

秸秆灰为添加剂的粉煤灰免烧陶粒的试制

邱 珊¹, 黄 旭¹, 刘子述¹, 马 放^{1,2}, 徐善文²

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 2. 哈尔滨工业大学 宜兴环保研究院, 214200 江苏 宜兴)

摘 要: 为克服粉煤灰免烧陶粒堆积密度高、应用性差的弊端,以秸秆灰为添加剂制备免烧陶粒. 对粉煤灰活性激发机理、原料添加作用和陶粒物相组成(XRD)进行研究,得出制备陶粒的最佳过程参数为:5%的NaOH溶液预处理粉煤灰,成分配比(质量分数)为粉煤灰58.11%、氧化钙4.84%、水泥29.05%、秸秆灰8%. 产品的主要性能指标为堆积密度785 kg/m³,比表面积11.1 m²/g,破碎率2.3%. 对制得陶粒的浸出毒性和基本性能进行检测,结果表明,以秸秆灰为添加剂在一定条件下可制备出用于污水处理领域性能优良的功能陶粒,达到经济节能、变废为宝的目的.

关键词: 粉煤灰;免烧陶粒;秸秆灰;轻质;污水处理

中图分类号: X5

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2013)02-0036-05

Utilization of straw ash as an additive for making unburned fly ash ceramsite

QIU Shan¹, HUANG Xu¹, LIU Zishu¹, MA Fang^{1,2}, XU Shanwen²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. HIT Yixing Academy of Environmental Protection, 214200 Yixing, Jiangsu, China)

Abstract: To overcome the drawbacks of high bulk density and bad applicability, in this study, straw ash was used as an additive to make unburned ceramsite which could be applied to sewage treatment. This method not only broadened the application of the unburned ceramsite and promoted unburned process, but also provided an economical and rational way to dispose fly ash and straw ash from power plant. The activity-excitation mechanism of fly ash, the function of primary components and the phase composition of ceramsite were studied in this research. The optimum process parameters were:5% NaOH solution pretreat fly ash, and the ratio of the components were fly ash of 58.11%, calcium oxide of 4.84%, cement of 29.05% and straw ash of 8%; The main characteristics index of ceramsite were shown as follows: bulk density of 785 kg/m³, specific surface area of 11.1 m²/g, broken rate of 2.3%. The ceramsite was tested on leaching toxicity and basic properties, and the results indicated that it was a proper way to make functional ceramsite of good property used in sewage treatment with straw ash as an additive raw material, and it achieved the purpose of economic energy conservation and waste treating.

Key words: fly ash; unburned ceramsite; straw ash; light; sewage treatment

目前我国粉煤灰陶粒的实际生产均采用烧结法,该方法技术成熟,但能耗高、污染大、成本高.相比之下,免烧法节能环保、成本低廉.我国的免烧陶粒尚处于研制阶段,有研究将其应用于污水

处理领域,但产品存在堆积密度高(一般为800~850 kg/m³)、强度低、比表面积小(一般为2~7 m²/g)等问题,未被推广使用^[1]. 秸秆灰是以秸秆为燃料的发电厂燃烧稻壳和农作物秆等产生的灰分,比表面积大、孔隙丰富、密度低,并且含有大量非晶态SiO₂,可对混凝土材料起到增强改性的作用^[2]. 我国以秸秆为燃料的电厂发展较快,秸秆灰如果没有合理地处理与处置,将造成环境的

收稿日期: 2012-04-10.

基金项目: 国家科技重大专项(2012ZX07201002).

作者简介: 邱 珊(1982—),女,讲师;

马 放(1963—),男,教授,博士生导师.

通信作者: 马 放, mafang@hit.edu.cn.

二次污染,因而秸秆灰的去向成为亟待解决的问题^[3-4].

污水处理用陶粒应具备一定强度,且密度低、比表面积大、孔隙丰富、表面粗糙. 基于上述考虑,本实验通过激发粉煤灰的潜在活性并选用秸秆灰为添加剂的方法制备免烧陶粒,以强度、密度、比表面积为评价指标,确定添加成分及最优配比. 该法制得的免烧陶粒比普通免烧陶粒密度低、比表面积大,可用于污水处理领域,拓宽了免烧陶粒的应用范围,并为电厂粉煤灰、秸秆灰的处理提供一条经济合理的途径,达到经济节能、变废为宝的目的.

1 实 验

1.1 材料和仪器

材料:粉煤灰(哈尔滨市第三火电厂);秸秆灰(哈尔滨市印刷厂);水泥(普通硅酸盐水泥);外加剂.

仪器:RS-232 精密电子天平(上海);BDW1-FW-400A 倾斜式万能高速粉碎机(北京);8411 电动振筛机(上海);BY-300 成球机(长沙);国家统一标准筛(河北);ASAP2020 比表面积分析仪(美国);D/max-γ B 旋转阳极 X 射线衍射仪(日本).

1.2 分析方法

鉴于制备的免烧陶粒用于污水处理过程,采用破碎率表征陶粒的强度,颗粒的表观密度、堆积密度、空隙率、破碎率、含泥量、盐酸可溶率和比表面积的测定方法见文献[5].

以粉煤灰为主要原料,添加适量比例激发剂、水泥、秸秆灰和外加剂,成球后自然养护 20 d,制得陶粒产品,并筛分出粒径为 3~8 mm 的产品进行性能测试,以选择性能满足陶粒要求的工艺条件.

2 结果与讨论

2.1 外加剂用量的确定

粉煤灰是一种人工火山灰质混合材料,本身略有或没有水硬胶凝性能,但具有潜在活性,能在一定条件下发生化学反应,生成水硬胶凝性化合物,成为一种增加强度和耐久性的材料. 制备免烧陶粒的首要任务是选择外加剂激发粉煤灰的潜在活性,并使之发生水化反应,解决陶粒强度问题^[6]. 实验以破碎率为评价指标,对比不同外加剂对陶粒强度的影响.

由表 1 可以看出,加入外加剂后,陶粒破碎率明显降低,由未添加时的 40.4% 最低降至 10%. 粉煤灰未用碱液预处理、只加入钙类物质时,破碎

率仍很高,CaSO₄ 组为 34.1%,高于 Ca(OH)₂ 组的 26.3%、CaO 组的 25.7%. 用碱液预处理后加入钙类物质,破碎率大幅降低,NaOH 溶液预处理时,同时加入 Ca(OH)₂ 破碎率为 11.1%,加入 CaSO₄ 为 12.9%. 加入 CaO 为 10%. 若只用碱液处理,破碎率与未加入外加剂组基本没有区别,NaOH 组为 38.7%,Na₂SiO₄ 组为 39.8%. 与 CaO 同时作用时,NaOH 组高于 Na₂SO₄ 组和 Na₂SiO₄ 组. 以上实验结果表明,将粉煤灰溶于碱液中,可显著激发其潜在活性. 在 OH⁻ 的作用下,粉煤灰颗粒表面的 Si—O 和 Al—O 键断裂,玻璃体结构解体,Si—O—Al 网络聚合体的聚合度降低,活性物质溶出. 当溶液中含有 Ca²⁺ 时,活性物质与 Ca²⁺ 生成水化硅酸钙和水化硅酸铝等胶凝性产物,水化物靠多种引力相互搭接,可显著提高陶粒的强度^[7]. CaO 作用效果优于 Ca(OH)₂,可能是由于 CaO 遇水消解产生热量,促进粉煤灰活性的激发. 体系中引入 SO₄²⁻ 时,与夹杂在粉煤灰颗粒表面的凝胶及溶解于液相中的 AlO₂⁻ 反应生成水化硫铝酸钙晶体,可提高陶粒的早期强度,但会包围在颗粒表面形成一层薄膜,阻止水分子向未水化的粒子内部进行扩散,影响后期水化反应的进行,使陶粒的破碎率有所增加^[8].

表 1 外加剂的作用效果		%
外加剂	用量	破碎率
—	—	40.4
Ca(OH) ₂	10	26.3
CaO	10	25.7
CaSO ₄	10	34.1
NaOH	10	38.7
Na ₂ SiO ₄	10	39.8
NaOH + Ca(OH) ₂	5 + 5	11.1
NaOH + CaSO ₄	5 + 5	12.9
NaOH + CaO	5 + 5	10.0
Na ₂ SiO ₄ + CaO	5 + 5	18.6
Na ₂ SO ₄ + CaO	5 + 5	11.8

在一定范围内,碱液的作用效果与 OH⁻ 质量分数有关,OH⁻ 质量分数越大,碱液作用效果越明显,但当 OH⁻ 质量分数达到一定程度后,继续增加 OH⁻ 质量分数,碱液作用效果不随之增加^[8]. 分别用 2.5%、5%、7.5% 的 NaOH 溶液预处理粉煤灰,氧化钙与粉煤灰质量比为 1:12,陶粒的破碎率分别为 6.3%、3.1%、2.9%,因此,NaOH 质量分数为 5% 较为适宜.

实验考察了氧化钙与粉煤灰的质量比对陶粒

破碎率的影响(5% NaOH 溶液预处理). 由图 1 可知,加入少量 CaO 就能明显增加陶粒强度. 体系加入一定量的 CaO,与活性 SiO_2 、 Al_2O_3 反应生成水化硅酸钙和水化硅酸铝等胶凝性产物,陶粒强度提高. CaO 过量使陶粒破碎率出现波动,可能是由于水化反应后剩余有较多的 f-CaO,引起体系的安定性不良,也可能是 CaO 的消解用水使体系的需求量增大,使其他物质受到抑制^[7]. 从陶粒性能和经济性两方面考虑,选择 CaO 与粉煤灰的质量比为 1:12.

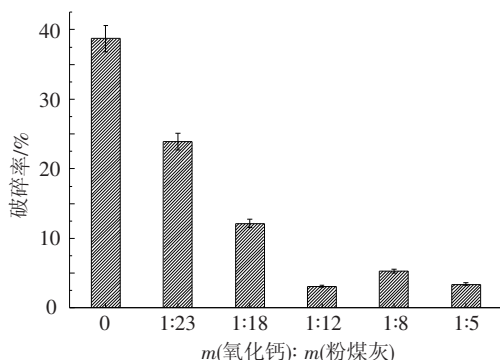


图 1 氧化钙与粉煤灰的质量比对陶粒破碎率的影响

为考察原料对陶粒强度的影响,对制备陶粒进行 X 射线衍射分析. 由图 2 可以看出, a 组原状粉煤灰中只含石英 (SiO_2 , 特征峰 $2\theta = 26.64^\circ$), b 组和 c 组出现水化硅酸钙 ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 特征峰 $2\theta = 29.35^\circ$), c 组 SiO_2 含量最高,且 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 高于 b 组. 表明碱液预处理后,粉煤灰中活性 SiO_2 大量溶出,水化反应明显加强. 结合 CaO 与粉煤灰质量比对破碎率的影响实验可知,陶粒强度为 SiO_2 和 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 共同作用的结果,添加过量 CaO 可使水化硅酸钙增加,但 SiO_2 含量降低,陶粒强度亦降低.

2.2 水泥添加量的确定

水泥为粉状水硬性无机胶凝材料,添加水泥可在一定程度上加快陶粒的硬化速度^[9],增加陶粒强度. 由图 3 可知,在水泥与粉煤灰的质量比为 1:5 ~ 1:2 内,陶粒的破碎率显著降低,可从 17.8% 降至 1.9%,而继续添加水泥比例增至 1.25:1 时为 1%,降低幅度较小. 水泥的添加对陶粒密度的影响不大,堆积密度在 $800 \sim 880 \text{ kg/m}^3$ 、表观密度在 $1\,732 \sim 1\,897 \text{ kg/m}^3$ 内波动,空隙率集中于 52.2% ~ 53.6%,无特殊变化规律.

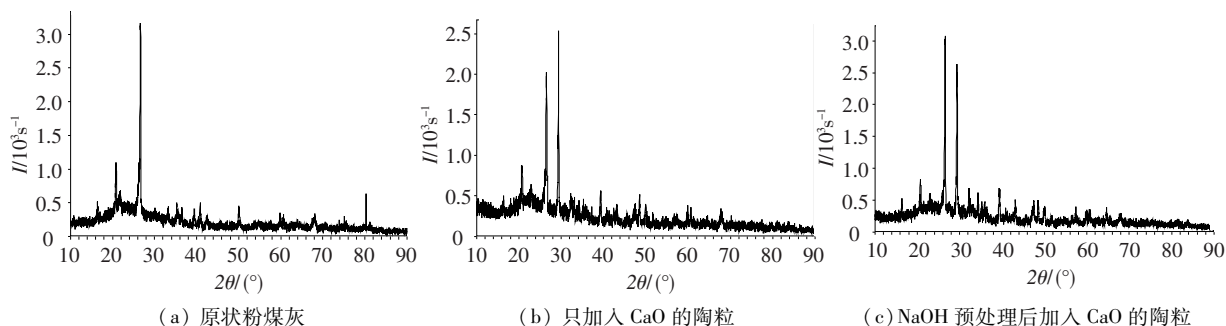


图 2 不同陶粒 XRD 衍射图谱

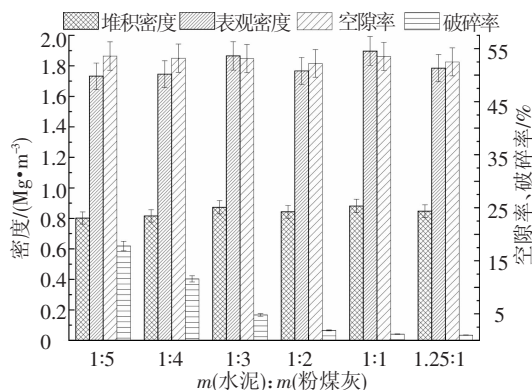


图 3 水泥与粉煤灰的质量比对陶粒性能的影响

以上结果表明,引入一定量的水泥可显著增加陶粒强度. 原因可能是水泥的高碱性为粉煤灰的活化提供了良好的碱性环境,利用其碱性腐蚀

粉煤灰的玻璃体,使其表面变粗糙,从而提高粉煤灰的活性. 同时,水泥自身的水硬性也促进了体系水化反应的进行,在硅酸盐水泥的 4 种熟料矿物中,铝酸三钙、硅酸三钙的水化和凝结硬化速度最快,形成水化铝酸钙、水化硅酸钙胶体,晶体起主要的承力骨架作用,胶体起胶结作用,二者相互交错成网状,使陶粒强度增加. 以上分析可知,水泥对陶粒强度的提高有一定作用,从经济上考虑,选择水泥与粉煤灰的质量比为 1:2 较为合理.

2.3 秸秆灰添加量的确定

秸秆灰是一种可和硅灰媲美的高硅、高活性火山灰材料,在高性能水泥和混凝土材料的制备中有强烈的增强改性作用. 秸秆灰的密度为 $200 \sim 400 \text{ kg/m}^3$,主要化学成分为非晶态 SiO_2 ,加

以利用可参与水化反应. 其结构中除了微米尺度的蜂窝孔($\sim 10\text{ }\mu\text{m}$)外, 还含有大量由凝胶粒子非紧密粘聚而形成的纳米尺度孔隙($< 50\text{ nm}$), 使秸秆灰具有巨大的比表面积($50\text{ }\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$)和超高的火山灰活性^[9], 因此, 以秸秆灰为添加剂可对免烧陶粒的性能产生重要影响.

秸秆灰添加量对陶粒基本性能的影响结果见图 4. 可以看出, 随着秸秆灰添加量的增加, 陶粒的密度呈下降趋势, 在添加量从 0 增至 14%, 陶粒的堆积密度从 843 下降至 703 kg/m^3 , 表观密度由 1 767 降至 1 611 kg/m^3 . 陶粒的空隙率由 52.2% 上升至 56.3%, 破碎率由 1.9% 逐步上升至 6.2%, 添加量达到 8% 后, 破碎率增幅较大.

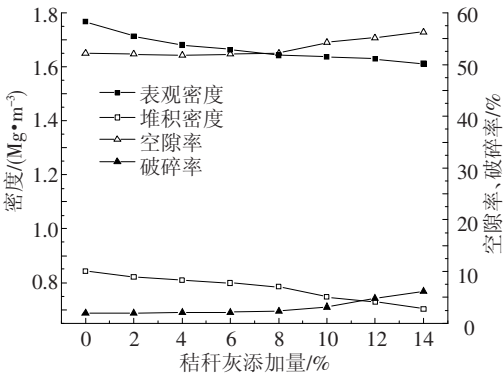


图 4 秸秆灰添加量对陶粒性能的影响

秸秆灰密度低且具有丰富的孔隙结构, 加入混合体系后, 制备的陶粒密度显著降低. 但秸秆灰对陶粒强度并无增强作用, 相反, 强度随秸秆灰添加量的增加而降低. 对加入 8% 的秸秆灰进行 X 射线衍射分析, 相比于图 2(c), 图 5 表明加入秸秆灰后, 陶粒的 SiO_2 和 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 含量均降低, 是因为秸秆灰中含有碳粒, 影响粉煤灰的激发和水化反应的进行, 减少水化物的生成, 陶粒强度下降^[10]. 添加 8% 秸秆灰对陶粒的物相组成影响不大.

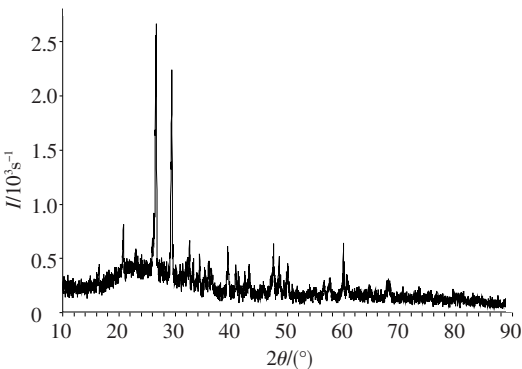


图 5 加入 8% 秸秆灰陶粒的 XRD 衍射图谱

秸秆灰的添加量对陶粒比表面积的影响结果如图 6 所示. 随着秸秆灰的添加, 陶粒比表面积

呈递增趋势, 未添加时为 4.9 m^2/g , 添加量 14% 时为 13.8 m^2/g . 由于秸秆灰具有丰富的孔隙结构, 尤其是大量由凝胶粒子非紧密粘聚而形成的纳米尺度孔隙($< 50\text{ nm}$)的存在, 使制得陶粒比表面积显著增加. 较大的比表面积可增强陶粒的吸附性, 并可能对微生物起到更好的亲和作用. 因此, 以秸秆灰为添加剂制备的免烧陶粒更符合污水处理用陶粒的标准.

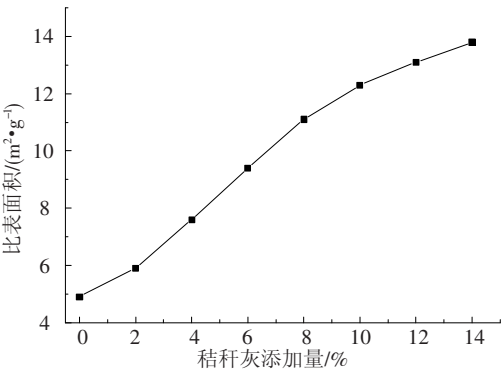


图 6 秸秆灰添加量对陶粒比表面积的影响

综合考虑各方面性能, 选择秸秆灰添加量为 8% 时较为适宜. 结合前文实验, 最终确定免烧陶粒的制备方式为 5% 的 NaOH 溶液预处理粉煤灰, 成分配比为粉煤灰 58.11%、氧化钙 4.84%、水泥 29.05%、秸秆灰 8%. 由此制得陶粒的堆积密度为 785 kg/m^3 , 表观密度为 11.1 m^2/g , 破碎率为 2.3%. 制得陶粒比普通免烧陶粒密度低、比表面积大.

2.4 陶粒应用性评价

2.4.1 陶粒浸出毒性检测

制备陶粒用于水处理过程, 应对其进行浸出毒性检测. 将制成粉煤灰-秸秆灰免烧陶粒浸泡于水中 30 d, 测定重金属污染物的质量浓度, 结果如表 2 所示. 可以看出, 制成陶粒浸出毒物均在限值范围之内, 符合陶粒安全性要求.

表 2 陶粒浸出毒性检测			$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
分析方法	危害成分	检测结果	限值
原子吸收光谱	Cu	0.150 4	100
	Cd	未检出	1
	Zn	0.003 57	100
等离子体发射光谱	As	0.001 73	5
	Cr	0.021 05	0.1
	Hg	0.002 06	15

2.4.2 陶粒基本性能检测

陶粒基本性能检测结果见表 3. 可以看出, 制备的免烧陶粒各项指标均符合《水处理用人工陶粒滤料》(CJ/T 299—2008) 的标准, 可用于水处理领域.

表 3 陶粒基本性能检测

项目	破碎率/%	含泥量/%	盐酸可溶/%	空隙率/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
制备陶粒	2.3	0.8	1.2	52.2	11.1
标准	≤6	≤1	≤2	≥40	≥0.5

3 结 论

1) 秸秆灰为添加剂制备免烧陶粒的最佳过程参数为 5% 的 NaOH 溶液预处理粉煤灰, 成分配比为粉煤灰 58.11%、氧化钙 4.84%、水泥 29.05%、秸秆灰 8%。产品的主要性能指标是堆积密度为 785 kg/m³, 比表面积为 11.1 m²/g, 破碎率为 2.3%。

2) 粉煤灰经碱液预处理后, 活性 SiO₂ 大量溶出, 水化反应明显加强。免烧陶粒物相组成主要为水化硅酸钙和石英, 二者对陶粒强度均有影响。添加 8% 秸秆灰对系统的物相组成影响不大。

3) 秸秆灰为添加剂可降低免烧陶粒的密度, 并使其比表面积显著增加。陶粒基本性能指标及浸出毒性均符合《水处理用人工陶粒滤料》的要求, 可用于污水处理领域。该法在一定程度上克服了免烧陶粒的弊端, 为电厂粉煤灰、秸秆灰的处理处置提供一条经济合理的途径, 具有一定的环境效益、经济效益和社会效益。

参考文献

[1] 王会平. 免烧结粉煤灰生物陶粒滤料研制及在曝气生物滤池中的应用研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2007.
[2] MEHTA P K. Rice husk ash: a unique supplementary cementing material [M]. Canada: Communication

Group—Publish, 1992.
[3] ZENG Xianyang, MA Yitai, MA Lirong. Utilization of straw in biomass energy in China [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11(5): 976–987.
[4] SUN Yunjuan, JIANG Jianchun, ZHAO Shuheng. A review on the utilization of straw ash [J]. Biomass Chemical Engineering, 2011, 45(6): 35–42.
[5] 中华人民共和国建设部. CJ/T 299—2008, 水处理用人工陶粒滤料[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
[6] SHI Caijun, ROBERT L D. Acceleration of the reactive of fly ash by chemical activation [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(1): 15–21.
[7] 柯国军, 杨晓峰, 彭红, 等. 化学激发粉煤灰活性机理研究进展[J]. 煤炭学报, 2005, 30(6): 366–370.
[8] SHI C, DAY R L. Early strength development and hydration of alkali-activated blast furnace slag/fly ash blends [J]. Advances in Cement Research, 1999, 11(4): 189–196.
[9] 欧阳东, 陈楷. 稻壳灰显微结构及其中纳米 SiO₂ 的电镜观察[J]. 电子显微学报, 2003, 22(5): 390–393.
[10] CORDEIRO G C, FILHO R D T, FAIRBIRN E M R. Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete[J]. Materials and Structures, 2009, 42: 983–992.

(编辑 刘 彤)