



免烧粉煤灰滤料的制备及其性能的研究

摘要

为了扩大粉煤灰的应用范围,减少其对环境的污染,并且寻求一种新的水处理滤料的配方与制备方法,以粉煤灰、粘土为主要原料,以生石灰、石膏、水泥为激发剂,以 H_2O_2 (双氧水)、 NaHCO_3 为发泡剂,经搅拌、成型、自然冷却等工艺在实验室制备了免烧粉煤灰滤料.结果表明,如果以孔隙率作为主要的性能评价指标,制备免烧粉煤灰滤料的最佳质量配比为:粉煤灰 46.30%,粘土 13.89%,生石灰 18.52%,水泥 13.89%,石膏 1.85%,纯 H_2O_2 5.55%,此时所制滤料的孔隙率为 72.24%.

关键词

粉煤灰;免烧滤料;孔隙率

中图分类号 X705

文献标志码 A

收稿日期 2012-11-26

资助项目 江苏省大学生实践创新计划(11CX034)

作者简介

付晓茹,女,博士,副教授,研究方向为固体废物处理及其资源化.fuxiaoru@nuist.edu.cn

¹ 南京信息工程大学 环境科学与工程学院,南京,210044

0 引言

滤料是曝气生物滤池的核心部分,其性能的优劣直接关系到污水处理的效果.实际工程中多采用粘土陶粒、塑料基质滤料等,由于该类滤料比表面积小,与微生物相容性较差,处理效果受到影响^[1].许多研究者一直致力于研发比表面积大、微生物附着量多、运行稳定、价格低廉的新型滤料^[2-4].

粉煤灰是燃煤热电厂的固体废弃物,如果对其任意堆放,不但会占用大量的土地,还会对水体、大气环境等造成严重的污染,因此急需找到合适的处理处置和资源化利用方法,利用粉煤灰生产滤料是其中一个重要方面.相较于其他滤料,粉煤灰免烧滤料具有以下优势:在环境方面,减少了粉煤灰的堆积量,降低了粉煤灰对环境的污染;在经济方面,充分利用粉煤灰价廉的优点,而且避免了烧结滤料能耗大的问题,大大提高了粉煤灰滤料的经济效益.

利用粉煤灰作为滤料对废水进行处理,主要依靠其强大的吸附性能,包括物理吸附和化学吸附.物理吸附是由于其巨大的比表面积和多孔的特性,比表面积越大,吸附效果越好.化学吸附主要依靠粉煤灰滤料中活性氧化物成分,其中的铝、铁、硅等活性点能与污染物质通过化学键结合^[5].

本文以粉煤灰、粘土、水泥、生石灰、石膏等为原料制备免烧粉煤灰滤料,并通过控制变量的实验方法,研究出制备免烧粉煤灰滤料所用原料的最佳配比,从而为工业生产免烧粉煤灰滤料提供理论依据.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

粉煤灰,取自南京某电厂,其密度为 2.2 kg/m^3 , $45 \mu\text{m}$ 筛余量为 10.91%;粘土,实验时先将粘土破碎烘干,然后再过 $74 \mu\text{m}$ 筛子备用;水泥,普通硅酸盐水泥,32.5 级;生石灰,市售,其有效 CaO 质量分数大于 60%;石膏,市售; NaHCO_3 ,分析纯; H_2O_2 (双氧水),分析纯,体积分数为 30%.粉煤灰、粘土、水泥的化学成分如表 1 所示.

1.2 制备工艺

首先将粉煤灰、粘土粉磨,过 $74 \mu\text{m}$ 的筛,然后与水泥、生石灰、石膏、 NaHCO_3 (或 H_2O_2) 混匀后再加水成球,滤球生料经陈化,即在室

表 1 粉煤灰、粘土、水泥的化学成分

Table 1 Chemical composition of fly ash, clay, and cement

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	K ₂ O	NaO	MgO	烧失量
粉煤灰	49.51	36.11	5.13	1.31	0.59	0.64	0.87	1.38	4.54
粘土	63.92	17.58	6.78	0.84		3.26	0.37	1.26	5.98
水泥	21.08	5.46	3.97	62.29	2.62	0.25	0.39	1.73	1.59

温(约 20~25 ℃)放置 2 h,再移入烘箱,120 ℃烘 3~4 h,然后自然冷却 20 min,即制得粒径为 4~5 mm 的球形滤料.工艺流程如图 1 所示.

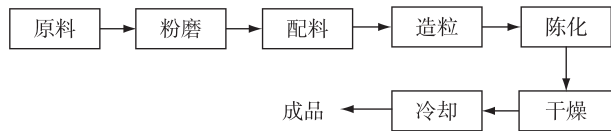


图 1 免烧粉煤灰滤料的工艺流程

Fig. 1 Flow chart of making unburned fly ash filter material

1.3 测试方法

本实验对滤料探究的性能主要是孔隙率、堆积密度及其平均粒径,以孔隙率为主导性能.

1) 孔隙率:参考文献[6]的方法进行测试.

2) 堆积密度:滤料质量与滤料的堆积体积的比值.

3) 平均粒径:采用电子游标卡尺测得的 20 颗滤料的粒径,取平均值.本文所测滤料的平均粒径在 4~5 mm 之间.

2 结果与讨论

本文主要利用控制变量的实验方法逐步寻求免烧粉煤灰滤料的最佳配比.实验过程中测定滤料的孔隙率、堆积密度、平均直径等性能指标,以孔隙率为主要指标确定滤料的最佳配比,并按此配方制作滤料.

2.1 不添加发泡剂情况下原料用量的确定

2.1.1 粉煤灰用量的确定

粉煤灰作为主要原料,是滤料的主要组成部分,

根据以往的研究及文献,本文确定粉煤灰的配量分别为 90、100、110、120、130 g,相应的粘土、生石灰、水泥、石膏的量分别为 50、20、30、4 g,制取的滤料编号分别为 A1、A2、A3、A4、A5,所测堆积密度如表 2 所示,孔隙率结果如图 2 所示.

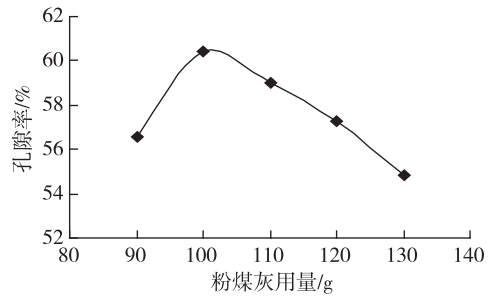


图 2 粉煤灰用量对滤料孔隙率的影响

Fig. 2 Impact of fly ash on the porosity of filter material

由表 2 和图 2 可知,在粉煤灰添加量小于 100 g 时,随着其掺量的增大,滤料的孔隙率也随之增大,当粉煤灰添加量为 100 g 时,滤料的孔隙率达到最大值.随后随着粉煤灰掺量的不断增加,滤料孔隙率不断下降.这主要是因为生石灰在潮湿环境中生成的 Ca(OH)₂ 与粉煤灰玻璃体中的活性 SiO₂、Al₂O₃ 反应生成水化硅酸钙及水化铝酸钙,因此大掺量粉煤灰的二次水化反应将消耗大量的 Ca(OH)₂,同时使碱储备、液相碱度降低,粉煤灰的碱储备减少,碳化中和作用的过程缩短,导致粉煤灰滤料抗碳化性能降低,从而降低其孔隙率^[7].

实验发现,当粉煤灰添加量增加到 130 g 时,滤料很难成球,表面出现大量裂痕,机械强度低,遇水

表 2 不同配比下滤料的堆积密度

Table 2 Packing density of filter material in different ratios

样号	堆积密度	样号	堆积密度	样号	堆积密度	样号	堆积密度	样号	堆积密度	样号	堆积密度
A1	0.74	B1	0.73	C1	0.72	D1	0.73	E1	0.70	F1	0.70
A2	0.80	B2	0.73	C2	0.73	D2	0.73	E2	0.70	F2	0.70
A3	0.76	B3	0.74	C3	0.74	D3	0.70	E3	0.69	F3	0.69
A4	0.74	B4	0.80	C4	0.70	D4	0.72	E4	0.68	F4	0.69
A5	0.77	B5	0.81	C5	0.72	D5	0.72	E5	0.65	F5	0.70
										G1	0.68
										G2	0.66
										G3	0.67
										G4	0.64
										G5	0.64

易碎,所以以下实验粉煤灰添加量均为 100 g.

2.1.2 粘土用量的确定

粘土在免烧滤料中主要起骨料和粘结剂的作用.作为骨料,其掺入可以改善混合料的颗粒级配,形成紧密堆积,减少收缩,提高滤料的强度及耐久性;作为粘结剂,其加入量直接影响滤料的成球难易程度,过少,不易成球,过多,不利于滤料的吸附性能.本实验分别选取粘土 20、30、40、50、60 g,相应的粉煤灰、生石灰、水泥、石膏的量分别为 100、20、30、4 g,制取的滤料编号分别为 B1、B2、B3、B4、B5,所测堆积密度如表 2 所示,粘土掺量对孔隙率的影响如图 3 所示.

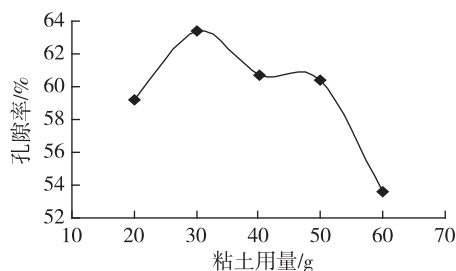


图 3 粘土用量对滤料孔隙率的影响

Fig. 3 Impact of clay on the porosity of filter material

由表 2 及图 3 可知,当粘土量小于 30 g 时,随着粘土量的不断增加,滤料的孔隙率不断增大,添加量为 30 g 时,孔隙率达到最大.继续添加粘土,滤料的孔隙率不断下降,当添加量大于 50 g 时,其孔隙率下降速度陡然增大.由表 2 也可看出,此时滤料的堆积密度也不断增大,这是因为粘土质地细密,随着其添加量的不断上升,滤料结构趋于紧密,从而使孔隙率急剧下降,堆积密度有所上升.

实验中发现,当粘土的添加量小于 20 g 时,不易成球,这是因为粘土量的减少使整个混合材料的粘结性降低,从而导致混合材料结构松散,成球难度较大.因此,以下实验粘土添加量选取 30 g.

2.1.3 生石灰用量的确定

生石灰作为激发剂,最终起激发作用的是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,对粉煤灰活性的激发是既提供破解 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 键的 OH^- ,同时又提供能使粉煤灰水化生成水硬性胶凝材料所需要的 Ca^{2+} ,因此生石灰在粉煤灰免烧滤料中起重要作用^[8].生石灰的添加对孔隙率有一定的影响,加入量不能过大,否则不易成球,而且不利于孔隙率的增加.本实验生石灰的选取量为 10、20、30、40、50 g,相应的粉煤灰、粘土、水泥、石

膏的量分别为 100、30、30、4 g,制取的滤料编号分别为 C1、C2、C3、C4、C5,所测堆积密度如表 2 所示,生石灰掺量对孔隙率的影响如图 4 所示.

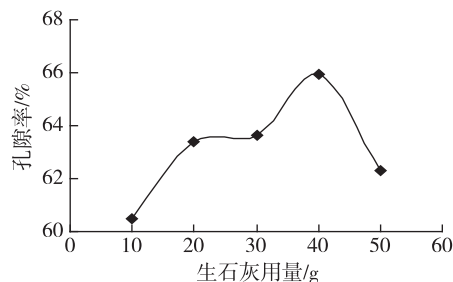


图 4 生石灰用量对滤料孔隙率的影响

Fig. 4 Impact of lime on the porosity of filter material

由表 2 和图 4 可知,起始阶段,即生石灰添加量小于 40 g 时,滤料的孔隙率随着生石灰量的增加而增大,当生石灰的添加量为 40 g 时,孔隙率达到最大值.生石灰中的有效 CaO 含量很高,既能激发粉煤灰的活性,又能提供 Ca^{2+} 使粉煤灰水化生成水硬性胶凝材料,从而使滤料的强度和孔隙率都有所增加.但当生石灰的添加量超过 40 g 时,孔隙率随着生石灰添加量的不断增加而降低,这是由于生石灰量过多时,反应后生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 也会剩余过多,从而占据滤料孔隙,进而导致孔隙率降低.所以,以下实验采用生石灰添加量为 40 g.

2.1.4 水泥用量的确定

水泥在滤料中的作用主要有二:其一是作为粘结料,将其他原料粘结到一起;另外适当的添加水泥,可以增强滤料的机械强度.本实验的水泥选取量为 10、20、30、40、50 g,相应的粉煤灰、粘土、生石灰、石膏的量分别为 100、30、40、4 g,制取的滤料编号分别为 D1、D2、D3、D4、D5,所测堆积密度如表 2 所示,水泥掺量对孔隙率的影响如图 5 所示.

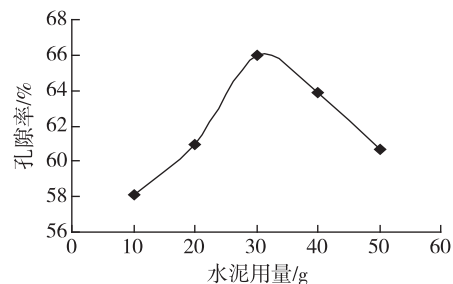


图 5 水泥用量对滤料孔隙率的影响

Fig. 5 Impact of cement on the porosity of filter material

由表 2 和图 5 可知,水泥添加量从 10 g 开始随

着其不断增大而孔隙率不断上升,当水泥的添加量为 30 g 时,孔隙率达到最大值.但添加量超过这个值之后,随着水泥添加量的增加,孔隙率反而下降.这是因为水泥的加入可以为粉煤灰的活化提供一个有效的碱性环境,提高了粉煤灰的活性,致使反应更加充分,从而增大滤料的孔隙率和比表面积,使滤料的吸附性能加大^[9].但水泥的添加量过多时,滤料的固化性能增强,滤料的强度迅速增强,活性降低,孔隙率反而下降.

实验中发现,当水泥的添加量低于 10 g 时,滤料的机械强度过低,易破碎.所以本实验选取水泥添加量为 30 g.

2.1.5 石膏用量的确定

粉煤灰免烧滤料中,掺石膏的作用主要是提高滤料的强度,对石灰的消化起抑制作用.石膏是一种激发剂,其可以有效地改善物料的均匀性,破坏粉煤灰中粗大的多孔玻璃体,尽早溶出 SiO_2 和 Al_2O_3 ,促使粉煤灰和水泥的水化^[10].

石膏的用量不易过多,否则影响滤料的孔隙率,石膏的掺加量为 2、4、6、8、10 g,相应的粉煤灰、粘土、生石灰、水泥的量分别为 100、30、40、30 g,制取的滤料编号分别为 E1、E2、E3、E4、E5,所测堆积密度如表 2 所示,石膏掺量对孔隙率的影响如图 6 所示.

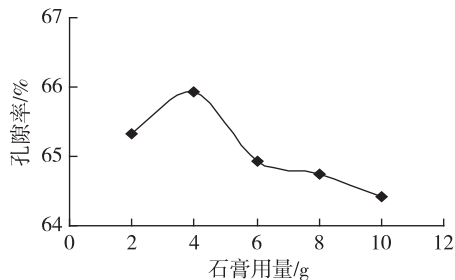


图 6 石膏用量对滤料孔隙率的影响

Fig. 6 Impact of gypsum on the porosity of filter material

由表 2 及图 6 可知,石膏的添加量为 4 g 时,孔隙率达到最大值.小于 4 g 时,石膏起到增大孔隙率的作用,但当石膏添加量继续增大超过 4g 时,孔隙率反而下降.这主要是因为当石膏添加量过多时,石灰消化时间过长,使得其活性降低,反应时间过长,导致反应不充分,原料结构紧密,进而滤料孔隙率也有所下降,吸附性能降低,从而孔隙率降低.因此本实验选取 4 g 作为石膏的添加量.

2.2 发泡剂的选择及其对滤料性能的影响

添加发泡剂,以改善滤料的气孔结构,提高滤料

的吸水性能.考虑到成本及操作方便,本实验选取 NaHCO_3 、 H_2O_2 作为发泡剂.

2.2.1 NaHCO_3

NaHCO_3 对孔隙率有一定的影响,添加其可以增加滤料的孔隙率,但添加量不宜过高.本实验的选取量为 4、6、8、10、12 g,相应的粉煤灰、粘土、生石灰、水泥、石膏的量分别为 100、30、40、30、4 g,制取的滤料编号分别为 F1、F2、F3、F4、F5,所测堆积密度如表 2 所示, NaHCO_3 掺量对滤料孔隙率的影响如图 7 所示.

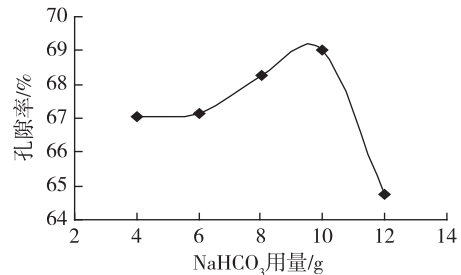


图 7 NaHCO_3 用量对滤料孔隙率的影响

Fig. 7 Impact of NaHCO_3 on the porosity of filter material

由表 2 及图 7 可知,当 NaHCO_3 的添加量低于 10 g 时,随着其添加量的增加,滤料的孔隙率不断增加,且增加速率缓慢,在 10 g 时达到最大值.继续添加,便出现相反的情况,随 NaHCO_3 的添加量增加,孔隙率反而下降.

2.2.2 H_2O_2 (双氧水)

H_2O_2 (双氧水) 具有强氧化性,本身被还原,会产生氧气(气泡)而膨胀,可以增强滤料的孔隙率,但用量过高,又不易成球.本实验所用 H_2O_2 体积分数为 30%,密度为 1.11 g/cm^3 ,选取量为 10、20、30、40、50 mL,相应的粉煤灰、粘土、生石灰、水泥、石膏的量分别为 100、30、40、30、4 g,制取的滤料编号分别为 G1、G2、G3、G4、G5,所测堆积密度如表 2 所示, H_2O_2 掺量对滤料孔隙率的影响如图 8 所示.

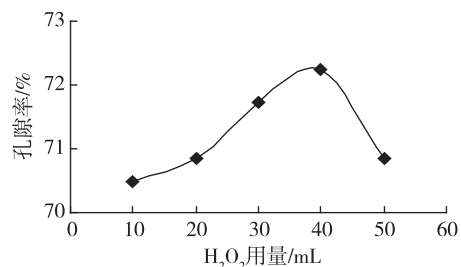


图 8 H_2O_2 用量对滤料孔隙率的影响

Fig. 8 Impact of H_2O_2 on the porosity of filter material

由表 2 和图 8 可知, H_2O_2 的添加量从 10 mL 到 40 mL 过程中, 孔隙率随着其添加量的增大而不断增大, 并在 40 mL 时达到最大. 当添加量高于 40 mL, 孔隙率随着 H_2O_2 的添加量的增大而快速下降. 实验过程中还发现, 在配制材料过程中, H_2O_2 和原材料发生剧烈的放热反应, 生成孔隙率很大的松散结构.

通过比较图 7、8 与图 2—6 可知, 加入 $NaHCO_3$ 并没有使孔隙率出现明显的增大趋势, 但是加入 H_2O_2 对增加滤料的孔隙率的作用比较明显, 且从表 2 可以看出, 加入 H_2O_2 的滤料堆积密度也较小, 考虑到经济因素, 并结合各实验结果分析, 在免烧粉煤灰滤料的制备过程中, 确定 H_2O_2 作为发泡剂.

2.3 免烧滤料最佳配比的确定

通过以上实验及结果比较分析, 将各原料折算成质量百分比, 可得免烧粉煤灰滤料的最佳质量配比为: 粉煤灰 46.30%, 粘土 13.89%, 生石灰 18.52%, 水泥 13.89%, 石膏 1.85%, 纯 H_2O_2 5.55%. 此时, 所制滤球孔隙率为 72.24%, 堆积密度为 0.64 g/cm^3 .

3 结论

本文采用原料预处理、称量、混合、成型、自然冷却等工艺, 对免烧粉煤灰滤料的工艺条件进行探索研究, 得出以下结论:

1) 免烧滤料中加入生石灰、石膏及水泥固体激发剂, 不仅可以增强滤料的机械强度, 更重要的是能活化粉煤灰, 使滤料的吸附性能增强, 使滤料的孔隙率大大增加.

2) 发泡剂通过增加免烧滤料的表面粗糙度和孔隙度, 来增加滤料的孔隙率. 在 $NaHCO_3$ 、 H_2O_2 2 种发泡剂中, 综合考虑滤料的性能及经济方面的因素, 本文选择 H_2O_2 作为粉煤灰免烧滤料的发泡剂.

3) 以孔隙率作为评价滤料性能的指标, 就本文的研究, 确定制备免烧粉煤灰滤料的最佳质量配比为: 粉煤灰 46.30%, 粘土 13.89%, 生石灰 18.52%, 水泥 13.89%, 石膏 1.85%, 纯 H_2O_2 5.55%, 此时滤料的孔隙率为 72.24%.

参考文献

References

[1] 熊顺华, 管凛, 荆肇乾, 等. 粉煤灰基质滤料生物过滤处理生活污水研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(2): 132-134
XIONG Shunhua, GUAN Lin, JING Zhaoqian, et al. Wastewater treatment by biofilter with composite fly ash

filter material as main media[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(2): 132-134
[2] 缪伟. 粉煤灰复合滤料曝气生物滤池处理污水试验研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(7): 98-101
MIAO Wei. Experimental study on wastewater treatment by composite fly ash medium biological aerated filter[J]. Technology of Water Treatment, 2012, 38(7): 98-101
[3] 林子增, 王峰, 王郑, 等. 凹凸棒滤料曝气生物滤池对微污染原水的处理研究[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2011, 35(5): 87-90
LIN Zizeng, WANG Feng, WANG Zheng, et al. Study on treatment of slightly polluted raw water with biological aerated filter filled with attapulgite[J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Science Edition, 2011, 35(5): 87-90
[4] 薛金凤, 吕波, 余兴林, 等. 高强大比表面积粉煤灰滤料的研制[J]. 粉煤灰综合利用, 2006(2): 47-48
XUE Jinfeng, LÜ Bo, YU Xinglin, et al. Research on preparation of fly ash filter with high intensity and big specific surface area[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2006(2): 47-48
[5] 周友飞, 荆肇乾, 黄新, 等. 粉煤灰基质滤料处理含锰废水的研究[J]. 环保科技, 2011(2): 28-31
ZHOU Youfei, JING Zhaoqian, HUANG Xin, et al. The study on the treatment of fly ash filter material to Mn^{2+} containing wastewater[J]. Environmental Protection and Technology, 2011(2): 28-31
[6] 徐广祥. 净水材料分析方法[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988
XU Guangxiang. Method for analysis of water purification materials[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1998
[7] 李海晏. 粉煤灰免烧陶粒的制备及其在中华鳖养殖水处理中的应用效果研究[D]. 杭州: 浙江大学动物科学学院, 2009
LI Haiyan. Fly ash unburned ceramsite preparation and its application effect study on trionyx sinensis aquaculture water treatment[D]. Hangzhou: College of Animal Science, Zhejiang University, 2009
[8] 王福元, 吴正严. 粉煤灰利用手册[M]. 北京: 中国电力出版社, 1997
WANG Fuyuan, WU Zhengyan. Handbook of fly ash utilization[M]. Beijing: China Power Press, 1997
[9] 温久然. 免烧粉煤灰陶粒的工艺研究[D]. 西安: 长安大学材料学院, 2003
WEN Jiuran. Study on the technology of unburned fly ash ceramsite[D]. Xi'an: College of Material, Changan University, 2003
[10] 陈胜利, 李炳炎. 高压高强免烧盲孔砖利用粉煤灰生产工艺[J]. 建材工业信息, 2004(10): 18-20
CHEN Shengli, LI Bingyan. Production technology of high pressure high strength unburned blind hole brick with fly ash[J]. Building Materials Industry Information, 2004(10): 18-20

Study on manufacture and properties of unburned fly ash filter material

FU Xiaoru¹ LI Feihu¹ FANG Hua¹

¹ School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

Abstract In order to expand the application scope of fly ash, reduce its pollution to the environment, and seek the formulation and preparation of a new water treatment filter, the unburned fly ash filter material was prepared after milling, molding, and self-cooling in laboratory, with fly ash and clay as main ingredient, lime, gypsum and cement as activating agent, H_2O_2 and $NaHCO_3$ as vesicant. The result shows that the optimal mass ratio of raw material for unburned fly ash filter material, with porosity as performance evaluation index, is 46.30% of fly ash, 13.89% of clay, 18.52% of lime, 13.89% of cement, 1.85% of gypsum, and 5.55% of pure H_2O_2 . The porosity under this optimal mass ratio is 72.24%.

Key words fly ash; unburned filter material; porosity