



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104030657 B

(45) 授权公告日 2016.04.06

(21) 申请号 201410311996.8

(22) 申请日 2014.07.02

(73) 专利权人 东华大学

地址 201620 上海市松江区人民北路 2999 号

(72) 发明人 李登新 李玉龙 纪豪 李洁冰  
王瑾 段元东 吕伟 史振涛  
尹佳音 伊玉 王倩 高扶朋  
欧阳赣 蔡文倍 陈齐 王永乐  
侯晓鹏

(74) 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司  
31001

代理人 翁若莹

(51) Int. Cl.

C04B 30/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 103331170 A, 2013.10.02,

CN 101525219 A, 2009.09.09,

蔡昌凤等. “粉煤灰 / 工业污泥烧结陶粒的

制备与应用”. 《上海环境科学》. 2006, 第 25 卷  
(第 2 期), 第 51-54 页.

审查员 扈春鹤

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法, 利用剩余污泥、粉煤灰、炉渣的不同配比通过添加少量的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  提高陶粒的性能, 并且通过活性金属的负载使制备的陶粒具有催化功能。采用本发明提供的方法制得的陶粒抗压强度大、各方面性能良好、且易于挂膜、具有催化作用、作为接触氧化池的填料处理印染废水, 能取得良好的效果。

1. 一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法,其特征在于,利用剩余污泥、粉煤灰、炉渣的不同配比,通过活性金属的负载使制备的陶粒具有催化功能,具体包括如下步骤:

(1) 污泥取自污水处理厂机械脱水后的污泥,含水率在 73%-84%,首先采用污泥干燥机进行干化处理;

(2) 干燥后的污泥、粉煤灰、炉渣以(3-6):(3-4):(0-4)的重量比进行混合破碎,破碎后的物料可过 100-200 目;

(3) 破碎后的物料放入成型机压制成型,根据模具的不同压制成粒径为 3~25mm 的陶粒生料;

(4) 成型后的陶粒生料送入已升温到 1100-1300℃的回转窑中进行烧结,经过烧结后的陶粒冷却过筛,得到不同规格的陶粒产品;

(5) 将活性金属盐类溶于正己醇中,然后将陶粒溶于该正己醇混合溶液中,加入碱溶液,混合搅拌 2-5 小时,将所得的混合液于 50-150℃加热反应 5-20 小时,冷却至室温后洗涤,得沉淀物,最后将得到的沉淀物于 40-60℃真空干燥 12-24 小时,即得具有催化功能陶粒;

所述步骤(5)中的活性金属盐类为钴盐、锰盐和铁盐活性金属中的任意一种或几种的组合物。

2. 如权利要求 1 所述利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法,其特征在于,所述陶粒的原料中可通过添加少量的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  提高陶粒的性能,具体在步骤(2)与步骤(3)之间增加以下步骤:

在步骤(2)制得的破碎后的物料中添加  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 两者的添加量为占总混合物的 5-30% 重量百分比。

3. 如权利要求 1 所述利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法,其特征在于,所述步骤(1)中的污泥干燥机采用回转对流热风烘干技术,可将含水率为 73-84% 的污泥经烘干至 9-16%。

4. 如权利要求 1 所述利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法,其特征在于,所述步骤(2)中的炉渣为热电厂、炼钢厂、焚烧炉产生的废弃物。

5. 如权利要求 1 所述利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法,其特征在于,所述步骤(1)中的干化过程及步骤(4)中的烧结过程产生的烟气通过石灰吸附和 SCR 脱硝组成的烟气处理系统处理后排放,排放的烟气符合排放标准。

6. 如权利要求 1 所述利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法,其特征在于,所述活性金属盐类为纳米级球状,粒径为 50-500 纳米。

## 一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于环境保护的固体废物资源化技术领域,特别涉及一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法。

### 背景技术

[0002] 剩余污泥制备陶粒技术是剩余污泥资源化利用的途径。不但解决了剩余污泥的污染问题,而且能变废为宝,收到一定的经济效益。陶粒广泛应用于建筑建材和水处理等方面。本发明以剩余污泥、粉煤灰、炉渣和特殊添加剂为原料制取陶粒,并用其作为填料处理印染废水,取得了一定的处理效果。该技术还是一种有效的固化稳定化鼓励重金属的工艺方法,经过高温的烧结,使重金属稳定的固定在陶粒的内部,不对环境产生危害。

[0003] 陶粒是在高温下制成的,由某些特种性质的粘土在高温下熔化而释放出气体,产生膨胀,其表面由于玻璃化而形成一层外皮,冷却后就形成了一种轻质、坚硬、具有明显蜂窝状结构的产品,其颗粒容重一般在  $750 \sim 1200\text{kg}/\text{m}^3$ 。其主要特点是容重轻、强度高、导热系数低、耐火度高、化学稳定性好等,因而比天然石料具有更为优良的物理力学性能。利用污泥烧结制备陶粒不仅可以充分利用污泥中有机物在烧结过程中释放的热量,还可以利用其中丰富的有机质提供陶粒膨胀所需的碳质。污泥烧结制备水处理所用陶粒通过高温烧结除臭灭菌后,具有良好的水处理填料性能还可以节约传统制备陶粒所需的粘土和页岩等不可再生资源,具有较高的推广价值。

[0004] 普通陶粒尽管挂膜性能良好,但水流阻力大,容易堵塞,强度差,易破碎,不耐水冲刷,限制了它仅能应用于水源水的微污染处理,而不能应用于废水处理。正是由于这些传统的接触填料存在一定的缺陷,限制了曝气生物滤池在我国废水处理中的应用。一种好的接触填料是关系到曝气生物滤池应用于我国废水处理成败的关键。该申请专利不同于传统的粘土陶粒,通过炉渣、 $\text{SiO}_2$ 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的添加克服了强度差,易破碎,不耐水冲刷等缺点,新研发的负载活性金属陶粒,它不仅具有陶粒的所有优异性能,还具有纳米活性金属的催化作用,对于处理废水中的难降解染料具有很好的协同作用,具有较高的推广价值。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供了一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法。

[0006] 为了解决上述问题,本发明提供了一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法,其特征在于,利用剩余污泥、粉煤灰、炉渣的不同配比通过添加少量的  $\text{SiO}_2$ 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 提高陶粒的性能,并且通过活性金属的负载使制备的陶粒具有催化功能,具体包括如下步骤:

[0007] (1) 污泥取自污水处理厂机械脱水后的污泥,含水率在  $73\% - 84\%$ ,首先采用污泥干燥机进行干化处理;

[0008] (2) 干燥后的污泥、粉煤灰、炉渣以  $(3-6) : (3-4) : (0-4)$  的重量比进行混合破碎,破碎后的物料可过  $100-200$  目;

[0009] (3) 破碎后的物料放入成型机压制成型,根据模具的不同压制成粒径为 3 ~ 25mm 的陶粒生料;

[0010] (4) 成型后的陶粒生料送入已升温到 1100-1300℃ 的回转窑中进行烧结,经过烧结后的陶粒冷却过筛,得到不同规格的陶粒产品;

[0011] (5) 将活性金属盐类溶于正己醇中,然后将陶粒溶于该正己醇混合溶液中,加入碱溶液,混合搅拌 2-5 小时,将所得的混合液于 50-150℃ 加热反应 5-20 小时,冷却至室温后洗涤,得沉淀物,最后将得到的沉淀物于 40-60℃ 真空干燥 12-24 小时,即得具有催化功能陶粒。

[0012] 优选地,所述陶粒的原料中可通过添加少量的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  提高陶粒的性能,具体在步骤 (2) 与步骤 (3) 之间增加以下步骤:

[0013] 在步骤 (2) 制得的破碎后的物料中添加  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 两者的添加量为占总混合物的 5-30% 重量百分比。

[0014] 优选地,所述步骤 (1) 中的污泥干燥机采用回转对流热风烘干技术,可将含水率为 73-84% 的污泥经烘干至 9-16%。

[0015] 优选地,所述步骤 (2) 中的炉渣为热电厂、炼钢厂、焚烧炉产生的废弃物。

[0016] 优选地,所述步骤 (1) 中的干化过程及步骤 (4) 中的烧结过程产生的烟气通过石灰吸附和 SCR 脱硝组成的烟气处理系统处理后排放,排放的烟气符合排放标准。

[0017] 优选地,所述步骤 (5) 中的活性金属盐类为钴盐、锰盐和铁盐活性金属中的任意一种或几种的组合物。

[0018] 优选地,所述活性金属盐类为纳米级球状,粒径为 50-500 纳米。

[0019] 炉渣可以起到粘结剂的作用,而且还可以填充污泥烧结过程中有机物挥发时产生的较大孔隙; $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的添加可促进钙镁磷酸盐和磷酸铝高强晶体相的形成,提高烧结体的抗压强度;活性金属盐类的作用是通过负载后金属稳定的在陶粒的微孔结构中,使其具有催化功能。

[0020] 本发明提供的制备方法不仅原料来源广泛、生产成本低、能耗小,而且变废为宝,可生产用于处理印染废水的填料,特别是特殊添加剂的负载额外增强陶粒的催化降解功能。本方法制取的污泥负载型陶粒用于处理印染废水对 COD 的去除率为 80% 以上,对氨氮的去除率为 70% 以上,对色度的去除率为 50% ~ 80%,且填料易于再生。制得的陶粒可用于处理生活污水和印染废水等难降解废水。

[0021] 本发明的有益效果体现在:

[0022] (1) 本发明的主要原料污泥来源于污水处理厂的脱水污泥,炉渣和粉煤灰是燃煤电厂排放的工业废弃物,用污泥、粉煤灰和炉渣制备陶粒不仅有利于环境保护,而且降低了陶粒生产成本。

[0023] (2) 生产工艺容易控制,能耗少,有利于工业化生产。

[0024] (3) 炉渣的添加可以起到粘结剂的作用,而且还可以起到填充污泥烧结过程中有机物的挥发时产生较大孔隙。

[0025] (4)  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的添加可促进钙镁磷酸盐和磷酸铝高强晶体相的形成,提高烧结体抗压强度。

[0026] (5) 特殊添加剂活性金属盐类的添加负载可以额外增加陶粒的催化降解功能。

[0027] (6) 采用焙烧炉温度升高到烧结温度再将生料球放入焙烧炉中进行焙烧的方法能大大提高制成陶粒的强度。

[0028] (7) 烧结过程中可将污泥、粉煤灰、炉渣中的重金属完全固化在陶粒的内部,使其不对环境产生危害。

[0029] (8) 制取的陶粒抗压强度大、吸水率高、各方面性能良好、且易于挂膜、作为接触氧化池的填料处理印染废水,对 COD 的去除率为 80% 以上,对氨氮的去除率为 70% 以上,对色度的去除率为 50%~80%,且填料易于再生。

## 附图说明

[0030] 图 1 为本发明提供的一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法的流程示意图。

## 具体实施方式

[0031] 为使本发明更明显易懂,兹以优选实施例,并配合附图作详细说明如下。

[0032] 实施例 1

[0033] 本发明提供的一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法的流程如图 1 所示,具体如下:

[0034] (1) 将污泥通过绞龙上料机进入污泥烘干机进行干化处理,干化后的污泥含水率控制在 13% 左右,粉煤灰的含水率为 7%,炉渣的含水率为 14%;

[0035] (2) 将干化后的污泥与粉煤灰、炉渣(重量比为 5:2:3)通过物料输送机送至混合破碎机进行粉磨破碎,破碎后的混合物料可过 100-200 目;

[0036] (3) 将混合后的物料输送至成型机中,物料通过液压成型机根据不同的模具压制不同形状的陶粒生料,形状为小圆柱形,粒径为 3-25mm;

[0037] (4) 将陶粒生料送入回转窑中高温烧结,当炉温度升高到 1100℃ 再把生料球置于炉中烧结,焙烧 60min,取出冷却,既得高强度陶粒;

[0038] (5) 陶粒产品测试指标如下:比表面积 1.374m<sup>2</sup>/g,抗压强度 3.22MPa,吸水率 32.21%,破碎率 3.8%,上述参数均能满足陶粒滤料的相关指标。

[0039] 实施例 2

[0040] 本发明提供的一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法的流程具体如下:

[0041] (1) 将污泥通过绞龙上料机进入污泥烘干机进行干化处理,干化后的污泥含水率控制在 13% 左右,粉煤灰的含水率为 7%,炉渣的含水率为 14%;

[0042] (2) 将干化后的污泥与粉煤灰、炉渣(重量比为 4:2:4)通过物料输送机送至混合破碎机进行粉磨破碎,破碎后的混合物料可过 100-200 目;

[0043] (3) 将混合后的物料输送至成型机中,物料通过液压成型机根据不同的模具压制不同形状的陶粒生料,形状为小圆柱形,粒径为 3-25mm;

[0044] (4) 将陶粒生料送入回转窑中高温烧结,当炉温度升高到 1100℃ 再把生料球置于炉中烧结,焙烧 60min,取出冷却,既得高强度陶粒;

[0045] (5) 陶粒产品测试指标如下:比表面积 1.164m<sup>2</sup>/g,抗压强度 3.72MPa,吸水率

27.93%，破碎率 3.3%，上述参数均能满足陶粒滤料的相关指标。

[0046] 实施例 3

[0047] 本发明提供一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法的流程具体如下：

[0048] (1) 将污泥通过绞龙上料机进入污泥烘干机进行干化处理，干化后的污泥含水率控制在 13% 左右，粉煤灰的含水率为 7%，炉渣的含水率为 14%；

[0049] (2) 将干化后的污泥与粉煤灰、炉渣（重量比为 4 : 2 : 4）通过物料输送机送至混合破碎机进行粉磨破碎，破碎后的混合物料可过 100-200 目；

[0050] (3) 将混合后的物料输送至成型机中，物料通过液压成型机根据不同的模具压制不同形状的陶粒生料，形状为小圆柱形，粒径为 3-25mm；

[0051] (4) 将陶粒生料送入回转窑中高温烧结，当炉温度升高到 1200℃ 再把生料球置于炉中烧结，焙烧 60min，取出冷却，既得高强度陶粒；

[0052] (5) 陶粒产品测试指标如下：比表面积 1.036m<sup>2</sup>/g，抗压强度 4.21MPa，吸水率 33.24%，破碎率 4.1%，上述参数均能满足陶粒滤料的相关指标。

[0053] 实施例 4

[0054] 本发明提供一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法的流程具体如下：

[0055] (1) 将污泥通过绞龙上料机进入污泥烘干机进行干化处理，干化后的污泥含水率控制在 13% 左右，粉煤灰的含水率为 7%，炉渣的含水率为 14%；

[0056] (2) 将干化后的污泥与粉煤灰、炉渣（重量比为 4 : 2 : 4）通过物料输送机送至混合破碎机进行粉磨破碎，破碎后的混合物料可过 100-200 目；

[0057] (3) 将混合后的物料输送至成型机中，物料通过液压成型机根据不同的模具压制不同形状的陶粒生料，形状为小圆柱形，粒径为 3-25mm；

[0058] (4) 将陶粒生料送入回转窑中高温烧结，当炉温度升高到 1300℃ 再把生料球置于炉中烧结，焙烧 60min，取出冷却，既得高强度陶粒；

[0059] (5) 陶粒产品测试指标如下：比表面积 0.9763m<sup>2</sup>/g，抗压强度 4.56MPa，吸水率 36.72%，破碎率 4.8%，上述参数均能满足陶粒滤料的相关指标。

[0060] 实施例 5

[0061] 本发明提供一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法的流程具体如下：

[0062] (1) 将污泥通过绞龙上料机进入污泥烘干机进行干化处理，干化后的污泥含水率控制在 13% 左右，粉煤灰的含水率为 7%，炉渣的含水率为 14%；

[0063] (2) 将干化后的污泥与粉煤灰、炉渣（重量比为 4 : 2 : 4）通过物料输送机送至混合破碎机进行粉磨破碎，破碎后的混合物料可过 100-200 目；

[0064] (3) 按 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以 2 : 1 的重量比添加到混合物料中，SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的总重量占总混合物的重量百分比为 20%，将混合物输送至成型机，通过液压成型机根据不同的模具压制不同形状的陶粒生料，形状为小圆柱形，粒径为 3-25mm；

[0065] (4) 将陶粒生料送入回转窑中高温烧结，当炉温度升高到 1100℃ 再把生料球置于炉中烧结，焙烧 60min，取出冷却，既得高强度陶粒；

[0066] (5) 陶粒产品测试指标如下：比表面积 1.235m<sup>2</sup>/g, 抗压强度 8.92MPa, 吸水率 17.61%, 破碎率 2.6%, 上述参数均能满足陶粒滤料的相关指标。

[0067] 实施例 6

[0068] 本发明提供一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法的流程具体如下：

[0069] (1) 将污泥通过绞龙上料机进入污泥烘干机进行干化处理, 干化后的污泥含水率控制在 13% 左右, 粉煤灰的含水率为 7%, 炉渣的含水率为 14%；

[0070] (2) 将干化后的污泥与粉煤灰、炉渣（重量比为 4：2：4）通过物料输送机送至混合破碎机进行粉磨破碎, 破碎后的混合物料可过 100-200 目；

[0071] (3) 按 SiO<sub>2</sub>和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以 2：1 的重量比添加到混合物料中, SiO<sub>2</sub>和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的总重量占总混合物的重量百分比为 30%, 将混合物输送至成型机, 通过液压成型机根据不同的模具压制不同形状的陶粒生料, 形状为小圆柱形, 粒径为 3-25mm；

[0072] (4) 将陶粒生料送入回转窑中高温烧结, 当炉温度升高到 1100℃ 再把生料球置于炉中烧结, 焙烧 60min, 取出冷却, 既得高强度陶粒；

[0073] (5) 陶粒产品测试指标如下：比表面积 1.356m<sup>2</sup>/g, 抗压强度 11.36MPa, 吸水率 14.27%, 破碎率 2.3%, 上述参数均能满足陶粒滤料的相关指标。

[0074] 实施例 7

[0075] 本发明提供一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法的流程具体如下：

[0076] (1) 将污泥通过绞龙上料机进入污泥红赶紧进行干化处理, 干化后的污泥含水率控制在 13% 左右, 粉煤灰的含水率为 7%, 炉渣的含水率为 14%；

[0077] (2) 将干化后的污泥与粉煤灰、炉渣（重量比为 4：2：4）通过物料输送机送至混合破碎机进行粉磨破碎, 破碎后的混合物料可过 100-200 目；

[0078] (3) 按 SiO<sub>2</sub>和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以 2：1 的重量比添加到混合物料中, SiO<sub>2</sub>和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的总重量占总混合物的重量百分比为 30%, 将混合物输送至成型机, 通过液压成型机根据不同的模具压制不同形状的陶粒生料, 形状为小圆柱形, 粒径为 3-25mm；

[0079] (4) 将陶粒生料送入回转窑中高温烧结, 当炉温度升高到 1100℃ 再把生料球置于炉中烧结, 焙烧 60min, 取出冷却, 既得高强度陶粒；

[0080] (5) 将制成的陶粒放入二价钴盐的正己醇混合溶液中混合搅拌 2-5 小时, 搅拌后将所得的混合液于 50-150℃ 加热反应 5-20 小时, 冷却至室温后洗涤, 得沉淀物, 最后将得到的沉淀物于 40-60℃ 真空干燥 12-24 小时, 即得具有催化功能陶粒, 纳米钴负载量达 10%。

[0081] 实施例 8

[0082] 本发明提供一种利用剩余污泥制备具有催化功能陶粒的方法的流程具体如下：

[0083] (1) 将污泥通过绞龙上料机进入污泥红赶紧进行干化处理, 干化后的污泥含水率控制在 13% 左右, 粉煤灰的含水率为 7%, 炉渣的含水率为 14%；

[0084] (2) 将干化后的污泥与粉煤灰、炉渣（重量比为 4：2：4）通过物料输送机送至混合破碎机进行粉磨破碎, 破碎后的混合物料可过 100-200 目；

[0085] (3) 按  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以 2 : 1 的重量比添加到混合物料中,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的总重量占总混合物的重量百分比为 30%, 将混合物输送至成型机, 通过液压成型机根据不同的模具压制不同形状的陶粒生料, 形状为小圆柱形, 粒径为 3-25mm;

[0086] (4) 将陶粒生料送入回转窑中高温烧结, 当炉温度升高到 1100℃ 再把生料球置于炉中烧结, 焙烧 60min, 取出冷却, 既得高强度陶粒;

[0087] (5) 将制成的陶粒放入二价锰盐的正己醇混合溶液中混合搅拌 2-5 小时, 搅拌下将所得的混合液于 50-150℃ 加热反应 5-20 小时, 冷却至室温后洗涤, 得沉淀物, 最后将得到的沉淀物于 40-60℃ 真空干燥 12-24 小时, 即得具有催化功能陶粒, 纳米锰负载量达 13%。

[0088] 实施例 9

[0089] (1) 取 500ml 浓度为 0.2 毫摩尔每升的染料废水于 1L 的烧杯中, 加入 0.2 毫摩尔过氧硫酸氢钾复合盐, 用 0.5 摩尔每升碳酸氢钠溶液调节 PH 至中性;

[0090] (2) 加入实施例 7 制备的具有催化功能陶粒测试其对酸性染料的降解效果, 室温下搅拌反应, 每五分钟测定吸光度;

[0091] (3) 30 分钟后, 酸性橙的降解效果达到 80%。



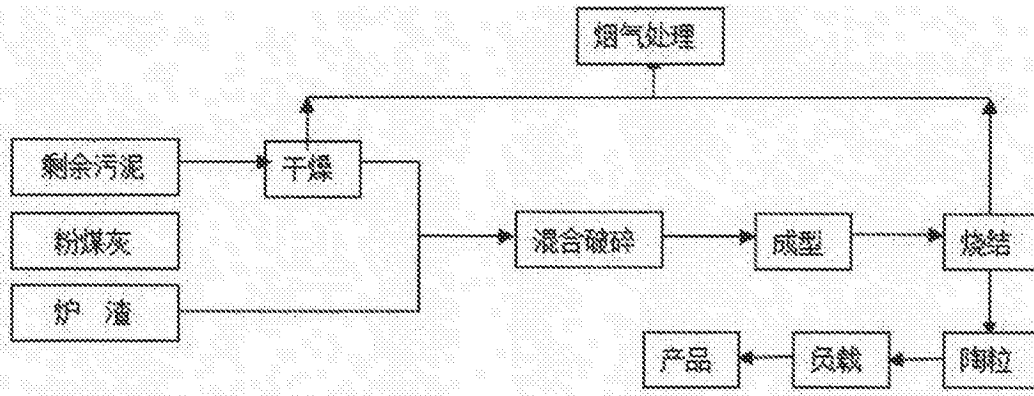


图 1