

优质页岩陶粒滤料的制备与基本性能研究

李国昌 王萍

(山东理工大学材料学院, 淄博 255091)

摘要 以天然页岩为原料,分别采用破碎法和成球法制成滤料生料,经焙烧,膨胀,制备了陶粒滤料。对这2种方法制备的陶粒滤料的孔隙率、孔径和酸碱可溶率等指标进行了分析比较。结果表明,2种方法均可制备出性能优异的陶粒滤料。陶粒滤料的制备方法对其性能影响不大,而焙烧程序对陶粒滤料的性能有较大影响。实际生产时,可根据页岩特性、生产成本等确定陶粒滤料的制备方法。

关键词 页岩 陶粒滤料 孔隙率 孔径 焙烧程序

中图分类号 TD985;X754 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)06-0123-07

Study on preparation and performances of shale ceramsite filter

Li Guochang Wang Ping

(School of Material Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255091)

Abstract The natural shale was made into good performance ceramsite filter by ball making, and breaking processes. The porosity, pore diameter and solubility of ceramsite filter made by these two methods were analyzed and compared. The results showed that the good performance ceramsite filter can be made by the two processing methods, the processing method had a less effect on the performance, but the sinter schedule had an great effect on it. The processing method was selected by the characteristics of natural shale and production cost in the manufacture.

Key words shale; ceramsite filter; porosity; pore diameter; sinter schedule

随着经济和人类社会的不断发展,环境污染日益严重,水体水质日益恶化。因此,污水的处理以及回用是充分利用和节约水资源的重要工作。对于用于生物陶粒载体、含油废水处理的过滤材料以及深度处理用滤料而言,污水处理及水体净化用传统滤料-石英砂、无烟煤、活性炭等,则存在微生物挂膜困难,冲洗容易分层、板结,过滤效率下降等缺陷。陶粒是用粘土、泥岩、页岩等为主要原料,经加工成粒或粉磨成球,再烧胀而成的轻质多孔材料。由于具有质轻多孔、表面粗糙、比表面积大、生物挂膜容易、强度高、耐冲洗、滤速高、压头损失小、不堵塞等优点,有广泛的应用前景^[1,2]。

陶粒用于水处理只是最近十几年的时间,因其低廉的价格和优异的性能,受到越来越密切的关注,应用也越来越广泛,尤其是利用微生物对水中的污染物进行吸附和氧化分解处理的曝气生物滤池(BIOFOR)中发挥着重要作用。目前,用于生物陶粒载体的优质陶粒滤料多依赖进口,如何利用国内丰富的页岩制备优质陶粒滤料,是一个比较迫切的

课题。

本文在前期工作的基础上^[3,4],对页岩制备陶粒滤料的热处理制度及陶粒滤料的基本性能进行了研究,并制备了较高气孔率、一定孔径分布的基本性能优良的陶粒滤料。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用页岩取自淄博市博山区,主要矿物组成为伊利石、高岭石、长石、石英、磁铁矿、云母、方解石和白云石等,主要化学成分见表1。经破碎、细磨,过100目筛测定工艺性能,可塑性指数12.23~16.40,熔融范围1020~1180℃。

收稿日期:2006-08-10; 修订日期:2006-12-13

作者简介:李国昌(1960~),男,学士,教授,主要从事环境矿物材料开发与应用及固体废弃物资源技术研究。

E-mail: guochangli@sdut.edu.cn

表1 页岩化学成分

Table 1 Chemical composition of shale (%)

样号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	烧失
FT2	55.15	19.42	8.73	1.29	1.13	3.82	1.33	9.13
BT1	56.70	17.45	8.41	2.16	1.42	4.13	1.52	8.21

1.2 实验方法

根据陶粒滤料生料的制备工艺,以页岩为原料制备陶粒滤料的方法可分为破碎法和成球法2种。制备工艺流程见图1。

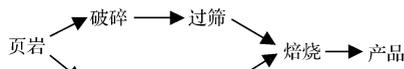


图1 陶粒滤料制备工艺

Fig. 1 Flow chart for preparation of shale ceramsite filter

破碎法是将原料直接破碎,放入高温炉中加热焙烧制得产品。成球法则是将原料粉磨后成球,然后再加热焙烧。两者相比成球法样品的内部结构较均匀,气孔分布无明显的方向性,但成本较高;而破碎法成本低,但样品因层理方向膨胀较大,使得气孔沿层理方向定向分布,内部结构不均匀。

目前由于经济因素的影响,生产中多采用破碎法,但破碎原料过程会产生大量的页岩细粉,如不加以利用,不但造成资源的浪费,还会因堆积占用土地,并带来环境污染。因此,成球法制备陶粒滤料也是将来必须要考虑的生产方法。

1.2.1 破碎法制备陶粒滤料

将页岩用破碎机破碎成为不同粒级的陶粒滤料生料,过筛,取2~5 mm样干燥箱中100℃干燥6~8 h,待用。

焙烧方式分别采用快升温 and 慢升温进行,以考察不同升温速度对陶粒滤料性能的影响。

快升温(快烧):将破碎好的页岩在110℃下干燥4 h,然后在电阻炉中预热至600℃,保温10 min,将预热料迅速移至高温炉中,分别在900℃、940℃、980℃、1020℃、1060℃、1100℃、1140℃、1180℃、1220℃温度下焙烧5~25 min,取出。

慢升温(慢烧):将干燥好的页岩置于高温炉中,分别升温至900℃、940℃、980℃、1020℃、1060℃、1100℃、1140℃、1180℃、1220℃,焙烧5~25 min,取出。

1.2.2 成球法制备陶粒滤料

将原料粉碎、过100目筛、成球。成球方式采用圆盘成球机。成球机转速20~30 r/min,圆盘倾角40°~50°,喷雾加水,待料球直径达到适当粒径时停机出料,室内自然干燥24 h,再在干燥箱中100℃干燥6~8 h,待用。

样品焙烧制度与破碎法相同。

破碎采用100×60型颚式破碎机,粉碎采用Φ350园盘磨,样品焙烧采用SRJX4-9型和SX2-8-13型箱式电阻炉,成球采用自制圆盘成球机。

1.2.3 样品性能测试

样品孔径及比表面积采用美国Quantachrome公司PoreMaster 60全自动压汞仪进行测量。压汞仪工作条件为低压试验压力0.13 MPa,高压试验压力大约350 MPa,测量用汞为分析纯。

孔隙率按照GB/T1966-1996的规定进行测定,采用抽真空法;仪器为梅特勒XS204型分析天平,北京中兴伟业仪器有限公司2XZ-2型旋片式真空泵,干燥器等。试样的测定结果以5份的平均值为实验结果报出。

样品微观特征采用荷兰FEI公司Sirion200型场发射扫描电子显微镜进行观察。

样品酸碱溶出在室温下分别将样品在质量分数为1%的盐酸和质量分数为1%的氢氧化钠溶液中浸渍24 h,取出冲洗、在105℃干燥24 h,测定损失率。

2 结果和讨论

2.1 陶粒滤料的外观特征

焙烧后陶粒的颜色由页岩的黄褐色变为深浅不同的红褐色,气孔大小和分布也有所不同。快升温焙烧的陶粒滤料,较低温度(900~980℃)时颜色较浅,呈现土黄、浅黄褐色,气孔不明显,样品膨胀不明显;继续升温(980~1060℃)颜色出现黄褐、深黄褐色,可以观察到气孔,膨胀明显;当到高温时(1060~1180℃),颜色变深,出现褐色、红褐色,气孔明显,膨胀明显;当温度升至1180~1220℃时出现局部熔融烧结成块,大孔明显增加,且多为闭口气孔。

慢升温焙烧的陶粒滤料外观特征与快升温焙烧的陶粒滤料基本相同,主要区别是慢升温焙烧的陶粒滤料焙烧后膨胀不明显。

2.2 陶粒滤料的孔隙率特征

图2为样品的孔隙率随温度变化曲线,从中可

以看出, 不管是破碎法还是成球法, 孔隙率曲线的变化规律基本相同, 它们都有共同的特点, 即在实验焙烧温度范围内孔隙率都有一个由小变大, 又逐渐降低的过程。以破碎法为例, 初始阶段 (900 ~ 980 °C) 样品还保留有原来物相组成及结构, 孔隙率较低 (图 3a); 随着温度的升高, 页岩中的可烧失成分

开始被烧掉, 产生气体, 孔隙率变大; 到了某一温度 (1020 ~ 1140 °C), 可烧失成分完全被烧掉, 气孔率出现极大值 (图 3b); 超过一定温度 (1140 ~ 1180 °C), 样品出现过烧, 并开始收缩, 部分开口气孔变为闭口气孔 (图 3c), 甚至有一些气孔被熔融物质堵塞, 致使孔隙变小, 甚至消失。

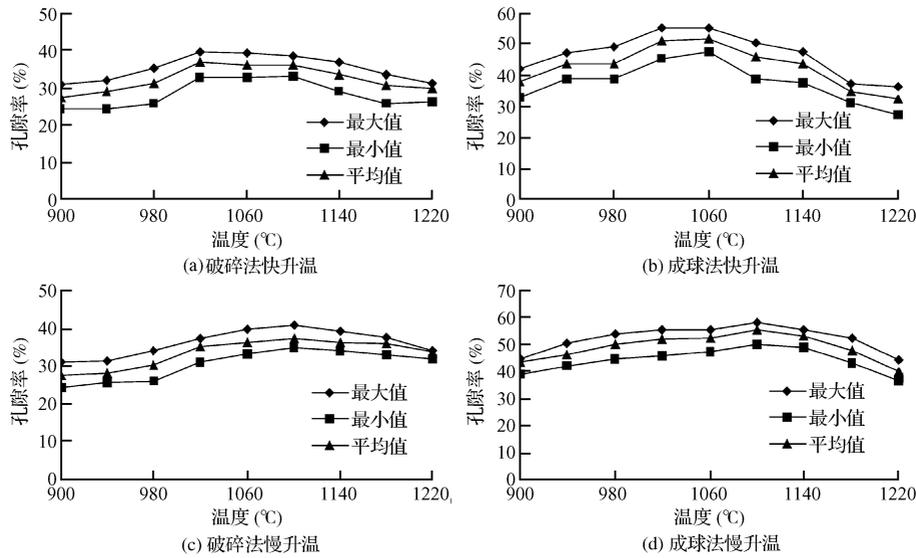


图 2 样品焙烧 10 min 孔隙率随温度变化曲线

Fig. 2 Porosity changes of samples at different temperatures (for 10 min)

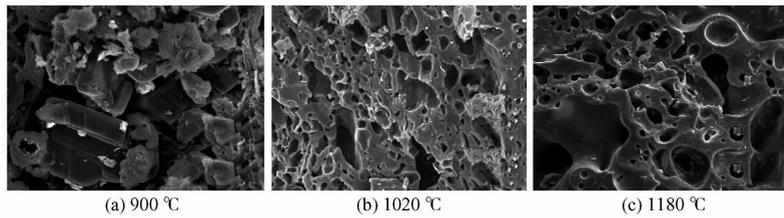


图 3 破碎法快升温焙烧 10 min 样品的 SEM 图像

Fig. 3 SEM photos of samples at fast heating rate by breaking processing method (for 10 min)

成球法与破碎法比较具有较高的孔隙率, 一般为 40% ~ 50%, 最高超过 60%, 而破碎法一般为 30% ~ 40%, 最高超不过 50%; 主要原因是圆盘成球机制备的料球本身具有较多的孔隙, 致密程度低于破碎法制备的生料。因此, 要得到高孔隙率的陶

粒滤料, 易采用成球法。

就焙烧方式而言, 快升温焙烧试样的孔隙率较慢升温焙烧试样的稍低 (2% ~ 7%), 出现最大孔隙率的温度较低, 一般低 40 ~ 80 °C。因此, 焙烧方式对样品的孔隙率影响不大。

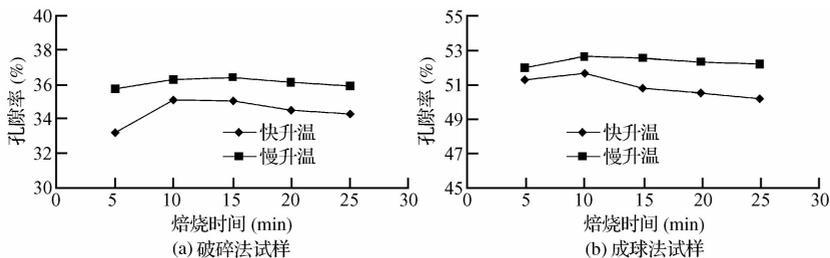


图 4 保温时间与样品孔隙率的关系曲线 (1060 °C)

Fig. 4 Relationship between porosity and dwelling time at 1060 °C

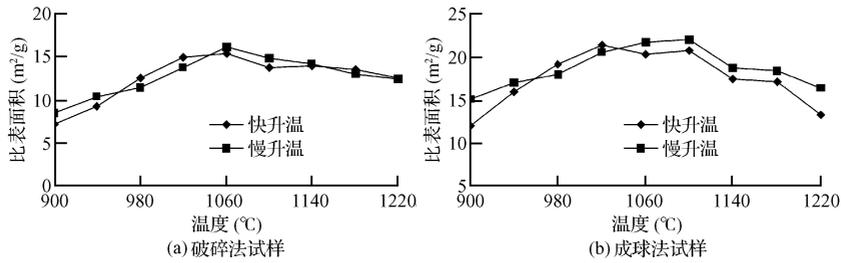


图5 焙烧温度与样品比表面积之间的关系曲线(保温时间 10 min)

Fig.5 Relationship between specific surface area and sintered temperature (for 10 min)

图4反映了保温时间对样品孔隙率的影响。对于慢升温焙烧样品来说,保温时间 10 min 时,孔隙率最大,这时原料中的烧失组分完全分解;之后随着保温时间的增加,烧结更加充分,内部结构更加致密,导致孔隙率缓慢减小,但在实验温度范围内变化不大。保温时间对快升温样品的孔隙率影响较明显,尤其是破碎法样品保温 10 min 比 5 min 有较大增加。无论那种方法,焙烧保温时间在 10 min 时,样品孔隙率最高。

2.3 陶粒滤料的比表面积特征

比表面积反映了样品的孔隙率和孔径的综合特征,从图5可以看出,样品的比表面积变化特征与孔隙率的变化特征极为相似,即低温时样品具有较小

的比表面积,随着温度的升高比表面积增加而达到极大值;之后温度升高,烧结充分,内部结构致密,导致孔隙率减小,比表面积减小。成球法样品的比表面积比破碎法样品大,且受温度的影响也较大;不管是破碎法还是成球法,快升温焙烧样品的比表面积在实验温度范围内的变化幅度较慢升温焙烧样品低,而且出现最大表面积的温度也较低。这些变化与孔隙率基本一致。

2.4 陶粒滤料的孔径分布特征

煤矸石的焙烧过程中,焙烧制度即焙烧温度和焙烧方式对滤料的孔径特征有着明显的影响。图6~图9为不同制备方法及不同焙烧制度制成的陶粒滤料的孔径分布图。

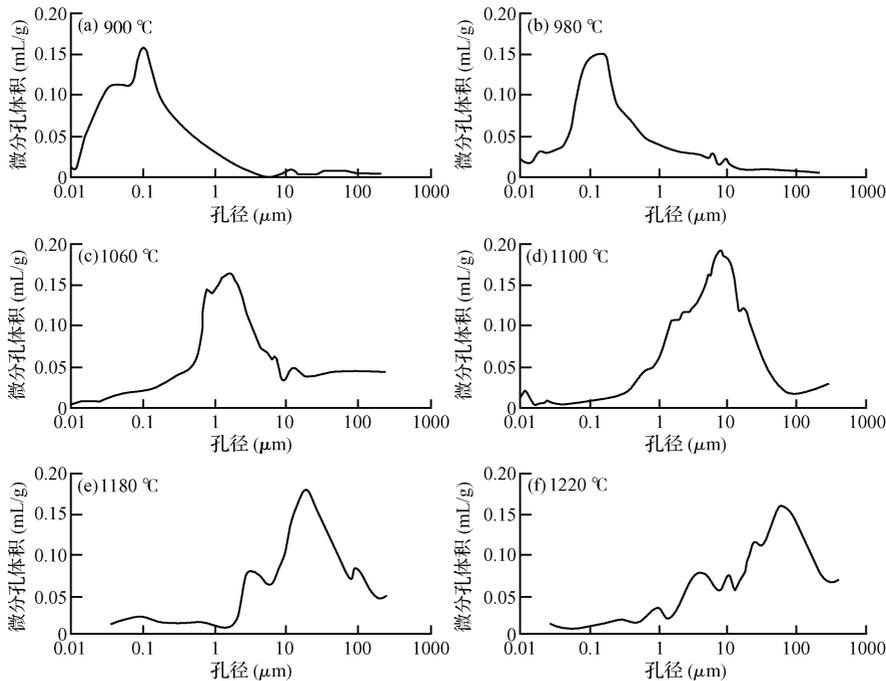


图6 破碎法快烧试样的孔径分布图(保温时间 10 min)

Fig.6 Pore diameter distribution curves of samples made by breaking processing method at fast heating rate (for 10 min)

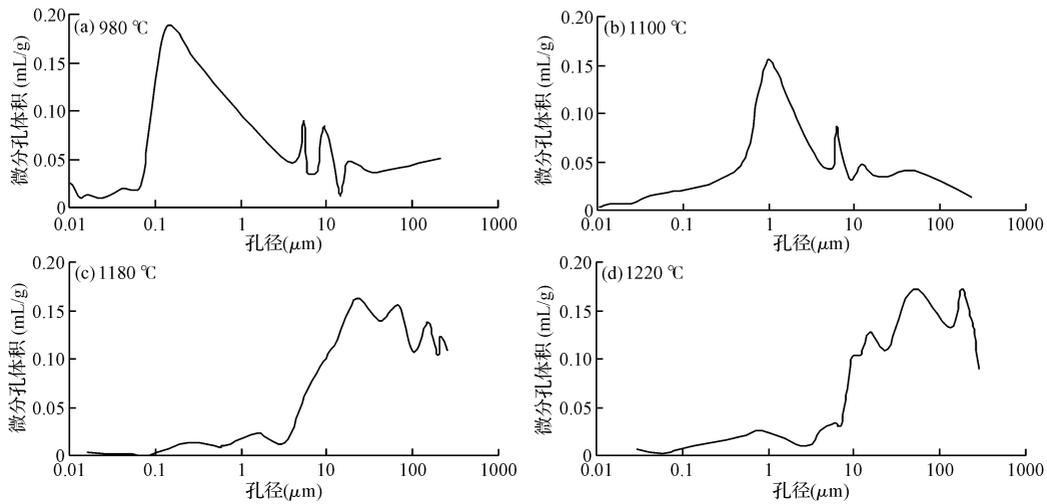


图 7 破碎法慢烧试样的孔径分布图(保温时间 10 min)

Fig. 7 Pore diameter distribution curves of the samples made by breaking processing method at slow heating rate (for 10 min)

2.4.1 破碎法陶粒滤料的孔径分布特征

快升温焙烧制备的陶粒滤料(图 6)具有较窄的孔径分布,样品的最可几孔径(气孔微分体积为最大值时所对应的孔径)随焙烧温度的升高而增大,变化范围在 $0.1 \sim 60 \mu\text{m}$ 之间,且多为单峰分布;但 $1180 \text{ }^\circ\text{C}$ (图 6e)至 $1220 \text{ }^\circ\text{C}$ (图 6f)却出现明显的多峰分布; $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (图 6a)至 $980 \text{ }^\circ\text{C}$ (图 6b)最可几孔径变化不大($0.1 \sim 0.18 \mu\text{m}$);同样, $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (图 6d)至 $1180 \text{ }^\circ\text{C}$ (图 6e)最可几孔径变化幅度亦较小($9 \sim 18 \mu\text{m}$);而 $980 \text{ }^\circ\text{C}$ (图 6b)至 $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ (图 6c)最可几孔径变化较大($0.18 \sim 1.8 \mu\text{m}$); $1180 \text{ }^\circ\text{C}$ (图 6e)至 $1220 \text{ }^\circ\text{C}$ (图 6f)最可几孔径变化幅度也很明显($18 \sim 60 \mu\text{m}$)。

与快升温焙烧制备的陶粒滤料相比,慢升温焙烧制备的陶粒滤料(图 7)孔径变化特征与快升温焙

烧样品具有相同的变化规律,即最可几孔径随焙烧温度升高而增大。样品低温时孔径分布范围较窄,但高温时则有很宽的孔径分布范围,在仪器的测量范围内,气孔均有分布,且均为多峰分布。说明在慢升温焙烧的情况下,由于原料膨胀很小,气孔的大小及分布状态基本上代表了成孔组分的原始状态。因此慢速焙烧陶粒滤料的孔分布曲线特征显示了原料中不同的成孔组分的数量、聚集状态、分布特征的差异。

2.4.2 成球法陶粒滤料的孔径分布特征

成球法制备的陶粒滤料孔径在不同焙烧制度的变化规律与破碎法基本相同,不管是孔径分布的范围,最可几孔径的大小,还是峰的数量、位置及形态均没有大差别(图 8 ~ 图 9)。

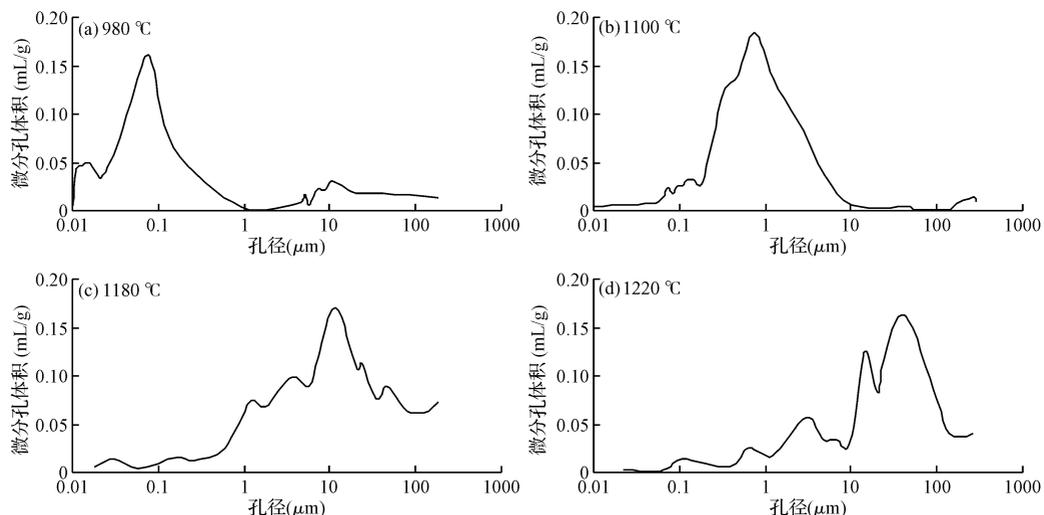


图 8 成球法快烧试样的孔径分布图(保温时间 10 min)

Fig. 8 Pore diameter distribution curves of samples made by ball making method at fast heating rate (for 10 min)

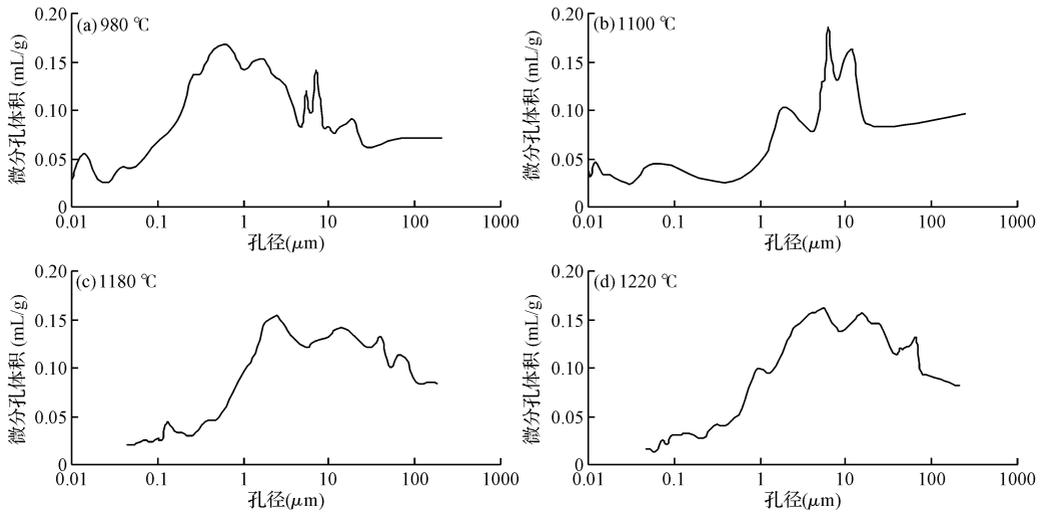


图 9 成球法慢烧试样的孔径分布图(保温时间 10 min)

Fig. 9 Pore diameter distribution curve of samples made by ball making method at slow heating rate(for 10 min)

通过以上分析,可以认为陶粒滤料的最可几孔径、孔径分布特征主要取决于焙烧制度,并且与原料特征有一定关系,而陶粒滤料的制备方法对其影响不大。大量研究表明,滤料的孔隙的大小除容纳微生物个体外,还必须留有供细胞与基质之间进行扩散和交换的空间,填料的孔径分布对其获得最大生物浓度影响较大,只有滤料的孔径为反应器内最大微生物尺寸(微米级)的数倍时,才能获得最大生物积累^[5,6]。因此,从实际使用的角度来讲,1100 °C 以下焙烧的陶粒滤料因孔径较小,适合于作为以吸附

过滤为主要用途的滤料;而用于生物膜法处理污水的生物陶粒载体则需要 1100 °C 以上焙烧,这时样品的孔径适合于生物的挂膜生长。

2.5 陶粒滤料的酸碱可溶率

图 10 为陶粒滤料的酸碱可溶率与焙烧温度之间的关系曲线。图 10 中曲线的变化规律基本相同,样品的酸碱可溶率均随焙烧温度的升高而降低,反映出陶粒滤料的酸碱可溶率与焙烧温度关系最为密切,受制备方法、焙烧方式的影响不明显。

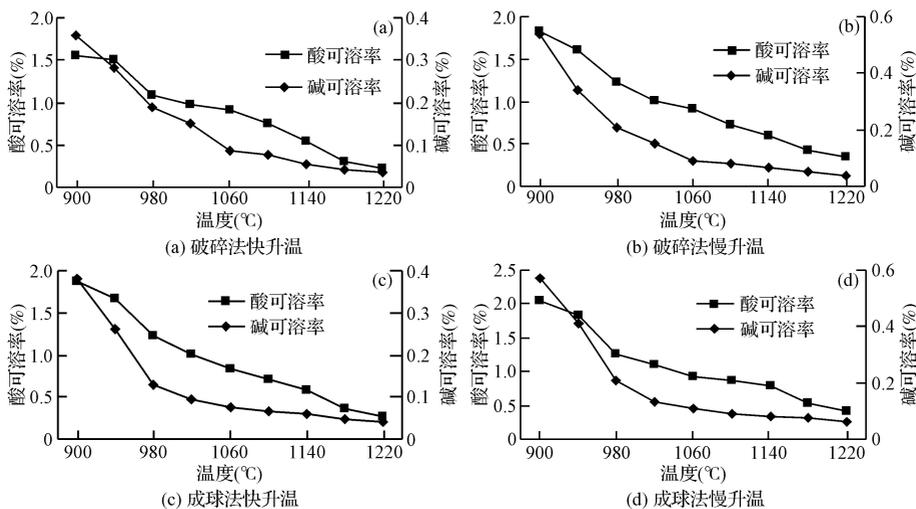


图 10 陶粒滤料的酸碱可溶率曲线

Fig. 10 Solution ratio curves of samples in acid and alkali

多数样品在 980 °C 酸可溶率明显降低,之后变化较缓,至 1180 °C 又有一个比较明显的降幅,说明 980 °C 以前样品中的酸可溶组分较多,溶出率较高;980 °C 以后,随着焙烧温度的提高,物相发生变化,酸可溶组分烧结变为难溶组分,溶出率降低;到了 1180 °C 样品烧结熔融,表面出现玻璃釉层,气孔堵塞,孔隙率降低,酸溶液难以进入,致使溶出率大大降低。

样品的碱可溶率在 980 ~ 1020 °C 变化较快,之后变化平稳。

陶粒滤料的酸碱可溶率虽受制备方法、焙烧方式的影响不大,但仍能看出其中的某些变化。即成球法陶粒滤料的孔隙率较高,其酸碱可溶率高于破碎法陶粒滤料;慢烧陶粒滤料也由于此原因,其酸碱可溶率稍高于快烧法陶粒滤料。

由此看来,焙烧温度的高低决定了样品的孔隙率,而孔隙率的高低以及孔隙的连通性决定着样品的酸碱可溶率。

3 结 论

以页岩为原料,采用破碎法和成球法制成滤料生料,经焙烧,膨胀,均可制备出性能优异的陶粒滤料。实验表明,陶粒滤料的制备方法对其孔隙率、孔径和酸碱可溶率等指标影响不大,而焙烧制度对陶粒滤料的性能有较大影响。实际生产时,可根据页岩特性、生产成本等确定陶粒滤料的制备方法。

(1)不管是破碎法还是成球法,从总体上看,它们都有共同的特点,即在实验焙烧温度范围内孔隙率都有一个由小变大,又逐渐降低的过程。成球法样品的孔隙率要高于破碎法样品。

(2)快升温焙烧制备的陶粒滤料具有较窄的孔径分布,随着焙烧温度的升高,样品的最可几孔径逐

渐变,且呈现多峰分布;慢升温焙烧制备的陶粒滤料样品低温时孔径分布范围较窄,但高温时则有很宽的孔径分布范围,在仪器的测量范围内,气孔均有分布。孔分布曲线特征显示了原料中不同的成孔组分的数量、聚集状态、分布特征的差异。

(3)从实际使用的角度来讲,1100 °C 以下焙烧的陶粒滤料因孔径较小,适合于作为以吸附过滤为主要用途的滤料;而用于生物膜法处理污水的生物陶粒载体则需要 1100 °C 以上焙烧,这时样品的孔径适合于生物的挂膜生长。

(4)破碎法与成球法陶粒滤料的酸碱可溶率与焙烧温度之间的关系曲线的变化规律基本相同,各种样品的酸碱可溶率均随焙烧温度的升高而降低;陶粒滤料的酸碱可溶率与焙烧温度关系最为密切,受制备方法、焙烧方式的影响不明显。

参 考 文 献

- [1] 朱乐辉,朱衷榜. 水处理滤料——球形轻质陶粒的研制. 环境保护,2000,(1): 35 ~ 37
- [2] 王德英,沈自求. 深层过滤理论与技术的研究进展. 环境污染治理技术与设备,2002,3(1): 38 ~ 46
- [3] 王萍,等. 赤泥等工业固体废物制备陶粒的研究. 中国矿业,2003,(12): 74 ~ 77
- [4] 王萍,李国昌,刘曙光. 煤矸石制备轻质骨料的加工试验研究. 非金属矿,2003,26(6): 28 ~ 30
- [5] Anderson G. K., Kasapgil B., Ince O. Comparison of porous and non-porous media in up flow anaerobic filters when treating dairy wastewater. Wat. Res., 1994, 28: 2010 ~ 2019
- [6] Messing R. A., Oppermann R. A. Pore dimensions for accumulating biomass. I. microbes that reproduced by fission or by budding. Biotechnol. & Bioengng., 1979, 21: 1102 ~ 1109