



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105688814 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 22

(21) 申请号 201610158257. 9

(22) 申请日 2016. 03. 18

(71) 申请人 中国科学院生态环境研究中心

地址 100085 北京市海淀区双清路 18 号

(72) 发明人 刘俊新 张镭 肖本益 郭雪松

(74) 专利代理机构 北京鼎佳达知识产权代理事

务所(普通合伙) 11348

代理人 王伟锋

(51) Int. Cl.

B01J 20/20(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

C02F 1/28(2006. 01)

C02F 1/58(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1)、将污水处理厂污泥在 80 ~ 105℃ 的恒温干燥箱中烘干至恒重;然后将干燥的污泥破碎研磨成粒径为 0.5 ~ 5mm 的颗粒;(2)、将步骤(1)处理后的污泥颗粒放入马弗炉中热解碳化,热解碳化参数为:运行温度为 500 ~ 800℃、时间为 15 ~ 90min、升温速率为 10 ~ 25℃/min,而后将热解碳化产物破碎研磨成粒径为 0.5 ~ 5mm 的颗粒,即得产品。本发明的除磷吸附剂在制备过程中马弗炉中不隔绝氧气,大大简化了制备工艺,使操作更方便。同时采用污水处理厂剩余污泥为原料制备而得,其适用性更广,利于污泥资源化回收利用。

1. 一种利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1)、将污水处理厂污泥在80~105℃的恒温干燥箱中烘干至恒重以脱除表面自由水分;然后将干燥的污泥破碎研磨成粒径为0.5~5mm的颗粒;

(2)、将步骤(1)处理后的污泥颗粒放入马弗炉中热解碳化,马弗炉的运行参数为温度为500~800℃、时间为15~90min、升温速率为10~25℃/min,而后将热解碳化产物破碎研磨成粒径为0.5~5mm的颗粒,即得产品。

2. 根据权利要求1所述的一种利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法,其特征在于,所述步骤(2)的马弗炉在热解碳化的过程中通入N₂以隔绝部分空气,所述通入的氮气量使得马弗炉内的氮气与空气的体积比为1:3~3:1。

3. 根据权利要求1或2所述的一种利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法,其特征在于,所述步骤(1)中的污泥在恒温干燥箱中的干燥时间为48小时。

4. 根据权利要求1所述的一种利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1)将取自污水处理厂的剩余污泥置于105℃烘箱中干燥至恒重,然后将干燥污泥破碎研磨至粒径1mm备用;

(2)将步骤(1)处理后的污泥颗粒置于马弗炉中热解碳化,并以20℃/min的升温速率将炉温升高至700℃,并于700℃下热解碳化30min,待马弗炉内自然冷却至室温后取出,而后破碎研磨成粒径为1mm的颗粒,即得产品。

5. 一种除磷吸附剂,其特征在于,采用1至5中任一权利要求所述的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法制备得到。

一种利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及污水处理和污泥资源化处理技术领域,特别涉及一种利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法。

背景技术

[0002] 我国是一个水资源缺乏的国家,随着经济的发展和社会的进步,水体的富营养化污染越来越受到重视,而水体中存在过量的磷是导致水体富营养化现象发生的重要原因之一,其输入源主要有市政污水、工业废水以及农业区域地表径流等。因此,有效去除水体中过量的磷成分是缓解水体富营养化的首选措施。传统的除磷方法主要有生物法和化学沉淀法。生物法除磷的效果很容易受到环境的影响;化学沉淀法除磷的过程中需投加大量药剂,且生成的沉淀物若处理不善还可能造成二次污染。此外,磷作为一种不可再生的战略性资源这一观点已逐渐被越来越多的人接受并重视。而生物法和化学沉淀法作为传统除磷方式因不能实现磷去除后的二次回收利用而逐渐淡出水体磷污染治理的领域。随后产生了吸附法除磷技术,该方法操作简易、受环境因素影响较小,同时能实现磷从水体中分离后的再回收利用。因此,备受人们关注。在吸附法除磷技术中,吸附剂的选择或制备是关键。目前用于除磷的吸附剂主要有矿物材料、部分工业废渣和一些人工合成的具有强化磷吸附作用的材料。这些除磷吸附剂材料的选择或制备,往往存在诸如材料地域性分布不均、安全隐患突出及制备成本较高等问题,从而限制了吸附法在实际中的广泛应用。

[0003] 总之,以上除磷技术均存在以下特点:(1)制备过程中对设备的要求很高,且操作方式很复杂,其难以实现批量化生产;(2)制备过程中添加的化学药剂提高了材料的制备成本,使该技术的经济优势下降;(3)制备过程中加入的大量化学药剂对生产设备产生腐蚀等现象,从而产生更多的安全隐患。

[0004] 因此,人们迫切需要开发出制备方法简便、性能稳定、安全无害、利于资源回收的新型吸附剂。

[0005] 目前,在污水处理过程中,会产生大量的剩余污泥,传统观念认为该剩余污泥是有害污染物。因此在对其排放前,会对其进行无害化处理,其处理方法包括卫生填埋、污泥堆肥和焚烧发电等。采用该处置方法处理剩余污泥,不仅造成资源的大量浪费,而且还易造成对环境的二次污染。随着近些年人们对污泥成分和性质的不断深入研究,人们已逐渐认识到污泥作为重要资源的潜在价值,并研究出以污泥为原料采用热解碳化法制备碳质吸附剂,应用于环境污染物的处理的污泥再利用技术。目前该碳质吸附剂主要应用于对水中苯系物、抗生素、染料及重金属等的处理方面。该技术不仅实现了污染物从水体中的高效分离,同时还使污水处理过程中产生的过量污泥得到资源化利用。

[0006] 基于以上技术的发展,近年来产生了利用污泥并通过热解碳化法制备吸附剂以除去水体多余磷成分的技术。该方法在制备吸附剂的过程中,其所用原材料为易于获得的污泥,制备过程容易操作,并且碳化后材料因碳基质居多而呈现类似生物碳的环境友好特征。此外,该方法制备的吸附剂吸附磷后相当于负载了磷这种营养元素,可被视为一种兼具土

壤改良剂特征的肥料。然而,传统的污泥热解碳化方法制备吸附剂,通常都认为要在碳化过程中通入惰性气体(N_2 常见)以隔绝氧气并且使用大量化学药剂作为活化剂,而为了改善碳质吸附剂的孔隙特征又常在碳化过程后辅以水蒸汽或二氧化碳等物理活化方式。这样不仅使得制备过程复杂难操纵,而且无形之中造成应用成本的大大提高。这其实是对热解碳化法制备污泥吸附剂的一种技术偏见,故对此类方法进行简化改进并降低成本显得尤为重要,而目前就该方面的研究工作鲜有报道。

[0007] 专利CN102553515A公开了一种以净水污泥为原料制备除磷吸附剂的方法,该方法将净水污泥与浓硫酸按一定比例混合造粒,烘干后置于硝酸铈中浸泡一段时间,而后于400℃的马弗炉煅烧即得产品。该方法通过在净水污泥中加入浓硫酸及采用硝酸铈溶液对吸附剂表面进行改性,大大提高了吸附剂对磷的吸附效果,其“以废治废”,实现了固体废弃物的资源化利用。但该方法在制备过程中加入了化学药剂,易产生安全隐患。

[0008] CN103933926A公开了一种活化给水厂废弃泥除磷吸附剂的制备方法,该方法采用热活化方式对给水厂废弃泥进行改性,即将给水厂废弃泥进行干化、破碎、研磨成 $\leq 2\text{mm}$ 的颗粒,用马弗炉进行热活化处理,温度控制在300~400℃,时间为4~6h,将热活化后的给水厂废弃泥于干燥器内冷却至室温,混合均匀即得活化给水厂废弃泥除磷吸附剂成品。该方法操作简单、成本低廉、安全高效。但采用该方法在马弗炉热活化处理过程中,需要4~6h的时间,从而使得除磷吸附剂的制备时间较长。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种适用性广,工艺简单,易于操作的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法。

[0010] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0011] 一种利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0012] (1)、将污水处理厂污泥在80~105℃的恒温干燥箱中烘干至恒重以脱除表面自由水分;然后将干燥的污泥破碎研磨成粒径为0.5~5mm的颗粒;

[0013] (2)、将步骤(1)处理后的污泥颗粒放入马弗炉中热解碳化,马弗炉的运行参数为温度为500~800℃、时间为15~90min、升温速率为10~25℃/min,而后将热解碳化产物破碎研磨成粒径为0.5~5mm的颗粒,即得产品。

[0014] 进一步的,所述步骤(2)的马弗炉在热解碳化的过程中通入 N_2 以隔绝部分空气,所述通入的氮气量使得马弗炉内的氮气与空气的体积比为1:3~3:1。

[0015] 优选的,所述步骤(1)中的污泥在恒温干燥箱中的干燥时间为48小时。

[0016] 优选的,包括如下步骤:

[0017] (1)将取自污水处理厂的剩余污泥置于105℃烘箱中干燥至恒重,然后将干燥污泥破碎研磨至粒径1mm备用;

[0018] (2)将步骤(1)处理后的污泥颗粒置于马弗炉中热解碳化,并以20℃/min的升温速率将炉温升高至700℃,并于700℃下热解碳化30min,待马弗炉内自然冷却至室温后取出,而后破碎研磨成粒径为1mm的颗粒,即得产品。

[0019] 一种除磷吸附剂,其特征在于,采用上述所述的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法制备得到。

[0020] 有益效果

[0021] 本发明的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法,具有制备工艺简单、成本低廉、经济适用、材料来源广泛等优点。制备的除磷吸附剂具有一定孔隙结构和表面化学特性,对水中磷酸盐(包括正磷酸盐和焦磷酸盐)有较高的去除效果。且吸附剂由污泥生物质制备得到,具有类似生物碳的性质,其吸附水体中的磷后可作为肥料实现磷资源的回收与利用,即充分实现了水体中磷资源的分离回收和污泥的资源化利用。

[0022] 本发明的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法具有的优点为:(1)本发明在制备过程中无论是未隔绝空气中 O_2 或是隔绝部分空气中 O_2 的条件下,均能完成对除磷吸附剂的制备,而且省略了传统制备方法上的以水蒸气或 CO_2 进行的物理活化过程,简化了制备工艺;(2)传统的利用污泥或其他类生物质碳化制备吸附剂的过程中,均会以惰性气体(常见 N_2)完全隔绝空气中的 O_2 。而本发明的除磷吸附剂在制备过程仅包含碳化作用,具体包含了不隔绝空气和只隔绝部分空气条件下制备两套技术方案,其中在制备过程中不通入惰性气体隔绝氧气也可完成制备,且吸附剂除磷性能较好,这使得利用碳化作用制备污泥吸附剂的方法得以进一步简化,从而打破了传统方法认为的制备吸附剂的过程中必须隔绝 O_2 的技术偏见;(3)经实验室表征检测认定两种技术方案制备的除磷吸附剂在化学性质上为同种材料,只是在不隔绝空气条件下制备的吸附剂在其微观孔隙特征和制备产率方面受空气中 O_2 作用影响略逊于隔绝部分空气条件制备的材料,但其仍表现出较好的除磷效率且能进一步简化运行复杂度及制备成本;(4)本发明的除磷吸附剂在制备过程中未添加任何化学药剂,有效节约了制备成本,而且规避了因添加过多药剂而产生的安全隐患;(5)本发明的除磷吸附剂,其制备过程中所用材料为污水处理厂污泥,来源广泛,在不同城市或地区均可采集,且制备材料用于污染物治理过程也实现了污泥的资源化应用;(6)本发明制备的除磷吸附剂颗粒,机械强度较高,不易破损,使用后质量损失小于5%。

[0023] 本发明的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法中,所述污泥采用城市污水处理厂的剩余污泥,取样后在烘箱中烘干至恒重,将干燥后的污泥粉碎研磨成粒径0.5~5mm的颗粒,具体粒径选择可根据污水除磷反应器中关于固液分离要求情况选择。若从去除率角度讲,约1mm粒度的吸附剂效果最佳;但若从吸附剂与污水分离角度讲,粒径越大越易于实现除磷反应后的固液分离。目前采用给水厂废弃泥制备除磷吸附剂的技术,因给水厂废弃泥的无机质成分居多而生物质含量少,不具备经过热解碳化法制备碳质吸附剂的特性。相反利用污水处理厂的污泥碳化制备吸附剂不仅可以完成材料制备上的创新,且吸附剂呈现类生物碳特征,可以在吸附磷后作为负载了营养元素的土壤改良剂及复合肥料,因此大大提高了其在废弃物资源化利用方面的前景。在热解碳化阶段,干燥泥质碳化时间仅有15~90min,相比背景技术里的给水厂废弃泥制备吸附剂过程中热活化过程的所需时间,历程缩短有利于对能源的节约,且简化制备过程。

具体实施方式

[0024] 下面通过具体的实施方案叙述本发明的一种利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法。除非特别说明,本发明中所用的技术手段均为本领域技术人员所公知的方法。另外,实施方案应理解为说明性的,而非限制本发明的范围,本发明的实质和范围仅由权利要求书所限定。对于本领域技术人员而言,在不背离本发明实质和范围的前提下,对这些实施

方案中材料选取及制备控制参数进行的各种改变或改动也属于本发明的保护范围。

[0025] 实施例1

[0026] 本实施例的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的制备方法如下：

[0027] 1)将取自污水处理厂的剩余污泥置于105℃烘箱中烘干至恒重,然后将干燥污泥破碎研磨至粒径约2mm备用；

[0028] 2)将1)中的粒径约2mm的干燥污泥置于未隔绝空气中O₂的马弗炉中以23℃/min的升温速率将炉温升高至690℃,在此条件下热解碳化51min,碳化结束后待炉温冷却到室温取出热解样品；

[0029] 3)将2)中经过碳化的固体样品再次破碎研磨至粒径约2mm,即得碳化污泥吸附剂。

[0030] 称取本实施例制备的污泥吸附剂0.2g,置于25mL磷浓度5mg/L(以P计)的磷酸二氢钾和焦磷酸钾配制的模拟污水,得出P的去除率分别达到87.1%和66.6%。

[0031] 实施例2

[0032] 本实施例的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法如下：

[0033] 1)将取自污水处理厂的剩余污泥置于80℃烘箱中干燥至称量污泥质量不再变化,然后将干燥污泥破碎研磨至粒径约0.5mm备用；

[0034] 2)将1)中的粒径约0.5mm的干燥污泥置于未隔绝空气中O₂的马弗炉中,并以22℃/min的升温速率将炉温升高至700℃,在此条件下热解碳化40min,碳化结束后待炉温冷却到室温取出热解样品；

[0035] 3)将2)中经过碳化的固体样品再次破碎研磨至粒径约0.5mm,即得碳化污泥吸附剂。

[0036] 称取本实施例制备的污泥吸附剂0.2g,置于25mL磷浓度5mg/L(以P计)的磷酸二氢钾和焦磷酸钾配制的模拟污水,得出P的去除率分别高于92%和70%。

[0037] 实施例3

[0038] 本实施例的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法如下：

[0039] 1)将取自污水处理厂的剩余污泥置于85℃烘箱中干燥48h,称量污泥质量不再变化,然后将干燥污泥破碎研磨至粒径约5mm备用；

[0040] 2)将1)中的粒径约5mm的干燥污泥置于未隔绝空气中O₂的马弗炉中,并以10℃/min的升温速率将炉温升高至700℃,在此条件下热解碳化40min,碳化结束后待炉温冷却到室温取出热解样品；

[0041] 3)将2)中经过碳化的固体样品再次破碎研磨至粒径约5mm,即得碳化污泥吸附剂。

[0042] 称取本实施例制备的污泥吸附剂0.2g,置于25mL磷浓度5mg/L(以P计)的磷酸二氢钾和焦磷酸钾配制的模拟污水,得出P的去除率分别高于74.3%和57.7%。

[0043] 实施例4

[0044] 本实施例的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法如下：

[0045] 1)将取自污水处理厂的剩余污泥置于90℃烘箱中干燥至称量污泥质量不再变化,然后将干燥污泥破碎研磨至粒径约0.5mm备用；

[0046] 2)将1)中的粒径约0.5mm的干燥污泥置于未隔绝空气中O₂的马弗炉中,并以25℃/min的升温速率将炉温升高至800℃,在此条件下热解碳化15min,碳化结束后待炉温冷却到室温取出热解样品；

[0047] 3)将2)中经过碳化的固体样品再次破碎研磨至粒径约0.5mm,即得碳化污泥吸附剂。

[0048] 称取本实施例制备的污泥吸附剂0.2g,置于25mL磷浓度5mg/L(以P计)的磷酸二氢钾和焦磷酸钾配制的模拟污水,得出P的去除率分别高于82.4%和68%。

[0049] 实施例5

[0050] 本实施例的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法如下:

[0051] 1)将取自污水处理厂的剩余污泥置于100℃烘箱中干燥至恒重,然后将干燥污泥破碎研磨至粒径约5mm备用;

[0052] 2)将1)中的粒径约5mm的干燥污泥置于未隔绝空气中O₂的马弗炉中,并以10℃/min的升温速率将炉温升高至750℃,在此条件下热解碳化90min,碳化结束后待炉温冷却到室温取出热解样品;

[0053] 3)将2)中经过碳化的固体样品再次破碎研磨至粒径约5mm,即得碳化污泥吸附剂。

[0054] 称取本实施例制备的污泥吸附剂0.2g,置于25mL磷浓度5mg/L(以P计)的磷酸二氢钾和焦磷酸钾配制的模拟污水,得出P的去除率分别达到70.5%和55.7%。

[0055] 实施例6

[0056] 本实施例的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法如下:

[0057] 1)将取自污水处理厂的剩余污泥置于80℃烘箱中干燥至恒重,然后将干燥污泥破碎研磨至粒径约2mm备用;

[0058] 2)将1)中的粒径约2mm的干燥污泥置于通入了N₂隔绝部分空气的马弗炉中(氮气/空气比例为3:1),并以20℃/min的升温速率将炉温升高至750℃,在此条件下热解碳化45min,碳化结束后待炉温冷却到室温取出热解样品;

[0059] 3)将2)中经过碳化的固体样品再次破碎研磨至粒径约2mm,即得碳化污泥吸附剂。

[0060] 称取本实施例制备的污泥吸附剂0.2g,置于25mL磷浓度5mg/L(以P计)的磷酸二氢钾和焦磷酸钾配制的模拟污水,得出P的去除率分别达到91.9%和68.7%。

[0061] 实施例7

[0062] 本实施例的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法如下:

[0063] 1)将取自污水处理厂的剩余污泥置于100℃烘箱中干燥至恒重,然后将干燥污泥破碎研磨至粒径约5mm备用;

[0064] 2)将1)中的粒径约5mm的干燥污泥置于通入了N₂隔绝部分空气的马弗炉中(氮气/空气比例为1:3),并以10℃/min的升温速率将炉温升高至500℃,在此条件下热解碳化90min,碳化结束后待炉温冷却到室温取出热解样品;

[0065] 3)将2)中经过碳化的固体样品再次破碎研磨至粒径约5mm,即得碳化污泥吸附剂。

[0066] 称取本实施例制备的污泥吸附剂0.2g,置于25mL磷浓度5mg/L(以P计)的磷酸二氢钾和焦磷酸钾配制的模拟污水,得出P的去除率分别达到76.7%和51.5%。

[0067] 实施例8

[0068] 本实施例的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法如下:

[0069] 1)将取自污水处理厂的剩余污泥置于90℃烘箱中干燥至恒重,然后将干燥污泥破碎研磨至粒径约0.5mm备用;

[0070] 2)将1)中的粒径约0.5mm的干燥污泥置于通入了N₂隔绝部分空气的马弗炉中(氮

气/空气比例为3:1),并以25℃/min的升温速率将炉温升高至800℃,在此条件下热解碳化15min,碳化结束后待炉温冷却到室温取出热解样品;

[0071] 3)将2)中经过碳化的固体样品再次破碎研磨至粒径约0.5mm,即得碳化污泥吸附剂。

[0072] 称取本实施例制备的污泥吸附剂0.2g,置于25mL磷浓度5mg/L(以P计)的磷酸二氢钾和焦磷酸钾配制的模拟污水,得出P的去除率分别达到96.0%和74.2%。

[0073] 实施例9

[0074] 本实施例的利用污水处理厂污泥制备除磷吸附剂的方法如下:

[0075] 1)将取自污水处理厂的剩余污泥置于105℃烘箱中干燥至恒重,然后将干燥污泥破碎研磨至粒径约1mm备用;

[0076] 2)将1)中的粒径约1mm的干燥污泥置于通入了N₂隔绝部分空气的马弗炉中(氮气/空气比例为1:1),并以20℃/min的升温速率将炉温升高至750℃,在此条件下热解碳化45min,碳化结束后待炉温冷却到室温取出热解样品;

[0077] 3)将2)中经过碳化的固体样品再次破碎研磨至粒径约1mm,即得碳化污泥吸附剂。

[0078] 称取本实施例制备的污泥吸附剂0.2g,置于25mL磷浓度5mg/L(以P计)的磷酸二氢钾和焦磷酸钾配制的模拟污水,得出P的去除率分别达到96.9%和70.0%。

[0079] 说明:本文中所述的未隔绝空气中O₂的马弗炉,指在热解碳化的过程中马弗炉内不用通任何惰性气体。