

文章编号:1671-9352(2007)11-0001-05

# 高炉瓦斯灰曝气生物滤池填料的 制备及其性能研究

李善评,张启磊,付敬,王兆祥

(山东大学 环境科学与工程学院, 山东 济南 250100)

**摘要:**以高炉瓦斯灰为主要原料、粘土和硅酸钠作为添加剂制备曝气生物滤池填料.通过正交试验得出高炉瓦斯灰曝气生物滤池填料的最佳制备工艺条件为:高炉瓦斯灰、粘土、硅酸钠质量分数分别为79%,15%,6%,烧制温度为600℃.该曝气生物滤池填料具有密度较小、强度较大、比表面较大等特点,将其应用于曝气生物滤池处理酱油废水,在水力停留时间为4h、气水比6:1、滤层高度为100cm的情况下,COD的去除率达到70.3%,NH<sub>3</sub>-N的去除率达到74%,色度的去除率达到60%,取得了较好的处理效果.利用高炉瓦斯灰制备曝气生物滤池填料,为高炉瓦斯灰的资源化利用探索了一条新途径.

**关键词:**高炉瓦斯灰;填料;曝气生物滤池;酱油废水

**中图分类号:**703.1 **文献标志码:**A

## Preparation and performance study of filter media made by blast furnace dust for a biological aerated filter

LI Shan-ping, ZHANG Qi-lei, FU Jing, WANG Zhao-xiang

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, Shandong, China)

**Abstract:** Filter media for a biological aerated filter (BAF) were prepared with blast furnace dust as the main material, and with clay and sodium silicate as chemical additives. Through the orthogonal experiment, the optimal preparation condition was obtained, which is 79% blast furnace dust, 15% clay, 6% sodium silicate and 600℃ calcination. The filter media have the characteristic of lower density, higher compression strength and larger specific surface. Soy sauce wastewater was treated in BAF by adopting this kind of filter media. When the hydraulic retention time (HRT) is 4 hour, air-water ratio is 6:1, and the height of filter media is 100 cm, the removal rate of COD, NH<sub>3</sub>-N and chroma is 70.3%, 74% and 60%, respectively. This method incorporates the concept of circular economy and explores a new pathway to utilize the resources of blast furnace dust.

**Key words:** blast furnace dust; filter media; biological aerated filter; soy sauce wastewater

## 0 引言

高炉瓦斯灰是炼铁高炉在炼铁过程中随高炉煤气(亦称瓦斯)带出的原燃料的粉尘以及高温区激烈反应而产生的微粒,其主要成份为单质铁及其氧化物,另外还有SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等,是钢铁企业主要固体废物之一<sup>[1]</sup>.

曝气生物滤池(biological aerated filter, BAF)作

为一种污水处理新设备,充分借鉴了接触氧化法污水处理技术和快滤池的特点,集生物降解、吸附与悬浮物截留的特点于一体<sup>[2]</sup>,在城市生活污水、印染废水、焦化废水、啤酒废水等工业废水处理方面得到应用,处理效果良好<sup>[3-6]</sup>.填料作为微生物的载体,影响着生物膜的生长、繁殖、脱落和形态及空间结构,作为去除悬浮物的介质,其过滤性能又影响到曝气生物滤池对悬浮物的去除效果.此外,生物填料在曝气生物滤池的建设投资中占有相当大的比重,填

收稿日期:2007-06-27

作者简介:李善评(1963-),男,教授,主要从事环境污染防治理论与工程技术研究工作. Email:lishanping@sdu.edu.cn

料的价格关系到曝气生物滤池技术的经济合理性,因此填料在生物过滤技术中处于核心地位.目前国内外已开发了多种新型填料,从曝气生物滤池填料的发展来看,在以后的研究中,主要的研究方向是开发以天然材料或某些固体废物为主要成分的无机填料,如轻质陶粒、高炉水渣以及高炉瓦斯灰曝气生物滤池填料的研究开发<sup>[7]</sup>.

酱油废水浓度较高,色度较重,属难处理的有机废水.本文以高炉瓦斯灰为主要原料,粘土和硅酸钠作为添加剂制备 BAF 填料,通过正交试验确定最佳制备工艺条件,并把 BAF 填料应用于处理酱油废水以测定其性能.

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

高炉瓦斯灰,取自济南市某钢铁厂,经水洗自然晾干后过 80 目筛,采用日本电子光学公司 JXA8800R 型电子探针和 ISIS300 型能谱仪测定高炉瓦斯灰主要成分及含量,测定结果见表 1,能谱分析图见图 1;粘土,取自学校校园,过 80 目筛;硅酸钠,分析纯,天津市河东区红岩试剂厂生产.

表 1 高炉瓦斯灰主要成分及含量

Table 1 The main components and contents of blast furnace dust

元素	含量/(%)	元素	含量/(%)
Fe	24.32	S	1.44
O	43.34	Ca	10.59
Mg	1.85	Zn	2.76
Al	8.42	K	1.90
Si	4.88	Cl	0.49

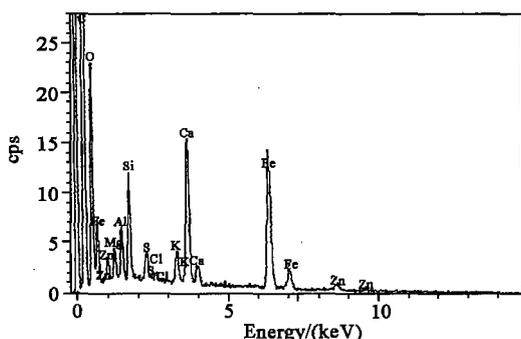


图 1 高炉瓦斯灰成份能谱分析图

Fig.1 The energy spectrum of the blast furnace dust

### 1.2 实验分析指标及方法

松散容重、颗粒容重、空隙率和筒压强度按照轻骨料试验方法<sup>[8]</sup>测定;破碎率采用文献<sup>[9]</sup>中方法进行;比表面采用固体在溶液中的吸附实验方法<sup>[10]</sup>测定.

化学需氧量(COD)采用重铬酸钾法;氨氮(NH<sub>3</sub>-

N)采用纳式试剂光度法;色度采用稀释倍数法.

### 1.3 实验方法

以高炉瓦斯灰为主要原料,粘土和硅酸钠作为添加剂,经过原料预处理、成型、烧结和养护四个阶段制备填料,根据前期实验,利用正交试验确定最佳制备工艺条件,正交试验因素水平表见表 2,同时测定填料的性能指标.

表 2 正交试验因素水平表

Table 2 The results of the orthogonal experiment

因素	水平			
	1	2	3	4
高炉瓦斯灰/g	100	150	200	250
粘土/(%)	5	10	15	20
硅酸钠/(%)	4	6	8	10
烧制温度/(°C)	500	600	700	800

注:粘土和硅酸钠的比例是相对于高炉瓦斯灰而言

采用内径 10 cm,高 140 cm 的有机玻璃柱作为曝气生物滤池,其中填料层高度 100 cm,采用上流式,在进水流量 1.8 L/h(停留时间 4 h),气水比 6:1,温度 25 ~ 35 °C 条件下处理稀释十倍的某酱油厂酱油废水,其水质为:COD,325 ~ 375 mg/L, NH<sub>3</sub>-N,23 ~ 28 mg/L,色度 250 ~ 400 倍,pH 值 7.0 ~ 7.5. 将制备的填料应用于小型曝气生物滤池处理酱油废水,测定其对酱油废水色度、COD、NH<sub>3</sub>-N 去除情况.

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备填料正交试验及结果分析

根据表 2 要求对样品进行了正交试验,正交试验结果见表 3.

从正交试验数据,可以得出以下结论:

(1) 以比表面和松散容重为考核指标时,最佳的试验条件是 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>,即当高炉瓦斯灰添加量为 150 克时,粘土添加百分数为 15%,硅酸钠添加百分数为 6%,烧制温度为 600 °C.

(2) 四个因素对高炉瓦斯灰填料的综合指标影响大小顺序为高炉瓦斯灰添加量 > 烧制温度 > 粘土添加量 > 硅酸钠添加量. 高炉瓦斯灰是制备填料的主原料,其含量的多少直接影响颗粒填料的性能. 粘土和硅酸钠添加量都由高炉瓦斯灰含量确定,两者对填料的影响要小于高炉瓦斯灰添加量. 填料在成型以后要经过高温烧结,因此烧制温度对填料的影响较大,温度太高则能耗大、成本增加,温度太低则烧成后的填料强度不够,不能满足水处理填料的质量要求.

表 3 正交试验结果表  $L_{16}(4^4)$   
Table 3 The results of the orthogonal experiments  $L_{16}(4^4)$

序号	因素				考核指标		综合指标
	A 高炉瓦斯灰/(g)	B 粘土/(%)	C 硅酸钠/(%)	D 烧制温度/(°C)	比表面/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	松散容重/ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	比表面/松散容重 $\times 1000$
1	1	1	1	1	2.563	896.8	2.858
2	1	2	2	2	3.153	941.3	3.349
3	1	3	3	3	3.121	955.1	3.268
4	1	4	4	4	2.048	932.8	2.195
5	2	1	2	3	2.683	889.8	3.016
6	2	2	1	4	2.476	954.3	2.594
7	2	3	4	1	2.882	927.0	3.107
8	2	4	3	2	3.192	995.6	3.121
9	3	1	3	4	1.448	839.4	1.725
10	3	2	4	3	1.248	864.7	1.443
11	3	3	1	2	2.262	990.4	2.284
12	3	4	2	1	2.527	1024.6	2.466
13	4	1	4	2	2.918	867.1	3.365
14	4	2	3	1	2.327	950.6	2.448
15	4	3	2	4	1.972	926.2	2.129
16	4	4	1	3	2.337	957.1	2.442
$K_1$	11.670	10.964	10.178	11.960			
$K_2$	12.919	9.834	10.96	12.119			
$K_3$	7.918	11.869	10.562	10.169			
$K_4$	10.384	10.224	10.110	8.643			
$\bar{k}_1$	2.918	2.741	2.545	2.990			
$\bar{k}_2$	3.230	2.459	2.740	3.030			
$\bar{k}_3$	1.980	2.967	2.641	2.542			
$\bar{k}_4$	2.596	2.556	2.528	2.161			
R	1.250	0.509	0.212	0.869			

## 2.2 填料的性能测定

测定在最佳制备工艺条件下制得的填料性能指标,并与其他几种常见填料进行性能比较,见表 4。

表 4 高炉瓦斯灰填料与其他填料性能比较

Table 4 The performance comparison of the four kinds of filter media

性能指标	样品填料	页岩陶粒	沸石	麦饭石
松散容重/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	0.859	0.976	0.830	1.375
颗粒容重/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	2.098	2.280	2.200	2.550
空隙率/(%)	54.5	53.3	50.0	10.0
破碎率/(%)	$\leq 1.81$	$\leq 1.62$	$\leq 1.50$	$\leq 1.00$
筒压强度/(MPa)	$> 2$	$> 3$	$> 5$	$> 5$
比表面/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	3.84	3.99	0.46	0.88

目前应用效果较好的水处理填料主要有页岩陶粒、沸石和麦饭石等,沸石和麦饭石虽性能稳定、强度大、具有一定的比表面和空隙率,但是孔径太小,微生物较难在其上附着生长。页岩陶粒松散容重较大,价格稍高,且消耗天然资源页岩。而高炉瓦斯灰填料较其他几种填料容重较小、空隙率较高、比表面

较大,利用固体废物高炉瓦斯灰为主要原料,以废治废,成本低廉,为高炉瓦斯灰的资源化利用探索了一条新途径,具有广阔的市场前景。

通过对填料进行电镜扫描(见图 2)观察发现填料表面粗糙,并且空隙较多,说明该填料表面积较大,适合微生物的吸附和附着生长。对制备的高炉瓦斯灰填料进行了筒压强度和破碎率的测试,筒压强度大于 2 MPa,破碎率小于 1.81%,说明该填料强度较好,实验过程也证明了该填料可满足水处理应用要求。

## 2.3 高炉瓦斯灰填料应用于曝气生物滤池处理酱油废水的实验

### 2.3.1 挂膜阶段

取接种污泥 2 L,加入到反应柱中,同时加入酱油废水至反应柱。闷曝 24 h,曝气强度维持在  $0.05 \text{ m}^3/\text{h}$ 。闷曝结束后换水,重复进行第一步操作,闷曝 3 d 后,再把水放掉,此时已可看见部分填料上已附有淡黄色的膜状物质。从第 4 d 开始按正常情

况进水、进气,进水量为 1.8 L/h(停留时间为 4 h),气水比为 6:1,同时监测出水的 COD 值,并计算反应柱的 COD 去除率,第 10 d COD 去除率达到了 60%,通过观察,填料上已长成较厚的生物膜,挂膜成功.第 4~10 d 进水出水情况见图 3.

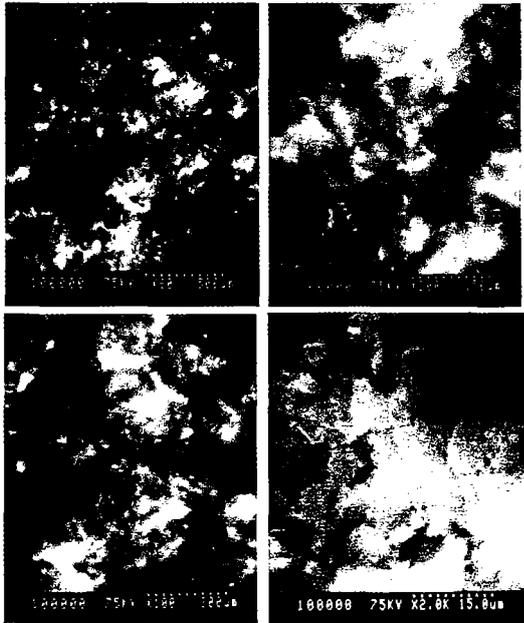


图 2 不同倍数下填料表面扫描电镜图  
Fig.2 The SEM photos of filter media surface

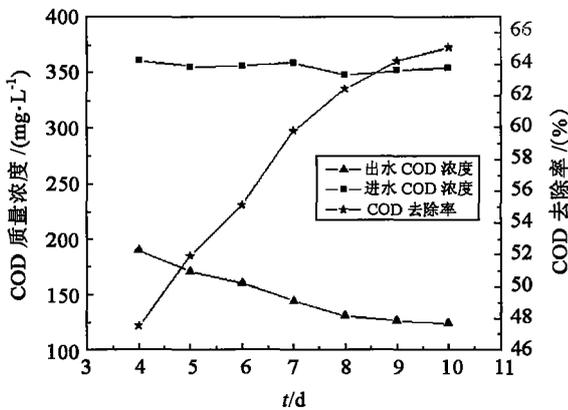


图 3 挂膜开始 4~10 d COD 进出水质量浓度  
Fig.3 The COD concentrations of the influent and the effluent from 4 to 10 days after membrane formation

为了更好的研究生物膜的构成,取出填料对生物膜进行扫描电镜观察见图 4.通过扫描电镜观察发现菌胶团细菌是生物膜的主体,边缘有丝状菌生长,并有部分原生动物和后生动物,如线虫等.

2.3.2 稳定运行阶段

挂膜成功后进行稳定运行,进水量为 1.8 L/h(停留时间为 4 h),气水比为 6:1,同时监测进水、出水的 COD, NH<sub>3</sub>-N 和色度.第 1 d 至第 16 d 进出水的 COD, NH<sub>3</sub>-N 和色度情况见图 5、图 6 和图 7.

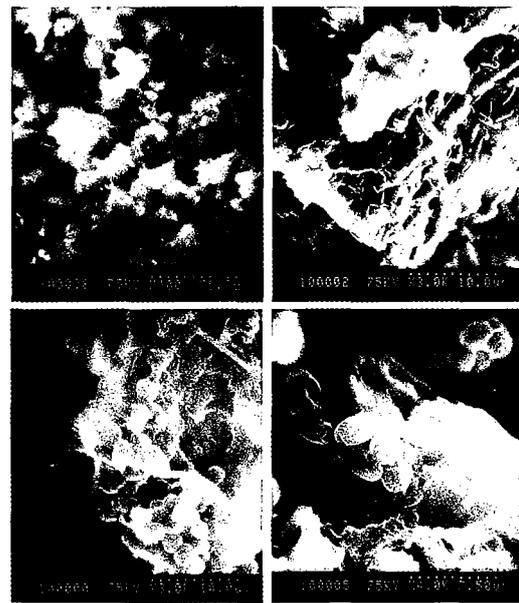


图 4 不同倍数生物膜扫描电镜图  
Fig.4 The SEM photos of membrane

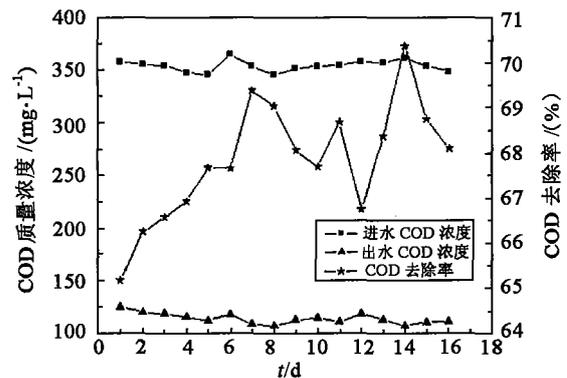


图 5 稳定进水后 COD 进出水质量浓度及去除率  
Fig.5 The COD concentrations and the removal rates of the influent and the effluent after stable operation

从图 5 可以看出,稳定运行 16 d 内, COD 去除率开始 4 d 内为 65%~67%,此后除了第 12 d 去除率小于 67% 以外,其余去除率均大于 67%,最大值出现在第 14 d,为 70.3%,说明该填料作为生物膜载体对酱油废水 COD 去除能力较好.

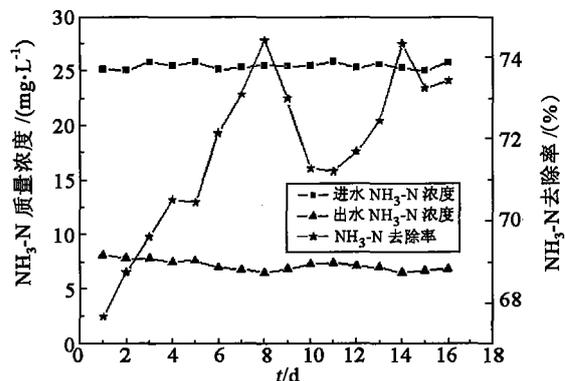


图 6 稳定进水后 NH<sub>3</sub>-N 进出水质量浓度及去除率  
Fig.6 The NH<sub>3</sub>-N concentrations and the removal rates of the influent and the effluent after stable operation

从图 6 可以看出,稳定运行 16 d 内,  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率开始 8 d 内逐渐增大,第 8 d 达到最大值为 74.4%,此后从第 9 d 到 13 d 去除率略有减小,去除率在 71.2% ~ 73.0%,第 14 d 之后又略有增大,去除率均大于 73%,整个稳定运行阶段  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率大于 70%,表明高炉瓦斯灰填料应用于曝气生物滤池具有较好的去除氨氮能力。

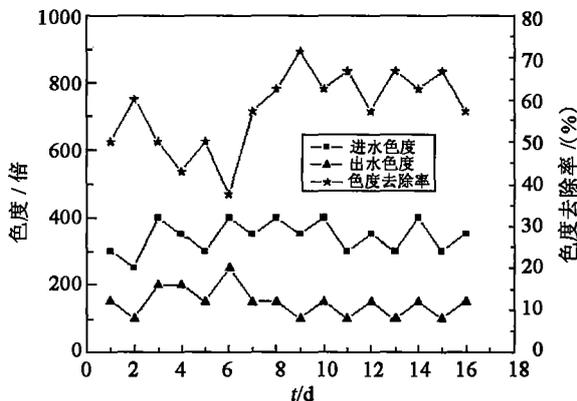


图 7 稳定进水后进出水色度及去除率

Fig.7 The chroma and removal rates of the influent and the effluent after stable operation

从图 7 可以看出,稳定运行 16 d 内,对色度的最大去除率为 71.4%,最小去除率为 37.5%,开始 7 d 内对色度的去除率小于 55%,第 6 d 去除率最小,之后从第 7 d 开始,对色度的去除率一直稳定在 55% 以上,对色度的去除效果较好。

### 2.3.3 含盐量对酱油废水可生化性的影响

酱油废水不仅具有高 COD 和色度,还具有含盐的特点,本实验废水取自济南市某酱油厂,含盐量为 1.7%,其  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  大于 0.3,说明该厂酱油废水可生化性较好。为了研究含盐量对酱油废水可生化性的影响,增加酱油废水中含盐量,对酱油废水的  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  进行测定,其结果见表 5。

表 5 含盐量对酱油废水  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  的影响

Table 5 The effect of salt content on  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  of soy sauce wastewater

含盐量/(%)	$\text{BOD}_5/\text{COD}$
2.0	0.30
2.5	0.27
3.0	0.23
3.5	0.21
4.0	0.19

由表 5 可知,当含盐量为 2.0% 时,酱油废水  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  等于 0.3,可生化性较好,随着含盐量的增加,酱油废水  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  逐渐变小,可生化性逐渐变差,当含盐量增加到 4.0% 时,该酱油废水已不适合生化处理。高含盐量对一般淡水性细菌具有抑制

作用,主要表现在酶活性受阻,生物生长慢,产率系数低,同时高盐环境下污泥蛋白质、糖类含量低而脂类含量高。因此含盐量小于 2.0% 可作为酱油废水可生化处理的必要条件。

## 3 结论

(1) 当高炉瓦斯灰、粘土和硅酸钠添加百分数分别为 79%,15%,6%,烧制温度为 600 °C 时制备的填料具有密度较小、比表面较大等特点;该填料性能指标达到甚至优于目前常用的填料。

(2) 将该填料应用于曝气生物滤池处理酱油废水,稳定运行阶段 COD 去除率达到 70.3%, $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率达到 74%,色度的去除率达到 60%,说明该填料作为生物膜载体处理酱油废水取得了较好的效果。

(3) 利用高炉瓦斯灰制备新型曝气生物滤池填料,成本低廉、工艺简单、以废治废,体现了循环经济的理念,为高炉瓦斯灰的资源化利用探索了一条新途径。

(4) 高含盐量对酱油废水可生化性有抑制作用,含盐量小于 2.0% 可作为酱油废水可生化处理的必要条件。

### 参考文献:

- [1] 李善评.利用钢厂废弃物处理印染废水的探讨[J].山东科学,1998,11(2):55-58.
- [2] ABEYSINGHE D H, SHANALEH A, RIGDEN B. Biofilters for water reuse in aquaculture[J]. Wat Sci Tech, 1996, 34(11): 253-260.
- [3] 李汝琪,孔波,钱易.曝气生物滤池处理生活污水试验[J].环境科学,1999,20(9):69-71.
- [4] 顾晓扬,汪晓军,林德贤,等. Fenton 试剂—曝气生物滤池处理酸性玫瑰红印染废水[J].工业水处理,2006,26(11):28-31.
- [5] 蔡军,安立超,黄荣富,等.气生物滤池处理焦化废水脱氮的研究[J].环境污染治理技术与设备,2006,7(11): 138-141.
- [6] 李汝琪,孙长虹,钱易.曝气生物滤池处理啤酒废水的研究[J].环境科学,1999,20(04):83-85.
- [7] 王劲松,胡勇为.曝气生物滤池填料的研究进展[J].工业用水与废水,2002,33(5):7-9.
- [8] 国家标准总局.中华人民共和国标准,轻骨料试验方法(GB2842-81)[S].北京:中国标准出版社,1981.
- [9] 中华人民共和国建设部标准,水处理用滤料(CJ/T43-2005)[S].北京:中国标准出版社,2005.
- [10] 石国乐,张凤英.给水排水物理化学[M].北京:中国建筑工业出版社,1997:189-191.

(编辑:胡春霞)