

利用拜耳法赤泥制备水处理多孔陶粒滤料试验研究

潘嘉芬 马艳飞 李梦红
(山东理工大学)

摘 要 研究了利用氧化铝生产排放的工业废渣拜耳法赤泥为主要原料制备水处理多孔陶粒滤料的方法。结果表明,在拜耳法赤泥、粉煤灰、河道底泥质量百分比为 70: 20: 10,烧结温度为 1 135 ℃,烧后自然冷却的条件下,制备的陶粒满足水处理用人工陶粒滤料的要求。将其用于含溶解油废水处理,在相同条件下,除油率约为砂粒的 3 倍。

关键词 拜耳法赤泥 多孔陶粒 含油废水处理

Experimental Study on Preparation of Porous Ceramics Filtering Materials for Treatment of Waste water with Red Mud Derived from Bayer Process

Pan Jiafen Ma Yanfei Li Menghong
(Sandong University of Tehchnology)

Abstract The preparation of porous ceramics with Red Mud derived from Bayer process as the main raw material for treatment of waste water in production of alumina was studied. The research indicated that the porous ceramics can meet demands of waste water treatment with the addition of Bayer red mud, fly ash and river sediments by mass ratio of 70% , 20% and 10% , after natural cooling from sintering temperature of 1135℃. If it is used in treating the oil – containing waste water, the oil removal rate is three times than that of sands at the same conditions.

Keywords Red Mud derived from Bayer process, Porous ceramics, Treatment of oil containing waste water

赤泥是氧化铝生产过程产生的最大废弃物,也是氧化铝厂最大的污染源。按照氧化铝生产过程不同,所产生的赤泥可分为烧结法赤泥和拜耳法赤泥。烧结法赤泥由于经过 1 200 ℃ 高温煅烧,其中含有大量的 2CaO · SiO₂ 等活性矿物组分,可以直接应用于建筑材料生产。拜耳法冶炼氧化铝采用的是强碱 NaOH 溶出高铝、高铁、一水铝石型和三水铝石型铝土矿,所产生的拜耳法赤泥中不存在 2CaO · SiO₂ 等活性成分,另外含铁高,耐腐蚀性差,很难直接用于建材行业^[1]。针对拜耳法赤泥中铁含量较高的特点,国内外对拜耳法赤泥中回收铁进行了广泛研究^[2-4],可以实现赤泥中铁的回收利用,但拜耳法赤泥选铁,存在成本高,企业难以接受的问题。目前对拜耳法赤泥处理的主要途径是筑坝堆存,不仅占用土地,污染环境,也造成了资源的浪费。因此,拜耳法赤泥的综合治理已成为人们所关注的焦点之一。

用拜耳法赤泥制备水处理多孔陶粒,将其用于含溶解油废水处理迄今未见报道。因此本次试验研究,探讨利用山东铝厂拜耳法赤泥为主要原料制备

水处理多孔陶粒滤料的技术方法,并确定陶粒最佳配方、烧成制度,使得制备出的陶粒满足水处理的要求,达到以废治废的目的。

1 试 验

1.1 原 料

制备陶粒采用的原料为山东铝厂拜耳法赤泥、淄博孝妇河张店段河道底泥、粉煤灰。各种原料的化学成分见表 1。

表 1 试验原料的主要化学组成					%
原 料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	
拜耳法赤泥	21.48	21.92	28.84	2.93	
孝妇河底泥	61.00	17.22	3.58	6.78	
粉煤灰	39.05	27.89	8.95	0.29	
原 料	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	烧 减	
拜耳法赤泥	0.20	0.09	9.16	9.46	
孝妇河底泥	3.40	2.26	2.50	9.40	
粉煤灰	2.92	0.71	0.66	9.12	

潘嘉芬(1961—),女,山东理工大学资源与环境工程学院,255049 山东省淄博市张店区张周路 12 号。

拜耳法赤泥和孝妇河底泥用球磨机磨碎,过 120 目筛子,当筛余达到 $\leq 5\%$,则满足配料要求。

由于试验的主要目的是拜耳法赤泥的综合利用,因此在配比上要尽可能多地添加,另外还要添加必要的造孔材料。本次试验拜耳法赤泥的质量百分数控制在 60%~95%,造孔材料为粉煤灰和河道底泥。粉煤灰和河道底泥含有一定量的碳,可以和拜耳法赤泥中的三氧化二铁在高温焙烧的条件下发生化学反应,生成二氧化碳等气体,使制备的陶粒形成气孔,增加吸附面积,以便于用于废水处理。具体的试验设计方案如表 2 所示。

表 2 不同试验方案的原料组成和主要化学成分 %

配方 编号	主要原料百分比			主要化学组成			
	拜耳 赤泥	孝妇河 底泥	粉煤灰	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	80	20	0	29.38	3.70	20.98	23.75
2	83	17	0	28.20	3.58	21.12	24.56
3	85	15	0	27.41	3.51	21.22	25.05
4	87	13	0	26.62	3.43	21.31	25.56
5	90	10	0	23.49	3.32	21.45	26.31
6	95	5	0	23.46	3.12	21.67	27.56
7	70	30	0	33.34	4.09	20.51	21.26
8	70	20	10	31.14	3.44	21.58	21.78
9	60	20	20	32.90	3.17	22.17	19.81

1.2 陶粒的制备

按配方称取一定量的物料,用搅拌机混合均匀。混配好的混合物料,加水搅拌均匀,用圆盘成球机造粒,获得直径约为 0.6~0.8 cm 的球状陶粒。参照文献[5-7],通过预先试验,确定本次陶粒的烧成制度是将制备成球状的生陶粒放进烘箱,在 100 ℃恒温下烘干 1 h,使陶粒的水蒸发出来,烘干的陶粒具有一定的初始强度,这个过程叫热处理阶段;将陶粒从 100 ℃烘箱中拿出来后放入已调至 100 ℃的马弗炉中,设定升温速率为 12 ℃/min,经过约 33 min 后,温度升至 500 ℃,然后在 500 ℃处保温 30 min,以保证陶粒里的结晶水完全挥发。这一过程为无水过程;然后以 5 ℃/min 升温速率将炉温升至烧结温度。当温度达到烧结温度后,保温 10 min,这一过程称为高温烧结阶段。之后关闭电源,马弗炉不再加热,让陶粒在炉内自然冷却。待马弗炉冷却至室温后,将陶粒取出。选取若干烧制的陶粒放入烧杯中,加水使之陶粒完全浸在水中,目测气孔率,可以看到有微小气泡从陶粒表面冒出。用玻璃棒搅拌,可以看到陶粒是否掉色。典型的烧成曲线如图 1 所示。

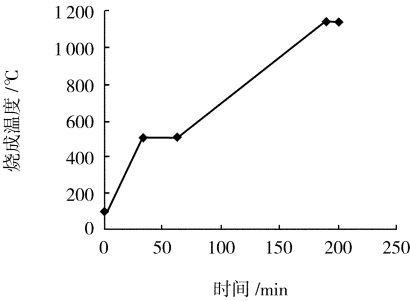


图 1 典型的烧成曲线

烧结陶粒的各项性能按《水处理用人工陶粒滤料》产品标准进行测定,标准编号为 CJ/T229—2008。

1.3 含油废水处理动态试验

试验所用的含溶解油废水取自淄博某导热油厂含油废水池。含油废水的初始浓度经测定为 56.8 mg/L。采用的过滤柱为直径 4 cm、高 25 cm 的自制玻璃过滤柱,陶粒和砂粒采用相同粒径、相同质量,废水的停留时间为 2.5 min,每 5 min 选取 1 次过滤后水样品进行测定,动态试验装置见图 2。

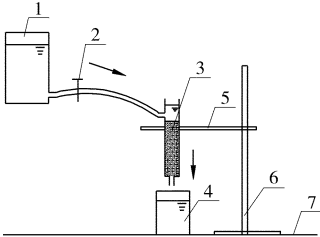


图 2 含油废水的过滤处理装置

1—高位含油废水箱;2—流速调节阀;3—陶粒滤柱;
4—水箱;5—铁夹;6—铁架台;7—试验桌面

本次试验废水中油的测定采用紫外分光法,用 UV-765 紫外分光光度计进行测定,取波长为 225 nm。标准曲线方程是 $y = 0.21x + 0.0166$,方程的相关系数 $R^2 = 0.9916$ 。

滤料的除油率按下式计算:

除油率(%) = 100% × (C₀ - C_t)/C₀,

式中,C₀为含油废水的的初始浓度,mg/L; C_t为吸附一定时间后油的残留浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 不同配方下的烧结结果

表 3 为不同配方的原料成球后,按确定的烧成曲线进行烧制的结果。

从表 3 可见,配方 8 在烧结温度为 1 135 ℃时指标最好。配方 9 稍次于配方 8,主要是破碎率、磨碎率稍高,可能是粉煤灰添加量稍高的原因。用配方 1~配方 7 烧制的陶粒则普遍存在密度大,显气

孔率小的问题,这可能是造孔剂加量不够而引起,若将其用于废水处理,不仅增加水处理过程的水头损失,而且吸附效果也不好。

表 3 不同配方陶粒样品设定烧结温度试验方案

配方编号	设定的烧结温度/℃	烧成陶粒效果
1	1 150	过烧
	1 140	较好
	1 130	较好
	1 120	欠烧
2	1 150	过烧
	1 140	较好
	1 130	较好
	1 120	欠烧
3	1 145	过烧
	1 140	较好
	1 130	较好
	1 120	欠烧
4	1 140	较好
	1 135	较好
	1 130	较好
	1 120	欠烧
5	1 135	较好
	1 130	较好
	1 125	较好
	1 120	欠烧
6	1 135	较好
	1 130	较好
	1 125	较好
	1 120	欠烧
7	1 135	较好
	1 130	较好
	1 125	欠烧
8	1 140	过烧
	1 135	较好
	1 130	较好
9	1 120	欠烧
	1 140	过烧
	1 135	较好
	1 130	较好
	1 120	欠烧

配方 8 在烧结温度为 1 135 ℃ 时的烧成结果测定数据见表 4。

表 4 配方 8 烧结陶粒的性能指标

项目名称	破碎率 /%	磨损率 /%	视密度 /(g/cm³)	盐酸可 溶率/%	碱可溶 率/%	粒内孔 隙率/%
指 标	1.186	1.648	1.92	1.64	1.2	48.22

从表 4 可见,烧结陶粒的各项性能完全满足《水处理用人工陶粒滤料》的产品标准。

2.2 含油废水处理动态试验结果

图 3 为最佳条件下烧成的陶粒和砂粒除油效果对比试验结果。

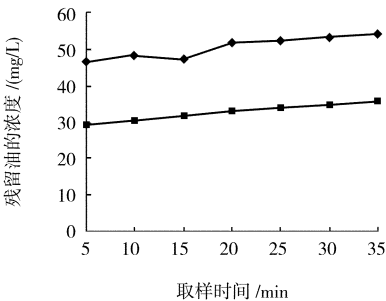


图 3 陶粒和砂粒除油效果对比结果
◆—砂粒;■—陶粒

从图 3 可见,陶粒和砂粒在相同粒级、相同质量的条件下,陶粒的除油效果明显好于砂粒。当废水的停留时间为 2.5 min,吸附过滤 5 min 后,陶粒的除油率约为砂粒的 3 倍。这主要是由于陶粒多孔,吸附表面积大而且粗糙,有较多的吸附脱油位点,所以除油效果显著。

3 结 论

(1)用拜耳法赤泥烧制水处理多孔陶粒滤料,其效果不仅与配方有关,还与烧结制度、最终烧结温度、冷却条件有关。在试验烧结制度、陶粒在炉内自然冷却的条件下,陶粒的最佳配方为拜耳法赤泥 70%,孝妇河底泥 20%,粉煤灰 10%,烧结温度为 1 135 ℃。配方中各主要组分的含量为:SiO₂ 31.14%,CaO 3.44%,Al₂O₃21.58%,Fe₂O₃21.78%。

(2)将最佳配方烧制的陶粒进行性能测定,得出破碎率 1.186%,磨损率 1.648%,盐酸可溶率 1.64%,视密度 1.92%,碱可溶率 1.2%,粒内孔隙率 48.22%,满足《水处理用人工陶粒滤料》的产品标准。

(3)将最佳条件下烧制的陶粒进行含溶解油废水处理,结果表明用拜耳法赤泥制备的水处理陶粒处理含油废水的效果明显好于相同条件的砂粒。当废水的停留时间为 2.5 min,吸附过滤 5 min 后,陶粒的除油率约为砂粒的 3 倍。

(4)烧制成的多孔陶粒可以用微生物挂膜处理,形成生物陶粒用于含油废水处理;也可以以此陶粒为载体制备含有二氧化钛等的纳米光催化降解有机物的环保材料用于废水处理,有关这些方面的工作有待继续进行。

参 考 文 献

[1] 杨家宽,侯 建,齐 波,等. 铝业赤泥免烧砖中试生产及产业化[J]. 环境工程,2006,24(4):52-55.

(下转第 151 页)

表 1 泡沫除尘系统事故树底事件分类

事件组	底事件	符号	分类法则
A	表面活性剂类型	X_1	所有事件在某种程度上与煤尘在泡沫溶液中的沉降特性有关,可以用试验来反映它们的作用程度。
	表面粘度	X_2	
	溶液湿度	X_3	
	泡沫湿度	X_4	
	表面活性剂浓度	X_5	
	Bhl 的作用	X_6	
	煤的挥发成分	X_7	
B	有效作用时间	X_8	所有事件在某种程度上与泡沫系统有关,可以反映该系统特征。
	喷嘴流速	X_9	
	喷嘴数	X_{10}	
	喷嘴特征	X_{11}	
	喷嘴处压力	X_{12}	
	系统中风速	X_{13}	
	泡沫速度	X_{14}	
	煤尘颗粒速度	X_{15}	
	系统几何尺度	X_{16}	
C	采煤方法	X_{17}	所有事件在某种程度上反映现场特征。
	生产效率	X_{18}	
	煤层特征	X_{19}	
	工作面风速	X_{20}	
D	其它	X_{21}	

4 除尘效率的数学模型

根据布尔代数表示方法和简化法则,图中的顶上事件——泡沫除尘系统的除尘效率可以用式(1)表示。

$$\Omega = \prod X_i, i = 1, 2, \dots, 21, \tag{1}$$

式中, Ω 为图 1(a) 中的顶上事件; $\prod X_i$ 为图 1 中所有底事件 X_i 的逻辑乘; X_i 的意义如表 1 所示。

根据式(1), 顶上事件的概率可由式(2)表示:

$$P(\Omega) = P(\prod X_i), i = 1, 2, \dots, 21. \tag{2}$$

如果不考虑其他未知因素, 根据式(1) 和式(2), Ω 和 $P(\Omega)$ 为 $X_1 \sim X_{20}$ 的函数。

根据表 1 知 $X_1 \sim X_7$ 属于 A 组事件, $X_8 \sim X_{16}$ 属于 B 组事件, $X_{17} \sim X_{20}$ 属于 C 组事件。如果将 A, B 和 C 用它们相关的事件表示, 即 $A(X_1, \dots, X_7), B(X_8, \dots, X_{16})$ 和 $C(X_{17}, \dots, X_{20})$, 则

$$P(\Omega) = P(\prod X_i) = P(A, B, C). \tag{3}$$

当应用除尘器分离给定现场条件下的含尘空气时, 除尘器和现场的条件已知, 即 B 和 C 给出, 并表

示为 B_1 和 C_1 。式(3)可写为

$$P(\Omega) = P(\prod X_i) = P(A, B, C) = B_1 C_1 P(A). \tag{4}$$

式(4)表明在一定的泡沫系统中, 如果除尘器和现场的条件已知, 泡沫的除尘效率可以由 $P(A)$ 确定。由于沉降试验可以反映与 A 事件组相关的事件, 因此, 通过沉降试验结果可以建立一个表示事件 A 的具体公式并用于计算 $P(\Omega)$ 。实际上, $B_1 C_1 P(A)$ 的具体形式可能非常复杂, 并且需要通过做试验确定。

如果函数 $A(X_1, \dots, X_7)$ 和 $C(X_{17}, \dots, X_{20})$ 给出, $P(\Omega)$ 可以表示为

$$P(\Omega) = P(A, B, C) = A_1 C_1 P(B), \tag{5}$$

式中, A_1 和 C_1 是 A 和 B 的具体表达示。式(5)意味着如果 A_1 和 C_1 已知, 除尘效率是泡沫系统的函数。

方程式(1) ~ 式(5) 在原理上证明了泡沫除尘系统的效率可以用一些数学模型来表示, 并提供了建立数模的有关因素和途径。应用这些方程, 如果能获得底事件的发生概率, 就可以分析各底事件的重要度顺序。

5 结 论

(1) 本研究建立的泡沫除尘系统的事故树清楚地反映了该系统的相关因素和它们之间的因果逻辑关系。如果所有底事件的发生概率已知, 则可以计算所有底事件的重要度顺序和顶上事件发生的概率。根据建立的逻辑树, 主要的底事件可以分为 3 类。

(2) 建立的逻辑树在原理上证明泡沫除尘系统的抑尘效率可以用数模表示, 其具体的形式需要根据试验结果和现场条件而确定。

参 考 文 献

[1] 杨胜强. 粉尘防治理论及技术[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2007.
[2] 林柏泉, 周 延. 安全系统工程[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2005. (收稿日期 2010-07-22)

[5] 王平升. 山东铝厂赤泥制备水处理用多孔陶粒滤料[J]. 有色金属, 2005, 57(2): 142-149.
[6] 吴声彪, 肖 波, 冯 君, 等. 赤泥制备多孔陶粒及其除油性能的初步研究[J]. 矿产综合利用, 2004(3): 48-49.
[7] 谢襄漓, 王林江, 赵建新, 等. 烧胀赤泥陶粒的制备[J]. 桂林工学院学报, 2008, 28(2): 196-199.

(收稿日期 2010-07-22)

(上接第 132 页)

[2] LI L Y. A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailings[J]. Waste Management, 2001, 21: 525-534.
[3] 梅贤功, 袁明亮, 陈 苒. 高铁拜耳法赤泥煤基直接还原工艺的研究[J]. 有色金属: 冶炼, 1996(2): 27-30.
[4] 刘子高, 艾孟井. 拜耳法赤泥的处理和利用[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(1): 40-44.