

新型填料在处理乳化剂合成废水中的应用

周文龙, 汪晓军

(华南理工大学工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要: 为了克服普通混凝土填料表面亲水性差、填料表面的微生物容易脱落的缺点, 发明了一种新型的混凝土填料。提出了填料的材料和制作方法。通过对不同规格钢丝网、不同水泥和水的配比、是否加聚乙烯醇(PVA)的对比, 得出最优的水泥填料制作工艺。新型填料应用在厌氧-好氧工艺中, 挂膜速度较快, 对 COD 质量浓度为 5 000 mg/L 的乳化剂合成废水的效果显著, 去除率达 95% 以上。

关键词: 水泥; 填料; PVA; 乳化剂; 厌氧-好氧

中图分类号: X789

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)05-0073-03

New fillers for treatment of influent from synthesis of emulsifier

ZHOU Wen-long, WANG Xiao-jun

(The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters of Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: To solve the poor hydrophilicity and vulnerable detachment of the microbes from the surface of the conventional concrete fillers, a new concrete based filler is developed. The optimal process of preparing concrete fillers is obtained by investigating the influence of the types of steel wire meshes, cement/water ratio, addition of PVA or not, and so on, on the surface properties of the new fillers. When this new fillers are applied to the anaerobic-aerobic treatment of the influent from the synthesis of emulsifier, the biofilm formation speed is fast. For the influent with COD of 5 000 mg/L, the COD removal efficiency is over 95%.

Key words: cement; filler; PVA; emulsifier; anaerobic-aerobic

填料是生物膜水处理系统的重要材料之一, 在废水生化处理领域的应用越来越广泛。易于生物挂膜, 特别是弹性厌氧生物挂膜的填料和耐曝气冲击的好氧生物挂膜填料, 具有极其重要的意义。目前, 国内生产的填料大部分是塑料填料, 都存在着表面亲水性差的缺点, 由于填料表面的疏水性, 使微生物难以在其表面附着, 特别是厌氧微生物, 因厌氧生化反应过程生物生成量低, 且附着性差, 难以在目前普通弹性填料上挂膜, 导致使用弹性填料的厌氧生化反应器负荷难以提高; 对于好氧生化反应, 虽然生化反应生物生成量较高, 好氧微生物的吸附能力也比厌氧微生物强, 但因填料表面的疏水性, 大大降低了微生物在填料表面的吸附强度, 有时在好氧曝气的强烈冲击下, 吸附在填料表面的微生物很容易脱落下来, 从而也降低了填料表面的生物吸附量。

近年来利用无机亲水性原材料制作水处理填料不断增多, 用这些无机物作填料的水处理系统具有挂膜速度快、处理效率高等优点。但用陶粒、火山岩等无机物很难做成空隙率高的无机填料, 往往容易发生结块或堵塞问题, 引起处理系统的处理效果的劣化。

本课题组发明了一种新型的混凝土填料, 提供一种易于成型、空隙率高、亲水性好的—种水处理混

凝土立体填料的制备方法。即用钢丝外包裹混凝土的方法, 钢丝网可按要求做成各种形状。混凝土在水中具有抗腐蚀、表面亲水、不易堵塞等优点。故用钢丝网作支架, 在其外包裹混凝土制造新型水处理填料, 且混凝土价格低廉, 因而这种填料具有技术经济优势。

1 填料制作

1.1 材料

本实验主要使用 5 种不同规格的网格钢丝, 其规格参数如表 1 所示。

表 1 钢丝网格样品规格

规格 编号	网孔边长/ mm	钢丝直径/ mm	样品长度/ cm	样品宽度/ cm	样品面积/ cm ²
1	6.6	1.00	6.0	6.0	36.00
2	12.7	1.00	6.3	5.3	33.39
3	12.7	0.55	6.3	5.3	33.39
4	19.0	1.00	5.7	5.7	32.49
5	19.0	0.55	5.7	5.7	32.49

1.2 填料的制作方法

1.2.1 最佳钢丝网格的选取

制作方法: 用 $m(\text{水泥}): m(\text{水}) = 1:1$ 的水泥浆, 把钢丝网格样品放入水泥浆中浸泡 1 min, 然后

收稿日期: 2010-12-07

作者简介: 周文龙(1988-), 男, 硕士生, 主要从事水污染控制方向研究, zhouwenlong1989@163.com; 汪晓军(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事水处理研究, 通讯联系人, cejwang@suit.edu.cn.

拿出来放置等待其凝固。并每隔 6 h 对网格进行 1 次洒水维护,24 h 后进行称重,称重后制作相同的水泥浆进行第二次浸泡,如此反复操作,浸泡 3 次。每次浸泡后钢丝网格样品和黏上的水泥的总质量如表 2 所示。

表 2 样品浸泡后的增重

规格 编号	第一次浸泡后 增重/g	第二次浸泡后 增重/g	第三次浸泡后 增重/g
1	0.377	0.748	3.645
2	0.211	0.712	1.946
3	0.085	0.498	1.131
4	0.134	0.695	1.462
5	0.043	0.074	0.487

定义水泥上浆率为每平方米钢丝网所黏上的水泥的质量,单位 g/cm^2 。以水泥上浆率来表征不同规格编号的网格对水泥的黏附能力。水泥上浆率越高,黏附上的水泥越多。不同规格编号的钢丝浸泡 1 次、2 次、3 次后的水泥上浆率如表 3 所示。

表 3 上浆率

规格 编号	浸泡 1 次后的 上浆率/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	浸泡 2 次后的 上浆率/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	浸泡 3 次后的 上浆率/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$
1	0.0105	0.0312	0.1324
2	0.0063	0.0276	0.0859
3	0.0025	0.0174	0.0513
4	0.0041	0.0255	0.0705
5	0.0013	0.0036	0.0186

从表 3 可以看出,上浆率从大到小排列为 $1^\# > 2^\# > 4^\# > 3^\# > 5^\#$ 。得出结论如下:

(1) 钢丝网的网孔越小,上浆率越大。这是因为网孔越小,单位面积的比表面积会越大,黏附上的水泥就会越多。 $1^\#$ 钢丝网 3 次后上浆率达到 $0.1324 \text{ g}/\text{cm}^2$ 之高, $2^\#$ 和 $4^\#$ 钢丝网的上浆率也分别达到 $0.0859 \text{ g}/\text{cm}^2$ 和 $0.0705 \text{ g}/\text{cm}^2$ 。

(2) 当钢丝网的网孔相同时,钢丝网的钢丝越粗,上浆率越大。这也是因为钢丝越粗,比表面积会越大,黏附上的水泥就会越多。

$1^\# \sim 5^\#$ 5 种规格的钢丝网 3 次上浆后的图片从左至右如图 1。

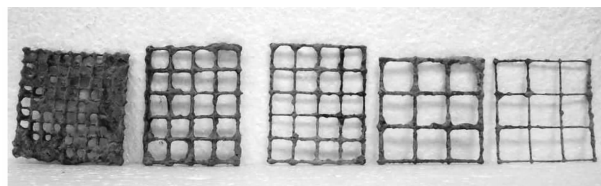


图 1 填料外观图

从图 1 可以看出,虽然 $1^\#$ 的上浆率最高,但由于网孔小,很容易堵塞,所以本实验将采用 $2^\#$ 或者 $4^\#$ 钢丝网作为水泥填料的骨架。

1.2.2 最佳水泥配比

用 $4^\#$ 规格钢丝网裁剪成 $5.7 \text{ cm} \times 5.7 \text{ cm}$ 的小块,放在不同水泥配比的水泥浆中浸泡 1 min,6 h 后洒水养护,24 h 后称量其质量,结果如表 4。

表 4 不同水泥配比下填料的质量

水泥:水的质量比	1:1		1.5:1		2:1	
钢丝净质量/g	2.776	2.783	2.785	2.779	2.792	2.801
浸泡后质量/g	2.913	2.904	3.272	3.275	4.438	4.538
黏附上水泥质量/g	0.137	0.121	0.487	0.496	1.646	1.737
上浆率/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.004	0.004	0.015	0.015	0.051	0.053

由表 4 可知,水泥:水的配比(质量比)越大,上浆率越高。这是由于水泥的加入量越多,水泥浆的浓度就越大,黏性越强。

1.2.3 聚乙烯醇(PVA)的加入对水泥性质的影响

水泥的硬度很大,但其脆性特征也很显著,填料成品上的水泥很容易由于开裂而脱落,故需要进一步改变填料的性能,增加水泥的柔韧性^[1]。本实验采用在水泥浆中加入聚乙烯醇(PVA)来改善填料的抗裂性能^[2]。

试验中先把一定质量的 PVA 放在烧杯里,加入一定体积的水,加热到 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ 时即可溶解,然后和一定量的水泥混合成水泥浆。把 $4^\#$ 规格钢丝网裁剪成 $5.7 \text{ cm} \times 5.7 \text{ cm}$ 的小块放入水泥浆中浸泡 1 min,6 h 后洒水养护,24 h 后重新配置同含量的 PVA 水泥浆再浸泡 1 次,洒水养护,如此操作总共 2 次,然后称重。每一个 PVA 含量做一对平行样。

不同 PVA 含量的水泥浆的配制如表 5。

表 5 不同 PVA 含量的水泥浆的配比

水泥加入量/g	450	450	450	450	450
水加入量/g	300	300	300	300	300
PVA 加入量/g	0	1.5	3.0	4.5	6.0
$m(\text{水泥}):m(\text{水})$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
$m(\text{PVA}):m(\text{水泥})$	0.0000	0.0033	0.0067	0.0100	0.0133

抗摔实验:用细绳子拴住方形填料成品的一角,对角垂直向下,从 125 cm 的高处自由落体摔下,然后称量其质量。

添加 PVA 后的填料成品的上浆数据和抗摔数据如表 6。

表 6 添加 PVA 后的填料数据

PVA 加入量/g	0	1.5	3.0	4.5	6.0
钢丝净重/g	2.808	2.755	2.739	2.784	2.726
成品质量/g	2.775	2.775	2.775	2.775	2.775
上浆率/g·cm ⁻²	0.051	0.056	0.069	0.064	0.074
摔后质量/g	4.295	4.317	4.957	4.716	5.004

由表 6 的数据可知,加入的 PVA 越多,上浆率越高。这是因为溶解后的 PVA 增加了水泥浆的黏度,使得水泥更容易黏附于钢丝网上。

用质量损失率来表征成品的抗摔能力:
 质量损失率 = (摔前质量 - 摔后质量) / 摔前质量 × 100%
 每一个 PVA 加入量做一对平行样(成品 1 和成品 2),不同 PVA 加入量的成品抗摔性能如表 7 所示。

表 7 PVA 对抗摔的影响

PVA 加入量/g	成品 1 质量损失率/%	成品 2 质量损失率/%
0	3.85	5.93
1.5	0.36	2.88
3.0	2.19	0.67
4.5	1.02	0.32
6.0	0.17	0.05

由表 7 可知,加入的 PVA 越多,其质量损失率越少,抗摔性能越好。当加入量为 6 g 时(相当于水泥质量的 1.33%),2 个成品的质量损失率分别为 0.17% 和 0.05%,质量基本没有损失。

1.2.4 填料的最佳制作参数

钢丝网的钢丝越粗,网格越小,上浆率越大。2[#]和 4[#]钢丝网的 3 次浸泡后的上浆率分别达到 0.0859、0.0705 g/cm²,而且没有网眼堵塞现象,故 2[#]和 4[#]规格都很适合作填料的骨架。

水泥:水的质量配比越大,上浆率越大。水泥:水的配比为 1.5:1 和 2:1 的一次浸泡上浆率分别为 0.015、0.052 g/cm²。

加入的 PVA 含量越高,上浆率越大,抗摔能力越好。当 PVA 加入量为水泥加入量的 1.33% 时,2 次浸泡上浆率在 0.1 g/cm² 以上,从 125 cm 自由落体的质量损失率为 0.17% 以下。

2 填料在乳化剂合成废水处理中的效果

广州市某合成材料技术有限公司主要生产炸药乳化剂 Span-80,其合成工艺是由山梨醇和油酸在硫酸的催化下进行有机酯化合成。废水经过高温破乳后,其 COD 质量浓度为 30 000 mg/L 左右,pH 为 3.8 左右,油质量浓度为 120 mg/L。本实验中将废

水质量浓度稀释到 5 000 mg/L 左右,pH 调到 7~8 进行厌氧-好氧工艺的实验。

2.1 挂膜阶段

厌氧的污泥取自广州猎德污水处理厂的二沉池,污泥均匀混合后注入厌氧池,其污泥质量浓度为 10 g/L。本实验采用低负荷启动,先用葡萄糖配置 COD 质量浓度为 2 000 mg/L 的实验用水,温度控制在 25℃,并且投加 NH₄Cl 和 K₂HPO₄ 来补充厌氧细菌生长所需的氮和磷^[3]。驯化分 2 个阶段:第一阶段,静态培养,不连续进水;第二阶段,动态培养,连续进水;经过 52 d 的驯化,厌氧污泥挂膜成功。生物接触好氧污泥驯化也分成 2 个阶段:第一阶段,用面粉加入到好氧反应器中;第二阶段,将废水与营养液按一定比例配制,连续进水。驯化经历了 11 d,挂膜成功。

由此可以看出,新型的混凝土填料挂膜的速度较快,有较好的实际应用意义。

2.2 厌氧-好氧运行效果

初始质量浓度为 5 000 mg/L 的配水作为原水运行,进水流量为 2 L/h,总停留时间为 232 h,厌氧反应器的 COD 体积负荷为 0.6 kg COD/(m³·d),系统稳定后连续 20 d 的数据如图 2。

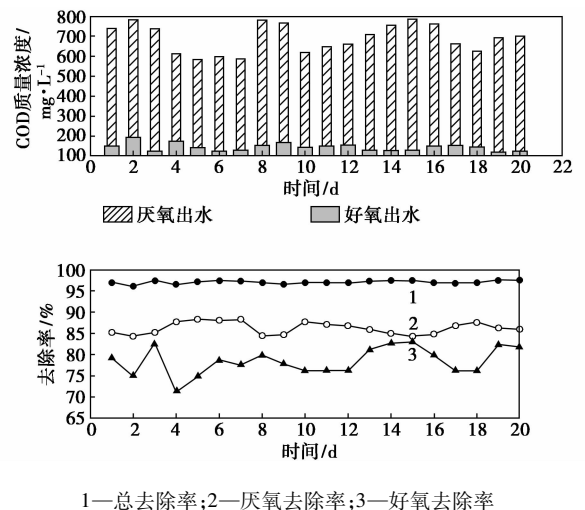


图 2 进水 COD 质量浓度为 5 000 mg/L 的运行数据

(下转第 77 页)

表 1 浆叶干燥机的主要性能指标

项目	指标
外型尺寸/m	3.208 × 0.500 × 1.140
处理能力/t·h ⁻¹	6
传热面积/m ²	120
设计温度/℃	壳程(150/管程):160
设计压力/MPa(G)	壳程(常压/管程):0.5
功率/kW	5.5
主轴转速/r·min ⁻¹	8~24
出料湿含量(质量分数)/%	<1

表 2 蒸汽回转干燥机的主要性能指标

项目	指标
外型尺寸/m	长 10, 直径 1.6
处理能力/t·h ⁻¹	6
传热面积/m ²	140
设计温度/℃	壳程(150/管程):160
设计压力/MPa(G)	壳程(常压/管程):0.5
出料温度/℃	130
停留时间/h	0.5
出料湿含量(质量分数)/%	<0.1

1.1.2 蒸汽转筒干燥机

二级干燥选用蒸汽管回转干燥机(图 2)^[2], 为了便于卸料, 筒体保持 1.5% 的坡度, 依靠物料自身的重力向前推进。卸料漏斗是固定不动的, 而料斗与筒体的连接部位用填料进行密封, 材质为四氟乙烯和石棉盘根。填料箱再用氮气通过内漏的方式进行密封和冷却。干燥机还设有氮气入口, 由此注入氮气帮助带走蒸出的水和醋酸蒸汽。筒体内壁焊有刮板, 用此翻动物料。由于是依靠物料重力卸料, 因此遇到黏度较大的物料, 容易造成物料堵塞和黏壁, 通过在前面增加一级浆叶干燥机正好可以解决这个问题。

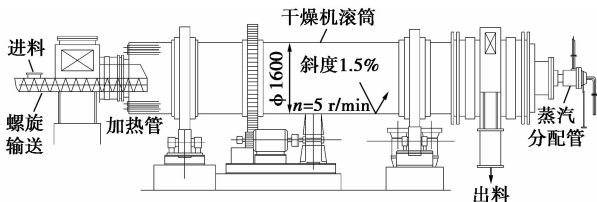
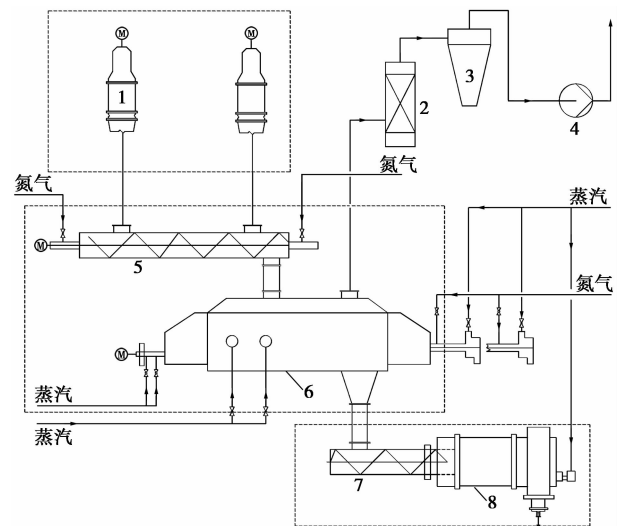


图 2 蒸汽管回转干燥机结构简图

1.2 干燥原理

组合干燥技术的工艺流程见图 3。



1—离心机;2—填料吸收塔;3—旋风分离器;4—抽风机;
5—一级螺旋输送机;6—浆叶干燥机;7—二级螺旋输送机;
8—蒸汽管回转干燥机

图 3 浆叶-蒸汽管回转组合干燥工艺流程图

(上接第 75 页)

由图 2 可知, 厌氧的出水 COD 在 690 mg/L 左右, 去除率在 86% 左右; 好氧出水 COD 质量浓度在 150 mg/L 左右, 去除率在 78% 左右; 总的去除率在 95% 以上。

3 结论与建议

(1) 选用 2# 和 4# 钢丝网格, 用水泥: 水质量配比为 1.5:1, 加入 PVA 质量为 6 g (相当于加入水泥质量的 1.33%) 制成的新型填料。

(2) 新型填料应用在厌氧-好氧工艺中, 其挂膜速度较快, 且对 COD 质量浓度为 5 000 mg/L 的乳剂合成废水的效果显著, 去除率高达 95% 以上。

(3) 建筑上混凝土的使用寿命很长, 但浸泡在成分复杂, 还带有腐蚀性的废水里的混凝土填料的寿命是否很长还有待时间的检验。混凝土填料大规模工业化生产的工艺还有待研究。在实际工程中如何安装, 以及以何种形状安装也需要进一步的研究。

参考文献

[1] 林水东, 程贤更, 林志忠. PP 和 PVA 纤维对水泥砂浆抗裂和响度性能的影响[J]. 混凝土与水泥制品, 2005, (1): 43-45.
[2] 田砾, 朱桂红, 郭平功, 等. PVA 纤维增强应变硬化水泥基材料韧性性能研究[J]. 建筑科学, 2006, 22(5): 47-49.
[3] 何强. 预挂膜加速厌氧生物膜反应器启动的试验研究[J]. 给水排水, 2001, 27(5): 27-29. ■