



利用固体废弃物及污染土壤制备烧结砖和陶粒研究进展

范振辉¹, 丁亮², 夏威夷², 金鑫^{1,3}, 谷成^{1,✉}, 曲常胜^{2,✉}

1. 南京大学环境学院, 南京 210008; 2. 江苏省环保集团有限公司江苏省环境工程技术有限公司, 江苏省生态环境保护地下水污染防治工程技术中心, 南京 210036; 3. 南京师范大学环境学院, 南京 210023

摘要 随着工业发展, 我国固体废弃物的产生量不断增加, 而固体废弃物的处理处置和资源化利用是当下面临的重要挑战。填埋作为处理固体废弃物的传统方法存在土地占用和污染等诸多问题。此外, 我国存在大量的场地污染土壤, 由于其修复成本高、处理技术不成熟, 污染土壤的处理处置难题也引起了广泛关注。而污泥、粉煤灰和污染土壤等固体废弃物的主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 利用其制备烧结砖和陶粒被认为是一种有效降低重金属危害和资源化利用的方法。在烧结过程中, 矿物组分液化促进了重金属与铝硅酸盐之间的反应以及重金属价态的转换, 使得重金属在砖块和陶粒中被有效固定。其固定方式包括形成稳定的矿物, 被包裹在固体基质中, 或转化为低迁移率的价态等。本研究总结了含重金属污染的污泥、粉煤灰、尾矿以及污染土壤等固体废弃物制备烧结砖和陶粒的研究进展, 概括了制备烧结砖和陶粒的工艺流程及工艺条件, 分析了影响重金属稳定化的因素, 并对利用污染土壤等固体废弃物制备烧结砖和陶粒的可行性进行总结和展望。

关键词 烧结砖; 陶粒; 重金属; 固定化; 资源化利用

固体废弃物主要是指生产或生活中产生的固体废弃物, 包括生活垃圾、工业固体垃圾和危险性固体废弃物。目前, 我国工业固体废弃物的堆积面积已经超过 667 km^2 , 城市生活垃圾的年产生量超过 $60 \times 10^8 \text{ t}^{[1]}$ 。部分固体废弃物如污泥、灰渣等含有大量的重金属, 如果处置不当, 重金属会释放到环境中对生态环境和人体造成严重的危害。例如 Pb、Cd 和 Cr 会在肝脏、肾脏、肺和其他器官中积聚, 导致白血病、癌症、肺炎和其他恶性疾病^[2]。如图 1 所示, 中国近几年的污泥、城市固体焚烧飞灰和尾矿的产量逐年增加^[3]。此外, 陈印军等^[4]研究发现, 我国农田土壤受污染率逐年上升, 1989 年受污染农田占比为 4.6%, 2011 年该比例达到 21.5%, 且以重金属污染为主。我国铅锌冶炼场地土壤中铅的最高浓度甚至达到 $310\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1[5]}$ 。由于污染面广、量大和危害性强, 治理土壤等固体废弃物重金属污染迫在眉睫。

传统的对于含重金属的固体废弃物的处置方法主要是填埋, 但存在着资源浪费、土地占用和重金属淋溶污染地下水等问题。固化/稳定化技术可以通过物理过程或者化学反应来固定重金属, 固化过程主要依靠固化剂来将重金属包裹在水合反应产生的水合硅酸盐中, 化学稳定则是通过化学反应将有毒物质转化为溶解度或者毒性较低的形式。固化/稳定化技术具有处理效率高和操作简单等优点, 但也存在着药剂投入成本高和无法保持长期稳定性的问题。分离技术是指在微生物和特定化学试剂的作用下, 从固体废弃物中提取重金属, 一般通过添加水和酸等作为洗涤剂来去除重金属。现有的研究表明, 磺酸菌和嗜酸菌可用作提取重金属的微生物^[6]。分离技术的缺点在于需要对产生的废水进行后续处理。对于重金属污染土壤, 还可以采用电动修复或者植物修复。比如, 利用电场将土壤中的重金属以电迁移等方式从污染土壤中去除, 但电动修复的能耗成本较高^[7]。植物修复技术利用富集重金属的植物来去除土壤中的重金属, 虽然成本低、可操作性强, 但是存在

收稿日期: 2023-12-05 录用日期: 2024-04-12

基金项目: 江苏省环保集团科技项目计划 (JSEP-TZ-2021-1009-RE)、国家重点研发计划资助项目 (2023YFC3709600)、江苏省自然科学基金资助项目 (BK20221565)

第一作者: 范振辉 (2000—), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境过程与污染控制技术, 522022250015@smail.nju.edu.cn ✉通信作者: 谷成 (1974—), 男, 博士, 教授, 研究方向为环境过程与污染控制技术, chenggu@nju.edu.cn; 曲常胜 (1984—), 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向为土壤地下水污染防治技术, quchangsheng@jsep.com

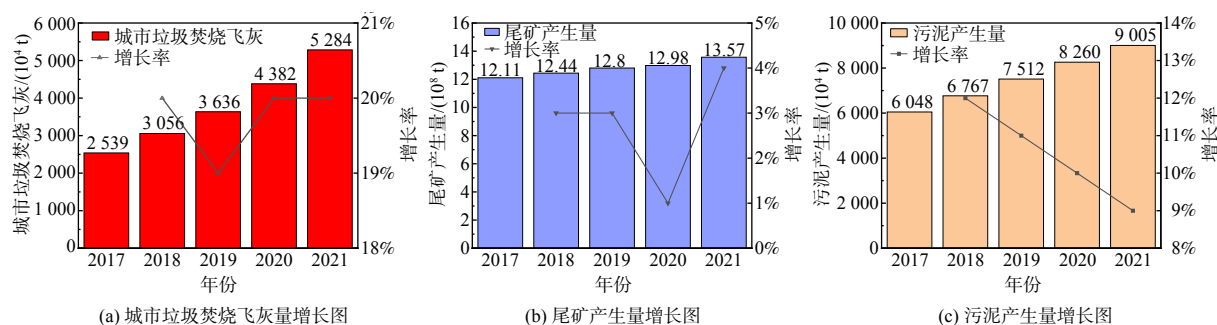


图1 中国部分固体废物产生量

Fig. 1 Selected solid waste generation in China

修复周期长、去除量少和修复作用单一等问题^[8]。

一些固体废弃物的主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 ，这与粘土的主要成分相似，因此将其制备成烧结砖和陶粒为固体废弃物处置和资源利用提供了替代解决方案。烧结砖和陶粒作为建筑材料被广泛运用，如果重金属泄露会对人体健康造成极大的危害。因此，除了考虑烧结砖和陶粒的可用性和耐用性外，也要考虑重金属固定的效率。然而，利用固体废弃物制备烧结砖和陶粒的过程中，因重金属类别、原料种类和烧制条件的差异，可能会造成固定重金属效果不同，甚至会影响其资源化利用的可行性。

1 烧结砖及陶粒

1.1 烧结砖制备流程

烧结砖作为主要的建筑材料之一，是由粘土、粉煤灰等制备而成，其主要成分是 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 等。烧结砖的典型制备流程包括原料预处理、加水搅拌、陈化、压制成型、烘干、烧制和冷却。原料预处理主要是烘干和研磨，使得原料中颗粒的粒径适当，加水搅拌使得原料易压制成型。在烧制过程中，升温速率不易过高，否则因内外受热不均而造成砖体开裂。烧制温度也要保证适度，不仅要避免砖块的强度不够，还要避免出现过烧等情况。

1.2 陶粒制备流程

陶粒的生产工艺一般包括：原材料预处理、配料、成型、预烧、烧结和冷却等生产过程。在烧结的过程中，原料在高温下出现液相，使得原料可以流动并具有一定的黏度。然而由于有机物等的分解会产生一定的气体，陶粒会发生膨胀，这样就产生了多孔的陶粒。图2中展示了利用固体废弃物和粘土制备烧结砖及陶粒的流程。

1.3 烧结砖和陶粒的制备条件

制备烧结砖和陶粒的原料主要成分包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 和 MgO 等。由于在高温条件下， SiO_2 和 Al_2O_3 生成莫来石等矿物导致烧结砖和陶粒硬度增强，而 Fe_2O_3 、 CaO 和 MgO 等作为助熔剂可促进液相形成从而减少烧结砖的孔隙。RILEY^[9] 的研究表明膨胀陶粒的原料化学组成需要位于三元相图中的阴影区域内，此时原料组成中 SiO_2 占比 52%~79%， Al_2O_3 占比 8%~25%，助熔剂占比 8%~24%。此外，制备膨胀陶粒还需要满足两个条件：原料内有合适比例的在高温下释放出气体的物质；原料在高温下能够产生足够的玻璃相来包裹产生的气体。原料在高温条件下可产生气体的物质主要包括有机物、碳酸盐、硫化物以及氧化铁，因此可将富有此类物质的固体废弃物作为辅助原料制备陶粒。

2 利用固体废弃物及污染土壤制备烧结砖及陶粒

2.1 利用污泥制备烧结砖和陶粒

污水处理厂排放的污泥中主要的高浓度重金属包括 Pb、Cd、Cr、Zn 和 Ni 等^[10-11]。污泥中含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 和 Fe_2O_3 等主要氧化物，其矿物成分与粘土相似，在烧结砖和陶粒的制造中被广泛用作粘土的

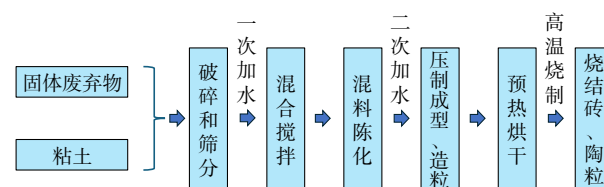


图2 利用固体废弃物和粘土制备烧结砖及陶粒的简易流程图

Fig. 2 Simple flow chart for the preparation of sintered bricks and ceramic granules from solid waste and clay

部分替代品。此外，由于其高热值，污泥不仅可以用作原料，还可以作为砖块生产过程中的燃料^[12]。

MAKNI 等^[13] 在 850 ℃ 下，将含有 0%、8%、10% 和 12% 脱墨纸污泥的粘土烧制成砖块，结果表明，随着污泥掺入比例的增加，砖块孔隙率增加、抗压强度降低，但仍高于所需要的强度值。掺入 12% 污泥的砖块的浸出实验结果表明重金属浓度均低于限值。GOE 等^[14] 和 YARAS^[15] 也在将造纸污泥掺入土壤烧制砖块的研究中得到类似的结果。ZHANG 等^[16] 将含有不同含量电镀污泥的粘土在 950 ℃ 下烧制 3 h 形成烧结砖，在烧制过程中由于有机物脱水和热分解引起的气体膨胀，这会导致含有电镀污泥的砖块中孔隙的孔径和数量增加。添加 10wt% 电镀污泥后，砖块的点火质量损失和吸水率分别增加了约 4% 和 0.8%，表观孔隙率也从 1.8% 增加到 3.15%。浸出测试的结果表明，当电镀污泥的添加比例约为 6wt% 以下时，Cu、Ni、Zn 和 Cr 等的浸出浓度低于中国标准。HASSAN 等^[17] 将铁砷污泥和土壤混合，烧制砖块的温度控制在 900~1 000 ℃ 之间。他们的实验结果表明随着污泥比例的增加，制备砖的抗压强度先增大后降低，而砖块的吸水率不断增加。含 3% 污泥混合砖的砷和铁浸出含量低于孟加拉国饮用水标准的可接受限值。表 1 展现了其他研究中利用市政和工业污泥等制备烧结砖的主要参数及性能。

表 1 利用污泥制备烧结砖的主要参数及性能

Table 1 Main parameters and properties of sintered bricks prepared from sludge

原料	污泥含量/%	重金属种类	烧结温度/ ℃	抗压强度/ MPa	吸水率/%	浸出浓度是否 低于标准	参考文献
印染污泥、粘土	10	As、Cr、Cd、Cu、Pb	1 100	24.5	11.4	是	[18]
工业干污泥、粘土	10	Cd、Cr、Cu、Zn、Ni等	1 000	>15	<10	是	[19]
市政污泥、煤矸石和页岩	5	Cd、Pb、Cr、Zn、Ni等	1 050	20.4	12.29	是	[20]
电镀污泥、红土和粘土	10	Cr、Cu、Zn、Ni	1 050	15.66	6.76	是	[21]
污泥、铁尾矿、煤矸石和页岩	6	Cu、Pb、Zn、Cr	1 100	14.24	15.72	是	[22]
市政污泥、粘土	12	Cu、Zn、Cr、Cd、Pb等	1 100	>10	<19	是	[23]
电镀污泥、红土和玻璃粉	20	Cu、Zn、Cr、Ni	950	50.24	7.73	是	[24]

用污泥制备陶粒的优势是显而易见的。污泥陶粒具有多孔结构和高强度的特点，可用作建筑保温材料、土壤改良剂、水处理材料等。XU 等^[25] 将干污泥、水玻璃和黏土混合物在 1 000 ℃ 下，烧制 10 min 来制备陶粒，并通过浸出试验研究了烧结温度、pH 和 H₂O₂ 浓度对陶粒中 Cr⁶⁺ 稳定性的影响。结果表明：当温度高于 900 ℃ 时，Cr⁶⁺ 的浸出率变化不大，pH 和 H₂O₂ 浓度对 Cr⁶⁺ 的浸出率均有一定影响，浸出浓度低于中国环保局标准规定的限值。

2.2 利用粉煤灰制备烧结砖和陶粒

粉煤灰是一种由燃煤火力发电厂产生的火山灰材料。粉煤灰中含有许多不同迁移率的微量重金属^[26-27] 以及 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 和 CaO 等组分。在制备烧结砖的过程中加入粉煤灰，不仅可以减少粘土的消耗，还减少了环境污染和垃圾填埋负担。

许多研究都证明了粉煤灰掺入粘土等原料制备烧结砖来用作建筑材料的可行性^[28-32]。XU 等^[33] 进行了高体积比粉煤灰代替黏土的烧结砖研究。实验结果表明：混合物的塑性指数随着粉煤灰的占比增加而急剧下降，但是添加剂能有效地改善混合物的塑性。SUTCU 等^[34] 对含粘土、粉煤灰和底灰的砖的性能进行了研究，根据毒性特征浸出程序 (TCLP)，评估了烧制砖中镉、铬、铜、汞、镍和铅等重金属的浸出情况。他们的实验结果表明：与 1 050 ℃ 烧制砖相比，950 ℃ 烧制砖的表观孔隙率和吸水率略低，但堆积密度和导热系数略高；粉煤灰含量的增加导致砖的表观孔隙率和吸水率增加，但堆积密度和导热系数降低；烧制砖样品的重金属浸出浓度低于环保署对危险固体废弃物毒性特性的最大允许限值。

利用粉煤灰制备的陶粒具有质量轻、多孔、强度高和抗冻融等优点，可以广泛地运用在建筑材料和吸附过滤材料中^[35-37]。QIN 等^[38] 评估从石灰泥、粉煤灰和一些添加剂在 1 000~1 100 ℃ 的温度下通过造粒烧结来生产具有高吸水性和表观孔隙率的陶粒的可行性。添加 40wt% 石灰泥、55wt% 煤粉和 5wt% 硅藻土的陶粒在 1 050 ℃ 烧成后，表现出最佳堆积密度为 0.74 g·cm⁻³，24 h 吸水率为 39.03%，表观孔隙率为 49.49%，

圆筒抗压强度为 4.73 MPa。

2.3 利用尾矿制备烧结砖和陶粒

金属尾矿含有大量有毒有害物质,一些重金属(As、Cd、Cu、Pb、Zn、Cr 和 Mn)的含量高达 100~150 000 mg·kg⁻¹[39-40]。由于铁尾矿中铁含量高,而二氧化硅含量较低,用其造砖会增加砖块的收缩率和堆积密度,降低砖的强度,从而导致砖不能满足标准的要求。CHEN 等[41]以适当的百分比添加粘土和粉煤灰可来弥补铁尾矿生产砖块的缺点。结果表明,在最优条件下,烧结砖的力学强度和吸水率为 20.03~22.92 MPa 和 16.54%~17.93%,其他物理性能和耐久性均较好。产品的主要矿物相为赤铁矿、石英、钙长矿和磷石英。LI 等[42]研究了铅锌尾矿中重金属的浸出与原料中(SiO₂+Al₂O₃)/(Fe₂O₃+CaO+MgO)比值(定义为 SA/FCM 比值)、SiO₂:Al₂O₃ 和 Fe₂O₃:CaO:MgO 之间的关系。结果发现,随着 SA/FCM 的值增加,Cd、Cu 和 Pb 的浸出行为一致,表现浸出浓度先降低后增加,而 Zn 的浸出浓度则是先增加后降低。随着 SiO₂:Al₂O₃ 比的增加,Cu 和 Pb 的浸出浓度均下降,Cd 的浸出浓度呈现先减小后增大的趋势,而 Zn 的浸出浓度先快速上升,后急剧下降。随着 Fe₂O₃:CaO:MgO 中 Fe₂O₃ 相对含量的降低,Cd、Cu、Zn 和 Pb 的浸出浓度均先升高后降低。周伟伦等[43]利用铁尾矿、粉煤灰和废玻璃制备烧结砖。结果表明,最佳工艺条件是铁尾矿、粉煤灰、玻璃的配比为 6:2:2,烧结温度为 1 100 °C。在最佳条件下,烧结砖的抗压强度为 124 MPa,吸水率为 4.6%,烧结砖的 Cu、Pb、Zn 重金属浸出浓度均低于中国标准阈值。

LUO 等[44]研究了利用铅锌尾矿和粉煤灰结合生产陶粒并实现重金属固化的可行性。结果表明,当铅锌尾矿含量小于 30wt% 时,制备的陶粒重金属浸出浓度满足中国标准。此外,Pb 和 Zn 的存在降低了陶粒的表观密度、抗压强度和吸水率。陶粒的凝固可能与形成晶体(如 Pb₃(AsO₄)₂ 和 ZnFe₂O₄)的化学作用和包封的物理作用有关。杜芳等[45]以铁尾矿、粉煤灰和污泥为原料制备陶粒。研究表明,铁尾矿、粉煤灰、污泥的最佳配比为 40.3:44.7:15。在不同浸出条件下只有 Cu、Zn 和 Pb 能够检出而且其浸出浓度非常低。陶粒主要晶相为:石英、赤铁矿、钠长石、钙长石。烧结后,陶粒出现了钙长石硅铝盐类新物质,这对重金属的稳定起到了积极的作用。

2.4 利用其它固体废弃物制备烧结砖和陶粒

HE 等[46]利用赤泥和黄河淤泥制备烧结砖,根据烧结收缩率和吸水率确定最佳赤泥添加量为 40%,烧结温度为 1 050 °C。研究结果表明,在最佳制备条件下,烧结砖的失重、收缩率、吸水率和抗压强度分别为 8.91%、7.49%、17.91% 和 39.1 MPa,满足普通砖的要求。根据重金属浸出实验表明,浸出液中所有重金属含量均未超过中国标准规定的阈值,具有可靠的安全性。

SHAO 等[47]以焚烧飞灰、污泥和污染土壤为主要原料制备陶粒,随后加入一定比例的粘土作为添加剂。焚烧飞灰、污泥、污染土壤和粘土的原料比例控制在 30%:40%:15%:15%,在 1 150 °C 烧制得到的陶粒表现出以下优异的性能参数:1 h 吸水率为 0.97%,堆积密度为 998.7 kg·m⁻³,圆柱抗压强度为 37.84 MPa。此外,重金属的浸出量远低于中国标准。陶粒中重金属的固定化主要是由玻璃相包封和与重金属形成新的晶相引起的。

2.5 利用污染土壤制备烧结砖和陶粒

崔长颢等[48]选取某砖窑以 70% 的比例掺加重金属污染土壤替代页岩开展工业化试验,结果表明砖块在使用过程中的重金属浸出风险较低。但 As 显示出较高的浸出率,这是因为 As 在高温烧结条件下可以形成可溶性砷酸盐类物质并以残渣态的形式固存于砖块表层中,酸浸极易将 As 析出。徐佳丽等[49]以 30% 轻度重金属污染土壤配 70% 页岩制作砖坯,生产的烧结砖对砷、铬、铅的固化率分别为 22%、100%、61%,排放烟气中重金属污染物浓度满足相关标准,其浸出重金属浓度显著低于标准限值。杨威等[50]将铬污染土壤和粉煤灰混合后高温烧结制备陶粒,以 Cr⁶⁺的浸出浓度和陶粒强度为评价指标,通过正交实验筛选出最佳工艺参数。结果表明,添加 25% 的粉煤灰,在 1 120 °C 下烧制 10 min 可得到最佳的陶粒。

LI 等[51]将 2 种典型土壤(即污染粘土和沙土)以不同比例混合,在 1 000~1 200 °C 下煅烧制备陶粒。以陶粒中重金属的浸出率为评价标准,确定了粘土/砂土的最佳配比和烧结温度为 0.6:0.4 和 1 200 °C。研究表明,较高的烧结温度有利于液相的形成,促进了重金属与铝硅酸盐之间的反应和重金属的价态转换。因此,重金属在陶粒中可以通过形成热力学稳定的矿物、包裹在固体基质中、转化为低迁移率的价态等方式被很好的固定。其他的研究也都表明利用污染土壤作为原料制备烧结砖和陶粒具有风险低、可行性高等优点[52-57]。

3 影响烧结砖和陶粒中重金属稳定化的因素

3.1 烧结温度

金属的固定化程度主要取决于烧结步骤，因为粘土与重金属之间的主要结合反应发生在加热和烧结过程中，这也通过达到合适的微观结构来促进材料的物理固结。此外，在高温下，在重金属之间往往会形成高度稳定的相。例如，金属成分往往形成氧化物，比前驱相更难溶解。许多有毒金属的迁移率随着处理温度的升高而降低。

XU 等^[58]研究了污泥陶粒烧结温度对重金属凝固的影响。研究表明，随着烧结温度的升高，试样的 Cd、Cr、Cu 和 Pb 的浸出含量降低。烧结温度从 900 °C 升高到 1 000 °C，4 种重金属浸出浓度大幅度降低。在砖块和陶粒烧结的过程中，随着烧成温度的升高，抗压强度值增加，吸水率值降低。这是由于高温下有利于液相的形成，液相可以填充孔隙，使得重金属可以有效地包裹在固体基质中，减少与浸出液的接触，降低了重金属释放的可能性。

在低于一定温度下，致密化和晶体生长是烧结砖和陶粒中发生的主要过程，重金属不能完全固化在具有膨胀体和半发达晶相的材料中。这意味着这些重金属与烧结砖和陶粒中的化合物之间仅形成弱的物理键，因此重金属容易被浸出，这可能对环境造成有害影响。在较高的温度下，原材料中的重金属可以通过化学和物理转化被截留在晶体结构内部。LI 等^[51]研究目标重金属在 1 200 °C 陶粒中的固定机制，如图 3(a) 所示，从 X 射线衍射 (XRD) 谱图中分析得到，随着烧结温度从 1 050 °C 升高到 1 200 °C，石英的特征峰强度基本保持不变，但一些子峰逐渐减弱甚至消失，说明烧结温度的升高促进了石英的解聚度，并且石英的峰强度降低可以是与矿物形成有关。1 050~1 100 °C 制备的陶粒主要晶体和矿物为石英、钠长石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) 和硅酸铝铅 ($\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)。而当烧结温度超过 1 100 °C 时开始出现新的晶相，如玛格丽特 ($\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$)、莫来石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)、硅酸铝镉 ($\text{CdAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)。新矿物的出现可能归因于在 1 100 °C 以上的烧结温度下液相形成的促进。通过 FactSage 的热力学计算得到了烧结温度为 1 200 °C 时的三元相图。如图 3(b) 所示，1 200 °C 时出现了铝硅酸盐 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$) 和 SiO_2 ，这与 XRD 谱图的结果不符。这是因为受污染土壤中的重金属 (主要是铅和镉) 会与铝硅酸盐发生反应，形成稳定的矿物 (如 $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 $\text{CdAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)，导致 XRD 谱图上没有与铝硅酸盐相关的特征峰。这些重金属转化为热力学稳定的矿物有利于重金属的长期稳定。

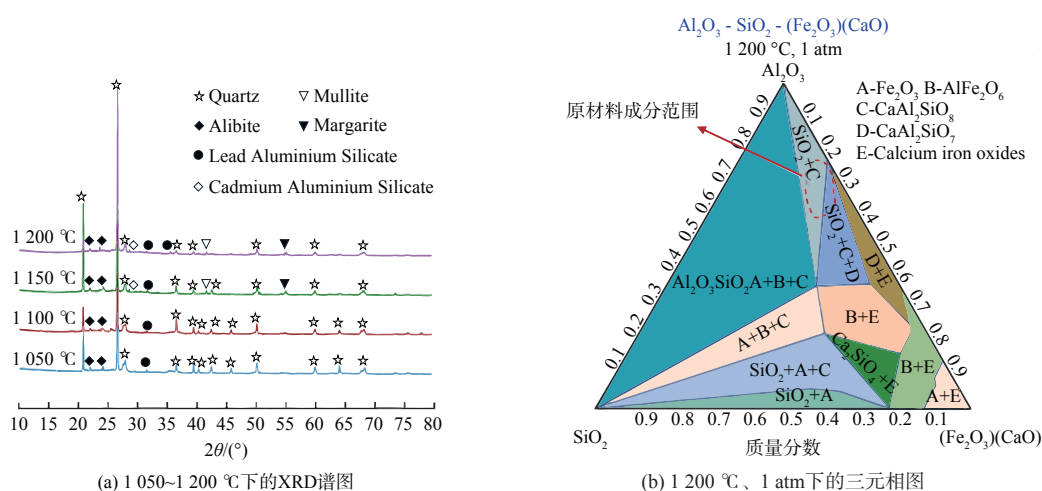


图 3 污染土壤制备陶粒的 XRD 谱图和三元相图^[51]

Fig. 3 XRD spectra of ceramic grains prepared from contaminated soil at (a) 1 050~1 200 °C and (b) ternary phase diagram at 1 200 °C and 1 atm

3.2 化学成分

在高温烧结制备砖块和陶粒的过程中，重金属会转变在尖晶石和硅酸盐结构中，这种变化使得重金属被固定在矿物相中。同时， Fe_2O_3 等物质会促进烧结过程中矿物相的熔化，形成新相，降低烧结温度。原料的

化学成分势必会对烧结砖和陶粒固定重金属的效果造成影响。

LI 等^[42]在实验中发现 SA/FCM 对重金属在烧结砖中的固定特性有很大影响。如图 4 所示 (AB 代表醋酸缓冲溶液, DW 代表去离子水), 在 SiO_2 和 Al_2O_3 含量较高的条件下, 砖的骨架会变得松散, 因为丰富的 SiO_2 和 Al_2O_3 会导致烧结温度的升高, 这意味着重金属和其他化合物之间形成弱物理键而容易浸出。而当 SiO_2 和 Al_2O_3 含量较少时, 形成烧结砖骨架的材料不足。由于膨胀的结构和半发达的结晶相, 重金属不能在烧结砖内完全凝固, 这导致相对较高的重金属浸出率。因此, 当 SA/FCM 比值过高或过低时, 烧结砖中重金属的固定效率都不理想。有研究报道, 较高的 Al_2O_3 含量可以促进烧结砖中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 对母体离子 (Al^{3+} 或 Ca^{2+}) 的取代, 从而防止 Cu 和 Pb 的浸出^[59]。LI 等^[60]发现随着 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的加入, 陶粒中 Zn 和 Cu 的浸出浓度显著降低, 且 Al_2O_3 的加入对 Zn 和 Cu 的浸出性降低更为明显。Cu 和 Zn 大量融入尖晶石结构 (即 ZnAl_2O_4 、 ZnFe_2O_4 、 CuAl_2O_4 和 CuFe_2O_4) 中, 这些尖晶石相是 Cu 和 Zn 的主要寄存相。 SiO_2 的加入也有利于 Zn 的固定。此外, Fe_2O_3 、CaO 和 MgO 可以降低砖组分的共晶点, 使硅酸盐或铝硅酸盐在低共晶点完全反应形成矿物。这些反应有助于生产出具有稳定骨架结构的烧结砖, 达到提高重金属凝固效率的目的。

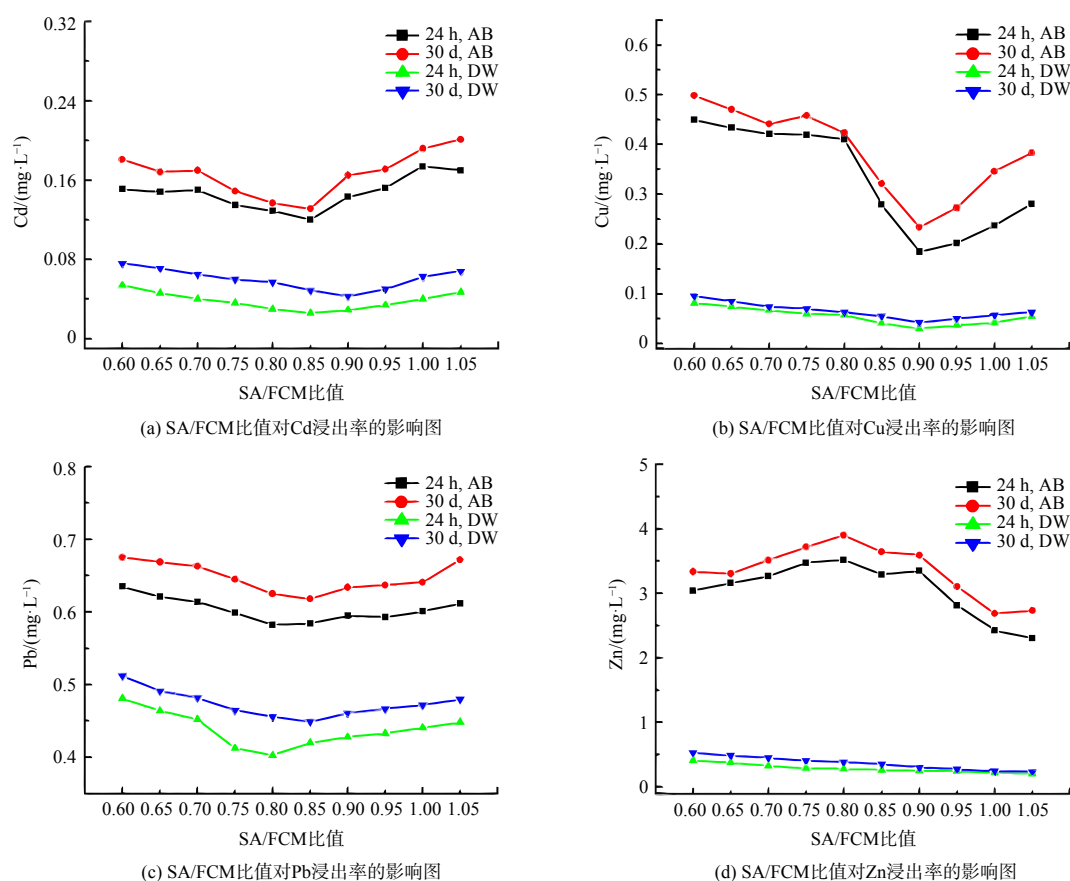


图 4 SA/FCM 比值对 4 种重金属浸出率的影响^[42]

Fig. 4 Effect of SA/FCM ratio on leaching rate of four heavy metals

此外, 当原料中存在较多有机物时, 随着烧结过程中气体的产生, 会造成表观孔隙率和吸水率的增加, 不可避免地增加重金属浸出的风险。废玻璃粉会在相对较低的温度下熔化并产生一些液相, 液相填充在砖基体的孔隙率和表面, 烧制砖的孔隙率和比表面积将大大降低, 有利于防止重金属释放^[61]。

3.3 浸出环境

在砖块和陶粒的使用期间, 它们可能暴露在碱性或酸性环境条件下, 这对重金属的浸出有一定的影响。LI 等^[51]的研究称, 酸性条件比碱性条件更容易浸出陶粒中的重金属, 这是因为一些硅铝酸盐的结构在低 pH 条件下会被破坏。此外, 在浸出过程中, 渗滤液逐渐填充烧结砖和陶粒的表面和孔隙结构, pH 值低时会

破坏一些金属氧化物的化学结构,导致重金属离子的释放。他们还发现环境温度的改变也会对烧结砖和陶粒中重金属浸出有影响,在环境温度为 5~45 °C 范围内,陶粒中 As 和 Cu 的浸出浓度几乎不随温度变化,而 Pb 和 Cd 浸出浓度变化很大。但在 45 °C 下,Pb 和 Cd 的浸出浓度仍不超过 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,低于标准中的限值。此外,Cd 的浸出浓度随环境温度的变化比 Pb 大,这可能是因为 $\text{CdAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 对温度变化比 $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 更敏感。随着温度的升高,重金属化合物的溶解度也相应增加。此外,考虑到烧结砖和陶粒作为建筑材料会被用于房屋、河床等的建造,受酸雨、水力冲刷等外界因素的影响很可能造成破损导致重金属泄露,因此需要结合使用场景来评估其环境风险。

4 总结和展望

综上,本研究总结了利用固体废弃物制备烧结砖和陶粒过程中固定重金属的最新进展。在制备烧结砖和陶粒的过程中,由于高温下出现液相,可通过增加材料强度和减少孔隙率使得重金属被包裹在固体基质中。此外,重金属可以通过转化在尖晶石和硅酸盐结构中、转变成低迁移率和低毒性的化学价态等方式更好地固定在烧结砖及陶粒中。烧结温度、原料化学成分以及浸出环境等因素都会对重金属的浸出造成一定的影响。如污泥、尾矿和粉煤灰等固体废弃物中含有一定量的重金属,如果随意处置会对环境和人体健康造成严重灾害,通过烧结砖和陶粒固定重金属对固体废弃物的资源化利用以及粘土的保护具有重要意义。今后研究可以在以下方向开展。

1) 固体废弃物或污染土壤中重金属种类多,大部分重金属需要 1 000 °C 以上的烧结温度才能达到较好稳定效果,然而部分重金属如 Cd、Hg 等会在高温下会发到大气中造成污染。应进一步展开对固定高温易挥发重金属的机理研究,通过调节原料比例、烧结温度等方法来限制其排放到大气中,还可以选择合理高效的预处理和末端保障技术。

2) 目前针对烧结砖及陶粒固定重金属的研究仅在污泥、粉煤灰和尾矿等少数典型固体废弃物上进行。还有许多被重金属污染的污染土壤和工业固体废弃物等,由于存量难以处理,有很好的研究价值。

3) 目前对于固体废弃物制备烧结砖及陶粒的研究主要是针对重金属的稳定,而一些固体废弃物受有机物如多环芳烃、农药、多氯联苯、邻苯二甲酸酯等污染,针对烧结过程中有机物去除的研究也有重要意义,同时还要考虑排放废气中的污染物并提供合理的末端保障技术。

4) 针对烧结砖及陶粒固定重金属的风险评估在大多数研究中仅为模拟酸雨浸出,然而烧结砖和陶粒作为建筑材料应用场景不同,冻融、碱浸泡、氧化环境、长期浸泡等条件都可能对其应用造成影响,评估的参数应包括硬度、吸水率和浸出浓度等。

参 考 文 献

- [1] 杨珊. 固体废弃物的污染现状与治理措施应用分析[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(6): 99-101.
- [2] RAHMAN Z, SINGH V P. The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, 191(7): 419.
- [3] WANG S, LIU B, ZHANG Q, et al. Application of geopolymers for treatment of industrial solid waste containing heavy metals: State-of-the-art review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 390: 136053.
- [4] 陈印军, 方琳娜, 杨俊彦. 我国农田土壤污染状况及防治对策[J]. 中国农业资源与区划, 2014, 35(4): 1-5+19.
- [5] 黎红娟, 刘宇. 铅锌冶炼场地重金属污染土壤修复技术研究进展[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(6): 81-85.
- [6] DOMINGUEZ-BENETTON X, VARIA J C, POZO G, et al. Metal recovery by microbial electro-metallurgy[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 94: 435-461.
- [7] 骆永明, 滕应. 中国土壤污染与修复科技研究进展和展望[J]. 土壤学报, 2020, 57(5): 1137-1142.
- [8] 朱雅琪, 巫静, 余震, 等. 我国农田土壤重金属污染现状与治理研究进展[J]. 现代农业科技, 2024(5): 115-118+125.
- [9] RILEY C M. Relation of chemical properties to the bloating of clays[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1951, 34: 121-128.
- [10] BELHAJ D, JERBI B, MEDHIOUB M, et al. Impact of treated urban wastewater for reuse in agriculture on crop response and soil ecotoxicity[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(16): 15877-15887.
- [11] YANG J, LEI M, CHEN T, et al. Current status and developing trends of the contents of heavy metals in sewage sludges in China[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2014, 8(5): 719-728.
- [12] ZABANIOTOU A, THEOFILOU C. Green energy at cement kiln in Cyprus—Use of sewage sludge as a conventional fuel substitute[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12(2): 531-541.
- [13] MAKNI H, KHLIF M, BECQUART F, et al. Leaching test for assessing compliance with environmental requirements of fired clay bricks incorporated by deinking paper sludge[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 289: 123155.

- [14] GOEL G, KALAMDHAD A S. An investigation on use of paper mill sludge in brick manufacturing[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 148: 334-343.
- [15] YARAS A. Combined effects of paper mill sludge and carbonation sludge on characteristics of fired clay bricks[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 249: 118722.
- [16] ZHANG M, CHEN C, MAO L, et al. Use of electroplating sludge in production of fired clay bricks: Characterization and environmental risk evaluation[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 159: 27-36.
- [17] HASSAN K M, FUKUSHI K, TURIKUZZAMAN K, et al. Effects of using arsenic-iron sludge wastes in brick making[J]. *Waste Management*, 2014, 34(6): 1072-1078.
- [18] ULLAH S, HASAN M, AHMAD S I, et al. Performance of industrial sludge-amended bricks manufactured in conventional kilns[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2020, 22: 1932-1942.
- [19] WENG C H, LIN D F, CHIANG P C. Utilization of sludge as brick materials[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 7(3): 679-685.
- [20] 张钧羿, 魏建兵, 韩冬, 等. 沈阳市政污泥制备烧结砖的试验探究[J]. *环境工程技术学报*, 2023, 13(3): 1187-1193.
- [21] 吴韵秋, 周欢, 王嘉, 等. 电镀污泥烧结砖的物理力学性能及浸出风险评估[J]. *电镀与涂饰*, 2020, 39(13): 879-886.
- [22] 罗立群, 王召, 魏金明, 等. 铁尾矿-煤矸石-污泥复合烧结砖的制备与特性[J]. *中国矿业*, 2018, 27(3): 127-131+137.
- [23] 马雯, 呼世斌. 以城市污泥为掺料制备烧结砖[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(3): 1035-1038.
- [24] 吴韵秋, 周欢, 毛林强, 等. 添加玻璃粉对掺混电镀污泥砖物理力学性能及浸出毒性的影响[J]. *环境化学*, 2021, 40(6): 1911-1921.
- [25] XU G R, ZOU J L, LI G B. Solidification and leaching behaviours of Cr^{6+} in sludge ceramics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(3): 1031-1035.
- [26] PRASAD B, MONDAL K K. Heavy metals leaching in Indian fly ash[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 50(2): 127-132.
- [27] KOSEGLU K, POLAT M, POLAT H. Encapsulating fly ash and acidic process waste water in brick structure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1): 957-964.
- [28] ÇİÇEK T, ÇİNİN Y. Use of fly ash in production of light-weight building bricks[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 94: 521-527.
- [29] GUPTA N, GEDAM V V, MOGHE C, et al. Investigation of characteristics and leaching behavior of coal fly ash, coal fly ash bricks and clay bricks[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2017, 7: 152-159.
- [30] LEIVA C, ARENAS C, ALONSO-FARIÑAS B, et al. Characteristics of fired bricks with co-combustion fly ashes[J]. *Journal of Building Engineering*, 2016, 5: 114-118.
- [31] LEIVA C, RODRIGUEZ-GALÁN M, ARENAS C, et al. A mechanical, leaching and radiological assessment of fired bricks with a high content of fly ash[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(11): 13313-13319.
- [32] GUPTA N, GEDAM V V, MOGHE C, et al. Comparative assessment of batch and column leaching studies for heavy metals release from coal fly ash bricks and clay bricks[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2019, 16: 100461.
- [33] LINGLING X, WEI G, TAO W, et al. Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio[J]. *Construction and Building Materials*, 2005, 19(3): 243-247.
- [34] SUTCU M, ERDOGMUS E, GENÇEL O, et al. Recycling of bottom ash and fly ash wastes in eco-friendly clay brick production[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 233: 753-764.
- [35] FANG W, CHENG X, SUN C-J, et al. Optimization of the fabrication of sustainable ceramics adsorbent from coal fly ash/waterworks sludge/waste glass for decolorization of malachite green[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2023, 2023: 8581697.
- [36] 杨学子, 刘玉忠. 粉煤灰陶粒对水体中磷的吸附性能研究[J]. *环境生态学*, 2022, 4(11): 103-107+114.
- [37] 屈湃, 王倩, 黎佳全, 等. 粉煤灰基免烧陶粒的表面沸石化及其对 Cu^{2+} 吸附性能研究[J]. *现代技术陶瓷*, 2022, 43(2): 118-128.
- [38] QIN J, CUI C, CUI X, et al. Preparation and characterization of ceramics from lime mud and coal fly ash[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 95: 10-17.
- [39] CHEN G, WANG M, LIU Z, et al. The biogeophysical effects of revegetation around mining areas: A case study of Dongsheng mining areas in Inner Mongolia[J]. *Sustainability*, 2017, 9(4): 628.
- [40] KONG X, GUO Y, XUE S, et al. Natural evolution of alkaline characteristics in bauxite residue[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 143: 224-230.
- [41] CHEN Y, ZHANG Y, CHEN T, et al. Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings[J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(4): 2107-2111.
- [42] LI C, WEN Q, HONG M, et al. Heavy metals leaching in bricks made from lead and zinc mine tailings with varied chemical components[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 134: 443-451.
- [43] 周伟伦, 廖正家, 陈涛, 等. 利用铁尾矿制备烧结砖的可行性及烧结固化机理[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(5): 1670-1678.
- [44] LUO Z, GUO J, LIU X, et al. Preparation of ceramics from lead-zinc tailings and coal gangue: Physical properties and solidification of heavy metals[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 368: 130426.
- [45] 杜芳, 刘阳生. 铁尾矿烧制陶粒及其性能的研究[J]. *环境工程*, 2010, 28(S1): 369-372+402.
- [46] HE H, YUE Q, SU Y, et al. Preparation and mechanism of the sintered bricks produced from Yellow River silt and red mud[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 203-204: 53-61.
- [47] SHAO Y, SHAO Y, ZHANG W, et al. Preparation of municipal solid waste incineration fly ash-based ceramics and its mechanisms of heavy metal immobilization[J]. *Waste Management*, 2022, 143: 54-60.
- [48] 崔长颢, 杨柳阳, 王雪娇, 等. 利用含重金属土壤制备烧结砖可行性及环境安全性研究[J]. *环境工程技术学报*, 2023, 13(1): 312-317.
- [49] 徐佳丽, 黄国蕾, 陈云嫩. 轻度重金属污染土壤建材资源化及其环境影响[J]. *中国资源综合利用*, 2023, 41(1): 85-88+98.
- [50] 杨威, 陈一萱, 王海超, 等. 铬污染土壤-粉煤灰陶粒制备工艺研究[J]. *功能材料*, 2018, 49(9): 9169-9173+9179.
- [51] LI C, SONG B, CHEN Z, et al. Immobilization of heavy metals in ceramics prepared using contaminated soils: Effectiveness and potential mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2023, 310: 136846.
- [52] 刘敏, 张伊珊, 刘骁勇, 等. 铬污染土壤生产烧结砖材料的研制及其应用研究[J]. *山东化工*, 2022, 51(10): 204-208.

- [53] 唐文欣, 赵荣莹, 陈云嫩. 轻度重金属污染土壤的建材资源化及其环境影响[J]. *中国资源综合利用*, 2022, 40(7): 22-24+27.
- [54] 塞守卫, 余后梁, 马保国, 等. 烧结对陶粒的性能及其重金属固化的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(1): 103-109.
- [55] 刘贤力, 侯昭胤. 重金属污染土壤回转窑协同处置和资源化利用[J]. *化工进展*, 2020, 39(S1): 287-291.
- [56] 张宪芝, 何汇洲, 刘松, 等. 重金属污染土壤修复后资源化利用制备陶粒[J]. *砖瓦*, 2022(4): 55-58.
- [57] SHEN Y, YANG J, CHEN X, et al. Kill two birds with one stone: Ceramisite production using organic contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129062.
- [58] XU G R, ZOU J L, LI G B. Stabilization of heavy metals in sludge ceramisite[J]. *Water Research*, 2010, 44(9): 2930-2938.
- [59] XU G, LIU M, LI G. Stabilization of heavy metals in lightweight aggregate made from sewage sludge and river sediment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 74-81.
- [60] LI M, SU P, GUO Y, et al. Effects of SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 on leachability of Zn, Cu and Cr in ceramics incorporated with electroplating sludge[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(4): 3143-3150.
- [61] MAO L, GUO H, ZHANG W. Addition of waste glass for improving the immobilization of heavy metals during the use of electroplating sludge in the production of clay bricks[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 163: 875-879.

(责任编辑: 金曙光)

Advancements in utilizing solid wastes and contaminated soils to prepare sintered brick and ceramic granules

FAN Zhenhui¹, DING Liang², XIA Weiyi², JIN Xin^{1,3}, GU Cheng^{1,*}, QU Changsheng^{2,*}

1. School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210008, China; 2. Jiangsu Environmental Protection Group Limited Jiangsu Environmental Engineering Technology Co., Jiangsu Province Ecological Environmental Protection Groundwater Pollution Prevention and Control Engineering Technology Center, Nanjing 210036, China; 3. School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China

*Corresponding author, E-mail: chenggu@nju.edu.cn; quchangsheng@jsep.com

Abstract The industrial development generates increasing solid wastes in China. While, it comes a big challenge to treatment or recycle these solid wastes. The traditional solid waste treatment methods as landfill encounters many problems such as occupying and contaminating the land. Besides, China has large quantities of contaminated soil in brown field. Due to high remediation cost and immaturity of the treatment technologies, the treatment of heavily contaminated soils also attracts widespread concern. Since the solid wastes such as sludge and fly ash as well as the contaminated soil contain the main contents of SiO_2 and Al_2O_3 , which can be used for preparing sintered brick and ceramic granule, this is considered to be an effective method of recycling to reduce the release of heavy metals. During the sintering process, the liquefaction of minerals promotes the reaction between heavy metals and aluminosilicates, meanwhile, changes the valence states of heavy metals, which results in effective immobilization of heavy metals in bricks and ceramic grains. The immobilization ways include the formation of stable minerals, encapsulation in a solid matrix, and conversion to low-mobility valence states. This study summarized the research progress on the preparation of sintered brick and ceramic granule from solid wastes (sludge, fly ash, tailings) and contaminated soils that contain heavy metal contamination, outlined the process flow and process conditions, analyzed the factors affecting the stabilization of heavy metals, and made the summarize and prospect for the feasibility of preparing sintered brick and ceramic granule from solid wastes such as contaminated soils.

Keywords sintered brick; ceramic granule; heavy metals; immobilization; recycling