

硅藻土陶粒性能及其在污水处理中的应用

张巨松,刘鑫

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究改性后的硅藻土陶粒对水处理的影响效果,挑选出最优方案,从而改善生活污水的处理问题.方法 将硅藻土中掺入水玻璃,采用高温煅烧的方式制成硅藻土陶粒,通过研究陶粒的煅烧温度、水玻璃掺入量、吸水率、强度、紫外分光光度值、化学需氧量(COD)分析硅藻土陶粒对污水的处理效果及循环使用次数.结果 硅藻土与水质比为1:1.2时黏结性最好;随着煅烧温度的增加,陶粒的性能有所增加,并在800℃达到峰值;硅藻土陶粒的水玻璃掺量越多,性能越好,峰值掺量为10%;将净化污水后的陶粒煅烧进行重复利用,净化水性能逐渐减弱.结论 煅烧温度为800℃、水玻璃掺量为10%的硅藻土陶粒相比于其他配比的陶粒对生活污水的处理效果最好,且可循环使用3~5次.

关键词 硅藻土陶粒;煅烧;过滤;生活污水

中图分类号 TU502 文献标志码 A

Properties of Diatomaceous Soil and its Application in Sewage Treatment

ZHANG Jusong, LIU Xin

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: To study the effect of modified diatomaceous clay ceramics on water treatment, select the optimal solution to improve the treatment of domestic sewage. By studying the calcination temperature, sodium silicate, water absorption, strength, UV spectrophotometric value, chemical oxygen demand COD, the treatment effect and recycling time of silica clay on sewage were analyzed. The results showed that diatomite was bonded to water quality ratio of 1:1.2. adhesion is best; With the increase of calcination temperature, the performance of ceramic grains increased and reached a peak at 800℃; The more the water glass of diatomite clay, the better the performance. The peak amount was 10%. The clay grains of diatomaceous soil with calcination temperature of 800℃ and water glass doped by 10% are more effective than those of other proportions in treating domestic sewage. And can be recycled 3~5 times.

Key words: diatomite ceramics; calcination; filter; sewage

水是人类赖以生存的基础,随着人类社会的发展,环境污染日益严重,水体水质日益恶化,人类面临水污染和水量短缺的严重局面.资料表明全世界人口的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10亿人喝不到洁净水.几乎所有国家都在经历着污染-治理的艰难过程,今后污水处理以及回用是充分利用和节约水资源的重要工作^[1-2].环境保护部2016年环境统计年报显示:到2014年,我国有城市污水处理厂有2881座,日处理污水 1.233×10^8 t,城市生活污水处理率达72.9%^[3-4].

硅藻土过滤一直广泛用于给水、食品、饮料、酿酒、工业用水、游泳池水净化等领域.温彦平^[6]对硅藻土吸附饮用水中微量卤代烃的特性做了研究,发现硅藻土对水中卤代烃三氯甲烷、三氯乙烯具有良好吸附效果,且在几分钟内即可完成.原水经硅藻土吸附,水中卤代烃质量浓度可被降至饮用水卫生标准之下.莫涛涛^[7]对硅藻土与强化混凝在处理微污染源水中的投加条件和处理效果进行了研究,发现硅藻土对UV254具有优良的吸附能力,当硅藻土与水体接触时间为8~12 min时,就可获得较好的效果.范瑾初等^[8]的研究指出,硅藻土除可以滤除水中固体悬浮物、胶体、细菌病毒外,还可以去除色度、藻类、腐殖酸等有机污染.笔者以硅藻土为主要原材料,掺入不同比例水玻璃作为黏合剂,经过高温煅烧制备成硅藻土陶粒对污水处理效果进行研究,结果表明在800℃的高温煅烧下,陶粒有较好的净水效果,并且过滤后反复煅烧循环使用3~5次仍有效.

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

(1) 硅藻土

本试验硅藻土原土产于吉林长白山,硅藻土的主要化学组成为 SiO_2 并含有少量有机质.

(2) 水玻璃

建筑上常用的水玻璃是硅酸钠的水溶液,化学式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$.

(3) 水

生活自来水.

1.2 硅藻土陶粒的制备

将块状硅藻土原土用研磨工具研磨成粉末状,将研磨后的硅藻土与水按1:1.2(此比例硅藻土揉成球之后不会轻易变形)进行称取.按研磨后硅藻土质量的0%、5%、10%、15%、20%的比例称取水玻璃,步骤如下:将称取好的水玻璃融入到12 g水中,摇匀使其充分溶解之后,将混合液倒入10 g硅藻土中(硅藻土和水比例约为1:2),用手进行反复按揉压使其充分混合,之后用手揉成适量个数的硅藻土球即可.硅藻土球要求没有裂缝、水分饱满、无自变形.最后用烘干箱60℃恒温6~8 h,使其内部水分充分蒸发.将烘干后的硅藻土球置于马弗炉中,将温度缓缓升至600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃,恒温煅烧3 h.关闭马弗炉使硅藻土球在仪器内部冷却,取出后即成为硅藻土陶粒.

1.3 测试方法

(1) 吸水率

称取干燥条件下硅藻土陶粒的质量,之后将该陶粒放入水中充分摇匀后放置一段时间(1~2 d),取出后拭去表面的水分称取质量.吸水率 ω 为

$$\omega = \frac{M - m}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ω 为硅藻土陶粒的吸水率,%; m 为硅藻土陶粒干燥条件下的质量,kg; M 为硅藻土陶粒充分吸收水分之后的质量,kg.

(2) 体积

将量筒充满水拭去外壁的水珠,称取质量为 M_1 ,再将充分吸收水分之后的硅藻土陶粒放入量筒中,拭去量筒外壁的水珠,称取质量为 M_2 .硅藻土陶粒的体积为

$$V = \frac{M_2 - M_1}{\rho} \quad (2)$$

式中: ρ 为水的密度, kg/m^3 .

(3) 横截面积

将硅藻土陶粒相互对称的两侧,用细砂纸打磨成平行的两个面,并用黑色记号笔将两平面涂黑标记,将黑色部分印在白色 A4 纸上并对应进行编号,同时在纸上画出 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的正方形并涂成黑色实心作为基准,用测像素图像分析软件测出每一个硅藻土陶粒两个平面的横截面积,取相对较小的面积为该硅藻土陶粒的横截面积 S .

(4) 强度

将测完横截面积的硅藻土陶粒试件在 KD-5 微机控制电子压力试验机上进行抗压测试,加荷速度为 $5\text{ mm}/\text{min}$,抗压强度 f 为

$$f = \frac{F}{S} \quad (3)$$

式中: f 为试样抗压强度,MPa; F 为试样发生破坏时的荷载,N.

(5) 快速密闭催化消解法测化学需氧量(COD)值

用塑料瓶采集具有代表性的水样,水样的采集地点为沈阳建筑大学第二食堂后身下水井中的生活污水.采集水样后迅速封严,立即拿回实验室进行测试.将待测污水在 $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱中恒温 2 h ,除去污水中的活性物质.准确称得待测污水试样 3 mL 置于比色皿中,加入 1 mL 掩蔽剂和 3 mL 的消解液(重铬酸钾),摇匀之后加入 5 mL 催化剂(硫酸溶液),在 65°C 烘箱中恒温 $(20 \pm 2)\text{ min}$,冷却后加入 3 mL 蒸馏水进行稀释,在 600 nm 波长下进行测试. COD 值为

$$Y = 5\,590.6X + 7.9971 \quad (4)$$

式中: X 为快速密闭催化消解法所得数值, mg/L ; Y 为该污水所得 COD 值, mg/L .

(6) 紫外分光光度值

将待测污水利用 UV-2800 紫外可见分光光度计在 $200 \sim 800\text{ nm}$ 的波长下扫描进行测试,首先将两个比色皿装满 $2/3$ 的蒸馏水进行基线的设定,之后将其中一个比色皿蒸

馏水倒掉,用待测污水取而代之,进行测试.

2 试验结果与分析

2.1 烧结陶粒性能

2.1.1 烧结陶粒密度

不同煅烧温度及不同水玻璃掺入比下硅藻土陶粒密度见表 1. 由表可以看出,各温度下不同水玻璃掺入量的硅藻土陶粒的密度相差不大,可知煅烧温度对硅藻土陶粒的密度影响不大. 不过掺入水玻璃的含量越多,硅藻土陶粒的密度略微越小.

表 1 硅藻土陶粒密度

Table 1 Diatomaceous soil ceramic grain density

温度/ $^\circ\text{C}$	陶粒密度/ $(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$			
	水玻璃 掺量 5%	水玻璃 掺量 10%	水玻璃 掺量 15%	水玻璃 掺量 20%
600	0.62	0.59	0.58	0.56
700	0.63	0.61	0.61	0.59
800	0.59	0.58	0.61	0.59
900	0.59	0.60	0.61	0.59
1 000	0.61	0.62	0.63	0.61

2.1.2 烧结陶粒强度

不同煅烧温度、不同水玻璃掺量下硅藻土陶粒的强度如图 1 所示.

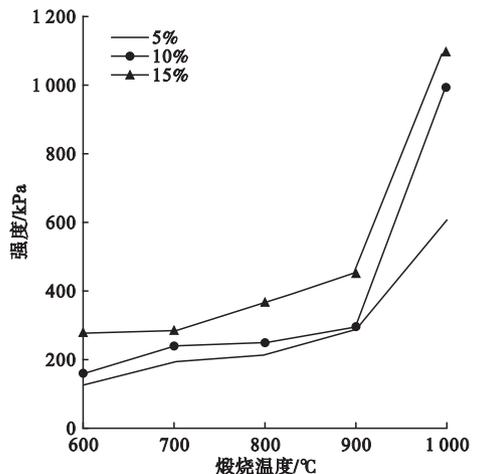


图 1 硅藻土陶粒强度变化曲线

Fig. 1 Diatomaceous soil ceramic grain strength change curves

从图中可以看出,随着温度的升高,硅藻土陶粒强度逐渐增大,而到 1 000 °C 时强度急速增大.通过分析认为煅烧温度越高的硅藻土陶粒,其强度越高;水玻璃掺入量越多的硅藻土陶粒强度也越高,从而可以判断出煅烧温度和水玻璃的掺入量可以影响硅藻土陶粒的强度.在 1 000 °C 时,硅藻土陶粒内部结构遭到破坏,孔隙率迅速减小,从而使其强度突然增大.另一方面,在试验过程中,煅烧温度低(700 °C)的硅藻土陶粒在浸泡过程中就有开裂现象,导致强度低.

2.1.3 烧结陶粒吸水率

不同煅烧温度、不同水玻璃掺入量的硅藻土陶粒的吸水率如图 2 所示.

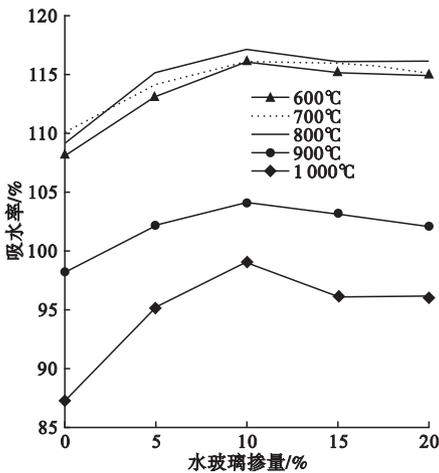


图 2 吸水率曲线

Fig. 2 Water absorption curves

从图中可以看出,包括空白样在内的各浓度硅藻土陶粒在 600 °C、700 °C、800 °C 的吸水率逐渐升高,都在 100% 之上.当温度达到 900 °C、1 000 °C 时,硅藻土陶粒的吸水率相比之前明显下降,并且有继续下降的趋势.可以看出掺入水玻璃的硅藻土陶粒的吸水率明显高于不掺入水玻璃的吸水率,并且随着掺入水玻璃比例的增加,硅藻土陶粒的吸水率也随之升高.分析认为硅藻土陶粒的吸水率主要取决于其烧制成型后内部的孔隙率,在温度逐渐升高后会使其孔隙率增大,从而提高了吸水率;但是若温度过高可能会导致

硅藻土陶粒内部的孔隙发生熔融形成封闭空隙,从而造成吸水率降低.

2.2 陶粒净化水性能

2.2.1 化学需氧量值测试

COD 就是在一定的条件下,采用一定的强氧化剂处理水样时所消耗的氧化剂量.它是表示水中还原性物质多少的一个指标.水中的还原性物质有各种有机物、亚硝酸盐、硫化物、亚铁盐等,但主要的是有机物.因此 COD 又往往作为衡量水中有机物质含量多少的指标. COD 越大,说明水体受有机物的污染越严重. COD 值变化越大,说明过滤物质的吸附过滤能力越强^[11].不同煅烧温度、不同水玻璃掺入量的硅藻土陶粒处理后液体的 COD 测试结果见表 2.从表中可以看出,随着煅烧温度的升高,硅藻土陶粒处理后液体的 $\Delta\rho(\text{COD})$ 值也随之增大,说明硅藻土陶粒的吸附性能越强, $\Delta\rho(\text{COD})$ 的值在 800 °C 达到最高值.800 °C 之后 $\Delta\rho(\text{COD})$ 的值逐渐减小.

表 2 COD 测试结果

Table 2 Test results of COD

温度/°C	水玻璃掺量/%	$\rho(\text{COD})_1 / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{COD})_2 / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\Delta\rho(\text{COD}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
600	5	438	270.76	167.24
600	10	438	253.98	184.02
700	5	438	209.26	228.74
700	10	438	226.03	211.97
800	5	438	220.44	217.56
800	10	438	214.85	223.15
900	5	438	229.77	208.23
900	10	438	226.03	211.97

注: $\rho(\text{COD})_1$ 、 $\rho(\text{COD})_2$ 、 $\Delta\rho(\text{COD})$ 分别代表硅藻土陶粒吸附污水之前、之后及两者差值.

图 3 表示水玻璃掺量为 5%、10% 分别煅烧 600 °C、700 °C、800 °C 时的吸水率和 COD 值.从图 3 可以看出随着煅烧温度(600 ~ 800 °C)的逐渐升高,硅藻土陶粒的吸水率逐渐增大;同一温度下,水玻璃掺入量越大的硅藻土

陶粒,其吸水率越大.综合考虑吸水率和 $\Delta\rho(\text{COD})$ 的关系可以看出,吸水率越大的硅藻土陶粒,其处理后液体的 $\Delta\rho(\text{COD})$ 的值越大,从而证明吸附性能越好.

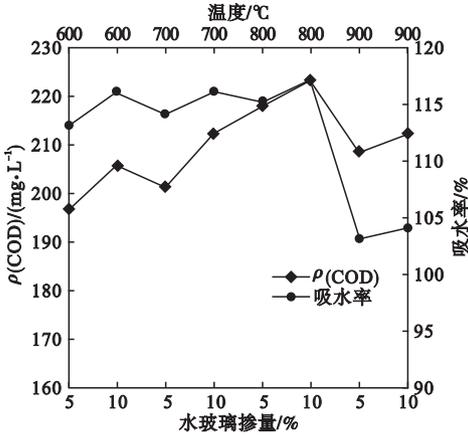


图 3 COD 曲线图

Fig. 3 Diagrams of COD

2.2.2 紫外分光光度值

将硅藻土中掺入水玻璃煅烧至 600°C (水玻璃掺量分别为 0%、5%、10%)、700°C (水玻璃掺量分别为 0%、5%、10%、15%) 的陶粒、800°C (水玻璃掺量分别为 0%、5%、10%、15%) 的陶粒作为试验样品放入污水中,充分摇晃使其吸附均匀,处理后液体的紫外分光光度曲线如图 4 所示.

紫外光波长 400 nm 以下,可见光波长 400 ~ 760 nm,红外光大于 760 nm.可见光通常指波长为 390 ~ 780 nm 的电磁波,紫外光波长比可见光短,紫外光被划分为 A 射线、B 射线和 C 射线(简称 UVA、UVB 和 UVC),

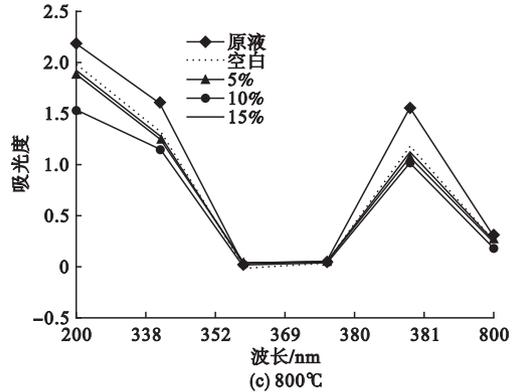
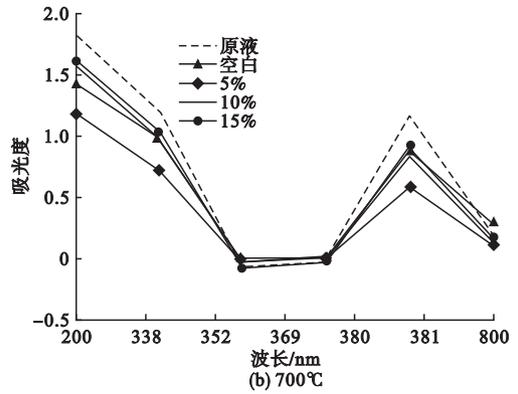
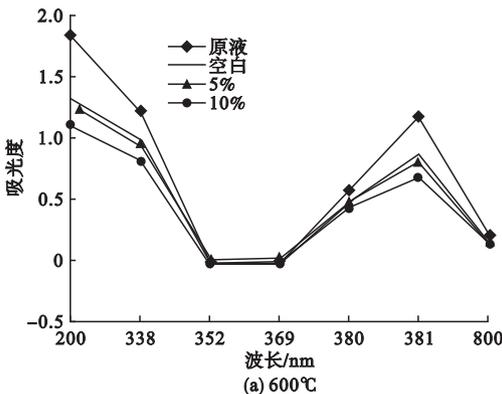


图 4 不同温度下紫外分光光度曲线

Fig. 4 UV spectrophotometric curves at different temperatures

波长范围分别为 400 ~ 315 nm, 315 ~ 280 nm, 280 ~ 190 nm^[12]. 试验所用仪器为 UVA-2800 型号,所以紫外光范围在 315 ~ 400 nm,可见光在 400 ~ 760 nm. 由图 4 可以看出,在紫外光范围内,污水原液的曲线居于最上方,随着水玻璃掺入量的增大,曲线由上至下依次排列,掺量为 15% 的居于最下方,在可见光范围内规律也是如此. 研究表明,污水原液的污染物浓度较大,吸收大量的紫外光,所以紫外分光光度值越大,从而位居所有曲线的最上方. 随着不同温度、不同水玻璃掺入量的硅藻土陶粒在污水中进行吸附处理,使其污染物的浓度下降. 同一个温度下,水玻璃掺入量越大,紫外分光光度值越小,此配比的硅藻土陶粒吸附能力越强. 这与 COD 测试曲线得出的结论吻合.

2.3 陶粒循环净化水性能

取 800 °C 下水玻璃掺量为 0%、5%、

10%、15%的硅藻土陶粒作为试验样品放入污水中,充分摇晃使其吸附均匀,在吸附两天之后取出污水样品测其紫外分光光度值,并将吸附污水后的硅藻土陶粒在100℃恒温2h,之后缓慢升温至400℃后恒温煅烧3h取出,再将其放入污水中进行吸附,以两天的时间范围测紫外分光光度值,重复以上步骤5次。所得紫外分光光度曲线如图5、图6所示。

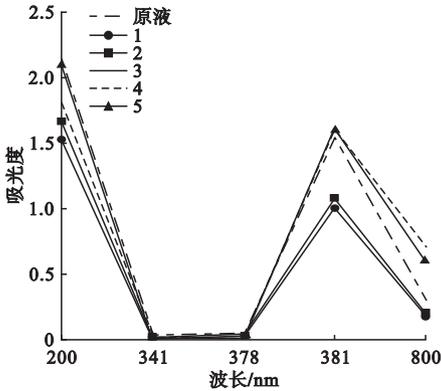


图5 循环五次后水玻璃掺量为15%时紫外分光光度曲线

Fig. 5 UV spectrophotometric curves when the sodium silicate is 15% after 5 cycles

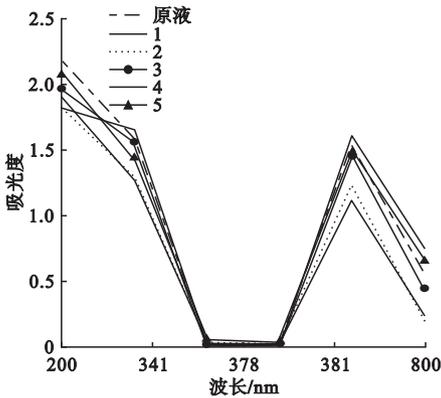


图6 循环五次后水玻璃掺量为10%时紫外分光光度曲线

Fig. 6 UV spectrophotometric curves when the sodium silicate is 10% after 5 cycles

由图5可以看出,800℃的硅藻土陶粒进行通过反复测5次的紫外分光光度曲线处在最下面的曲线所代表的硅藻土陶粒净化水性越好,吸附性能越强,从而得出前三次15%的陶粒吸附性能较好,后两次的曲线很

相近且与原液基本无差别,说明后两次的吸附性能较弱,这也与之前COD的测试结果相似。通过研究分析吸附之后的陶粒经过100℃的恒温使其内部和表面的水分充分蒸发,并且400℃的煅烧可以除去硅藻土陶粒孔隙中的部分有机质,并重新具有吸附性能,第四次和第五次之后吸附性能逐渐降低,说明硅藻土陶粒孔隙中的无机质逐渐增多堵住了内部孔隙,从而使其吸附性逐次递减,进而减少了使用次数。所以硅藻土陶粒具有较好的净化水效果的重复使用次数为3~5次。

由图6可知,经过对800℃水玻璃掺量为10%的硅藻土陶粒在煅烧—吸附—回收—再煅烧的紫外分光光度值对比可以看出,第二次浸泡后溶液浓度比第一次小,但是要比第三次大,说明硅藻土陶粒的吸附性逐次递减,可以看出硅藻土陶粒有一定的使用寿命,这与之前的试验结果吻合。与此同时两次的吸水率不同,第一次的吸水率最好,其次是第二次,第三次的吸水率相比较差,说明吸附后的硅藻土陶粒无机物增多,添堵住了其内部的孔隙,使其吸水率降低,也同时降低了吸附性能,同样说明硅藻土陶粒具有一定使用寿命,不能无限使用。第一、二、三次的紫外分光光度曲线比第四、五次的效果明显,且最后两次的曲线相近,说明吸附能力较弱。与此同时在第二、三、四、五次测试吸水率和吸附污水的时候,发现硅藻土陶粒在吸附过程中,有硅藻土粉末脱落,说明在没有水玻璃外加剂的情况下,硅藻土陶粒不够牢固,无法多次使用,可以判断出硅藻土陶粒重复使用3~5次仍有净化水效果。

3 结论

(1) 将硅藻土掺入水玻璃之后煅烧600~900℃,强度随温度升高增大,吸水率先增大后降低,在800℃达到峰值。

(2) 同一温度下硅藻土陶粒的吸水率随着掺入水玻璃的比例增加而增大,掺入20%

时吸水率明显下降;陶粒强度随着煅烧温度的升高、水玻璃掺入比的增大而增大;陶粒密度随煅烧温度和水玻璃掺入量的改变变化不明显。

(3)COD 和紫外分光光度表明,煅烧温度 800 °C、硅酸钠掺量 10% 时,硅藻土陶粒具有较好的吸水和净化水效果,紫外分光光度值表明硅藻土陶粒重复使用 3~5 次仍有净化水效果。

参考文献

- [1] 查建明. 生物陶粒在污水处理中作滤料的研发与应用[J]. 广东建材, 2005, 1(3): 8-10.
(CHA Jianming. Biological ceramsite in sewage treatment for the research and application of filter materials [J]. Guangdong building materials, 2005, 1(3): 8-10.)
- [2] LAVADO R S, RODRIGUEZ M B, TABOADA M A. Treatment with biosolids affects soil availability and plant uptake of potentially toxic elements [J]. Agriculture, ecosystems & environment, 2005, 109 (3/4): 360-364.
- [3] MCBRIDE M B. Toxic metals in sewage sludge amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks [J]. Advances in environmental research, 2003, 8 (1): 5-19.
- [4] SHOBER A L, STEHOUWER R C, MACNEAL N E. Chemical fractionation of trace elements in biosolid amended soils and correlation with trace elements in crop tissue [J]. Communications in soil science and plant analysis, 2007, 38(7/8): 1029-1046.
- [5] 张林生. 水的深度处理与回用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
(ZHANG Linsheng. The depth of the water treatment and recycle technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.)
- [6] 温彦平. 硅藻土对饮用水中微量卤代烃吸附性能的研究[J]. 太原理工大学学报, 2002, 33 (5): 547-550.
(WEN Yanping. Study of diatomite adsorb ability to microhalocarbon in tap water [J]. Journal of Taiyuan university of technology, 2002, 33(5): 547-550.)
- [7] 莫涛涛. 硅藻土与强化混凝联用在微污染源水处理中的应用研究[D]. 广州: 中山大学, 2007.
(MO Taotao. Study on application of diatomite and enhanced coagulation in water treatment of micro-pollution source [D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2007.)
- [8] 孟建平, 范瑾初, 谢燕菊, 等. 硅藻土过滤(DEF)技术的研究[J]. 中国给水排水, 1994, 10(2): 8-11.
(MENG Jianping, FAN Jinchu, XIE Yanju, et al. Diatomaceous earth filter (DEF) technology research [J]. China water supply and drainage, 1994, 10(2): 8-11.)
- [9] 尤兆玮, 孙昕. 精细过滤及硅藻土助滤剂的应用[J]. 过滤与分离, 2005, 15(2): 32-35.
(YOU Zhaowei, SUN Xin. Application of diatomite filter aid in filtration [J]. Journal of filtration & separation, 2005, 15(2): 32-35.)
- [10] 展惠英, 蒋煜峰, 王进喜, 等. K₂Cr₂O₇法和紫外分光光度法测定污水 COD 的对比研究[J]. 环境科学与管理, 2014(2): 58-61.
(ZHAN Huiying, JIANG Yufeng, WANG Jinxi, et al. Comparative study on COD determination using K₂Cr₂O₇ and UV spectrophotometry method [J]. Environmental science and management, 2014(2): 58-61.)
- [11] 鲍春阳, 杨姝, 王美萍. COD 测试剂及其应用方法的研究[J]. 化学与粘合, 2001(2): 86-87.
(BAO Chunyang, YANG Shu, WANG Meiping. A new COD test reagent and its application [J]. Chemistry and adhesion, 2001 (2): 86-87.)
- [12] 张一兵, 陈博, 谈军. 铁掺杂二氧化钛的结构及其可见或紫外光下对有机物催化降解的行为分析[J]. 稀有金属, 2013(1): 92-96.
(ZHANG Yibing, CHEN Bo, TAN Jun. Structure of Fe³⁺-doping titanium dioxide and photocatalytic degeneration of organic compound radiated by Vis or UV [J]. Chinese journal of rare metals, 2013(1): 92-96.)
- [13] 王占生, 刘文军. 微污染源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1991.
(WANG Zhansheng, LIU Wenjun. Slightly polluted source water treatment [M]. Beijing: China Building Industry Press, 1991.)
- [14] OLVERA-VARGAS H, OTURAN N, ARAVINDAKUMAR C T, et al. Electro-oxidation of the dye azure B; kinetics, mechanism, and byproducts [J]. Environmental science & pollution research international, 2016, 43 (11): 1455-1463.
- [15] YUSAN S, GOK C, ERENTURK S, et al. Adsorptive removal of thorium (IV) using calcined and flux calcined diatomite from Turkey; evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic data [J]. Applied clay science, 2012, 367(67/68): 106-116.
- [16] 姚璎珈, 任子杰, 高惠民, 等. 黏结剂对硅藻吸附陶粒性能的影响[J]. 非金属矿, 2019, 42 (2): 68-71.
(YAO Yingjia, REN Zijie, GAO Huimin, et al. Effects of binder on the properties of diatomite ceramsite [J]. Non-metallic mines, 2019, 42 (2): 68-71.)
- [17] LESKO T, COLUSSI A J, HOFFMANN M R. Sonochemical decomposition of phenol: evidence for a synergistic effect of ozone and ultrasound for the elimination of total organic carbon from water [J]. Environmental science technology, 2006, 40(21): 6818-6823.
(责任编辑: 杨永生 英文审校: 刘永军)