



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105772484 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(21)申请号 201610168605.0

(22)申请日 2016.03.23

(71)申请人 武汉纺织大学

地址 430073 湖北省武汉市江夏区阳光大道1号

(72)发明人 李进平 王光坤 胡洁琼 伍亮
龚翊敏 甘金华

(74)专利代理机构 武汉宇晨专利事务所 42001
代理人 王敏锋

(51)Int.Cl.

B09B 3/00(2006.01)

B09B 5/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种城市生活污水焚烧灰渣无害化处理技术及磷化合物的回收方法

(57)摘要

本发明公开了一种城市生活污水焚烧灰渣无害化处理及磷化合物的回收方法,步骤是:a.从生物法除磷城市生活污水系统中取得富磷剩余污泥,对剩余污泥进行焚烧,使得污泥热值得到利用的同时,将磷以磷酸盐的形式沉积在污泥焚烧灰中;b.对a中的焚烧灰渣进行酸碱联合浸出,使得磷元素以正磷酸根离子的形式释放到上清液中;c.通过磷酸铵镁沉淀法,得到磷酸铵镁结晶物;d.酸碱联合溶出后的污泥灰渣用作吸附剂对富磷废水进行处理,重复b、c过程。原料易得,方法易行,操作简便,该方法可将城市生活污水焚烧灰渣中重金属去除的同时,得到富磷溶液并用磷酸铵镁结晶法回收得到优质磷肥。

1. 一种城市生活污水污泥焚烧灰渣无害化处理及磷化合物的回收方法,其步骤是:

A、污泥干化焚烧:从生物除磷城市生活污水处理系统中取得剩余污泥,对富磷剩余污泥进行干化温度保持60-100℃,1-5h,使得干化污泥含水率在40%以下,再经过900-1000℃高温有氧焚烧至燃烬,得到污泥焚烧灰渣,使有机磷转化为无机磷并沉积在焚烧灰渣中;

B、酸碱联合溶出:第一酸处理(b)对污泥焚烧灰渣酸处理,通过添加硫酸,保持固液比1:4至1:10之间,调节pH在0.4-0.6,温度15-35℃之间,搅拌速度50-200r/min,搅拌时间1-2h,过滤得到第一滤液和第一残渣(IV),第二碱处理(c)对第一残渣(IV)进行碱处理,保持pH=11-13,固液比1:4至1:10,温度15-35℃之间,搅拌速度50-200r/min,搅拌时间1-2h,过滤得到第二残渣(V)和第二滤液(VI);

C、除杂和回收:第二滤液(VI)逐步加入第一滤液(III)中,并在pH=3.0-3.5时过滤,过滤获得第三残渣(VIII)和第三滤液(IX),将第一滤液中的铁离子、铝离子以磷酸铁、磷酸铝的形式沉淀于第三残渣(VIII),同时对溶液中的细小悬浮物起到吸附除杂的效果,第二滤液(VI)逐步加入第三滤液(IX)按照3:1的比例辅以工业用烧碱,调节pH至9.0-11.0,过滤得到第四残渣(X)和第四滤液(XI),第四滤液(XI)中添加0.5-3.5mol/L的硫酸镁、0.5-5.3mol/L的硫酸铵;控制镁磷摩尔比1.5-2.0:1,氮磷摩尔比2-4:1,静置15-25min,过滤得到第五滤液(XII)和磷酸铵镁结晶,第五滤液(XII)参与pH的调节;

D、吸附材料特性试验:将第二残渣(V)进行600-650℃,1-2h煅烧,采用固液比1:10对吸光度为1的活性艳红X-3B染料废水进行吸附脱色,搅拌速度50-200r/min,1-2h,pH=1-10;

E、产品组分分析:XRD测试分析,磷酸铵镁晶体纯度达到97.0%,其中2%的磷酸镁和氢氧化镁,1%为重金属的混合磷酸盐,ICP测试产物重金属离子数据表明:产物中各种重金属离子达到农用磷肥标准,为农业缓释磷肥使用。

一种城市生活污水污泥焚烧灰渣无害化处理技术及磷化合物的回收方法

技术领域

[0001] 本发明属于环保技术领域,具体涉及城市生活污水污泥焚烧灰渣无害化处理技术及磷化合物的回收,它适用于城市生活污水污泥焚烧灰渣、含磷尾矿等的无害化、资源化利用及化学磷回收和浸出液磷回收。

背景技术

[0002] 磷是生命活动中不可缺少的营养元素之一,它在细胞的生命活动起着不可替代的作用。在生物圈内,磷的大部分只是单向流动,没有有效循环。磷酸盐资源也因而成为一种不能再生的资源,现存量越来越少,特别是随着工业的发展而大量开采磷矿加速了这种损失。磷在参与环境(包括岩石、土壤和水)、生物和人体循环的过程中,它同时又成为造成环境污染的一种重要成分。随着污水生物处理的普及和对污泥处理处置要求的提高,剩余污泥产量持续走高。基于对剩余污泥处理处置,焚烧成为比较合适的处置方式。污泥焚烧灰中磷(以 P_2O_5 计)含量可以达到8%,是一种潜在的磷资源。但污泥焚烧灰渣中重金属的存在对其使用范围作出了严格的限制,因此将污泥焚烧灰渣重金属去除并从中回收磷建立人工的磷循环,已成为污泥焚烧灰渣无害化处理和解决磷危机的重要方向。

[0003] 污泥焚烧灰渣磷浸出的同时伴随着重金属的浸出。城市生活污水污泥焚烧灰酸浸出液中Ge、Zn、Cu、Pb等重金属部分或全部易超出农用标准,由此造成了回收产物农业化肥方向的应用。农业磷肥标准中规定了各种重金属的最高含量,因此去除重金属使得产品达到农用标准是必须要解决的问题。国内尚无相关利用酸浸出碱沉淀回收城市生活污水污泥焚烧灰渣中磷的报道。

[0004] 相比传统的磷酸钙磷肥,磷酸铵镁是一种优质缓释磷化肥。在近中性条件下,磷酸铵镁有较低的溶解度而不导致烧苗,肥力保持周期较长,且不会造成土地板结,是农用磷肥的最佳选择。

发明内容

[0005] 本发明的目的是在于提供了一种城市生活污水污泥焚烧灰渣无害化处理及磷化合物的回收方法,原料易得,方法易行,操作简便,该方法可将城市生活污水污泥焚烧灰渣中重金属去除的同时,得到富磷溶液并用磷酸铵镁结晶法回收得到优质磷肥。

[0006] 为了实现上述的目的,本发明采用以下技术措施:

[0007] 一种城市生活污水污泥焚烧灰渣无害化处理及磷化合物的回收方法,其步骤是:

[0008] A、污泥干化焚烧:从生物除磷城市生活污水处理系统中取得剩余污泥。对富磷剩余污泥进行干化温度保持60-100℃,1-5h,使得干化污泥含水率保持在40%以下。再经过900-1000℃高温有氧焚烧至燃烬,得到污泥焚烧灰渣,使得有机磷转化为无机磷并沉积在焚烧灰渣中。

[0009] B、酸碱联合溶出:第一酸处理b对污泥焚烧灰渣酸处理。通过添加硫酸,保持固液

比1:4至1:10之间(固、液分别表示焚烧灰的重量g和用于溶解的酸的体积ml),调节pH在0.4—0.6左右,温度15—35℃之间,搅拌速度50—200r/min,搅拌时间1—2h,过滤得到第一滤液Ⅲ和第一残渣Ⅳ。第二碱处理c对第一残渣Ⅳ进行碱处理,保持pH=11—13,固液比1:4至1:10(固、液分别表示焚烧灰重量g和用于溶解的碱的体积ml),温度15—35℃之间,搅拌速度50—200r/min,搅拌时间1—2h,过滤得到第二残渣Ⅴ和第二滤液Ⅵ。

[0010] C、除杂和回收:第二滤液Ⅵ逐步加入第一滤液Ⅲ中,并在pH=3.0—3.5时停止加入并过滤,过滤获得第三残渣Ⅷ和第三滤液Ⅸ。此举可将第一滤液Ⅲ中的铁离子、铝离子以磷酸铁、磷酸铝的形式沉淀即第三残渣Ⅷ,并对溶液中的细小悬浮物起到吸附除杂的效果。第二滤液Ⅵ按照1:3比例逐步加入第三滤液Ⅸ并工业用烧碱调节pH至9.0—11.0,过滤得到第四残渣Ⅹ和第四滤液Ⅺ,其中第四残渣Ⅹ可用作冶金工业原料。第四滤液Ⅺ中添加0.5—3.5mol/L的硫酸镁、0.5—5.3mol/L的硫酸铵;控制镁磷摩尔比1.5—2.0:1,氮磷摩尔比2—4:1,静置15—25min,过滤得到第五滤液Ⅻ和磷酸铵镁结晶Ⅼ,第五滤液Ⅻ可参与pH的调节。

[0011] D、吸附材料特性试验:将第二残渣Ⅴ进行600—650℃,1—2h煅烧,采用固液(固、液分别表示焚烧灰的重量g和用于溶解的酸的体积ml)比1:10对吸光度为1(是指光线通过溶液或某一物质前的入射光强度与该光线通过溶液或物质后的透射光强度比值的以10为底的对数,此处用来表征染料废水的色度)的活性艳红X—3B染料废水进行吸附脱色,搅拌速度50—200r/min,1—2h,pH=1—10,脱色率均在88%以上。

[0012] E、产品组分分析:XRD测试分析,磷酸铵镁晶体Ⅼ纯度可以达到97.0%,其中约2%的磷酸镁和氢氧化镁,1%为重金属的混合磷酸盐。ICP测试产物重金属离子数据表明:产物中各种重金属离子均能达到农用磷肥标准,可以作为农业缓释磷肥使用。

[0013] 所述的含磷污泥来自城市生活污水厂生化处理后的剩余污泥。

[0014] 本发明与现有技术相比,具有以下明显突出的优点:

[0015] (1)以污泥焚烧灰为起点,相对污泥处理处置,减少了储存空间,避免了因微生物发酵导致的生产环境的不良影响。

[0016] (2)污泥焚烧灰中磷含量相比富磷污泥、污水较高,回收效率可以达到97%高于后者。

[0017] (3)磷酸铵镁作为优质缓释农用磷肥,是农用最佳选择。

[0018] (4)磷提取后的焚烧灰渣,吸附性能优异,对有色染料废水有很好的处理效果。

[0019] (5)产生的副产物都可以在工业上应用,且酸碱用量较少。

[0020] (6)本发明不仅适用于污泥焚烧灰的提取回收,同时也适用于含磷尾矿以及部分磷矿行业的废渣。

[0021] 试验数据表明:一种城市生活污水污泥焚烧灰渣无害化处理及多种磷化合物的回收方法,对污泥焚烧灰渣磷的浸出率可以达到87.93%,对浸出富磷溶液中磷的回收率可以达到97.71%,结晶产物中磷酸铵镁的纯度可以达到97%。

附图说明

[0022] 图1为一种城市生活污水污泥焚烧灰渣无害化处理及多种磷化合物的回收方法的流程图。

具体实施方式

[0023] 实施例1:

[0024] 一种城市生活污泥焚烧灰渣无害化处理及多种磷化合物的回收方法,其步骤是:

[0025] 1、原始污泥I:实验污泥取自武汉市江夏纸坊某城市生活污水处理中心,取样时长10h,取样间隔1h/次,单次取样量200g,平均含水率79.8%,包括沉砂池污泥、消化污泥及剩余污泥等。

[0026] 2、污泥干化焚烧(a):干化温度保持100或103或105或108或110℃,3或4或5h,使得干化后污泥烘干至恒重;取干化污泥经900℃有氧焚烧1或1.2或1.4或1.5h得到污泥焚烧灰渣II,焚烧消解后采用钼酸铵比色法测得灰渣含磷4.98%。

[0027] 3、酸处理过滤(b):取焚烧灰渣II样品100g经硫酸溶液处理,固液比1:5,硫酸浓度1-3mol/L,用调节pH至0.4或0.5或0.6,转速50-200rpm,20℃常温处理1.5或1.8或2或2.2或2.4-2.5h,过滤得到第一滤液III和第一残渣IV;

[0028] 4、碱处理过滤(c):对第一残渣IV进行碱处理,pH=12.3或12.4或13.5,固液比1:4-6,转速50-200rpm,15或18或22或26或28或30℃温度处理1.5或1.7或1.9或2.1或2.3或2.5h,得到第二残渣V和第二滤液VI。

[0029] 5、煅烧(d):将第二残渣V在600或610或620或630或640或650℃煅烧1或2h,得到吸附材料VII。

[0030] 6、比例混合调pH=3或3.3或3.5过滤(e):将第二滤液VI逐步加入滤液III中,并在pH=3.0或3.2或3.5时过滤获得残渣VIII和滤液IX。

[0031] 7、比例混合调pH=10或11并过滤(f):将第二滤液VI完全添加到第四滤液IX中,用氢氧化钠调节pH=10或11,过滤获得第四滤液XI和第四残渣X。

[0032] 8、添加镁源氮源并过滤(g):在pH=10或11,镁源采用硫酸镁,氮源采用硫酸铵,镁磷比为1.8-2:1,氮磷比2-3:1条件下对第四滤液XI进行磷酸铵镁结晶法沉淀,反应时长10或14或16或18或20min,搅拌速度1-200rpm,过滤即得磷酸铵镁晶体XII和第四滤液XI。

[0033] 9、比例混合并加碱过滤(h):将第五滤液XIII投加到第二滤液VI和第三滤液IX的混合液中,以减少碱的投入量。

[0034] 10、吸附材料VII性能测试:测试表明:采用固液比1:10(固是指吸附材料重量g,液是指染料废水体积ml)对吸光度为1(代表染料废水的色度)的活性艳红X-3B染料废水进行吸附脱色,搅拌速度50-200r/min,1或2h,pH=1或3或6或8或10,脱色率88%以上。

[0035] 11、第三残渣VIII组分分析:经分析处理得残渣VIII是磷酸铝和磷酸铁的混合沉淀,可用作医药行业或作为污水处理的混凝剂。

[0036] 12、第四残渣X组分分析:第四残渣X经分析主要是重金属的氢氧化物和重金属磷酸盐可进行重金属回收,提取不同目标金属单质或金属化合物。

[0037] 13、磷酸铵镁晶体XII组分分析:XRD测试分析,磷酸铵镁晶体XII纯度可以达到97.0%,其中约2%的磷酸镁和氢氧化镁,1%为重金属的混合磷酸盐。ICP测试产物重金属离子数据表明,产物中各种重金属离子均能达到农用磷肥标准,可以作为农业缓释磷肥使用。

[0038] 所述的含磷污泥来自城市生活污水厂生化处理后的剩余污泥。

[0039] 上述对实施过程的描述是为方便该技术领域的普通技术人员理解和应用本发明。熟悉该技术领域的人员可以对实例进行修改,并把其中说明的一般原理应用到其他实例中而不需经过专利拥有者的允许。本发明不限于这里实施的实例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明的范畴所作出的改进和修改都应该在本发明的专利保护范围之内。

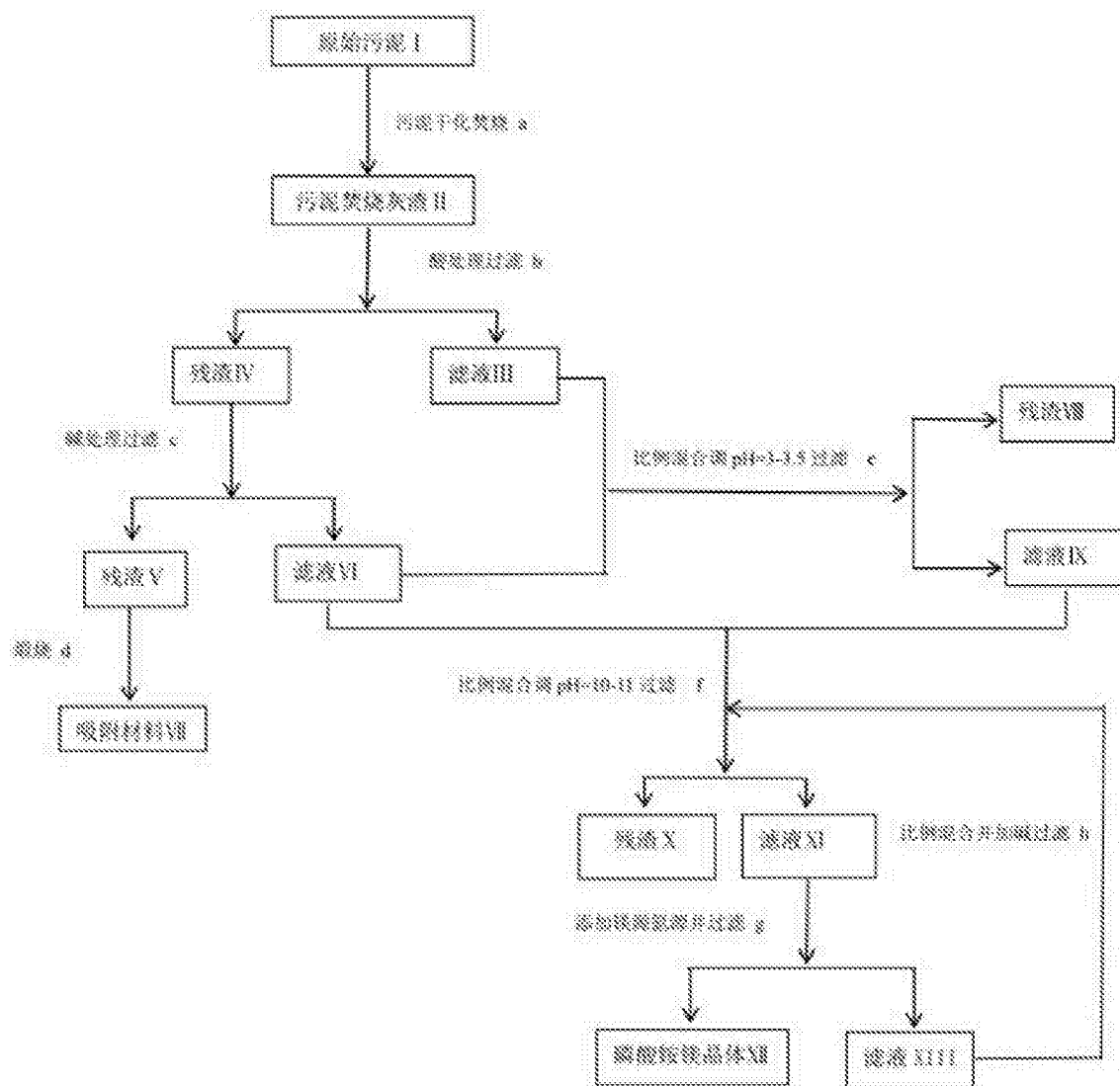


图1