

石化废水生物处理剩余污泥制备 水处理滤料的研究

张文艺¹,戴如娟¹,吴凌云¹,刘芳¹,陈嵘²

(1. 常州大学环境与安全工程学院, 江苏常州 213164;

2. 江苏恒亮离心机制造有限公司, 江苏金坛 213200)

摘要:针对石化废水生物处理剩余污泥最终处置难题,利用其有机物含量高、热值大这一特点,研究了一种以石化剩余污泥、粉煤灰、河道底泥、废玻璃粉及黏土为原料,经煅烧制备水处理滤料的方法。利用XRF分析原料化学组分,以F/SA比和Riley相图设计滤料配比和升温烧成曲线。当石化剩余污泥20%、河道底泥40%、粉煤灰30%、玻璃粉10%时,经1150℃煅烧所得成品理化参数为比表面积 $2.18\text{ m}^2/\text{g}$,空隙率48.9%,盐酸可溶率1.65%,堆积密度 $0.75\text{ g}/\text{cm}^3$,达到国家《水处理用人工陶粒滤料》(CJ/T 299—2008)标准规定要求。

关键词:石化废水生物处理剩余污泥;滤料;烧结

中图分类号:X321.012;TQ09

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)05-0130-04

Preparation of filter material by using residual sludge after petrochemical wastewater biological treatment

ZHANG Wen-yi¹, DAI Ru-juan¹, WU Ling-yun¹, LIU Fang¹, CHEN Rong²

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. Jiangsu Hengliang Centrifuge Manufacture Co., Ltd., Jintan 213200, China)

Abstract: To solve ultimate disposal problem of residual sludge after petrochemical wastewater biological treatment, a kind of water treatment filter material is prepared by using residual sludge with great organic matter and calorific value, fly ash, river sediment, waste glass powder and clay as raw materials. The chemical composition of raw material is analyzed by XRF. The raw material ratio and temperature firing curve are settled by F/SA ratio and the Riley phase diagram. The effects of raw material ratio, calcination temperature and other parameters on physical and chemical properties of the filter are studied by measuring the solubility in hydrochloric acid, specific surface area and porosity. The microstructure and the mineral phase composition of the filter material are analyzed by SEM and XRD, respectively. The expansion and porosity mechanism of residual sludge after petrochemical wastewater biological treatment is the ignition of carbonaceous organic matter entirely. The final filter materials can be achieved by calcining 20% mass ratio petrochemical sludge, 40% mass ratio river sediment, 30% mass ratio fly ash and 10% mass ratio glass ash at 1150℃. The physicochemical properties of the final filter materials are as follows: $2.18\text{ m}^2/\text{g}$ of the specific surface area, 48.9% of the porosity, 1.65% of the solubility in hydrochloric acid and $0.75\text{ g}/\text{cm}^3$ of the bulk density. All these parameters can meet the national standards《Artificial ceramsite filter material for water treatment》(CJ/T 299—2008).

Key words: residual sludge after petrochemical wastewater biological treatment; filter material; sintering

石油化工有机废水在使用活性污泥法(或生物膜法)净化处理时,所产生剩余污泥中除含有生物残体外,还包括微生物降解过程中产生的中间产物、吸附在活性污泥表面胶状体和溶解性有机物、部分无机物及少量重金属元素(Cr、Ni、Zn、Co、Pb等)。对于这类石油化工废水生物处理剩余污泥(简称石化剩余污泥)广泛采用焚烧或填埋处置,但存在操作成本高、二次污染等问题^[1],特别是焚烧过程中二噁英污染与烧后残渣—飞灰的处置。滤料作为污水处理微生物载体,市场需求量较大。传统陶粒滤料主要使用黏土、页岩等不可再生资源为原料,已被国家《产业政策调整指导目录》(2011年本)列为限制类。目前市场上滤料产品主要以粉煤灰^[2]、煤矸石^[3]、市政污泥^[4]、河湖清淤污泥^[5]及一些工业废渣^[6-9](如矿渣、造纸污泥)等大宗固体废弃物为原

料生产。石化剩余污泥有机物含量高、热值大,含有一定量的Ca、Si、Al、Fe矿物成分和少量的Mg、K、Na等无机成分,这与黏土、页岩等原料化学成分相近,可将其作为滤料原料。

本研究以石化剩余污泥为研究对象,将其与粉煤灰、河道底泥、废玻璃粉及黏土混合并经高温煅烧制备水处理滤料,以盐酸可溶率、比表面积、空隙率等理化性能指标为考查对象,通过XRF、SEM、XRD等分析手段,对滤料成分、微观结构形貌和晶体特征进行表征,并对滤料高温烧结机理进行探讨。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用污泥取自中石化集团江苏扬子石化污水处理厂,为石油化工有机废水生物处理过程中产

生的剩余污泥,含水质量分数为71.7%,有机质质量分数(干基)为42.3%,CaO质量分数为39.16%。因污泥脱水过程中添加生石灰作为调理剂,所以钙质含量较高。由XRF检测,研究所用石化剩余污泥、粉煤灰、河道底泥、废玻璃粉、黏土化学组分如表1所示。

表1 原料主要化学组分

原料成分	质量分数/%						K ₂ O与Na ₂ O	烧失量/%
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅		
石化剩余污泥	12.24	6.97	18.64	39.16	3.17	6.18	1.11	45.37
粉煤灰	44.46	31.19	4.08	14.35	0.64	0.13	1.41	6.18
河道底泥	67.10	18.22	5.88	1.64	1.69	0.291	3.68	15.29
废玻璃粉	69.85	1.49	0.62	10.07	3.51	0.014	13.74	2.37
黏土	67.27	18.47	6.55	1.32	1.32	0.11	3.36	8.93

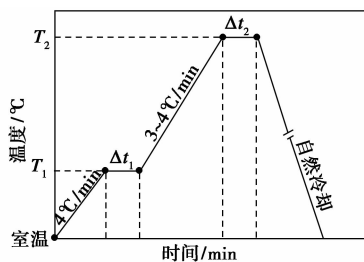
1.2 实验仪器

SK-G06143 真空/气氛管式电炉,天津中环实验电炉有限公司;QM-1SP 行星式球磨机,南京大学仪器厂;DHG-9070A 鼓风干燥箱,上海精宏;SXF-1200 型 X 射线荧光光谱仪,日本岛津;D/max2500 PC X 光衍射仪,日本理学;SUPRA55 场发射扫描电镜,德国蔡司。

1.3 实验方法

1.3.1 造粒、干燥与烧成曲线

将烘干并粉碎(粒度 ≥ 100 目)的石化剩余污泥、河道底泥、粉煤灰、废玻璃粉等原料按照一定比例混合均匀,加入原料质量25%~30%的水进行混合造粒,于105℃下烘干后,经筛分可得粒径5~7 mm生料。将生料置于管式烧结炉中,并参考石化剩余污泥TG-DSC综合热分析结果确定如图1所示的升温烧成曲线进行烧结,自然冷却至室温后即得到污泥水处理滤料成品。



T_1 为预热温度,400~500℃; T_2 为煅烧温度,1 090~1 150℃;

Δt_1 、 Δt_2 为恒温时间,20 min

图1 升温烧成曲线示意图

1.3.2 性能测试方法

滤料堆积密度、比表面积、空隙率、盐酸可溶率等理化性能指标参照《水处理用人工陶粒滤料》(CJ/T 299—2008)和《轻集料及其试验方法》(GB/T 17431.1—1998),比表面积测试采用亚甲基蓝法^[10]。

2 结果与分析

2.1 煅烧温度、原料配比(F/SA)对滤料理化性能影响

由表1可知,石化剩余污泥成分中SiO₂、Al₂O₃含量低,CaO和有机物含量高,烧失量大,单独煅烧强度较低,盐酸可溶率高。为此,参照Riley相图^[11],并根据表1中各原料化学成分确定表2所示配方,其中碱性氧化物(Fe₂O₃+CaO+MgO)/(SiO₂+Al₂O₃)含量比简记为F/SA^[12]。表2中坯料(SiO₂+Al₂O₃)质量分数为67.8%~74.4%,碱性氧化物(Fe₂O₃+CaO+MgO)质量分数为17.9%~22.7%,坯料中F/SA比为0.24~0.33。

表2 原料配方及金属氧化物含量(以总量100 g计)

配方号	添加比例/%					质量分数/%		F/SA
	石化污泥	河道底泥	粉煤灰	玻璃粉	黏土	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	碱性氧化物	
1	20	40	30	10	0	67.8	22.7	0.33
2	15	50	25	10	0	71.5	20.2	0.28
3	15	30	20	10	25	72.1	19.5	0.27
4	10	50	30	10	0	74.4	17.9	0.24

采用图1所示升温烧成曲线,煅烧温度1 090~1 150℃,F/SA分别为0.33、0.28、0.27及0.24时,4种配方滤料样品理化性能参数如表3所示。由表3可以看出,不同煅烧温度下,随着F/SA比增大滤料堆积密度均呈上升趋势,密度等级保持在800级。相比其他采用黏土或页岩等为原料的滤料产品,比表面积虽然只有2.5 m²/g左右,但空隙率较大,达到了50%左右,这有利于微生物“着床”,易于挂膜。盐酸可溶率基本<2.0%。

因此,以比表面积、盐酸可溶率、空隙率和堆积密度为考查指标,当煅烧温度为1 150℃时,4种配方滤料理化性能均达到国家《水处理用人工陶粒滤料》(CJ/T 299—2008)标准规定的要求。但从提高污泥处置量,更好实现污泥减量化考虑,配方1应为最适宜配方。

表 3 原料配比及煅烧温度对滤料理化性能影响

煅烧温度/°C	项目	配方号			
		1	2	3	4
1090	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	1.876	2.809	2.667	3.345
	盐酸可溶率/%	2.342	1.608	0.657	1.401
	空隙率/%	48.504	50.682	51.000	50.957
	堆积密度/(g·cm ⁻³)	0.657	0.689	0.707	0.736
1110	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	2.357	2.596	2.333	2.825
	盐酸可溶率/%	2.075	1.199	0.256	0.725
	空隙率/%	47.760	51.974	51.807	50.501
	堆积密度/(g·cm ⁻³)	0.683	0.683	0.693	0.744
1130	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	2.772	2.022	2.005	2.550
	盐酸可溶率/%	2.824	2.850	2.740	2.164
	空隙率/%	46.858	48.596	51.125	48.305
	堆积密度/(g·cm ⁻³)	0.712	0.738	0.730	0.762
1140	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	2.541	2.279	2.290	2.546
	盐酸可溶率/%	3.634	3.336	2.383	2.507
	空隙率/%	49.598	48.357	53.279	48.897
	堆积密度/(g·cm ⁻³)	0.713	0.742	0.736	0.798
1150	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	2.181	2.104	2.174	2.359
	盐酸可溶率/%	1.659	1.922	1.631	1.955
	空隙率/%	48.961	50.853	51.382	49.479
	堆积密度/(g·cm ⁻³)	0.750	0.766	0.773	0.801

2.2 滤料微观形貌 SEM 分析

图 2(a) 中煅烧后滤料直径 6 ~ 7 mm, 为砖红色, 这种颜色的出现可能与坯料中铁氧化物在高温熔融状态下生成新的含铁硅酸盐矿物有关^[13]。图 2(b) ~ (f) 为滤料切面 SEM 照片, 其中图 2(b) 为煅烧温度为 1 150°C 时滤料截面放大的电镜图片, 由于采用旋转的造粒工艺, 煅烧后滤料中心形成直径 1.0 ~ 1.5 mm 空心球, 并呈现明显的层状结构, 具有密度、堆积密度相对较小的特点。图 2(c) 为在 1 090°C 煅烧温度下滤料的电镜图片, 图中滤料结构松散, 熔融现象并不明显, 但当温度升至 1 150°C 时, 图 2(d) 中滤料内部颗粒由于熔融加剧逐渐被包裹、溶解, 部分区域已经形成连为一体的骨架。从图 2(f) 中可以更清楚地看到, 相较于图 2(e) 滤料孔隙少、结构致密等特点, 图 2(f) 中滤料内部颗粒由于熔融加剧逐渐被包裹、溶解, 并伴有玻璃相生成, 孔隙丰富但孔径较小 (< 10 μm)。此时滤料强度增强, 金属氧化物得到进一步固化。

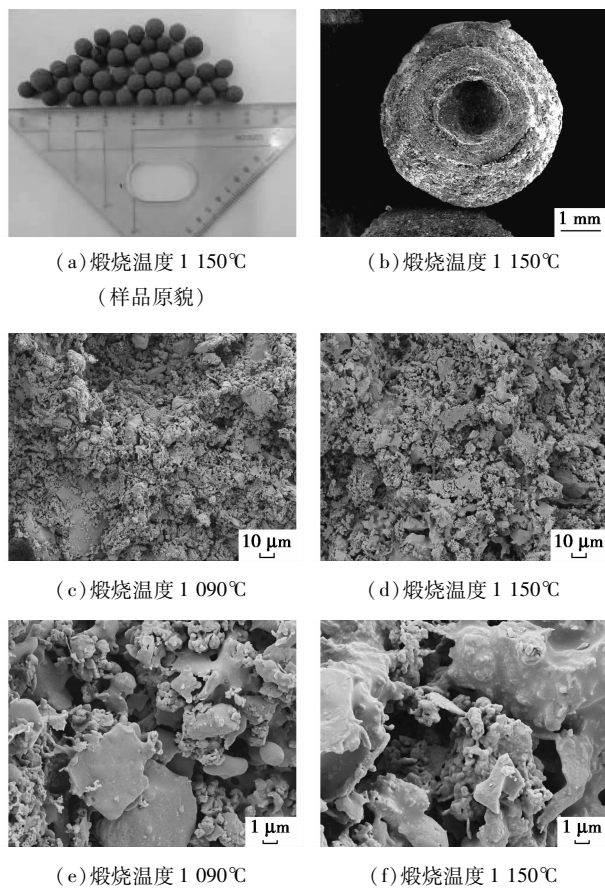


图 2 滤料切面 SEM 照片

2.3 XRD 及晶体矿物相分析

图 3 为配方 1 原料与经过 1 150°C 煅烧后 XRD 图谱, 由图 3 可以看出, 煅烧前原料中矿物相以石英 (SiO₂) 和蓝晶石 (Al₂SiO₅) 为主。经过 1 150°C 煅烧后, 由于坯料中 Ca、Na、K、Fe 等成分存在, 煅烧期间发生一系列化学反应与晶体融合, 使得滤料生成硅酸盐和硅铝酸盐晶体, 其中主要晶相为石英 (SiO₂) 和蓝晶石 (Al₂SiO₅), 次要晶相包括钠长石 (NaAlSi₃O₈)、钙长石 (CaAl₂Si₆O₁₆)、顽火辉石 (Mg₂Si₂O₆)、镁铁辉石 [(Fe, Mg) SiO₃] 和硅线石 (Al₂SiO₄) 等。正是由于在高温下原料粉末颗粒之间熔融烧结, 形成了长石以及石英等架状硅酸盐晶体和玻璃相无定形物质, 才使滤料具有较高强度和耐磨性。金宜英等^[4]指出, 在煅烧过程中滤料强度不断增强是由于结晶相莫来石的出现, 但图 3 中并没有明显的莫来石衍射峰出现, 这可能是由于莫来石是硅铝酸盐在高温下形成的矿物, 由于本研究中煅烧温度较低 (1 090 ~ 1 150°C), 尚不能形成莫来石^[14-15]。当煅烧温度达到 1 300°C 左右时, 蓝晶石 (Al₂SiO₅) 和硅线石 (Al₂SiO₄) 才能转变成莫来石晶体。

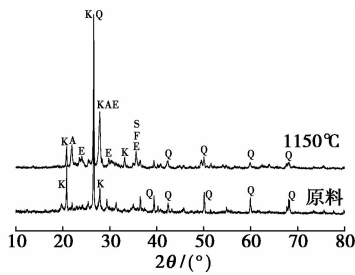
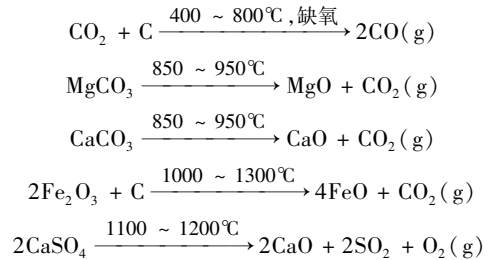
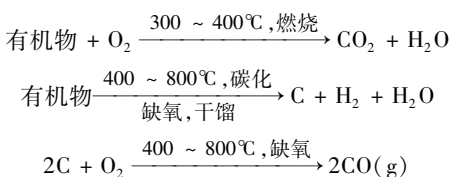


图3 滤料原料与煅烧后 XDR 图谱

2.4 高温烧结机理分析

一般认为滤料煅烧膨胀需同时具备 2 种条件^[16-19]:①高温条件下生成有具有一定黏度的液相;②膨胀过程中伴有一定量的气体产生。从元素分布来看,石化剩余污泥成陶成分(Si、Al)含量较低,但以 CaO 为代表的无机助溶剂含量偏高,这些无机助溶剂会降低坯料熔点,使分散的物料颗粒形成致密的烧结体,同时生成新的硅铝酸盐矿物相。石化剩余污泥同时含有有机物、碳素、硫化物等成分,这会使得坯料在煅烧的低温阶段气孔率较高,同时烟气中的 CO 被分解,析出碳素被吸附在坯料的气孔表面。当温度达到 800~900℃时,硫化物基本分解完毕,CO 低温沉碳与氧化铁反应结束,滤料内部微孔结构逐渐形成,比表面积和空隙率逐渐增大。但由于石化剩余污泥成陶成分(Si、Al)含量较低,煅烧过程中液相产生量少且黏度不高,气体容易外逸,烧成后滤料结构松散,膨胀性能低。加入的粉煤灰、河道底泥和废玻璃粉等原料使得坯料中 Si、Al 含量增加,保证了煅烧过程中液相黏度和气体产生量达到动态平衡,使滤料获得良好均质多孔性。石化剩余污泥成孔机理可以概括为 3 点:①坯料中的有机物的燃烧殆尽,表现出高孔隙率和较低的比表面积;②石化剩余污泥中有机物在低温煅烧阶段热解产生的 C 与 O₂ 和 CO₂ 反应形成 CO,促使坯料膨胀产生孔隙;③坯料中碳酸盐和硫酸盐类物质在高温阶段产生 CO₂ 和 SO₂ 等气体被包入液相中而形成气泡,气泡内压力使滤料迅速膨胀而逸出,使滤料形成内外连通的多微孔状结构。石化剩余污泥高温烧结过程中其内部主要反应化学方程式有^[3]:



3 结论

(1)以石化剩余污泥为原料生产水处理滤料主要原料配比为:石化剩余污泥 20%,河道底泥 40%,粉煤灰 30%,玻璃粉 10%。在升温烧成曲线为预热温度 400~450℃,预热时间 20 min,煅烧温度 1150℃,煅烧时间 20 min 条件下,所得成品滤料主要性能参数为:比表面积 2.18 m²/g,空隙率 48.9%,盐酸可溶率 1.65%,堆积密度 0.75 g/cm³,均达到国家《水处理用人工陶粒滤料》(CJ/T 299—2008)标准规定的要求。

(2)石化剩余污泥以 CaO 为代表的无机助溶剂与有机物含量偏高。坯料中碳酸盐和硫酸盐类物质在高温阶段产生 CO₂ 和 SO₂ 等气体及有机物燃烧殆尽留下的孔隙是石化剩余污泥滤料成孔的主要原因。

参考文献

- [1] 余杰,田宁宁,王凯军.我国污泥处理,处置技术政策探讨[J].中国给水排水,2005,21(8):84-87.
- [2] 蔡昌凤,徐建平,褚倩,等.粉煤灰/污泥烧结陶粒的研制与应用[J].环境污染与防治,2007,29(1):26-29.
- [3] 张艺艺,翟建平,李琴,等.以煤矸石为原料的水处理滤料的研制[J].材料科学与工艺,2008,16(5):659.
- [4] 金宜英,杜欣,王志玉,等.采用污水厂污泥制陶粒的烧结工艺及配方研究[J].中国环境科学,2009,29(1):17-21.
- [5] 徐淑红,马春燕,张静文,等.正交设计与回归分析在河道底泥陶粒制备中的应用[J].混凝土,2008,(12):63-65.
- [6] 刘景明,陈立颖,宋存义,等.由化工脱水污泥烧制陶粒[J].北京科技大学学报,2008,30(10):1090-1094.
- [7] 刘洁,李彦春,杜毅,等.制革污泥制备陶粒的性能研究[J].中国皮革,2011,40(9):1-5.
- [8] 陈伟,樊传刚,王健,等.废纸造纸污泥陶粒的制备与性能表征[J].过程工程学报,2010,10(5):1015-1019.
- [9] 张静文,徐淑红,陈玲,等.正交试验设计在电镀污泥烧制陶粒中的应用[J].环保科技,2009,15(1):29-32.
- [10] 夏海涛,许越,滕玉洁.物理化学实验[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2003.
- [11] Riley C M. Relation of chemical properties to the bloating of clays[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1951, 34(4): 121-128.

1 操作条件

神华包头 180 万 t/a MTO 工业装置催化剂再生温度一般介于 650 ~ 690℃,再生压力 0.12 ~ 0.13 MPa,催化剂在再生器的停留时间介于 30 ~ 90 min,待生催化剂的定炭一般控制在质量分数 6.5% ~ 8.5%,再生催化剂的定炭介于质量分数 1.4% ~ 2.5%。本研究采用固定流化床评价再生催化剂及新鲜催化剂的催化性能,反应温度为 470℃,甲醇分压为 46.5 kPa,重时空速为 3 h⁻¹,新鲜催化剂采用神华集团 SMC-001 催化剂,再生催化剂采用神华包头 MTO 工业装置的再生剂,积炭质量分数为 1.5%。产品气组成分析采用岛津 GC2014 气相色谱仪,P-N、OV-1 预分离柱,PLOT-Q、MS-5A 毛细管色谱柱;催化剂的含炭量的测定采用高频红外碳硫分析仪(上海宝英科技有限公司,CS-206)。

2 结果与讨论

2.1 不完全再生

神华包头 180 万 t 甲醇制烯烃工业装置催化剂采用不完全再生的方式。采用再生催化剂及新鲜催化剂时主反应产物随反应时间的变化如图 1 所示。

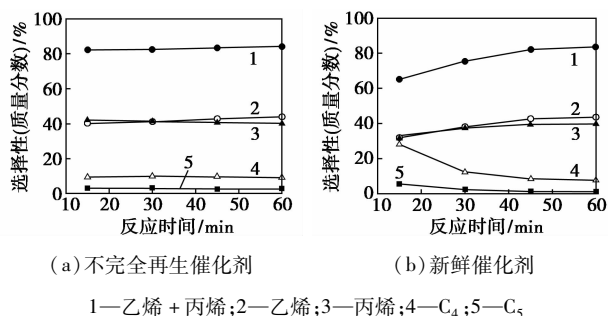


图 1 不完全再生催化剂与新鲜催化剂催化性能的比较

由图 1 可以看出,再生剂和新鲜催化剂在反应稳定期的双烯(乙烯和丙烯)选择性差距不大。工业再生剂在反应初期即表现出较高的双烯选择性,而新鲜催化剂在同样的时间范围双烯选择性较低,这表明再生剂保有少量积炭的确有利于避免或缩短诱导期,提高乙烯和丙烯的选择性。同时也可以看到,新鲜催化剂在 15 min 时,C₄ 及 C₅ 烯烃的选择性要大大高于再生剂,表明再生剂上的积炭限制了对较大烯烃分子扩散,有利于提高乙烯和丙烯的选择性。

2.2 烧焦动力学模型

MTO 分子筛再生过程被认为对每种反应物包括积炭和氧气都是一级反应^[13-15]。Aguayo 等^[7]给出了积炭的燃烧速率方程:

$$dC_c/dt = kC_cP_{O_2} \quad (1)$$

对于 MTO 工业装置,催化剂的再生温度在一定时间段内波动很小,可以认为是定值。在再生温度一定的情况下,对式(1)进行积分,可以得到当催化剂在再生器中停留时间为 t 时,催化剂上积炭含量与停留时间有如下关系:

$$\ln(C_c/C_0) = -kP_{O_2}t \quad (2)$$

式中, C_c 为催化剂上积炭含量; k 为烧炭速率常数; P_{O_2} 为 O₂ 分压; t 为停留时间。

再生器内氧气的分压主要受空气流量、汽提蒸汽流量及再生压力控制,装置正常操作时再生压力基本保持不变,空气流量在总流量中占的比例基本不变,因此将氧气分压取为定值。由式(2)可知, $\ln(C_c/C_0)$ 项与再生时间 t 呈线性关系,采用模型 1 对 MTO 催化剂再生工业数据进行拟合:

$$\ln(C_c/C_0) = -a + bt \quad (\text{模型 1})$$

在工业装置正常生产时,进出再生器催化剂的循环量是经常发生变动的,待生催化剂定炭也随着催化剂在反应器中的停留时间不断变动,再生器内

(上接第 133 页)

[12] Xu G R, Zou J L, Li G B. Ceramsite obtained from water and wastewater sludge and its characteristics affected by (Fe₂O₃ + CaO + MgO)/(SiO₂ + Al₂O₃) [J]. Water Research, 2009, 43 (11): 2885 - 2893.

[13] Furlani E, Brückner S, Minichelli D, et al. Synthesis and characterization of ceramics from coal fly ash and incinerated paper mill sludge [J]. Ceramics International, 2008, 34(8): 2137 - 2142.

[14] 岳敏. 污泥的粉煤灰调理和污泥陶粒的制备及应用研究[D]. 济南: 山东大学, 2011.

[15] Xu G R, Zou J L, Li G B. Effect of sintering temperature on the characteristics of sludge ceramsite [J]. Journal of Hazardous Mate-

rials, 2008, 150(2): 394 - 400.

[16] Zou J L, Xu G R, Li G B. Ceramsite obtained from water and wastewater sludge and its characteristics affected by Fe₂O₃, CaO, and MgO [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165 (1): 995 - 1001.

[17] Xu G, Zou J, Li G. Ceramsite made with water and wastewater sludge and its characteristics affected by SiO₂ and Al₂O₃ [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(19): 7417 - 7423.

[18] 王兴润, 金宜英, 杜欣, 等. 城市污水厂污泥烧结制陶粒的可行性研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(7): 11 - 15.

[19] 王乐乐, 杨鼎宜, 刘亚东, 等. 轻质污泥陶粒研制及其膨胀机理的探讨[J]. 混凝土, 2013, (4): 40 - 43. ■