

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C02F 1/28

C02F 3/10



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 03100396.6

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1202019C

[22] 申请日 2003.1.17 [21] 申请号 03100396.6

[71] 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市 100084 - 82 信箱

[72] 发明人 胡洪营 刘超翔 钱 易

审查员 欧 岚

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 废砖块在废水处理中的应用

[57] 摘要

废砖块在废水处理中的应用，属于废水处理技术领域。本发明是利用建筑工地废弃的碎砖块，经一定程度机械破碎成颗粒吸附剂，它兼具有废水生物处理生物反应器填料的功能。可用于吸附去除废水中的磷等有害元素。该吸附剂对磷的最大吸附量分别为废水处理中常用吸附剂沸石和炉渣的传统活性氧化铝的 80 倍和 20 倍以上。本发明具有吸附容量高、制备简单、成本低廉、充分利用废物资源、适宜废水范围广等优点。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 以粘土为主要原料，成分为硅酸盐类、金属氧化物类和硫化物类矿物的废砖块在废水处理中作为磷吸附剂的应用。

废砖块在废水处理中的应用

技术领域

本发明属于废水处理技术领域，特别涉及一种廉价高效去除废水中磷等水体富营养化污染物的废水处理吸附剂及填料。

背景技术

随着工农业生产迅速发展和居住城市化，含有较高浓度氮、磷等营养物质的生活废水、工业废水和农田地表径流汇入湖泊、水库和河流，并在水体中积累，刺激水体中藻类大量繁殖，导致淡水水体中“水华”和海水中“赤潮”发生，即通常所称水体富营养化。美国国家环保局(EPA)划分水体富营养化的一个标准就是总磷浓度大于 0.02mg/L。我国规定的地面水环境质量标准为总磷浓度小于 0.1mg/L(GB3838-88)。因此去除水体中的污染物特别是废水中的磷对防止水体富营养化具有重要的意义。

通常去除水体中磷的方法有生物法、化学药剂法以及吸附法。生物除磷一般是指利用活性污泥中的除磷菌在好氧环境中会大量摄取磷这一过程。但一旦处于厌氧状态，除磷菌就会释放细胞中的过量磷，因此除磷不稳定，并且存在着含磷污泥处置的问题。化学除磷是指通过投加钙盐、铁盐或铝盐等化学药剂形成不溶性磷酸盐沉淀，然后通过固液分离将废水中的磷除去。其也存在着运行费用高，控制条件复杂、操作烦琐等缺点。

吸附剂对磷的吸附可以分为三种类型：物理吸附、化学沉淀和物理化学吸附。物理吸附是指：磷酸盐是一种较难解离的化合物，有可能受固体表面能的吸附，而相对地集中在固液相的界面上。这种吸附一般是可逆的，自由能较低，比较容易释放。化学沉淀是：钙、镁、铁、铝等阳离子可以和磷酸盐产生溶解度非常小的化合物。因此，磷酸根离子易产生化学吸附而被固定。化学吸附可逆性小，被吸附形成后很难释放。物理化学吸附是：由于固相表面所带的阴离子，使溶液中的磷酸根阴离子能够通过离子交换而被吸附在固相表面。这种吸附的能量变化介于物理吸附和化学吸附之间。吸附的磷酸离子可为其它离子所代换出。

含铁、铝化合物的吸附剂对磷的吸附和固定主要是化学沉淀，物理吸附和机械闭蓄。氧化铁、铝矿物除了通过沉淀和交换吸附与磷作用外，还可以在表面上吸附磷酸。机械闭蓄的作用是在氢氧化铁或氢氧化铝胶体凝聚时，把溶液中的磷酸闭蓄在凝胶体内，或包裹在磷酸盐沉淀或其它含磷固体的表面，降低其溶解度。铁、铝氧化物对磷吸附的三种方式，往往是同时存在的。

采用吸附法对磷进行吸附去除具有操作简单、成本低廉、便于回收有用资源、吸附剂可循环使用等优点。一般使用的磷吸附剂主要包括活性氧化铝、天然材料

(如红壤、飞灰等)及人工合成吸附剂(如活性炭)。已知的天然和简单改性的吸附剂的一个共同不足之处是吸附量均偏低,而人工合成开发的高性能水处理吸附剂虽然吸附容量高,但成本昂贵,并且不能直接应用到高浓度的混合废水中。

废水处理中填料有着广泛的应用,工业废水、生活废水处理中的生物接触氧化法、生物流化床、曝气生物滤池等生物膜法工艺,是一种高效的废水处理工艺,而填料是该工艺的核心部分,无论是好氧、兼氧还是厌氧过程中,填料都发挥着重要的作用。随着水源污染的日益加重,在给水处理原水的生物预处理工艺中,填料也发挥了重要的性能。

工业废水、生活废水处理在生物膜法废水处理中,填料起着固结生物膜的作用,是膜法工艺的核心部分,工艺的成败与选用的填料有着直接的关系。一般选用填料时,要综合考虑以下几点:①表面粗糙,孔隙发达,适合微生物在其内生长;②微生物挂膜快,老化生物膜易脱落③稳定性,要求填料能抗酸、抗碱、耐氧化,不易生物降解,不易老化等;④安装维修方便;⑤质轻,机械强度大;⑥价格便宜,来源广泛等。选择合适的填料,能够缩短工艺的反应时间,提高运行效果及运行稳定性等。这些工艺中常用的填料有,如生物陶粒、活性炭、沸石、硅藻土,石英沙、海蛎子壳以及一些人工合成的无机轻质载体,这些填料的特点在于无需上述填料的安装工作,应用时只需放置于处理装置中即可,使用方便,且更换简单,因此减少了安装及运行操作管理工作量,是今后填料的发展趋势。生物膜法废水处理工艺中多使用这种填料,但这些填料一般在废水处理中不具有吸附污染物的功能,少数具有优秀吸附性能的填料,如活性炭,却价格很高(如活性炭1000~3000元/吨);对废水中氨氮吸附性能良好的沸石(但其对磷效果差),价格也要400~600元/吨。

发明内容

本发明的目的之一是提供一种用于废水处理中的磷吸附剂。

本发明的另一个目的是提供一种用于在生物膜法废水处理中的填料。

本发明的技术方案如下:

利用废砖块作为在废水处理中磷吸附剂的应用以及利用废砖块在生物膜法废水处理中填料的应用。

所述的砖块为建筑工地废弃碎砖块,经分析该砖块的主要原料为粘土,富含铁,成分为硅酸盐类、氧化物类、硫化物类等矿物。将该砖块经一定程度机械破碎成粒径为0.3~5cm的颗粒后,用于废水中的磷的吸附处理。通过多次测试,表明该吸附剂对废水中磷的吸附与常用的废水处理吸附剂相比,吸附量明显增加,吸附速度明显加快。

它具有吸附容量高、制备简单、成本低廉、充分利用废物资源、适宜pH范围广等优点。

本发明所制备的碎砖块兼备生物膜法废水处理工艺中填料的功能。将该废砖块经一定程度机械破碎成粒径为 0.3~5cm 的颗粒,破碎后的废砖块结构疏松,表面粗糙,孔隙率大,水力传导性能良好,因此它也可以作为废水处理中生物反应器(如人工湿地,生物流化床和曝气生物滤池)的一种性能优良的填料,兼具微生物载体和磷吸附剂的功能。经测定,破碎后粒径为 0.3~5cm 的废砖块,孔隙率为 0.5~0.75,水力传导系数为 $1 \times 10^3 \text{mm/s} \sim 1 \times 10^4 \text{mm/s}$ 。此外其价格成本也非常低廉。

具体实施方式

实施例 1

用粒径为 0.3~5cm 的砖块吸附含磷废水中的磷。在温度为 25°C、初始 pH 为 7、初始磷浓度为 100mg/L 的条件下进行吸附实验。当吸附平衡时的磷浓度为 0.18mg/L 的条件下,测得的吸附剂平衡磷吸附量达 1.78 mg-P/g-吸附剂,为对照组炉渣在同样条件下的吸附量 0.09 mg-P/g 的 19 倍以上。

实施例 2

用此吸附剂吸附废水中的磷,在温度为 25°C、初始 pH 为 7、初始磷浓度为 80mg/L 的条件下进行吸附实验。当吸附平衡时的磷浓度为 0.06mg/L 的条件下,测得的吸附剂平衡磷吸附量达 1.19 mg-P/g-吸附剂。为对照组沸石和陶粒在同样条件下的吸附量 0.021 mg-P/g 和 0.39 的 50 倍和 3 倍以上。

实施例 3

用粒径为 0.3~5cm 的该吸附剂吸附废水中的磷,在温度为 20°C、初始 pH 为 7、初始磷浓度为 75mg/L 的条件下进行吸附实验。每 30 分钟取样测定磷的浓度。经过 9 小时吸附达到平衡,其饱和吸附容量为 0.91mg-P/g-吸附剂。

实施例 4

取 7 份粒径为 0.3~5cm 的砖块,然后分别加入一定体积 $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{CaCl}_2$ 溶液,使其初始磷浓度分别为 3、5、10、20、40、80、100mg/L。于 25°C 恒温摇床上摇动 24 小时。根据吸附等温平衡线,计算出的砖块最大吸附容量为 2.50mg-P/g-吸附剂,而对照组沸石、炉渣和陶粒的最大吸附容量仅为 0.03、0.12 和 0.96mg-P/g-吸附剂。