

生物陶粒在污水处理中作滤料的研究与应用

王立久¹ 张苗苗²

(大连理工大学土木水利学院建筑材料研究所, 大连市 116023)

摘要：随着曝气生物滤池的发展，其核心问题填料问题的研究越来越受到重视。陶粒以其优越的性能受到人们的推崇。本文首先系统介绍了生物填料的种类及应用的历史，进而重点介绍了陶粒的研究、发展状况及应用历史和用作滤料的制造工艺和性能要求，并对其原料成分对烧胀的影响作了论述。最后总结出在对生物陶粒的研究和开发中应重点解决的问题和发展趋势。

关键词：生物陶粒；曝气生物滤池；滤料（填料）；污水处理

Study and Application of Biological ceramsite as The Filter media in Sewage disposal

WANG Lijiu, ZHANG Miaomiao

(Research Institute of Building Material, School of Civil & Hydraulic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023)

Abstract: As the development of Biological Aerated Filters (BAF), filter media as the core of this is becoming more and more important. Many data suggest that ceramsite is superior to other materials in this field. The text will introduce the filter media that can be used in BAF at first. And then we will introduce biological ceramsite as the follow aspects with emphasis: the manufacturing technique, requirement of its performance as the biological filter media, research and development history, etc. At the same time, the composition of raw materials can determine the level of expansion during the biological ceramsite is sintered. At last, we can summarize the development tendency of ceramsite.

Key words: biological ceramsite; BAF; filter media; sewage disposal

0. 前言

水是人类赖以生存的基础。由于现代工业农业科学技术的迅速发展，以及对水资源不合理利用和过度需求，人类面临水资源被污染和河用水量短缺的严重局面。资料表明^[2]全世界人口的40%面临缺水。同时全球50%的水资源遭到不同程度的污染，全世界有10亿人喝不到纯净水。从而，几乎所有国家都在经历着污染-治理的艰难过程。今后污水处理的方向是城市污水经过二次处理后再循环利用。从废水回用或安全排放的处理流程上来看在污水的二级处理中主要是过滤和沉淀。曝气生物滤池处理污水^[1]是80年代末和90年代初兴起的污水处理工艺，已在欧美和日本广为流行。中国对曝气生物滤池（BAF）工艺也开展了很多研究，填料在曝气生物滤池中既是生物的载体又是过滤的主体物质即生物滤料，因此处于核心地位，我国对填料的研究以陶粒为最多，这是因为陶粒作为填料的一种，不仅材料低廉易得，而且具有轻质、多孔、易挂膜及与生物的相容性好等特点，特别适合我国的国情。

1. 生物填料的种类及发展

1.1 种类

填料是在污水处理中既作为过滤材料又使生物附着在上面起到生物载体的作用。曝气生物滤池所用填料^[4]，根据其采用原料的不同，可分为无机填料、有机高分子填料；根据填料密度的不同，可分为上浮式填料和浸没式填料。无机填料一般为浸没式填料，有机高分子填料一般为上浮式填料。资料表明上浮式填料比浸没式填料对SS、有机物的去除率高，更耐有机负荷和水力负荷冲击。

目前，国内采用的接触填料主要有玻璃钢或塑料蜂窝填料、立体波纹填料、软性纤维填料、半软性填料以及不规则粒状填料（砂、碎石、矿渣、焦炭、无烟煤）等^[3]。玻璃钢或塑料填料表面光滑，生物膜附着力差，易老化，且在实际使用中往往容易产生不同程度填料的堵塞；软性填料中的水流流态不理想，易被生物膜粘结在一起，产生结球现象，使其表面积大为减小，进而在结球的内部产生厌氧作用，影响处理效果。不规则粒状填料水流阻力大，易于引起氧化池堵塞。近几年我国也开展了应用片状陶粒处理水源水微污染的研究^[1]，片状陶粒属不规则粒状填料，尽管挂膜性能良好，但水流阻力大，容易堵塞，强度差，易破碎，不耐水

冲刷,限制了它仅能应用于水源水的微污染处理,而不能应用于污水处理。正是由于这些传统的接触填料存在一定的缺陷,限制了曝气生物滤池在我国污水处理中的应用。所以改善滤料形状和表面结构在当前尤为重要。南昌大学朱乐辉^[5]等已于2000年以天然陶土为主要原料研制出了轻质球形陶粒滤料改善了不规则形状陶粒滤料的弊端。

在我国,对曝气生物滤池滤料的研究一直在进行,并对多种滤料进行了实验。清华大学在实验室对不同滤料,如页岩陶粒、粘土陶粒、砂、褐煤、沸石、炉渣、麦饭石、焦炭等进行了筛选,并与生物活性炭进行了比较,认为陶粒、砂子、大同沸石和麦饭石优于其它材料。

1.2 BAF的发展源于填料的改善

填料作为BAF的核心组成部分,影响着曝气生物滤池的发展。曝气生物滤池发展过程中依次出现过3种不同的形式: BIOCARBONE, BIOFOR 和 BIOSTYR, 采用的填料各不相同。BIOCARBONE 采用的是石英砂粒; BIOFOR 采用的是轻质陶粒; BIOSTYR 采用的则是密度比水小的聚苯乙烯球形颗粒。石英砂粒由于密度大,比表面积、孔隙率小;当污水流经滤层时阻力很大,生物量少,因此滤池负荷不高、水头损失大。轻质陶粒和聚苯乙烯作填料时,由于密度小,比表面积、孔隙率大,生物量大,因此滤池负荷较大,水头损失较小。国外的实际运行表明 BIOFOR 和 BIOSTYR 明显优于 BIOCARBONE。所以,BAF 性能的优劣很大程度上取决于填料的特性。

2. 陶粒的种类及研究应用的历史

2.1 陶粒的种类

陶粒是由粘土、泥岩、页岩、煤矸石、粉煤灰等为主要原料,经加工成粒或粉磨成球,再烧胀而成的人造轻骨料;它是一种外部为铁褐色、棕色坚硬外壳,表面有一层隔水饱气的釉层,内部具有封闭式微孔结构的多孔陶质粒状物。

陶粒因分类依据不同而种类繁多。按形状分可分为:普通型、圆球型(造粒型)、碎石型3种;按主要原料不同可分为:粘土陶粒、页岩陶粒、粉煤灰陶粒、泥岩陶粒、煤矸石陶粒、垃圾陶粒、污泥陶粒等;按其容重大小又可分为一般容重陶粒($>500\text{kg}/\text{m}^3$);超轻陶粒($200\text{--}500\text{kg}/\text{m}^3$);特轻容重陶粒($<200\text{kg}/\text{m}^3$)。按颗粒大小分:粒径 5mm 叫陶粒;而粒径 $<5\text{mm}$ 者叫陶沙。

2.2 陶粒的研究及应用

陶粒的发现可追溯至1885年,但实际上是于1918年才由S.J.Hayde研制出来^[10],他用回转窑生产陶粒的原理非常有价值,所以该技术迄今仍被广泛应用。我国是从50年代初,开始研究陶粒的生产和应用的。

由于陶粒是利用工业废渣、废料或废弃的矿物原料、劣质页岩为原料制成,又具有容重轻、强度高、导热性低、耐火度较高、保温防冻抗腐蚀、抗冲击、抗震、耐磨无有害物等特点,是一种变废为宝的优质绿色建材。主要用于配制轻集料混凝土、保温砂浆、轻质沙浆及耐酸耐热混凝土集料,并可用作吸声材料。由于其内部多孔,比表面积较大,化学和热稳定性好,因之具有较好的吸附性能,而且易于再生便于重复利用,因此是一种廉价的吸附剂。陶粒滤料比表面积是石英砂滤料的6-8倍,孔隙率是石英砂的1.7-2.2倍^[3]。近年来粉煤灰的产量很大,给城市废物处理带来很大困难,由于其成分与粘土相似,所以当前陶粒生产的重点方向是生产以粉煤灰为主要原料的陶粒。实验研究表明^[9]陶粒对铅和铬具有较强的去除作用,并对氨氮和COD有较强的去除作用,另外陶粒是一种廉价的吸附剂,易于再生便于重复利用。

3. 陶粒用作滤料

3.1 陶粒制作的工艺流程

早期的陶粒大多采用页岩直接烧制、破碎、筛分而成,为不规则状8片状居多。最近出现的球形轻质陶粒,采用粘土为主要原材料,加入适当化工原料作为膨胀剂,经高温烧制而成。

陶粒生产的工艺流程可总结为:原料(+定量的外加剂) 混磨 制粒 烧胀 堆放 运输(装袋)。其中主要外加剂包括:粘结剂、膨胀剂和矿化剂等。其主要作用是在烧成温度下能产生一定数量且具有一定粘度的液相以及一定数量的气体,使料球膨胀,在膨胀温度范

围内产生的气体其压力稍大于膨胀孔隙孔壁的破坏强度就会产生微孔增加了陶粒比表面积。

目前我国陶粒的生产设备^[8]都采用的是工业回转窑。圆筒形的主窑体与水平呈 3° 左右的倾角放置在托滚上。物料在高的一端进入窑内,在窑体做回转运动的作用下,物料从高处(窑尾)滚落至低处(窑头),同时,在窑头处,高压风机将粉煤灰喷入窑内,并使其充分燃烧,产生的热量使物料发生物理和化学变化,烧结并膨胀。

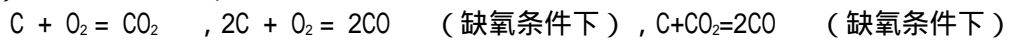
3.2 陶粒的烧胀原理

实验研究表明,陶粒必须同时具备以下 2 个条件才能膨胀:(1)在某温度下,料球能产生适宜粘度的液相,使料球开始软化;(2)该温度下料球在软化的同时,其内部能产生适宜的气体。此外,粉煤灰中 Al_2O_3 含量也是影响膨胀的因素之一。

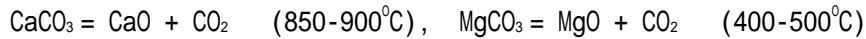
3.2.1 产生气体的反应

陶粒的膨胀主要是由于原料在加热过程中产生气体而物料又有一定的黏度使部分气体未逸出从而形成多孔结构,又有部分气体逸出从而使表面形成许多开孔增加了滤料的吸附性并使其易挂膜。陶粒原料中加热产生气体的因素很多,产生气体的主要反应如下^[7]:

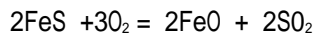
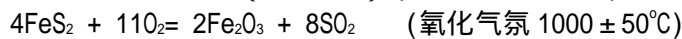
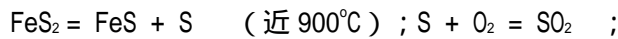
(1) 在 400-800°C,快速升温或缺氧条件下产生气体的反应为:



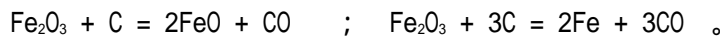
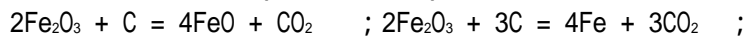
(2) 碳酸盐分解



(3) 硫化物的分解和氧化



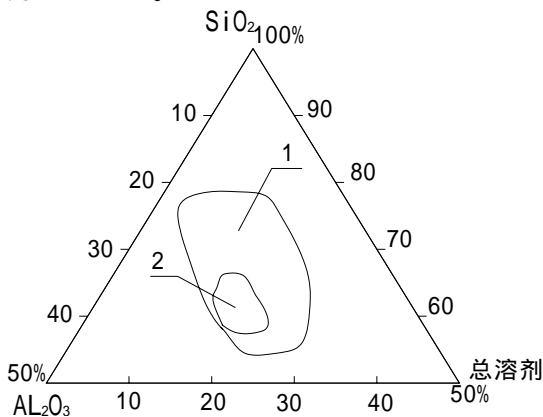
(4) 氧化铁的分解与还原 (1000-1300°C)



由此可知,在陶粒的膨胀温度范围内,逸出的气体主要是 CO,说明 CO 是主要膨胀气体。所以,合理控制陶粒烧成过程中生成气体的反应对形成大量开孔有重要意义。

3.2.2 原料化学成分与黏度的关系

陶粒原料成分主要有 SiO_2 、 Al_2O_3 和熔剂成分。熔剂成分包括 CaO 、 MgO 、 MnO 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 等。Riley 在研究粘土陶粒烧胀性时,发现在某温度范围内,当所用陶粒原料的化学成分处于某一范围时,所得陶粒均具有良好的烧胀性。据此,他提出了用三元法表示原料化学成分的 Riley 三角形,并具体圈定形成适宜粘度的原料化学成分范围(图 1)。Riley 相图中形成适宜粘度的原料化学成分范围为 SiO_2 53%~79%, Al_2O_3 10%~25%,熔剂之和为 13%~26%。



1. 形成适宜粘度的原料化学成分范围; 2. 高强陶粒较佳化学成分范围

图 1 Riley 相图中适宜粘度的原料化学成分范围

Fig.1 The range of chemical composition of raw materials to form proper viscosity in phase diagram, provided by Riley.

由 Riley 相图可知, 我们可以在 1 范围内选择适宜的配比来控制陶粒在烧制时的液相黏度从而使其达到需要的孔隙率, 另外, 可以根据相图中 2 范围控制陶粒强度使其表面强度较小以示气体逸出形成粗糙多孔的表面。

3.2.3 陶粒做生物滤料应达到的要求

生物膜载体—填料(滤料)是生物膜反应器技术的核心, 它决定了反应器能否高效运行, 所以作为滤料的材料应遵循以下原则^[6]:

- 1、机械强度, 以免在反洗过程中由于料间磨损或破碎造成颗粒变小使滤料层间复杂, 导致反洗时轻质滤料流失和过滤时终止滤料漏失。
- 2、生物、化学稳定性, 以免在运行过程中滤料的物质溶于水而影响水质, 或因投加水处理药剂使滤料材质结构发生变异而解体。生物膜在新陈代谢过程中会产生多种代谢产物, 其中一些会对载体产生腐蚀作用, 所以滤料必须具有一定的抗腐蚀性, 同时须不参与生物膜的生物化学反应, 且其本身是不可生物降解的。
- 3、颗粒形状, 以表面相对粗糙且有一定球度为好。
- 4、表面电性和亲水性: 微生物一般带有负电荷, 并亲水, 因此载体表面带有正电荷将有利于微生物固着生长, 载体表面的亲水性同样有利于微生物的附着, 使附着量尽可能的多。

另外, 生物滤料比表面积要大, 开孔空隙率要高并有一定的表面粗糙度以有利于挂膜并防止载体之间摩擦碰撞而造成固着微生物脱落。适当控制陶粒烧成工艺就能生产出理想性能的陶粒滤料。

4. 结论与展望

曝气生物滤池出现以来, 填料出现了多种形式, 生物陶粒以其优良的性能和低廉的价格又易于回收利用而得到广泛应用。但为了能更好的发挥其潜在优势和克服其本身存在的不足, 生物陶粒的研究中还要着重解决以下问题: 1、由于陶粒在烧制过程中表面结釉问题尚未得到解决, 所以应研究对其表面改性以增强其吸附性; 2、研制超轻陶粒并增大其开孔数量; 3、研究生物膜在陶粒滤料上的生存特征及适应性。4、研究陶粒滤料的再生利用。5、研制大量利用粉煤灰的陶粒滤料。

[参考文献]

- [1] 郑俊, 吴浩汀, 程寒飞. 曝气生物滤池污水处理新技术及工程实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 陆柱, 陈中兴, 蔡兰坤等. 水处理技术 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2000. 5.
- [3] 刘斐文, 王萍. 现代水处理方法与材料 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003. 9.
- [4] 王劲松, 胡勇有. 曝气生物滤池填料的研究进展 [J]. 工业用水与废水, 2002, 33(5): 7-9.
- [5] 朱乐辉, 朱衷榜. 水处理滤料——球形轻质陶粒的研制 [J]. 环境保护, 2000. 1. 35-39.
- [6] 吴婉娥. 废水生物处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 2.
- [7] 王征, 郭玉顺. 粉煤灰高强陶粒烧胀规律的实验研究 [J]. 新型建筑材料, 2002. 2. 10-14.
- [8] 赵传文, 赵利威. 超轻粉煤灰陶粒的生产 [J]. 新型建筑材料, 2001. 7. 27-28.
- [9] 王士龙, 张虹, 谢文海, 郑礼胜. 用陶粒处理含铅废水 [J]. 济南大学学报(自然科学版), 2003. 9, 17(3): 295-297.
- [10] 吴清仁. 生态建材与环保 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[作者简介] 王立久(1945—), 现任大连理工大学土木水力学院建筑材料研究所所长, 教授。办公室电话: 0411-4707171, 4706297。电子邮箱地址: bmlwj@dlut.edu.cn 或 wanglijiu7838@sina.com