓制成直径为 6~8 mm 的生料球,105 °C 干燥 5 h 后,送入马弗炉(QSH-1700M,中国)烧制成陶粒。升温速率为 10 °C·min⁻¹,煅烧温度设定为 1 150、1 175、1 200、1 225 和 1 250 °C,煅烧停留时间为 0、5、10、20 和 30 min。依据煅烧条件对获得的陶粒样品进行命名,如表 1 所示。

通过扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800, 日本)和 X 射线衍射仪(XRD, PANalytical X'Pert Pro, 荷兰)对陶粒形貌和晶相结构进行分

表 1 陶粒样品命名和煅烧条件

Table 1 Nomenclature of ceramsite samples and sintering conditions

样品	煅烧温度/°C	煅烧时间/min
C1 150-20	1 150	20
C1 175-20	1 175	20
C1 200-20	1 200	20
C1 225-20	1 225	20
C1 250-20	1 250	20

析。陶粒的堆积密度、表观密度、吸水率和氯化物含量的测定参照国家标准《轻集料及其试验方法》(GB/T 17431.22010)^[16], Cl⁻浓度采用离子色谱(DIONEX ICS-3000, 美国)进行检测。S元素质量分数采用元素分析仪(EA, Elementar Vario EL cube, 德国)进行分析。抗压强度采用万能材料电子试验机(ZL-8001, 中国)进行测试, 按照式(1)计算单颗粒抗压强度^[17], 以6颗抗压测试平均值作为测试结果。

$$\sigma = 2.8P/(\pi d^2) \quad (1)$$

式中: σ 为单颗粒抗压强度, MPa; P 为陶粒破碎最大瞬时压力, N; d 为陶粒垂直承压面的直径, mm。

1.4 重金属分析方法

将陶粒破碎过100目筛。取0.10 g样品置于聚四氟乙烯管, 经混酸体系(HNO₃:HF:HClO₄=6:3:2)消解后用于重金属总量测定。

采用BCR三步连续提取法^[18]和醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007)^[19]分别提取重金属存在形态和浸出毒性, 提取后采用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS, Agilent 7500CX, USA)进行检测。其中, 重金属形态分为4种: 可交换态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4)。

应用潜在生态风险指数(RI)评价陶粒中重金属的潜在风险, 计算公式^[20]如式(2)~式(4)所示。

$$C_f = C_i/C_n \quad (2)$$

$$E_r = T_r \times C_f \quad (3)$$

$$RI = \sum E_r \quad (4)$$

式中: C_f 为单一重金属污染指数; C_i 、 C_n 分别代表各类重金属(F1+F2+F3)态和F4态组分质量分数, mg·kg⁻¹; T_r 表示毒性响应因子, 分别为Ni(6)、Co(5)、Cu(5)、Pb(5)、Cr(2)、Mn(1)、Zn(1); E_r 为单项潜在生态风险系数。

2 结果与分析

2.1 P25表征

P25的可溶性氯含量为0.341%, 低于《生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范(试行)》(HJ 1134-2020)^[21]规定的2%阈值; 按照HJ 557-2010^[15]制备的浸出液中含有Mn、Ni、Cu、Zn、Cd和Pb等重金属, 如表2所示; 其浸出浓度不超过《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)^[22]评定限值。因此, P25的可溶性氯含量和重金属浸出满足HJ 1134-2020^[21]对飞灰处理产物的污染控制要求, 可作为烧制原料制备陶粒。

热重曲线如图1所示, P25最大失重峰位于499℃, 虽然在350~600和770~1000℃区间内发生了明显的质量损失, 但其质量损失率分别仅为2.87%、2.12%, 整体质量损失不超过5%。这表明, P25的结构水和有机质等挥发组分含量极低^[23], 烧制陶粒理论上可以省去工艺中的预热环节。

污泥、飞灰和P25的元素分析结果列于表3。如表3所示, P25的SiO₂质量分数(25.2%)低于Riley三相图^[24]所示黏土烧胀相应范围(53%~79%)的下限, Al₂O₃质量分数(20.2%)恰好位于要求范

表2 P25的重金属浸出浓度

Table 2 Heavy metal leaching concentration of P25

重金属	浸出浓度	mg·L ⁻¹
		GB 8978-1996限值 ^[22]
Mn	0.194	2.0 ¹⁾
Ni	0.022	1.0 ²⁾
Cu	0.047	0.5 ¹⁾
Zn	0.041	2.0 ¹⁾
Cd	0.001	0.1 ²⁾
Pb	0.010	1.0 ²⁾

注: 1)为按照第二类污染物最高允许排放浓度按照一级标准执行; 2)为按照一类污染物最高允许排放浓度执行。

围(10%~25%)之内,而其他助熔与产气成分(Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 FeO 、 Fe_2O_3 等)组分总量则较理想范围(13%~26%)略偏高。P25的Si和Al含量远高于原始飞灰,而CaO和Cl含量显著降低。因此,通过污泥辅助水热-热解可大大改善飞灰作为陶粒烧制原料的特性。

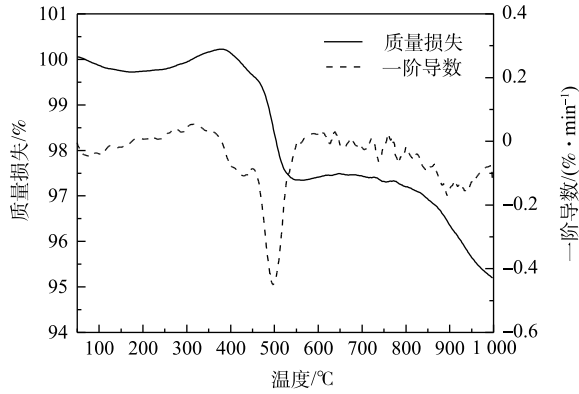


图 1 P25 热重分析曲线

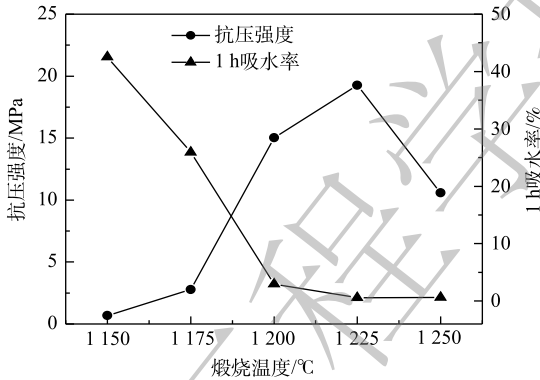
Fig. 1 Thermogravimetric analysis curve of P25

表 3 污泥、飞灰和 P25 的元素分析
Table 3 Chemical components analysis of sludge, fly ash and P25

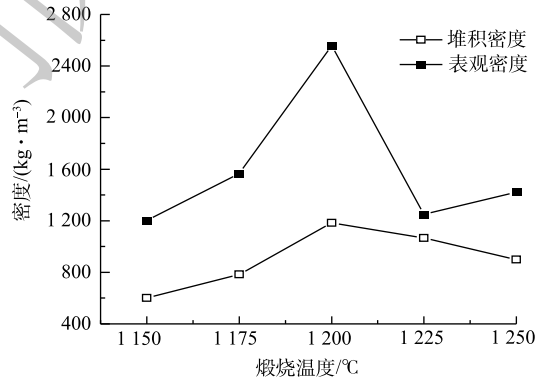
化学成分	污泥	飞灰	P25
SiO_2	24.06	3.51	25.24
Al_2O_3	16.28	0.81	20.18
Na_2O	0.88	9.80	1.38
MgO	1.41	1.09	2.39
K_2O	1.41	5.64	1.30
CaO	3.42	44.72	16.21
Fe_2O_3	17.91	0.89	12.58
Cl	0.56	24.53	2.30
P_2O_5	10.20	0.30	10.67
SO_3	3.056	6.20	2.89

2.2 陶粒性能分析

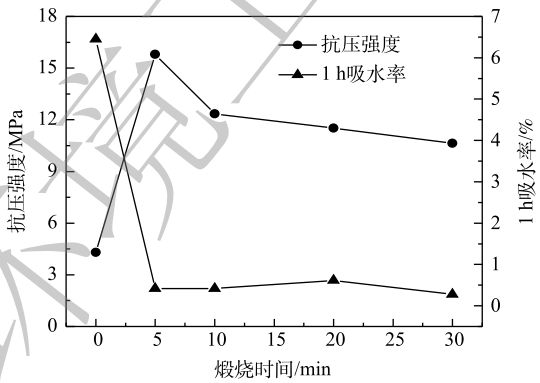
由图 2(a) 和 2(b) 可知,随着煅烧温度的升高,陶粒的抗压强度、堆积密度和表观密度呈现先



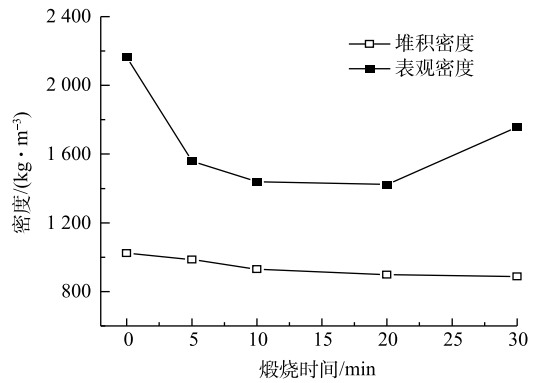
(a) 煅烧温度对抗压强度和吸水性的影响



(b) 煅烧温度对堆积密度和表观密度的影响



(c) 煅烧时间对抗压强度和吸水性的影响



(d) 煅烧时间对堆积密度和表观密度的影响

注:(a)、(b)中煅烧时间为 20 min;(c)、(d)中煅烧温度为 1 250 °C。

图 2 煅烧温度和煅烧时间对陶粒抗压强度、吸水率、堆积密度和表观密度的影响

Fig. 2 Influence of sintering temperature and time on compressive strength, water adsorption, bulk density and apparent density of the ceramicsite

增大后减少的趋势；吸水率则呈逐渐下降趋势。本研究采用球形陶粒的单颗粒抗压强度替代《轻集料及其试验方法》(GB/T 17431.1-2010)^[25]中轻粗集料筒压强度，其值可折合为筒压强度的0.9倍^[26-28]。由此判断，1 150 °C烧制的陶粒吸水率(42.5%)过高而抗压强度(0.68 MPa)过低，不符合国家标准；而1 200、1 225和1 250 °C烧制的陶粒的堆积密度和抗压强度分别为1 183、1 066、898 kg·m⁻³和15.0、19.3、10.6 MPa，远超过了GB 17431.1-2010密度等级900级高强轻粗集料所对应的筒压强度6.5 MPa(折合抗压强度约5.85 MPa)的要求，属于高强陶粒。煅烧时间的影响(图2(c)和2(d))相对较小，当煅烧时间超过10 min，各项指标趋于稳定。

如表4所示，经1 200 °C高温烧结的陶粒其水溶性Cl含量低于0.000 5%，S含量则低于0.22%，分别达到了GB/T 17431.1-2010^[25]中有害物质氯化物含量≤0.02%及硫化物和硫酸盐含量≤1.0%的要求。

以上结果表明，当烧制温度达到1 200 °C，陶粒的抗压强度(≥10 MPa)、吸水性(≤10%)、堆积密度(≤1 200 kg·m⁻³)、氯化物含量(≤0.000 5%)、硫化物和硫酸盐含量(≤0.22%)均符合国家标准(GB/T 17431.1-2010)^[14]；而且，在1 250 °C烧制20 min后，可以制备出优质高强陶粒(密度等级为900级)。

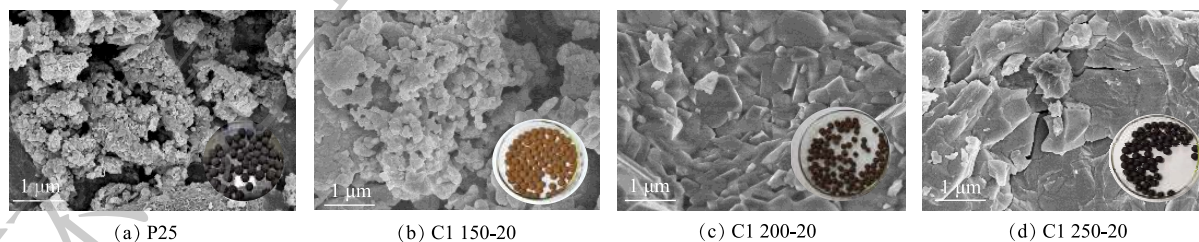
2.3 陶粒微观结构分析

从形貌变化上看(图3)，随着烧结温度从1 150 °C升高至1 250 °C，P25中的松散颗粒逐渐粘结形成致密块体。该变化可以通过液相烧结机理^[29-30]来解释。当温度高于1 150 °C，原料中低熔点组分开始熔融，形成的液相填充未熔颗粒之间的空隙，导致未熔颗粒相互紧密粘合，进而，胚体体积发生收缩，陶粒的密实度和抗压强度急剧升高，吸水率便出现下降；当煅烧温度达到1 200 °C时，陶粒体积收缩最为明显，平均粒径最小，此时陶粒容重到达最大值；而抗压强度的峰值出现在1 225 °C，这是因为当温度超过1 200 °C，陶粒的结晶度进一步提高，故观察到陶粒的表面产生了釉面光泽，说明玻璃相形成于陶粒表面^[23]，这有利于进一步增强抗压强度以及维持低的吸水率。与此同时，陶粒表层颜色由棕红色(1 200 °C)向棕黑色(1 225 °C)过渡直到转变为亮黑色(1 250 °C)，用放大镜观察到了釉面的小气孔及陶粒内部随温度升高而愈显发达的孔隙结构，这是因为Fe₂O₃在高温下解离释放气体并且产生了黑色Fe₃O₄^[29]。孔结构的产生造成机械强度和密度减小。

表4 不同温度烧制陶粒的有害物质含量

Table 4 Hazardous substances content of ceramsite at different sintering temperature %

供检有害物质	P25	Cl 175-20	Cl 200-20	Cl 225-20	Cl 250-20
Cl(以Cl ⁻ 计)	0.014 9	0.003 9	0.000 5	0.000 4	0.000 3
S(以SO ₃ ²⁻ 计)	3.431	0.211 5	0.129 0	0.164 3	0.174 8



注：右下角的图片为相应生料球和陶粒实物的照片。

图3 P25和不同温度烧制陶粒的SEM图像

Fig. 3 SEM photos of P25 and cracked ceramsite sintered at different temperature

P25与陶粒的XRD鉴定结果(图4)显示，高温烧结后，陶粒中的晶相发生分解与重构。P25中的SiO₂、氯磷灰石(Ca₁₀Cl₂(PO₄)₆)消失，陶粒中检测出的主要晶相为Fe₂O₃、铝硅酸钙(CaAl₂Si₂O₈)和磷钙钴矿(Ca_{2.6}Co_{0.4}(PO₄)₂)。铝硅酸钙(CaAl₂Si₂O₈)的形成是由于飞灰中CaO成分的存在，其参与

了陶粒烧结过程的固-液相反应；此外，因污水污泥中含有丰富的 P 元素，飞灰和污泥经适当的水热耦合热解高温处置形成了结晶性氯磷灰石 ($\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$)。磷灰石族矿物被视为最稳定的磷酸盐矿物相，能够通过同构取代捕获二价重金属阳离子，如 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 取代 Ca^{2+} ，因而，在热处理过程中有助于抑制重金属的挥发^[31-32]。

2.4 陶粒中重金属的浸出毒性和形态分布

1) 浸出毒性。如表 5 所示，P25 原料和 4 种不同温度烧结陶粒中各项重金属的浸出浓度均低于 GB 5085.3-2007^[14] 规定的限值。随着陶粒烧结温度的升高，陶粒中 Mn、Co、Ni、Cu、Zn 和 Pb 等重金属的浸出毒性升高；尤其是当烧结温度达到 1 250 °C 时，Zn 的浸出毒性高出 P25 的 500 倍。这些结果表明，过高的烧结温度可能使重金属得到部分活化，浸出毒性增加。

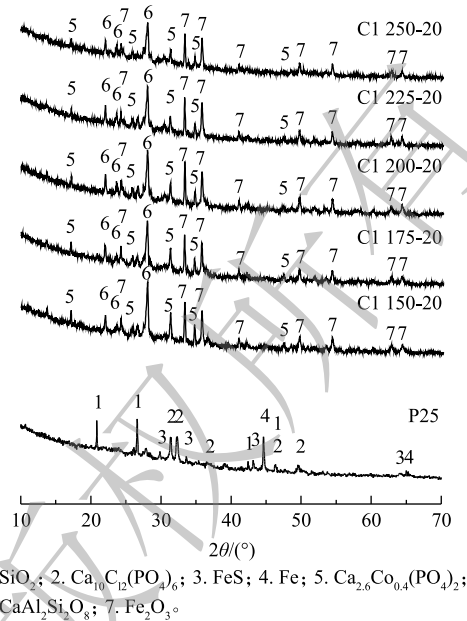


图 4 P25 和不同温度烧制陶粒的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of P25 and ceramsite sintered at different temperatures

表 5 P25 和不同温度烧制陶粒的重金属浸出

Table 5 Heavy metal leaching concentration of P25 and ceramsite sintered at different temperatures

重金属	P25	C1 175-20	C1 200-20	C1 225-20	C1 250-20	GB 5085.3-2007标准值 ^[14]
Cr	0.014±0.001	0.002±0.00	0.001±0.00	0.001±0.00	N.D.	15
Mn	323.6±12.60	14.75±0.180	19.30±0.278	38.16±1.785	76.78±0.663	—
Co	0.020±0.012	0.006±0.00	0.008±0.00	0.027±0.00	0.083±0.001	—
Ni	0.046±0.017	0.007±0.004	0.004±0.00	0.012±0.00	0.033±0.001	5
Cu	N.D.	9.191±0.313	7.892±0.283	12.51±0.338	15.00±0.073	100
Zn	0.099±0.027	0.091±0.001	0.264±0.032	1.451±0.064	54.32±0.900	100
Pb	N.D.	0.001±0.00	0.001±0.00	0.002±0.00	0.002±0.00	5

注：N.D.表示未检出。

2) 形态分布。陶粒中重金属 BCR 形态分析结果 (图 5) 表明，P25 中的 Cr、Mn、Co 和 Ni 等重金属的存在形态主要为 F1 态，分别占 38%、41%、72% 和 71%；而 Cu、Zn 和 Pb 以 F4 态为主，分别占 68%、84% 和 93%。高温烧结后，陶粒中各类重金属的 F4 态占比均超过了 85%。但是，随着烧结温度升高，陶粒中 Cr、Mn、Co、Cu、Zn 和 Pb 的 F1 态占比有不同程度的增加，当烧结温度为 1 250 °C 时，Cr、Cu、Zn 和 Pb 的 F1 态占比分别为 4.5%、6.0%、9.4% 和 3.0%。其原因可能在于，Cl 元素在陶粒烧制过程中通过氯化作用于重金属，使之转化为属于 F1 态的易挥发性重金属氯化物^[33-36]。此外，各类重金属的活化程度具有明显的温度关联性，这可能与给定温度下含氯化物释放 Cl 的能力和金属对 Cl 的亲合力有关^[37]。

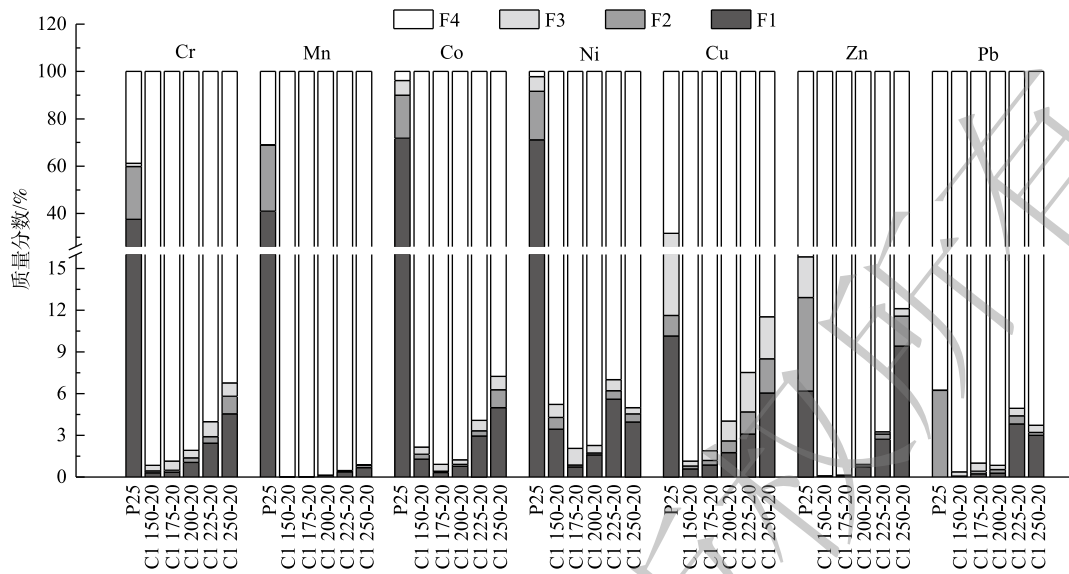


图5 P25 和不同温度烧制陶粒的重金属形态分布

Fig. 5 Speciation distribution of heavy metals in the P25 and ceramsite sintered at different temperatures

2.5 陶粒潜在生态风险评价

重金属潜在生态风险评价结果(表6)显示,随着烧结温度的升高,陶粒的 E_r 值和RI值略有上升,但均处于轻微水平($E_r < 40$, $RI < 50$),表明其在应用过程中重金属潜在生态风险低。

表6 陶粒的重金属潜在生态风险评价

Table 6 Ecological risk assessment of heavy metals in ceramsite sintered at different temperatures

样品	E_r 值							RI值	潜在生态风险程度
	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb		
C1 175-20	0.01	0.00	0.02	0.11	0.00	0.00	0.09	0.23	轻微
C1 200-20	0.02	0.00	0.04	0.12	0.09	0.01	0.07	0.36	轻微
C1 225-20	0.07	0.00	0.19	0.43	0.29	0.03	0.43	1.45	轻微
C1 250-20	0.13	0.01	0.37	0.29	0.53	0.14	0.33	1.79	轻微

3 讨论

在热处理过程中,重金属的挥发性或稳定性取决于温度^[31]。陶粒BCR分析结果(图5)表明,高温烧结重金属F4态大幅增加,有利于重金属的稳定化,这可能与高温烧结过程铝硅酸盐和磷酸盐矿物的形成和生长有关。XRD结果(图4)证实,陶粒中存在铝硅酸钙($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)和磷钙钴矿($\text{Ca}_{2.6}\text{Co}_{0.4}(\text{PO}_4)_2$)。一方面,低熔点的铝硅酸钙在烧结过程中充当粘结剂^[38],促进了液/固相反应进程,可将重金属原子包熔进无机矿物相基体,如硅酸盐、玻璃相等性质稳定的高强结构,从而增强陶粒中重金属的固化和稳定性;另一方面,陶粒中的重金属,如Pb、Zn和Cu,在热处理过程中通过离子交换、络合等作用,与共存的磷酸根和Ca元素结合形成高度热稳定的配合物,如磷钙钴矿的生成,也可在一定程度上稳定重金属^[39]。

但是,当烧结温度从1150℃升至1250℃,重金属浸出毒性和F1态的占比显著增加,意味陶粒中的重金属发生活化,这可能是由于:1)过高的温度促使稳定的无机矿物(硅酸盐)发生分解,Ca-Al-Si骨架结构遭到破坏,这与XRD检测结果一致($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Ca}_{2.6}\text{Co}_{0.4}(\text{PO}_4)_2$ 峰强度减弱);2)高温环境使化学性质活泼的氯原子插进晶体内部,引起晶格破裂^[36,40],破坏稳定的重金属物种。

4 结论

1) 污泥辅助飞灰水热-热解处置产物在 1 175 °C 以上、焙烧 20 min, 可获得抗压强度、吸水率、堆积密度、氯化物含量、硫含量等指标均满足国家标准 GB/T 17431.1-2010 相应指标的要求的陶粒制品。其中, 1 200~1 250 °C 烧制出了密度等级 900~1 200 级高强陶粒。

2) 高温焙烧过程中形成铝硅酸钙和磷灰石矿物在重金属固化过程中发挥重要作用。陶粒重金属浸出毒性低于 GB 5085.3-2007 标准阈值, 重金属主要形态为 F4 态, 占比超过 85%, 重金属潜在生态风险处于轻微水平 ($E_f < 40$, $RI < 50$)。

3) 重金属在过高的煅烧温度下发生部分活化, 浸出毒性增加, F1 态占比明显增加, 其主要原因可能在于高温与 Cl 元素共同作用破坏稳定的晶体结构。

4) 以污泥辅助飞灰水热-热解处置产物为原料制备陶粒是实现飞灰资源化处置有效途径之一。

致谢: 感谢中国科学院城市环境研究所仪器中心在表征和测试方面提供的技术支持; 感谢余广炜、赖登国等在本研究中给予的宝贵意见。

参考文献

- [1] 蒋旭光, 常威. 生活垃圾焚烧飞灰的处置及应用概况[J]. *浙江工业大学学报*, 2015, 43(1): 7-17.
- [2] 王肇嘉, 顾军, 朱延臣. 生活垃圾焚烧飞灰处置技术现状及发展趋势分析[EB/OL]. 中国建材报. [2021-04-27]. http://www.cbmd.cn/epaper/content/2020-03/30/content_13166.htm, 2020.
- [3] YANG Z Z, TIAN S C, LIU, L L, et al. Application of washed MSWI fly ash in cement composites: Long-term environmental impacts[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(12): 12127-12138.
- [4] 魏国侠, 王承智, 孙磊, 等. 污染底泥与焚烧飞灰混烧陶粒实验研究[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(2): 134-138.
- [5] ZHAN X Y, WANG L A, WANG L, et al. Co-sintering MSWI fly ash with electrolytic manganese residue and coal fly ash for lightweight ceramsite[J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 127914.
- [6] 刘俊鹏, 张曙光, 周建国, 等. 不同烧结助剂对垃圾焚烧飞灰形成陶粒和玻璃化的影响[J]. *环境工程*, 2016, 34(S1): 753-756.
- [7] 陈占. 生活垃圾焚烧飞灰与污泥协同水热-热解处理技术研究[D]. 厦门: 中国科学院大学(中国科学院城市环境研究所), 2020.
- [8] 蒋旭光, 陈钱, 赵晓利, 等. 水热法稳定垃圾焚烧飞灰中重金属研究进展[J]. *化工进展*. [2021-04-27]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2020-1776>.
- [9] ZHANG J J, ZHANG S G, LIU B. Degradation technologies and mechanisms of dioxins in municipal solid waste incineration fly ash: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 250: 119507.
- [10] 庞赞倩, 王宏东, 陈义胜, 等. 城市干污泥热解气化的研究[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(11): 6022-6027.
- [11] 郭晓芳, 宋凤鸣, 杨淇棕, 等. 城镇污水处理厂污泥中高温炭化技术发展和应用现状[J]. *广东化工*, 2020, 47(21): 101-102.
- [12] CHEN Z, YU G W, WANG Y, et al. Fate of heavy metals during co-disposal of municipal solid waste incineration fly ash and sewage sludge by hydrothermal coupling pyrolysis process[J]. *Waste Management*, 2020, 109: 28-37.
- [13] CHEN Z, YU G W, ZOU X Y, et al. Co-disposal of incineration fly ash and sewage sludge via hydrothermal treatment combined with pyrolysis: Cl removal and PCDD/F detoxification[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127632.
- [14] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别: GB 5085.3-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [15] 环境保护部. 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法: HJ 557-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 轻集料及其试验方法 第2部分: 轻集料试验方法: GB/T 17431.2-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [17] LI Y D, WU D F, ZHANG J P, et al. Measurement and statistics of single pellet mechanical strength of differently shaped catalysts[J]. *Powder Technology*, 2000, 113: 176-184.
- [18] 谢胜禹, 余广炜, 李杰, 等. 污泥水热联合热解处理对固相产物中重金属的影响[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(7): 2114-2122.
- [19] 国家环境保护总局. 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法: HJ/T 300-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [20] LI C, XIE S, YOU F, et al. Heavy metal stabilization and improved biochar generation via pyrolysis of hydrothermally treated sewage sludge with antibiotic mycelial residue[J]. *Waste Management*, 2021, 119: 152-161.
- [21] 生态环境部. 生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范(试行): HJ 1134-2010[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [22] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 污水综合排放标准: GB 8978-1996[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [23] XU G R, ZOU J L, LI G B. Effect of sintering temperature on the characteristics of sludge ceramsite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(2): 394-400.
- [24] RILEY C M. Relation of chemical properties to the bloating of clays[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1951, 34(4): 121-128.
- [25] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 轻集料及其试验方法 第1部分: 轻集料: GB/T 17431.1-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [26] 徐振华, 刘建国, 宋敏英, 等. 污泥、底泥与粉煤灰烧结陶粒的工艺研究[J]. *安全与环境学报*, 2012, 12(4): 21-26.
- [27] 金宜英, 王兴润, 杜欣, 等. 城市生活污水处理厂污泥烧结制陶粒技术可行性研究[J]. *有色冶金设计与研究*, 2007, 28(2/3): 210-214.
- [28] 杨珊珊. 城市污水处理厂污泥固化及制备陶粒初探[D]. 北京: 北京工业大学, 2015.
- [29] 刘亚东, 杨鼎宜, 贾宇婷, 等. 超轻污泥陶粒的研制及其内部结构特征分析[J]. *混凝土*, 2014(6): 65-68.
- [30] PONSO I, BERNARDO E. Self glazed glass ceramic foams from metallurgical slag and recycled glass[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 59: 245-250.
- [31] CRANNELL B S, EIGHMYA T T, KRZANOWSKI J E, et al. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate[J]. *Waste Management*, 2000, 20: 135-148.
- [32] NZIHOUA A, SHARROCK P. Calcium phosphate stabilization of fly ash with chloride extraction[J]. *Waste Management*, 2002, 22: 235-239.
- [33] NOWAK B, FRÍAS ROCHA S, ASCHENBRENNER P, et al. Heavy metal removal from MSW fly ash by means of chlorination and thermal treatment: Influence of the chloride type[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 179: 178-185.
- [34] YU J, SUN L S, XIANG J, et al. Vaporization of heavy metals during thermal treatment of model solid waste in a fluidized bed incinerator[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(11): 1122-1126.
- [35] WU S, XU Y, SUN J, et al. Inhibiting evaporation of heavy metal by controlling its chemical speciation in MSWI fly ash[J]. *Fuel*, 2015, 158: 764-769.
- [36] LU P, HUANG Q, BOURTSALAS A C T, et al. Review on fate of chlorine during thermal processing of solid wastes[J]. *Journal of Environmental Science (China)*, 2019, 78: 13-28.
- [37] WANG K S, CHIANG K Y, LIN S M, et al. Effects of chlorides on emissions of toxic compounds in waste incineration: Study on partitioning characteristics of heavy metal[J]. *Chemosphere*, 1999, 38(8): 1833-1849.
- [38] WANG K S, CHIANG K Y, LIN K L, et al. Effects of a water-extraction process on heavy metal behavior in municipal solid waste incinerator fly ash[J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 62(2): 73-81.

- [39] TANG P, ZHOU Y C, XIE Z M. Immobilization of heavy metals in sludge using phosphoric acid and monobasic calcium phosphate[J]. *Journal of Zhejiang University-Science A (Applied Physics & Engineering)*, 2013, 14(3): 177-186.
- [40] LI Z, DENG H, YANG L, et al. Influence of Potassium hydroxide activation on characteristics and environmental risk of heavy metals in chars derived from municipal sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 216-223.

(责任编辑: 金曙光)

Preparation of ceramsites with fly ash originated from sewage sludge-assisted hydrothermal coupled pyrolysis process

LIN Jiajia^{1,2}, ZOU Xiaoyan^{1,*}, WANG Yu^{1,2}, WANG Yin¹

1. Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China

*Corresponding author, E-mail: xyzou@iue.ac.cn

Abstract There is an urgent need to develop non-landfilled treatment and disposal technology for the aim of innocuity and recycling of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash. In this paper, sewage sludge-assisted hydrothermal coupled pyrolysis process was applied to achieve detoxification and dechlorination of MSWI fly ash, while the silico-aluminum component of sludge was contributed to sinter the end-product to make ceramsite. The solidification behavior and mechanism of harmful heavy metals during the roasting process were analyzed in the meantime. The results indicated that high-strength ceramsite with a classified density of 900~1 200 level could be successfully prepared by firing the green pellets for 20 min at the temperature of 1 200~1 250 °C and the optimal compressive strength was up to 19 MPa. Water absorption, harmful substance content (chloride content $\leq 0.0005\%$, sulfur content $\leq 0.22\%$) and other indicators met the requirements of national standards GB/T 17431.1-2010. The calcium aluminosilicate and apatite minerals formed during sintering was conducive to the solidification of heavy metals. The residual fraction accounted for more than 85% of the heavy metals species, and the leaching of heavy metals was lower than the limit in GB 5085.3-2007. The potential ecological risk of heavy metals in the ceramsite was at a slight level as well. Therefore, fly ash originated from sewage sludge-assisted hydrothermal-pyrolysis treatment as raw material for preparing sintered ceramsite is one of the potential ways to realize the safe resource utilization of MSWI fly ash.

Keywords municipal solid waste incineration fly ash; hydrothermal coupled pyrolysis process; sewage sludge; ceramsite; heavy metal