



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112830541 A

(43) 申请公布日 2021.05.25

(21) 申请号 202011493239.9

(22) 申请日 2020.12.16

(71) 申请人 重庆大学

地址 400044 重庆市沙坪坝区沙正街174号

(72) 发明人 翟俊 刘文博 胡蔚

(74) 专利代理机构 重庆缙云专利代理事务所

(特殊普通合伙) 50237

代理人 王翔

(51) Int. Cl.

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 9/14 (2006.01)

C02F 101/10 (2006.01)

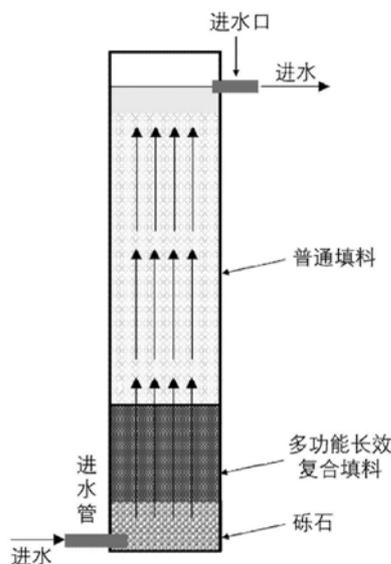
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

## (54) 发明名称

一种利用多功能长效复合填料长期持续除磷的方法

## (57) 摘要

本发明提供一种利用多功能长效复合填料长期持续除磷的方法。采用金属矿物或矿渣、砂砾、黏土、外加剂等原料经过原料破碎、清洗、混合、造粒、固化、干燥等步骤制得多功能长效复合填料。本发明污水经过多功能长效复合填料时，填料中金属矿物与污水中有机物反应，持续释放金属复合盐吸磷，实现除磷效果超过90%，出水总磷含量低于0.3mg/L，效果可持续3~10年，同时能够去除污水中有机物。本发明对的除磷方法工艺流程简单、容易操作，除磷效果长期、稳定、高效、运行成本低，广泛适用于大型城市污水处理厂、小城镇污水处理设施、一体化污水处理设备、工业废水处理、富营养化水体治理等方面，也可替换生物滤池填料，具有广阔的应用前景和推广价值。



CN 112830541 A

1. 一种利用多功能长效复合填料长期持续除磷的方法,其特征在于:

所述多功能长效复合填料的组分包括:

矿石或矿渣70~90份

砂砾0~10份

黏土0~10份

外加剂10~20份;

其中,所述矿石或矿渣选自富含铁、镁、锰、铝、钙的天然矿物或提炼后的矿渣;所述外加剂选自可溶性碳酸盐或碳酸氢盐或水泥;

采用的反应器包括顶部或底部的进水口、反应器另一端的出水口;所述出水口具有滤网;

所述反应器底部填充多功能长效复合填料;所述多功能长效复合填料上方的反应器空间填充砾石或河砂,所述多功能长效复合填料下方的反应器底部敷设砾石;

待处理的污水从反应器进水口进入反应器内部,流经多功能长效复合填料后,从反应器出水口排出。

所述反应器底部填充多功能长效复合填料时,可与普通填料混合填充。

2. 根据权利要求1所述的一种利用长效除磷复合填料长期持续除磷的方法,其特征在于:所述污水处理反应器为滤池、滤柱、固定床反应器或人工湿地。

3. 根据权利要求1所述的一种利用多功能长效复合填料长期持续除磷的方法,其特征在于:所述污水处理反应器使用多功能长效复合填料时,水力停留时间为15分钟~96小时。

4. 根据权利要求1所述的一种利用多功能长效复合填料长期持续除磷的方法,其特征在于:所述普通填料选自砂砾,多功能长效复合填料与普通填料混合填充时,复合填料与普通填料的质量之比为1:0~1:5。

5. 根据权利要求1~4所述的一种利用长效除磷复合填料长期持续除磷的方法,其特征在于,多功能长效复合填料的制备方法包括以下步骤:

(1) 破碎各个组分;

(2) 将破碎后的各个组分按照配比混合,得混合料;

(3) 将混合料进行造粒,形成一定粒径的颗粒;

(4) 将上述颗粒进行常温固化或高温烧结固化,获得产品。所获产品可经破碎机进一步破碎制成粒径更小的颗粒产品。

6. 根据权利要求1~5所述的一种利用长效除磷复合填料长期持续除磷的方法,其特征在于:所述矿石或矿渣中,所含核心金属元素的质量分数占全重 $\geq 2\%$ 。

7. 根据权利要求1~5所述的一种利用多功能长效复合填料长期持续除磷的方法,其特征在于:所述砂砾平均粒径为1~2mm。

8. 根据权利要求1~5所述的一种利用多功能长效复合填料长期持续除磷的方法,其特征在于:所述外加剂选自 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{KHCO}_3$ 或水泥。

## 一种利用多功能长效复合填料长期持续除磷的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于水污染处理技术领域,具体是一种利用多功能长效复合填料长期持续除磷的方法。

### 背景技术

[0002] 磷是导致水体富营养化的最主要因素,污水是磷污染物的重要来源。近年来,国家污水处理中磷的排放标准越来越高。常见的生活污水除磷技术中,一是通过投加化学药剂将污水中的磷转化为不溶性的沉淀;二是利用微生物作用,通过细胞合成将磷吸收到活性污泥细胞中;三是利用填料通过吸附作用去除水中的磷酸盐。化学除磷和生物除磷处理效果不稳定,难以满足越来越高的排放要求,还会产生剩余污泥造成二次污染,且化学药剂费用高。普通除磷填料如活性炭、钢渣、石灰石、陶粒、沸石、蛭石、火山岩、石英砂、无烟煤等吸附容量有限,吸附易饱和使填料失去处理效果,使用周期短,需要定期更换,增加了污水处理的运行管理难度。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种利用多功能长效复合填料长期持续除磷的方法。

[0004] 本发明采用的多功能长效复合填料的组分包括:

[0005] 矿石或矿渣70~90份

[0006] 砾石0~10份

[0007] 黏土0~10份

[0008] 外加剂10~20份;

[0009] 其中,所述矿石或矿渣选自含铁、镁、锰、铝、钙的天然矿物或提炼后的矿渣;所述外加剂选自可溶性碳酸盐或碳酸氢盐或水泥;

[0010] 本发明选用的矿石或矿渣的成分及其各个成分的含量范围如表 1:

[0011] 表1:

| 成分   | FeO <sub>x</sub> | MgO | MnO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   |
|------|------------------|-----|------------------|--------------------------------|-------|
| 含量范围 | ≥2.5%            | ≥3% | ≥3%              | ≥3.5%                          | ≥2.5% |

[0013] 方案一:

[0014] 采用上述多功能长效复合填料和砾石、河砂等普通填料装填入反应器中。所述反应器为滤池、滤柱或固定床反应器。所述反应器包括底部的进水口、顶部的出水口;所述出水口位置高于填料表面,使反应器中污水刚好浸没全部填料;所述出水口具有滤网;

[0015] 所述反应器底部填充多功能长效复合填料;所述多功能长效复合填料上方的反应器空间填充砾石或河砂,所述多功能长效复合填料下方的反应器底部敷设砾石,用于均匀布水和防止填料流失;

[0016] 待处理的污水从反应器的进水口进入反应器内部,流经多功能长效复合填料后,从反应器出水口排出。污水在流过多功能长效复合填料过程中,填料中金属矿物与污水中

有机物反应,持续释放金属碳酸盐吸磷,最终出水磷浓度可达到 $TP < 0.3\text{mg/L}$ 。

[0017] 所述反应器中多功能长效复合填料与砾石或河砂的质量之比为 1:0~1:5。

[0018] 所述滤池、滤柱或固定床反应器使用多功能长效复合填料时,水力停留时间为15分钟~24小时。

[0019] 方案二:

[0020] 采用上述多功能长效复合填料与普通填料混合作为人工湿地反应器填料。所述人工湿地反应器包括顶部的进水口,底部的出水口;所述的出水口具有滤网。

[0021] 待处理的污水从人工湿地的进水口进入反应器内部,流经多功能长效复合填料后,从反应器出水口排出。污水在流过多功能长效复合填料过程中,填料中金属矿物与污水中有机物反应,持续释放金属碳酸盐吸磷,最终出水磷浓度可达到 $TP < 0.3\text{mg/L}$ 。

[0022] 所述普通填料选自砂砾,多功能长效复合填料与砂砾混合时,质量之比为1:0~1:5。

[0023] 所述人工湿地反应器使用多功能长效复合填料时,水力停留时间为24~96小时。

[0024] 进一步,上述两种方案中多功能长效复合填料的制备方法包括以下步骤:

[0025] (1) 破碎各个组分;

[0026] (2) 将破碎后的各个组分按照配比混合,得混合料;

[0027] (3) 将混合料进行造粒,形成一定粒径的颗粒;

[0028] (4) 将上述颗粒进行常温固化或高温烧结固化,获得产品。所获产品可经破碎机进一步破碎制成粒径更小的颗粒产品。

[0029] 进一步,步骤(1)中,破碎后矿石或矿渣粒径 $\leq 1\text{mm}$ ,砂砾平均粒径为1~2mm;粒径大于0.5mm的颗粒质量分数占全重 $> 80\%$ 。

[0030] 进一步,步骤(2)中,用清水清洗矿石或矿渣,以及砂砾、黏土后,再进行混合,得混合料;

[0031] 进一步,步骤(3)中,混合料在造粒机中通过离心作用,按需要制成均匀球状颗粒,或通过模具压制成均匀块状颗粒,或通过压力成型法制成均匀块状颗粒,或通过热熔融成型法按需要制成均匀颗粒,颗粒平均粒径1~4mm。

[0032] 进一步,步骤(3)中,混合料通过热熔融成型法造粒时,可与步骤(4)中高温烧结固化合并。

[0033] 进一步,步骤(4)中,常温固化时,在室温自然固化5~10天,得到固化后颗粒。

[0034] 进一步,步骤(4)中,高温烧结固化时,以 $2-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温达到 $300-1200^\circ\text{C}$ ,保温时间为0.5-4小时,随后自然冷却至室温,得到固化后颗粒。

[0035] 进一步,步骤(4)中,固化后颗粒用清水冲洗,并在 $20-120^\circ\text{C}$ 干燥。固化后颗粒可通过破碎机进一步破碎过筛制成粒径更小的颗粒。

[0036] 进一步,所述外加剂选自 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{KHCO}_3$ 、水泥。

[0037] 进一步,所述混合料通过热熔融成型法造粒时,可与高温烧结固化合并。

[0038] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0039] 1、本发明中使用的长效除磷复合填料原料是天然矿石或矿渣、砂砾,来源广泛;除磷填料通过破碎、清洗、筛选、高温焙烧、冷却等步骤完成,制备方法简单。

[0040] 2、本发明中使用的长效除磷复合填料吸附容量大,且填料中金属矿物与污水中有

机物反应,释放金属复合盐吸磷,除磷效果超过 90%。

[0041] 3、本发明中使用的长效除磷复合填料能够持续释放金属碳酸盐吸磷,使用寿命长,一般在使用寿命可达3~10,降低了填料更换频率,运行成本低,广泛适用于人工湿地、污水厂的深度处理、污水一体化处理设备、工业废水处理等领域,也可替换生物滤池填料,具有广阔的应用前景和推广价值。

[0042] 4、本发明除磷过程基本不产生剩余污泥,出水中金属离子浓度低,不会造成二次污染。

### 附图说明

[0043] 图1为实施例1中使用多功能长效复合填料的滤柱结构示意图

[0044] 图2为实施例2和对照组的TP出水浓度结果图;

### 具体实施方式

[0045] 下面结合实施例对本发明作进一步说明,但不应该理解为本发明上述主题范围仅限于下述实施例。在不脱离本发明上述技术思想的情况下,根据本领域普通技术知识和惯用手段,做出各种替换和变更,均应包括在本发明的保护范围内。

[0046] 实施例1:

[0047] 制备本实施例的多功能长效复合填料,包括以下步骤:

[0048] (1)按照以下配比选取原料:

[0049] 矿石85份

[0050] 砂砾3份

[0051] 黏土3份

[0052] 外加剂10份;

[0053] 其中:

[0054] 所述矿石是主要成分为铁矿石,总铁含量为22.8%;

[0055] 所述外加剂为 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

[0056] 将上述原料破碎,使矿石粒径 $\leq 1\text{mm}$ 、砂砾平均粒径为2mm。

[0057] 本实施例采用的矿石的成分和含量如表2:

[0058] 表2:

[0059]

| 成分   | 总铁    | FeOx   | MgO   | MnO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | SiO <sub>2</sub> |
|------|-------|--------|-------|-------|--------------------------------|-------|------------------|
| 含量范围 | 22.8% | 31.35% | 5.13% | 1.91% | 3.85%                          | 5.66% | 20.7%            |

[0060] (2)用清水清洗原料,并按照配比,将上述原料混合,得混合料;

[0061] (3)将混合料进行造粒,用模具压制形成平均粒径为2mm的均匀块状颗粒

[0062] (4)将上述颗粒进行常温固化,在室温自然固化6天,得到固化后颗粒。

[0063] (5)将固化后颗粒用清水清洗后,于105℃干燥,获得多功能长效复合填料产品。

[0064] 将上述产品填入直径为150mm,高为1000mm的污水处理滤柱底部1/4位置,填料上方的滤柱空间填充普通河砂填料,填料下方的反应器底部敷设砾石。

[0065] 实验所用普通生活污水pH=6~8,COD=100~300mg/L, TP=2~8mg/L,NH<sub>3</sub>-N=30~60mg/L。普通生活污水由滤柱底部进水、顶部出水,水力停留时间为36小时。除磷效率

为96.3%，出水TP浓度<0.3mg/L。

[0066] 实施例2：

[0067] 制备本实施例的长效除磷复合填料，包括以下步骤：

[0068] (1) 按照以下配比选取原料：

[0069] 矿石90份

[0070] 砂砾2份

[0071] 黏土2份

[0072] 外加剂10份；

[0073] 其中：

[0074] 所述矿石是铁矿石，其中铁含量为22.8%；

[0075] 本实施例采用的矿石的成分和含量如表3：

[0076] 表3：

| 成分   | 总铁    | FeOx   | MgO   | MnO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | SiO <sub>2</sub> |
|------|-------|--------|-------|-------|--------------------------------|-------|------------------|
| 含量范围 | 22.8% | 31.35% | 5.13% | 1.91% | 3.85%                          | 5.66% | 22.5%            |

[0077] 所述外加剂为Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。

[0079] 将上述原料破碎，使锰矿石平均粒径≤1mm、砂砾平均粒径为 1.5mm；

[0080] (2) 用清水清洗原料，并按照配比，将上述原料混合，得混合料；

[0081] (3) 将混合料造粒，用模具压制平均粒径为2mm颗粒。

[0082] (4) 将上述颗粒进行常温固化后，在室温下自然固化7天，得到固化后颗粒。

[0083] (5) 用清水冲洗固化后颗粒，于105℃干燥，获得多功能长效复合填料产品。

[0084] 将实施例2获得的产品用于除磷，即将多功能长效复合填料作为基质填料装填入人工湿地中，湿地植物为风车草。湿地进水为普通生活污水，进水pH=6~8，COD=100~300mg/L，TP=5~10mg/L，NH<sub>3</sub>-N=30~60mg/L。污水由人工湿地顶部进水、底部出水，水力停留时间为72小时。污水除磷效率为97.9%，出水TP浓度<0.3mg/L。湿地运行稳定后取样测定出水TP浓度见图2。

[0085] 由图2可知，实施例2(实验组)比对照组出水TP浓度更低，，出水中TP浓度更低，即本发明提供的利用多功能长效复合填料的长期持续除磷方法比使用砾石的除磷方法获得更好的除磷能力。

[0086] 实施例3：

[0087] 制备本实施例的长效除磷复合填料，包括以下步骤：

[0088] (1) 按照以下配比选取原料：

[0089] 矿渣70份

[0090] 砂砾1份

[0091] 黏土1份

[0092] 外加剂10份；

[0093] 其中：

[0094] 所述矿渣是为冶炼后铁矿渣，铁含量为2.4%。

[0095] 本实施例采用的矿渣的成分和含量如表4：

[0096] 表4：

|        |      |      |       |        |       |                                |       |                  |
|--------|------|------|-------|--------|-------|--------------------------------|-------|------------------|
| [0097] | 成分   | 总铁   | FeOx  | MgO    | MnO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | SiO <sub>2</sub> |
|        | 含量范围 | 2.4% | 3.30% | 10.12% | 2.13% | 6.85%                          | 6.26% | 34.35%           |

[0098] 所述外加剂为水泥。

[0099] 将上述原料破碎,使铁矿渣粒径 $\leq 1\text{mm}$ 、砂砾平均粒径为 $1.2\text{mm}$ ;

[0100] (2) 用清水清洗原料,并按照配比,将上述原料混合,得混合料;

[0101] (3) 将混合料进行造粒,用模具压制形成平均粒径为 $2.5\text{mm}$ 的颗粒。

[0102] (4) 对上述颗粒进行高温烧结固化:高温烧结固化时,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温达到 $750^\circ\text{C}$ ,保温时间为3小时,随后自然冷却至室温,得到高温烧结固化后的产品。

[0103] (5) 将高温烧结固化后的颗粒用清水冲洗后于 $35^\circ\text{C}$ 干燥,获得多功能长效复合填料产品。

[0104] 将实施例3获得的产品用于除磷,即称取多功能长效复合填料 60g置于50mL烧杯中,加入生活污水至水面恰好没过填料。生活污水 $\text{pH}=6\sim 8$ , $\text{COD}=100\sim 200\text{mg}/\text{L}$ , $\text{NH}_3\text{-N}=30\sim 60\text{mg}/\text{L}$ , $\text{TP}=1\sim 5\text{mg}/\text{L}$ 。模拟砂滤池,水力停留时间为30min,测定水中TP浓度,结果见表 1,TP浓度 $<0.3\text{mg}/\text{L}$ 。

[0105] 表1实施例3中模拟滤池对污水的除磷效果

|        |           |      |      |
|--------|-----------|------|------|
| [0106] |           | 处理前  | 处理后  |
|        | TP (mg/L) | 0.80 | 0.19 |

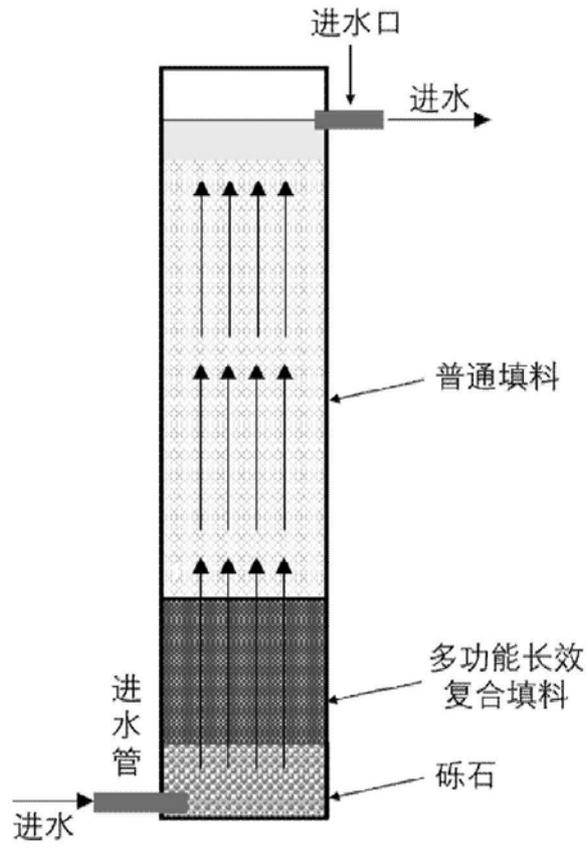


图1

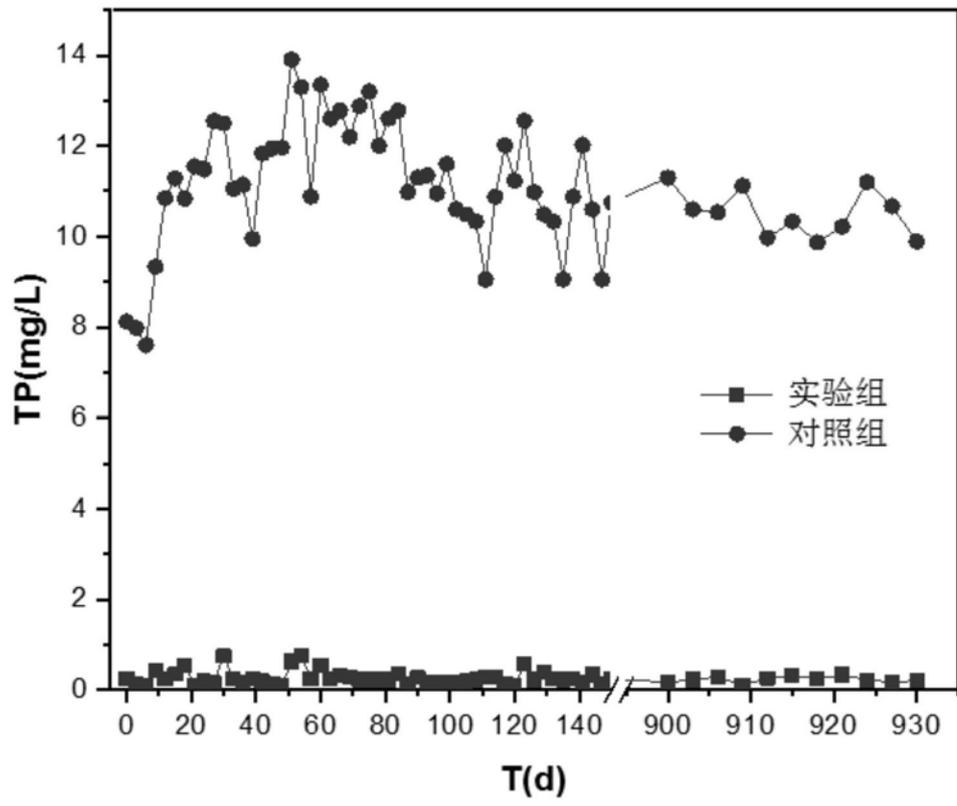


图2