

一种陶粒生物填料及制备研究

魏琛^{1,2}, 盛贵尚², 张盛莉¹

(1. 贵州大学土木建筑工程学院, 贵州 贵阳 550002; 2. 重庆大学土木工程博士后流动站, 重庆 400043)

摘要:介绍了一种以粉煤灰和活性污泥为主要原料制备的陶粒生物填料及其制备方法。通过材料配比及烧结温度试验、烧结时间试验、性能测定, 得出粉煤灰、活性污泥、黏土最佳比例为 50:40:10, 最佳烧结温度 1 150 ℃, 最佳烧结时间 25 min。烧结陶粒生物载体粒径为 3 mm。在此条件下制得的陶粒生物载体平均吸水率为 27%, 平均抗压强度为 1.23 MPa, 颗粒密度为 1.19 g/cm³, 易于形成流化状态, 能满足污水处理填料性能要求。

关键词:污水处理; 生物填料; 粉煤灰; 活性污泥

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

微生物固定化技术的关键因素之一就是选择合适的生物载体, 为了制备出高质量的固定化细胞, 必须有高质量的固定化载体, 一些学者甚至认为, 如果不考虑微生物细胞本身, 那么载体的选择可以说是固定化技术中最重要和最关键的一个环节^[1]。进口载体普遍存在价格昂贵的问题, 国产载体也存在生物亲和性差、重复利用率低、固定化细胞活性低以及处理效果不理想等问题^[2]。为解决生物载体存在的问题, 本文介绍一种以粉煤灰和活性污泥为主要原料制备的陶粒生物填料及其制备方法, 属于废渣利用技术领域。

1 试验设计

1.1 试验材料

1.1.1 粉煤灰 粉煤灰属于人工火山灰质材料, 是一种大小不等、形状不规则的粒状体。经测定, 试验所用粉煤灰的比表面积为 596 m²/kg, 可塑性指数(I_p)为 10.7, 粒度范围为 0.5 ~ 260 μm; 灼减 3.59%、含 SO₂ 52.27%、Al₂O₃ 28.65%、CaO 3.27%、MgO 0.79%、Fe₂O₃ 35.81%、Na₂O

1.34%、其他 4.28%。主要结晶相为石英。粉煤灰之所以能够参与反应, 从物相结构上看, 主要来自于玻璃体, 因为玻璃体内含有高温条件下形成时具有的内能。玻璃体含量越多, 尤其是球形颗粒越多, 其内能越大, 粉煤灰参与水化反应的能力越强^[3]。从化学成分上看, 粉煤灰水化反应能力主要来自 SiO₂ 和 Al₂O₃, 其含量越多, 粉煤灰参与反应的能力越强。另外一个不容忽视的还有粒度因素, 粉煤灰粒度越细, 表面能越大, 提供化学反应的作用面积就相应越大, 反应能力也就越强。粉煤灰参与反应的能力大小是各种因素综合作用的结果^[4]。

1.1.2 活性污泥 经测定, 试验所用污泥中有机物含量为 55% ~ 62%, 同时含有少量的 Ca、Cu、Fe、Mg 等金属元素, 此外污泥中还有少量的毛发、辣椒籽等杂物。污泥的实测热值为 6 900 ~ 7 850 kJ/kg。目前污泥资源化技术主要有: 堆肥化处理、制动物饲料、消化制沼气、建筑制砖、制水泥等。以上技术均只利用了污泥所含的有机物部分或其所含的无机物部分, 没有将其中的有机物和无机物进行综合利用, 造成了一定的资源浪费。

收稿日期: 2010-09-17

基金项目: 贵州省科学技术基金(2008-2236); 贵州省科技厅科技攻关项目(SZ(2008)3073); 贵州大学引进人才科研项目(2008-029); 国家大学生创新实验计划项目(101065723)。

作者简介: 魏琛(1975-), 女, 贵州贵阳人, 副教授, 博士, 研究方向为水污染控制理论及技术。

1.1.3 黏土 黏土学名层状硅酸盐,其化学组成主要有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等阳离子及 $[SO_4]^{4-}$ 络离子、 Cl^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 等. 试验所用黏土粒径变化范围为 0.5 ~ 0.4 mm,可塑性指数实测值为 40 ~ 45.

1.2 试验仪器及材料来源

马弗炉:南京贵林炉业有限公司;电子天平:梅特-托利多国际股份有限公司;粉煤灰:贵阳火电厂;脱水活性污泥:贵阳市小河污水处理厂;黏土:取自农田.

1.3 试验内容及流程

通过烧结试验、性能测定试验等确定粉煤灰、污泥和黏土的最佳配比、最佳烧结温度、最佳烧结时间及陶粒的性能参数,得出制造陶粒的最优工况. 试验流程见图 1.

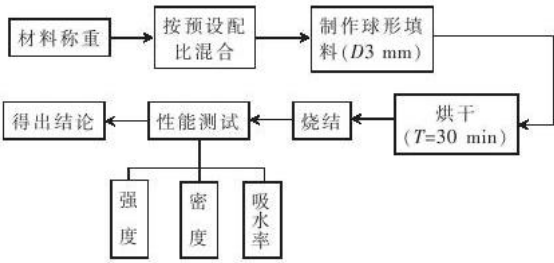


图 1 试验流程
Fig. 1 Experiment process

首先将脱水污泥烘干去除杂质,再进行材料称重,按不同比例混合均匀制成泥饼状(含水率在 70% 左右),制作球形颗粒;然后将其置于烘箱内在 105 ℃ 下烘干 30 min;接下来将烘干的颗粒置于马弗炉中,400 ℃ 条件下恒温 10 min;然后将温度调节至所需烧结温度,待温度恒定,持续烧结 30 min 即可;烧结结束后逐步降温至 200 ℃,打开炉门取出填料并冷却至室温备用.

2 试验结果及讨论

2.1 试验方法

2.1.1 陶粒粒径 近年来采用的载体有密度偏小、粒径偏大的趋势,如 Borregard 在 B1ostyrbiofilter 反应器中采用的是聚苯乙烯颗粒球^[5],直径为 3 ~ 3.5 mm,比表面积为 1 050 ~ 1 200 m²/m³;在流动载体生物膜反应器中,重质小粒径载体在气提式反应器中得到广泛应用,如荷兰的 Frijter 在 CIRCOX 气提式生物膜反应器

(BAS) 中应用的是玄武岩^[6],粒径 0.09 ~ 0.3 mm,比表面积高达 10 000 m²/m³;Chang 在流化床生物膜反应器中所采用粒径为 0.375 mm 的玻璃珠^[2],该载体比表面积高达 8 000 m²/m³. 在流动载体反应器中,由于流态化控制的需要,小粒径载体基本上采用重质无机材料. 周平认为^[7],相对于大粒径载体而言,小粒径载体之间的相互摩擦小,比表面积大,因而更易生成活性膜. 此外,粒径偏小容易发生填料的流失. 粒径过大,填料不易流化,易于沉降.

综上所述,为了获得较大的比表面积、减小载体之间的摩擦、便于控制载体的流化,确定本生物陶粒填料形状为球形,粒径取为 3 mm(误差 ± 0.5 mm).

2.1.2 控制参数 由于材料配比、烧结条件(如烧结温度、烧结时间)均会对陶粒的性能产生影响. 试验首先设置烧结时间恒定,同时控制配比和温度进行试验确定最佳配比和最佳烧结温度;然后最佳配比、烧结温度条件下确定最佳烧结时间. 粉煤灰、污泥、粘土的配比首先选取多种比例,然后缩小范围确定最佳配比,拟定配比如表 1. 根据已有研究^[9]及实际烧结工况,填料强度与温度呈正相关,高强度的填料烧结的能耗也较高,不经济;填料由于需要在污水中长期浸泡,因此其强度需满足一定的要求. 综合考虑,将烧结温度初步确定为 1 000、1 050、1 100、1 150 和 1 200 ℃,在各个温度状况下重复表 1 所示配比试验.

表 1 粉煤灰、污泥、黏土配比
Tab. 1 The mixture ratio of fly ash, dewatered sludge and clay

编号	配比	编号	配比	编号	配比
A	15: 75: 10	E	35: 55: 10	I	55: 35: 10
B	20: 70: 10	F	40: 50: 10	J	60: 30: 10
C	25: 65: 10	G	45: 45: 10	K	65: 25: 10
D	30: 60: 10	H	50: 40: 10	L	70: 20: 10

考虑到填料烧结时间越长,能耗也会增加,制作填料的成本就会相应增加,此外烧结时间的长短也会对填料的强度有影响. 本试验从保证陶粒的强度要求及降低烧结所耗的能源出发,找出二者的平衡点. 为便于比较,试验采用 5 台马弗炉同时烧结. 在最佳配比和最佳烧结温度下,将烧结时

间分别设置为 5、10、15、20 和 25 min. 通过性能测试确定最佳烧结时间.

2.1.3 性能测试 首先将不同配比和烧结温度下获得的陶粒用塑料袋单独放置,抖动塑料袋 3 min 并观察细粉沙产生量;然后用力挤压陶粒观察其是否破碎. 根据结果淘汰不符合试验要求的配合比.

其次将不同配比下烧结的陶粒分置于不同烧杯中,加入清水浸泡 24 h,利用磁搅拌器不断搅拌,观察水溶性,然后测定其抗压强度. 因陶粒最终将实用于污水处理,因此它在水中不溶解并保持一定强度是基本要求. 根据试验结果进一步缩小最佳配合比的范围.

最后使用 60 倍放大镜观察陶粒表面的粗糙程度,这是因为粗糙度是影响载体性能的主要表面特征之一. 肖丽娅等的研究^[8]表明载体的表面粗糙度越大,对微生物的捕捉能力越大,所以生物膜形成的速度也就越快. 此外,随着载体表面粗糙度的增大,反应器稳态保有的生物膜量也会随之增加. Characklis^[9]也认为载体的表面特征对于生物膜的作用是决定性的,特别是在生物膜形成初期,它可以影响微生物累积速率以及初始种群分布. 因此,载体表面的粗糙度不仅影响微生物的附着过程,而且表面孔穴为流体剪切力、高等生物的捕食和生物膜的磨损提供了保护. Gjaltema 等^[10]的研究表明表面粗糙度对生物膜的形成影响最大. 因此,表面粗糙度是决定载体表面能否快速形成稳定生物膜的主要条件.

通过以上 3 步确定陶粒的最佳材料配比及烧结条件(烧结温度、烧结时间).

2.2 结果讨论

2.2.1 最佳配比及最佳烧结温度确定 试验发现配比编号为 A、B、C 时烧结的填料强度较低,相互之间摩擦就会产生大量粉沙,用力挤压易于破碎. 这 3 种配比烧结的陶粒不符合试验要求,淘汰此范围配比. 这是由于污泥有机物含量较高,粉煤灰比例较小,烧结过程中参与反应的物质较少,导致烧结陶粒的致密度较低,强度降低.

经过 24 h 的浸泡和流化剪切作用后,D、E、F 配比制备的陶粒强度明显降低,用力挤压易于破碎. 由于污水成分比清水更为复杂,填料的强度要求相对更高一些,因此该 3 种配比下的陶粒不满足要求,将其淘汰. 其原因是陶粒内部物质之间的

反应不够充分,导致内部结构在水分子的作用下发生破坏,从而影响到陶粒的强度.

实际污水处理过程要求填料不仅要具有足够的强度,同时还应固定尽量多的微生物达到有效去除污染物的目的. 填料表面越粗糙,也就越易于微生物的附着,同时能为生物的生长提供适宜的环境条件. 利用放大镜观察剩余配比烧结的陶粒,配比为 J、K、L 烧结的陶粒表面的孔隙少且孔隙周边光滑,不适宜于微生物的附着. 虽然此 3 种配比烧结的陶粒强度足够,但固定化作用有限,故将其淘汰. 这是由于粉煤灰的细度大,烧结时各组分之间反应充分,形成致密度的结构. 其结果是烧结陶粒的孔隙减少,表面较为光滑. 此 3 种配比烧结的陶粒不符合试验要求,将其淘汰.

通过试验分析,配比为 G、H、I 烧结的陶粒经清水浸泡 24 h 后,强度基本保持不变,且与水不相溶性良好. 经测定,3 种配比下烧结的陶粒抗压强度随温度及配比变化情况如图 2、3 所示.

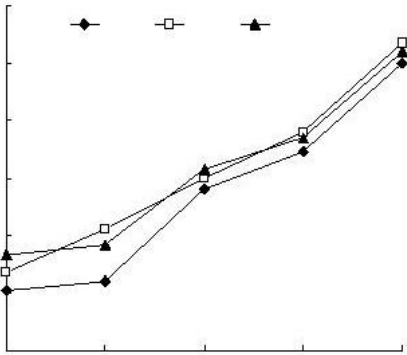


图 2 强度随温度改变的变化情况

Fig. 2 The strength change along temperature

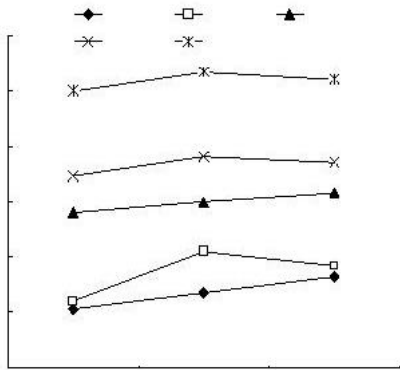


图 3 强度随配比的变化

Fig. 3 The strength change along ratio

由图 2 可知,烧结陶粒的强度随着温度的升高而不断增大,强度与温度成正相关.这是因为随着温度的升高,物料蒸气压增高,扩散系数增大,粘度降低,从而促发了蒸发-冷凝,离子和空位扩散以及颗粒重排和粘性塑性流动过程使烧结加速^[11],获得的陶粒的强度较高.由图 3 可知,随着粉煤灰比例的增加,陶粒的强度也在增加.这是由于不同配比时混合物的粒度差异造成的,当粉煤灰比例较大时,混合料的颗粒度较小.减小物料颗粒度则总表面能增大,因而会有效加速烧结,获得更高强度的制品.从曲线的变化情况可知配比对强度的影响没有温度对陶粒强度的影响大.

经试验研究发现,越高烧结温度下制得的陶粒在流化状态,其损失量越小;但控制较高的烧结温度所需的能耗较大.根据试验结果得出,当烧结温度为 1 150 ℃ 时,陶粒具有足够的强度可以抵抗流化状态颗粒之间的摩擦.

用 60 倍放大镜观察 3 种不同配比陶粒的表面粗糙程度及孔隙结构.结果显示:配比编号为 G 的陶粒孔隙平均直径最大,且结构较为疏松;配比编号为 H 的陶粒孔隙较小,表面较为粗糙;配比编号为 I 的陶粒孔隙直径较小,且载体表面孔隙较少,孔隙边缘较为粗糙.

综合比较可知,编号 H 对应的粉煤灰、污泥、黏土配比为 50:40:10 的陶粒强度较高,与水不相溶性较好,表面空隙平均直径较小,空隙边缘较为粗糙,为最佳试验结果.同时测定其颗粒密度为 1.15 g/cm³,吸水率为 33.32%,平均抗压强度为 1.36 MPa,其与水密度相近、但又略大于水的颗粒密度,易于流化状态的形成,满足污水处理对生物填料的性能要求.

2.2.2 最佳烧结时间的确定 按照编号 H 对应的配比制作陶粒,试验烧结温度设定为 1 150 ℃,不同烧结时间下陶粒的强度变化情况见图 4,吸水率变化情况见图 5.

由图 4 可知,随着烧结时间的延长,陶粒的强度呈增加的趋势.其原因是:延长烧结时间一般都会不同程度地促使烧结完成,对粘性流动机理的烧结较为明显^[11].同时,不合理的延长烧结时间有时会加剧二次再结晶作用,反而得不到充分致密的制品.

由图 5 可知,随着烧结时间的延长,陶粒的吸水率也呈现增加趋势.这是因为污泥中大部分有

机物为挥发性有机物,在高温作用下挥发,随着烧结时间的延长其挥发量也会相应增大,气泡从陶粒内部逸出时会在其内部形成多孔通道.

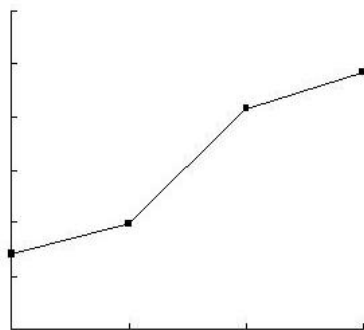


图 4 不同烧结时间下载体的强度

Fig. 4 The strength of padding in different time

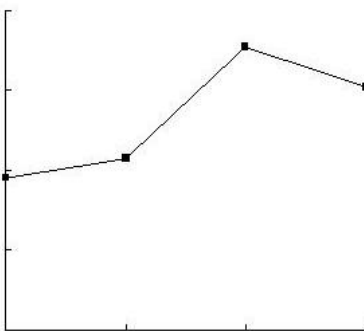


图 5 不同烧结时间下载体的吸水率

Fig. 5 The water absorption of padding in different time

经过各项性能的综合比较,陶粒的最佳烧结时间为 25 min.在此烧结时间下所获得的陶粒的平均抗压强度为 1.23 MPa,吸水率为 27%,颗粒密度为 1.19 g/cm³.

3 结 论

通过材料配比及烧结温度试验、烧结时间试验、性能测定,可以得出粉煤灰、活性污泥、黏土的最佳制作配比为 50:40:10,最佳烧结温度控制在 1 150 ℃,最佳烧结时间为 25 min.在此温度和时间下烧结出的陶粒的性能良好,满足污水处理对生物填料的性能要求.生物陶粒平均粒径为 3 mm,最佳工况下烧结的陶粒吸水率为 27%,均抗压强度为 1.23 MPa,颗粒密度为 1.19 g/cm³,易于流化.

参考文献:

[1] 蒋宇红. 几种固定化细胞载体的比较[J]. 环境科学, 1993, 14(2): 11.

[2] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

[3] 刘兴德, 牛福生, 倪文. 粉煤灰的资源化利用现状及研究进展[J]. 建材技术与应用, 2005(1): 12-15.

[4] 李东旭, 阮孜炜. 低钙玻璃态碱胶凝材料的研究进展—化学激发胶凝材料研究进展[M]. 南京: 东南大学出版社, 2005: 215-223.

[5] Whyte L G, Bourbonni L, Greer C W. Biodegradation of petro hydrocarbons by psychotropic pseudomonas strains possessing alkane (alk) and naphthalene (nah) catabolic pathways[J]. Appl Enviro Micr, 1997, 63(10): 3719 - 3723.

[6] Chevalier P. Nitrogen and phosphor as removal by high latitude mat-fing cyano-bacteria for potential use in tertiary wastewater treatment[J]. J Phycology, 2002, 12(2): 105-113.

[7] 曲洋, 张培玉, 郭沙沙, 等. 复合固定法固定微生物技术在污水生物处理中的研究应用[J]. 四川环境, 2009, 28(3): 78-84.

[8] 马子骏. 固定化细胞技术及其应用[M]. 银川: 宁夏人民出版社, 1990.

[9] Atlas R M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons environmental perspective [J]. Microbiol Rev, 1981, 45(1): 180-209.

[10] Bossert L, Bartha R, Petroleum Microbiology [M]. New York: Macmillan Publishing Co, 1990: 435-475.

[11] 浙江大学, 武汉工业大学, 上海化工学院, 等. 硅酸盐物理化学[M]. 4版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1987.

Introduction and Preparation of a Kind of Ceramic Biological Filter Media

WEI Chen^{1,2}, SHENG Gui-shang¹, ZHANG Sheng-li¹

(1. College of Civil Engineering and Building Construction, Guizhou University, Guiyang 550003, China; 2. Civil Engineering's Postdoctoral Center, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Preparation of a kind of ceramic biological filter media with fly ash and activated sludge as main raw material, is introduced. The tests of material ratio, sintering temperature, sintering time and performance measurement are conducted, the optimum material ratio of fly ash, activated sludge and clay ratio is 50:40:10, the optimum sintering temperature is 1 150 °C, the best sintering time is 25 min. The particle size of the bio-ceramic carrier is 3 mm. Under these conditions, the average water absorption of ceramic biological carrier is 27%, the average compressive strength is 1.23 MPa, density of the particle is 1.19 g/cm³, which is easy to form a fluid state and meets the performance requirements of sewage treatment packing.

Key words: wastewater treatment; bio-fillers; fly ash; activated sludge

(责任编辑 柳瑞雪)