



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105906007 A

(43)申请公布日 2016.08.31

(21)申请号 201610295649.X

(22)申请日 2016.05.06

(71)申请人 重庆文理学院

地址 402160 重庆市永川区红河大道319号

(72)发明人 关伟 谢志刚 吉芳英

(74)专利代理机构 重庆中流知识产权代理事务所(普通合伙) 50214

代理人 魏鹏

(51)Int.Cl.

C02F 1/52(2006.01)

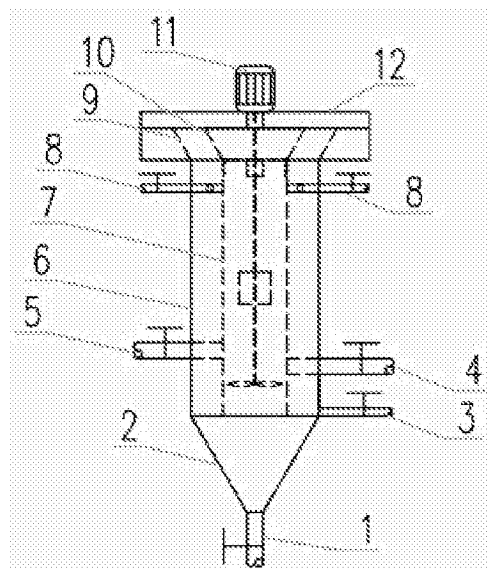
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种磷回收反应器

(57)摘要

本发明涉及环境工程水处理机械领域,特别涉及一种磷回收反应器。本发明将进料口与进水口以上下交叉对置设计,使得水化硅酸钙晶体刚进入反应器就迅速与含磷废水充分混合、反应,提升了晶体的使用效率,具有较高的磷回收效率(磷回收产品的含磷率普遍大于15%)。该反应器可辅助生物除磷系统实现磷资源的回收。采用回流孔和扰流挡板相结合,使得固液分离效果明显,减少晶体流失的几率。另外,位于内、外筒顶部的喇叭口,可使少量溢流的晶体重新沉淀回反应器中,进一步保障晶体不被流失。本发明在流态条件下实现晶体的循环利用,整个系统可以自动化操作,运行能耗低,操作简便。



1. 一种磷回收反应器,包括内筒(7)和外筒(6),所述内筒(7)和所述外筒(6)嵌套,所述内筒(7)和所述外筒(6)的顶部为出水沉淀区(26),所述外筒(6)的底部连接晶体收集区(20),所述晶体收集区(20)的底部设有排出口(1),所述内筒(7)的底部以开口形式与所述外筒(6)连通;其特征在于,所述内筒(7)从顶部往下依次分为离心固液分离区(23)、结晶反应区(22)和混合反应区(21);所述外筒(6)与所述内筒(7)之间的嵌套区域从顶部往下依次分为产物生成区(24)和循环结晶沉淀区(25);

所述混合反应区(21)设置有进料口(5)和进水口(4),所述进料口(5)和所述进水口(4)分别贯穿所述外筒(6)与外部连通;

混合反应区(21)内设有螺旋搅拌桨叶(13),所述螺旋搅拌桨叶(13)通过传动轴(18)连接所述磷回收反应器顶部的电机(11);

所述结晶反应区(22)内设有搅拌桨叶(14),所述搅拌桨叶(14)通过传动轴(18)连接所述磷回收反应器顶部的电机(11);

所述离心固液分离区(23)的内壁上设有与产物生成区(24)连通的回流孔(17),并沿所述内筒(7)筒壁周向均匀设置有向中心延伸的扰流挡板(19);

所述产物生成区(24)设置有进药口(8)贯穿所述外筒(6)与外部联通;

所述循环结晶沉淀区(25)的底部与所述晶体收集区(20)连通,所述晶体收集区(20)为锥形收集斗。

2. 根据权利要求1所述的磷回收反应器,其特征在于,所述进料口(5)与所述进水口(4)相对设置。

3. 根据权利要求1所述的磷回收反应器,其特征在于,所述进料口(5)的位置高于所述进水口(4)的位置。

4. 根据权利要求1所述的磷回收反应器,其特征在于,所述回流孔(17)的个数不少于2个。

5. 根据权利要求1所述的磷回收反应器,其特征在于,所述回流孔(17)的个数为4个,所述回流孔(17)均匀对称设置于所述内筒(7)筒壁的同一断面上。

6. 根据权利要求1所述的磷回收反应器,其特征在于,所述扰流挡板(19)设置于所述回流孔(17)的孔口处。

7. 根据权利要求1所述的磷回收反应器,其特征在于,所述进药口(8)的个数不少于2个,所述进药口(8)均匀设置于所述外筒(6)筒壁的同一圆周上。

8. 根据权利要求1所述的磷回收反应器,其特征在于,所述出水沉淀区(26)为喇叭口形,所述出水沉淀区(26)的底部与内筒(7)的顶部连接的区域为内喇叭口(10),所述出水沉淀区(26)的底部与外筒(6)的顶部连接的区域为外喇叭口(9),所述外喇叭口(9)外设置有出水槽(16),所述出水槽(16)的槽底设置有出水口(15)。

9. 根据权利要求1所述的磷回收反应器,其特征在于,所述电机(11)通过电机支撑板(12)固定在所述内筒(7)、所述外筒(6)的顶部。

10. 根据权利要求1所述的磷回收反应器,其特征在于,所述搅拌桨叶(14)为矩形搅拌桨叶,所述内筒(7)的底部与所述晶体收集区(20)之间设置有采样口(3)。

一种磷回收反应器

技术领域

[0001] 本发明涉及环境工程水处理机械领域,特别涉及一种磷回收反应器。

[0002]

背景技术

[0003] 磷矿是一种重要的、具有战略意义的非金属资源,主要用于生产磷肥、磷酸及磷化工产品。国土资源部于2007年已将磷矿列入2010年后不能满足国民经济发展需求的重要矿种之一。据统计,预测2020年长江流域点源排放磷量在 12.3×10^4 t左右,比2003年增长了近一倍。假设污水排放量的年增长率控制在3%左右,2020年长江流域污水排放量将达到 447×10^8 t,初步预计污水日处理能力将达到 1.16×10^8 t,投建污水厂的资金和运行费用将超过5000亿,因此,控制和治理长江流域点源磷污染的任务十分艰巨。为此,磷的可持续利用问题已急迫的摆在了世人的面前,从生产、生活中的各个环节实现磷的人工再循环利用也就成了资源与环境管理方面的国际热点研究课题。就污水处理而言,变传统的“处理”为现代的“回收”越来越得到世界各国学者与政府的高度重视,特别是从城市污水中实现磷回收。

[0004] 针对目前生物除磷系统的低碳源问题,有研究提出了污泥外循环-侧流除磷工艺,部分好氧吸磷污泥外循环强化厌氧释磷,获得高浓度厌氧释磷液,再将厌氧释磷液在化学除磷池中通过投加化学药剂(钙盐、铁盐、铝盐等),以混凝沉淀的形式将磷以化学污泥的形式去除。但是,在厌氧释磷液中存在各种形态的碳酸盐,当把钙盐投加到厌氧释磷液中,它既可以和污水中磷酸盐(HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^-)反应,也可以和污水中的 HCO_3^- 反应,由于磷酸钙沉淀系统较易产生过饱和溶液,为了获得良好的除磷效果,通常钙盐除磷系统的pH值需要控制在10.5。这样的pH值范围显然不能与生物除磷系统的水质条件(pH=6.0~8.0)相匹配,因此,还需要在化学除磷池之后设置酸碱条件池以满足出水的pH值(<8.0)条件,这必然会增大污水处理成本。

[0005] 在磷酸盐浓度低且缺乏晶种的情况下,无论从热力学还是动力学角度分析都不利于磷酸钙沉淀生成,此时与磷酸盐共存于污水中的碳酸盐对石灰沉淀剂钙离子的竞争优势可以得到充分展现,投加的沉淀剂将主要用于生成碳酸钙沉淀和积累生成磷酸钙的离子积,而真正用于生成磷酸钙的药剂比率低,这就是常规城市污水化学除磷系统药剂利用率低且由污水碱度决定石灰投加量的根本原因。以铁盐与铝盐除磷时,pH值过高过低都将导致溶解性磷酸盐浓度增加,理想的pH范围较难准确控制,尤其是选用硫酸铝、三氯化铁、聚铝、聚铁做沉淀剂时,它们固有的酸性,使高浓度磷酸盐沉淀系统的pH值控制更加困难,为了维持合理的pH值条件,甚至不得不增加污水碱度,进一步增加了化学除磷过程的运行成本。从回收磷的角度来看,厌氧释磷液中的磷浓度最高可达40~50mg/L,而混凝沉淀法除磷后的产物主要是含有磷酸盐的化学污泥,这些化学污泥中由于含有大量的有害物质,因此将其作为含磷产品加以利用存在很大的风险,这无疑是极大的造成了磷资源的浪费,限制了磷的循环利用途径。

[0006] 结晶法磷回收技术辅助生物除磷系统时不会产生大量的化学污泥,避免了化学药

剂的大量使用,且生成的磷结晶产品理论上可替代含磷矿石(含磷量 $\geq 15\%$,以磷计),因此逐渐成为研究的热点,也是未来磷回收技术的发展趋势。目前的结晶法磷回收技术主要是将废水中的磷酸盐以鸟粪石(MAP)或羟基磷灰石(HAP)的形式回收,其存在以下不足之处:(1)以MAP形式回收磷,需要提供充足的镁源,而这在内陆镁源较为缺乏的地区是无法实现的,无疑会增加实际运行成本;(2)以HAP形式回收磷,在HAP系统中,过饱和现象普遍存在,虽然维持较高pH值(> 10.5)是HAP生成的必要条件,但是值得注意的是,高pH值环境,不仅使化学除磷(回收)系统与污水生物处理系统难以协调,在增加化学处理成本的同时降低磷回收产品中有效磷的成分;(3)以HAP形式回收磷时,当晶体表面覆盖HAP后,由于HAP致密的孔隙结构对晶体颗粒的包覆作用,使得晶体不再具有溶钙释碱能力,限制了晶体颗粒的磷回收性能;(4)由于废水中往往存在碳酸盐,因此目前的HAP磷回收反应器在磷回收过程中经常会因为副产物碳酸钙的大量生成而产生结垢现象,造成反应器管壁的堵塞;为了避免碳酸根的存在对磷回收效率的影响,现有的技术往往会通过投加药剂降低pH值以及曝气的形式来吹脱 CO_2 ,然后再加入碱液使pH维持在碱性环境以实现磷回收过程,在实际运行中势必会增大运行成本;(5)现有的磷回收反应器,由于没有有效的固液分离措施,往往会出现磷回收晶体颗粒随出水水流流失的问题,造成了晶体的浪费,也影响磷回收效果。

[0007] 因此,提供一种磷回收反应器具有现实意义。

[0008]

发明内容

[0009] 有鉴于此,本发明提供一种磷回收反应器。该磷回收反应器使得水化硅酸钙晶体刚进入反应器就迅速与含磷废水充分混合、反应,提升了晶体的使用效率,具有较高的磷回收效率(磷回收产品的含磷率普遍大于 15%)。本发明在流态条件下实现晶体的循环利用,整个系统可以自动化操作,运行能耗低,操作简便。

[0010] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

本发明提供了一种磷回收反应器,包括内筒(7)和外筒(6),所述内筒(7)和所述外筒(6)嵌套,所述内筒(7)和所述外筒(6)的顶部为出水沉淀区(26),所述外筒(6)的底部连接晶体收集区(20),所述晶体收集区(20)的底部设有排出口(1),所述内筒(7)的底部以开口形式与所述外筒(6)连通;所述内筒(7)从顶部往下依次分为离心固液分离区(23)、结晶反应区(22)和混合反应区(21);所述外筒(6)与所述内筒(7)之间的嵌套区域从顶部往下依次分为产物生成区(24)和循环结晶沉淀区(25);

所述混合反应区(21)设置有进料口(5)和进水口(4),所述进料口(5)和所述进水口(4)分别贯穿所述外筒(6)与外部连通;

混合反应区(21)内设有螺旋搅拌桨叶(13),所述螺旋搅拌桨叶(13)通过传动轴(18)连接所述磷回收反应器顶部的电机(11);

所述结晶反应区(22)内设有搅拌桨叶(14),所述搅拌桨叶(14)通过传动轴(18)连接所述磷回收反应器顶部的电机(11);

所述离心固液分离区(23)的内壁上设有与产物生成区(24)连通的回流孔(17),并沿所述内筒(7)筒壁周向均匀设置有向中心延伸的扰流挡板(19);

所述产物生成区(24)设置有进药口(8)贯穿所述外筒(6)与外部联通;

所述循环结晶沉淀区(25)的底部与所述晶体收集区(20)连通,所述晶体收集区(20)为锥形收集斗。

[0011] 作为优选,所述进料口(5)与所述进水口(4)相对设置。

[0012] 作为优选,所述进料口(5)的位置高于所述进水口(4)的位置。

[0013] 作为优选,所述回流孔(17)的个数不少于2个。

[0014] 作为优选,所述回流孔(17)的个数为4个,所述回流孔(17)均匀对称设置于所述内筒(7)筒壁的同一断面上。

[0015] 作为优选,所述扰流挡板(19)设置于所述回流孔(17)的孔口处。

[0016] 作为优选,所述进药口(8)的个数不少于2个,所述进药口(8)均匀设置于所述外筒(6)筒壁的同一圆周上。

[0017] 作为优选,所述出水沉淀区(26)为喇叭口形,所述出水沉淀区(26)的底部与内筒(7)的顶部连接的区域为内喇叭口(10),所述出水沉淀区(26)的底部与外筒(6)的顶部连接的区域为外喇叭口(9),所述外喇叭口(9)外设置有出水槽(16),所述出水槽(16)的槽底设置有出水口(15)。

[0018] 作为优选,所述电机(11)通过电机支撑板(12)固定在所述内筒(7)、所述外筒(6)的顶部。

[0019] 作为优选,所述搅拌桨叶(14)为矩形搅拌桨叶。

[0020] 作为优选,所述内筒(7)的底部与所述晶体收集区(20)之间设置有采样口(3)。

[0021] 本发明将进料口与进水口以上下交叉对置设计,使得水化硅酸钙晶体刚进入反应器就迅速与含磷废水充分混合、反应,提升了晶体的使用效率,具有较高的磷回收效率(磷回收产品的含磷率普遍大于15%)。该反应器可辅助生物除磷系统实现磷资源的回收。

[0022] 本发明采用回流孔和扰流挡板相结合,使得固液分离效果明显,减少晶体流失的几率。另外,位于内、外筒顶部的喇叭口,可使少量溢流的晶体重新沉淀回反应器中,进一步保障晶体不被流失。

[0023] 本发明在流态条件下实现晶体的循环利用,整个系统可以自动化操作,运行能耗低,操作简便。

附图说明

[0024] 图1示本发明提供的磷回收反应器的装置三视图;其中,图1(a)示主视图;图1(b)示左视图,图1(c)示俯视图;

图2示本发明提供的磷回收反应器的A-A剖面图;

图3示本发明提供的磷回收反应器的B-B剖面图;

图1-3中编号:1.产品排出口;3.采样口;4.进水口;5.进料口;6.外筒;7.内筒;8.进药口;9.外喇叭口;10.内喇叭口;11.变速电机;12.电机支撑板;13.螺旋搅拌桨叶;14.搅拌桨叶;15.出水口;16.出水槽;17.回流孔;18.传动轴;19.扰流挡板;20.晶体收集区;21.混合反应区;22.结晶反应区;23.离心固液分离区;24.产物生成区;25.循环结晶沉淀区;26.沉淀出水区;

图4示水化硅酸钙晶体回收磷前后的FESEM照片;其中图4(a)示水化硅酸钙晶体回收磷前的FESEM照片,图4(b)示水化硅酸钙晶体回收磷后的FESEM照片;

图5示水化硅酸钙晶体回收磷前后的XRD图；其中线1示水化硅酸钙晶体回收磷前的XRD图，线2水化硅酸钙晶体回收磷后的XRD图；

图6示水化硅酸钙晶体回收磷之后的EDS能谱。

[0025]

具体实施方式

[0026] 本发明公开了一种磷回收反应器，本领域技术人员可以借鉴本文内容，适当改进工艺参数实现。特别需要指出的是，所有类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的，它们都被视为包括在本发明。本发明的方法及应用已经通过较佳实施例进行了描述，相关人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文所述的方法和应用进行改动或适当变更与组合，来实现和应用本发明技术。

[0027] 结合附图说明本发明的具体实施方式。

[0028] 如图1、2、3所示，磷回收反应器为内、外筒7、6双层结构，其内筒7位于反应器外筒6的中心位置处，内筒7的下端以开口形式直接与外筒6相连。内筒7由下至上依次包括混合反应区21、结晶反应区22和离心固液分离区23。外筒6由上至下依次包括产物生成区24和循环结晶沉淀区25。另外，反应器顶部为出水沉淀区26，底部为晶体收集区20。

[0029] 所述混合反应区设有螺旋搅拌桨叶13、进水口4和进料口5，进料口5与进水口4相对设置，优选进料口5位于进水口4的上方，螺旋搅拌桨叶13连接在传动轴18上。

[0030] 所述结晶反应区22设有矩形搅拌桨叶14，矩形搅拌桨叶14连接在传动轴18上。

[0031] 所述离心固液分离区23开有四个相对设置的矩形回流孔17，每个回流孔17在内筒7一侧设有一个扰流挡板19，扰流挡板19垂直于该区域内流体的流动方向。

[0032] 所述产物生成区24设置有四个进药口8，四个进药口8呈交叉相对设置。

[0033] 所述循环结晶沉淀区25位于产物生成区24的下方位置，由于内筒7的下端以开口形式直接与外筒6相连，因此外筒6中产物生成区中24形成的产物可以回流至混合反应区21。

[0034] 所述晶体收集区20为圆锥形，锥形底部设有产品排出口1。粒径较大的磷回收产品，从循环结晶沉淀区25直接进入晶体收集区20，不再进入混合反应区21循环反应。

[0035] 所述出水沉淀区26为喇叭口形，内、外喇叭口10、9底部分别与内、外筒7、6顶部连接。

[0036] 外喇叭口9外设置有出水槽16，其底部设有出水口15。其主要功能是收集外喇叭口9处溢流水，并通过出水口15连接管道回流污水至污水处理单元前段。

[0037] 出水槽16上方设置有电机支撑板12，用于支撑变速电机11。变速电机连接传动轴18，控制搅拌速率。

[0038] 下面结合本发明的实施例，对磷回收反应器做如下说明：

本发明磷回收反应器为内、外筒双层结构，其内筒位于反应器外筒的中心位置处，内筒的下端以开口形式直接与外筒相连。内筒由下至上依次包括混合反应区、结晶反应区和离心固液分离区。外筒由上至下依次包括产物生成区和循环结晶沉淀区。另外，反应器顶部为出水沉淀区，底部为晶体收集区。

[0039] 所述混合反应区设有螺旋搅拌桨叶、进水口和进料口，进料口与进水口相对设置

并位于进水口的上方,螺旋搅拌桨叶连接在传动轴上。其功能和特点主要包括:(1)由于进料口与进水口的上下交错且对置设计,使得水化硅酸钙晶体颗粒刚进入反应器时,就与含磷溶液充分混合。另外,由于进水口在进料口的下方,当外筒的晶体回流至内筒时,相对于进料口中刚进入的水化硅酸钙晶体,能够先与浓度较高的含磷废水接触并反应,由此提高晶体的利用效率。(2)在螺旋搅拌桨叶的搅拌作用下,水化硅酸钙晶体和含磷废水呈螺旋态上升,提高结晶的传质效率。(3)螺旋搅拌桨叶的提升作用为水流在内外筒内流动提供能量,使得外筒的回流晶体能有效进入内筒。

[0040] 所述结晶反应区设有矩形搅拌桨叶,矩形搅拌桨叶连接在传动轴上。其功能和特点主要为强化水流的螺旋运动,使水化硅酸钙与磷酸盐之间充分接触、反应,在到达离心固液分离区之前,使得在水化硅酸钙表面迅速形成HAP。

[0041] 所述离心固液分离区开有四个交叉相对设置的矩形回流孔,每个回流孔在内筒一侧设有一个扰流挡板,扰流挡板垂直于该区域内流体的流动方向,其功能和特点主要包括:(1)在离心力的作用下,晶体通过四个回流孔进入循环结晶沉淀区,有效地实现晶体与处理后的废水的分离;(2)扰流挡板设置垂直于该区域内流体的流动方向,以提高晶体进入循环产物(CHAP)生成区的效率。

[0042] 所述产物(CHAP)生成区设置有四个进药口,四个进药口呈交叉相对设置。其功能和特点主要为:从进药口通入 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 取代HAP中的 OH^- 并使得水化硅酸钙表面的HAP转化形成孔隙结构更为发达的CHAP。

[0043] 所述循环结晶沉淀区,位于产物(CHAP)生成区的下方位置,在该区域底部,靠近晶体收集区顶部的位置设有一个采样口。由于内筒的下端以开口形式直接与外筒相连,因此外筒中产物(CHAP)生成区中形成的CHAP可以回流至混合反应区,继续参与磷回收反应。已经完成磷回收反应的晶体,由于重力作用可直接沉淀至晶体收集区。

[0044] 所述晶体收集区为圆锥形,锥形底部设有产品排出口。粒径较大的磷回收产品,从循环结晶沉淀区直接进入晶体收集区,不再进入混合反应区循环反应。

[0045] 所述出水沉淀区为喇叭口形,内、外喇叭口底部分别与内、外筒顶部连接。其功能和特点包括:(1)喇叭口的形式为沉淀提供了低流速的条件,强化沉淀效果;(2)外喇叭口四周溢流水,克服了短流现象,提高沉淀效果;(3)沉淀效果的提高,减少了晶体的流失,从而提高药剂的利用效率和回收率。

[0046] 外喇叭口外设置有出水槽,其底部设有出水口。其主要功能是收集外喇叭口处溢流水,并通过出水口连接管道回流污水至污水处理单元前段。

[0047] 出水槽上方设置有电机支撑板,用于支撑变速电机。变速电机连接传动轴,控制搅拌速率。

[0048] 更详细的,结合本发明提供的磷回收反应器阐述从含磷废水中回收磷的过程:

含磷废水从反应器的进水口4流入,水化硅酸钙晶体从进料口5加入,进料口5与进水口4相对设置并位于进水口4的上方,晶体与废水相对运动同时进入混合反应区21,该区域设有螺旋搅拌桨叶13,废水在螺旋搅拌桨叶13的作用下螺旋上升,与晶体混合均匀。随后,废水与晶体进入结晶反应区22,该区域设有矩形搅拌桨叶14,在矩形搅拌桨14的作用下,水流圆周运动速率增大,传质效果更佳,从而具有较好的结晶效果。随着结晶反应的进行,废水中的晶体粒径继续变大,水化硅酸钙晶体进入离心固液分离区23,该区设有四个相对设置

的矩形回流孔17,每个回流17在内筒7一侧设有一个扰流挡板19,扰流挡板19垂直于该区域内流体的流动方向,在离心力和挡板的作用下,晶体通过回流孔17进入产物生成区24和循环结晶沉淀区25,少量未能进入产物生成区24和循环结晶沉淀区25的晶体进入出水沉淀区26。在出水沉淀26实现晶体的二次分离,沉淀的晶体通过外喇叭口9进入产物生成区24和循环结晶沉淀区25,出水通过溢流进入出水槽16。循环结晶沉淀区25设置有四个交叉对置的进药孔8,可以实现药剂的分段投加,水化硅酸钙晶体进入该区域后,晶体表面的HAP在该区转化为CHAP并沉淀结晶,较大颗粒的晶体沉淀到晶体收集区20,较小粒径颗粒随水流再次进入混合反应区21。晶体收集区20为圆锥形,锥形底部设有产品排出口1。晶体收集区20内的晶体达到一定量时,通过产品排出口1排出系统。

[0049] 在本发明的一些实施例中,本发明提供的磷回收反应器各部件的尺寸如下:

外筒高160mm,直径80mm;
内筒高160mm,直径40mm;
晶体收集斗直径80mm,锥角60°。

[0050] 内喇叭口锥角60°,下口直径40mm,上口直径62.8mm,上下口距离20mm;

外喇叭口锥角60°,下口直径80mm,上口直径102.8mm,上下口距离20mm;

四周出水槽上宽20mm,底部宽31.4mm,壁高30mm,深20mm;

循环回流口高 10mm,宽10mm;

扰流挡板高10mm,宽10mm;

矩形搅拌桨高20mm,宽20mm,中心距螺旋搅拌桨60mm;

螺旋搅拌桨距内桶底部20mm;

进水管径10mm,中心距内桶底部31mm;

进料管径10mm,中心距内桶底部41mm;

进药管径5mm,中心距外桶顶部部17.5mm;

采样管径5mm,中心距内桶顶部部17.5mm;

晶体排出管径10mm;

出水管径10mm。

[0051] 本发明给出的尺寸仅作为优选,但本发明在此不作为限定,其他本领域技术人员认为可行的部件尺寸也均在本发明的保护范围之内。

[0052]

下面结合实施例对本发明提供的磷回收反应器回收含磷废水中磷的效果进行阐述:

实施例1 含磷废水中磷的回收

收集含磷废水10L;含磷废水来自重庆市某养殖场未经处理的养殖废水,测得废水中磷的含量为40mg/L。

[0053] 取含磷废水(以磷的质量计)与过量的晶面间距为1.3nm,其在0.304nm和0.280nm处具有峰,红外特征峰为: $\delta(\text{Si-O-Si})455\text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_8(\text{Si-O-Si})652\text{cm}^{-1}$ 、 $\nu(\text{Si-O})\text{Q}^1 816\text{cm}^{-1}$ 、 $\nu(\text{Si-O})\text{Q}^2 970\text{cm}^{-1}$,钙硅摩尔比为1:1~1.5:1的10g的水化硅酸钙晶体混合后,再与过量的碳酸盐(碳酸盐包括碳酸钠、碳酸氢钠或碳酸氢钙。只要能够提供 CO_3^{2-} ,凡是本领域技术人员公知的磷酸盐均在本发明的保护范围之内。)混合,收集100~140 μm 的沉淀1.37g;收集粒径为40~60 μm 的沉淀8.93g回收再利用。

[0054] 测定100~140 μm 的沉淀中磷的含量为0.37,磷的回收率为92.5 %。。

[0055] 水化硅酸钙晶体回收磷前后放大30,000倍的FESEM(分辨率:高真空模式1.0nm@15kV;低真空模式1.5nm@19kV;1.8nm@3kV;加速电压200V~30kV;电子束流范围:0.3pA~22nA。)照片如图4所示,其中图4(a)示水化硅酸钙晶体回收磷前的FESEM照片,图4(b)示水化硅酸钙晶体回收磷后的FESEM照片。从图4可以看出,通过磷回收反应,在晶种的表面及孔隙结构中已经结晶形成了晶型良好的碳酸羟基磷灰石晶体。

[0056] 水化硅酸钙晶体回收磷前后的XRD图(D/Max-1200,铜靶,管压为40kV,管流为30mA,扫描速率为4°/min,步长为0.02°)如图5所示;其中线1示水化硅酸钙晶体回收磷前的XRD图,线2水化硅酸钙晶体回收磷后的XRD图。从图5可见,水化硅酸钙回收磷之后的产物的主要物相为碳酸羟基磷灰石。说明水化硅酸钙能够将废水中溶解性的磷酸盐,以结晶形成碳酸羟基磷灰石的形成固定下来,从而实现了磷资源的回收。

[0057] 水化硅酸钙晶体回收磷之后的EDS能谱(SE分辨率:3.0nm(30kV),高真空模式;10nm(3kV),高真空模式BSE分辨率:4.0nm(30kV),低真空模式放大倍率:x5~x300,000加速电压:0.3~30kV低真空范围:6~270Pa最大样品尺寸:直径200mm配备X射线能谱仪)如图6所示。由图6分析可知,回收磷之后的产物中,磷的含量(以P计)可达15.5%。可见,该磷回收产物可以替代传统的磷矿或者磷肥,在工业或农业中加以利用。同时也说明,本发明为磷资源的循环利用开辟了一条新的有效途径。

[0058]

以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

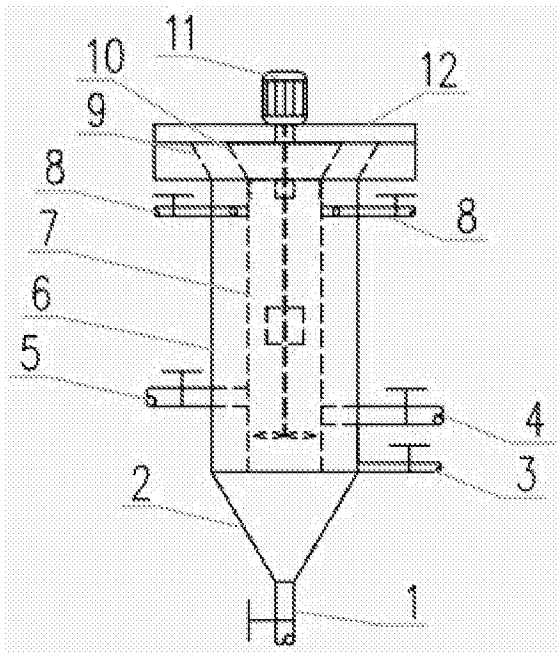


图1a

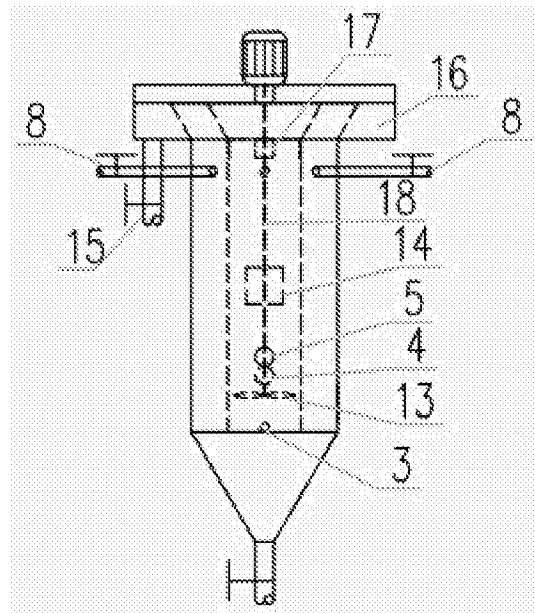


图1b

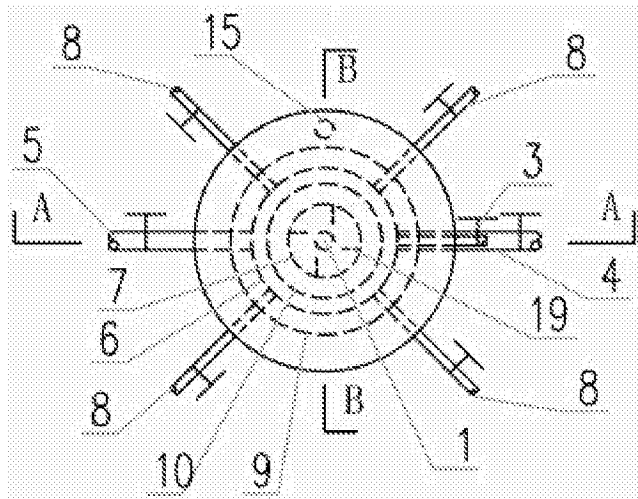


图1c

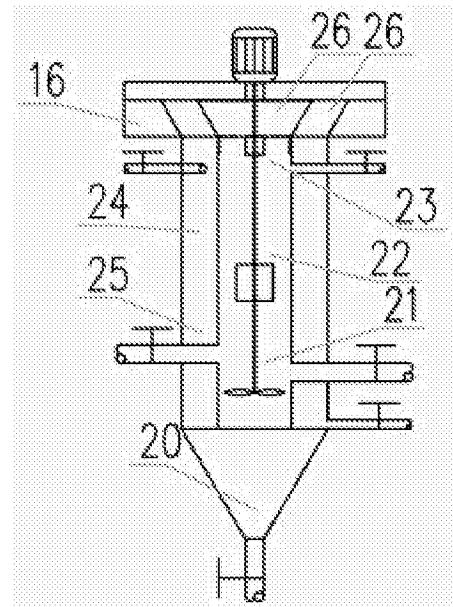


图2

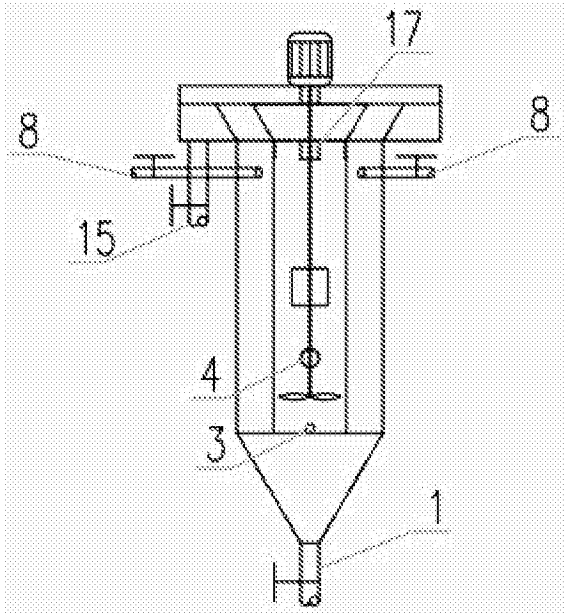


图3

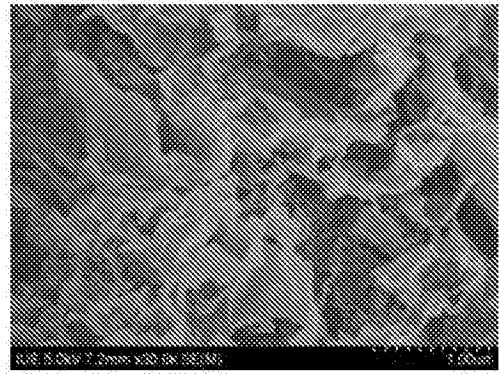


图4a

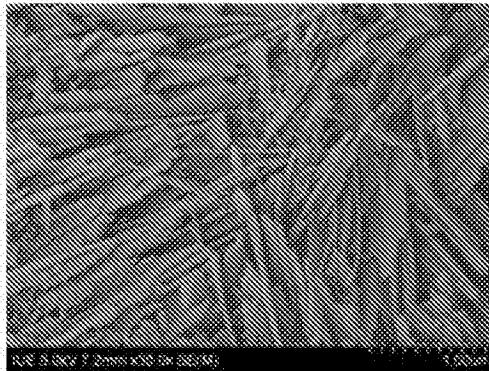


图4b

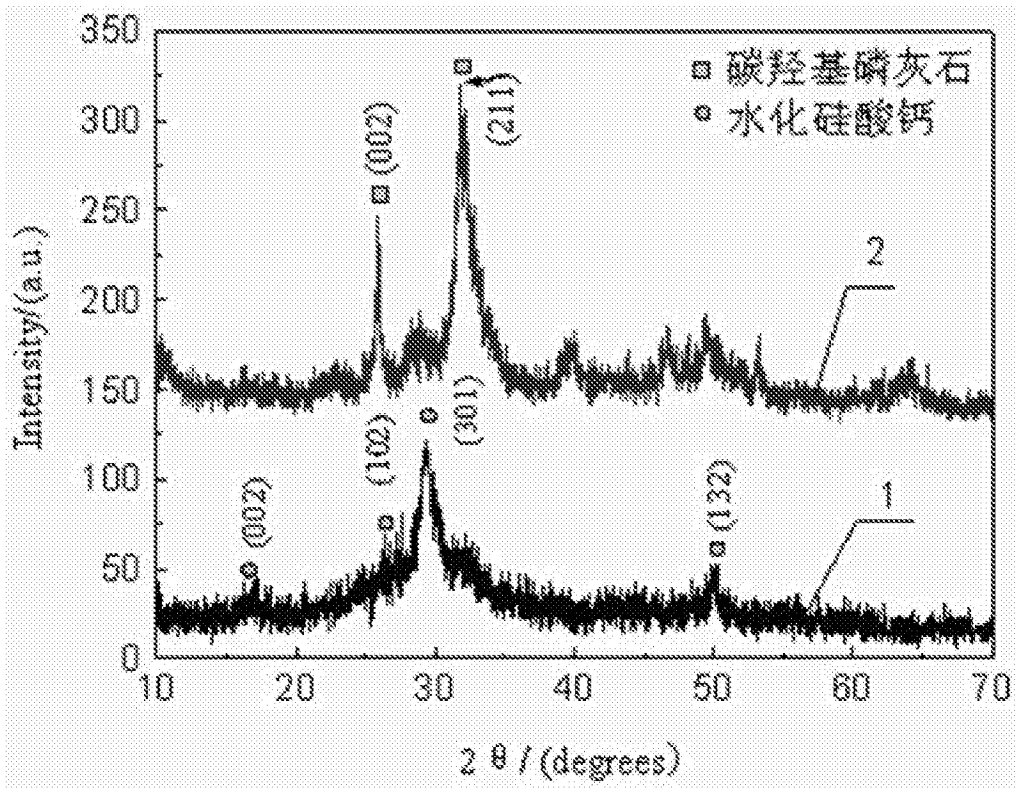


图5

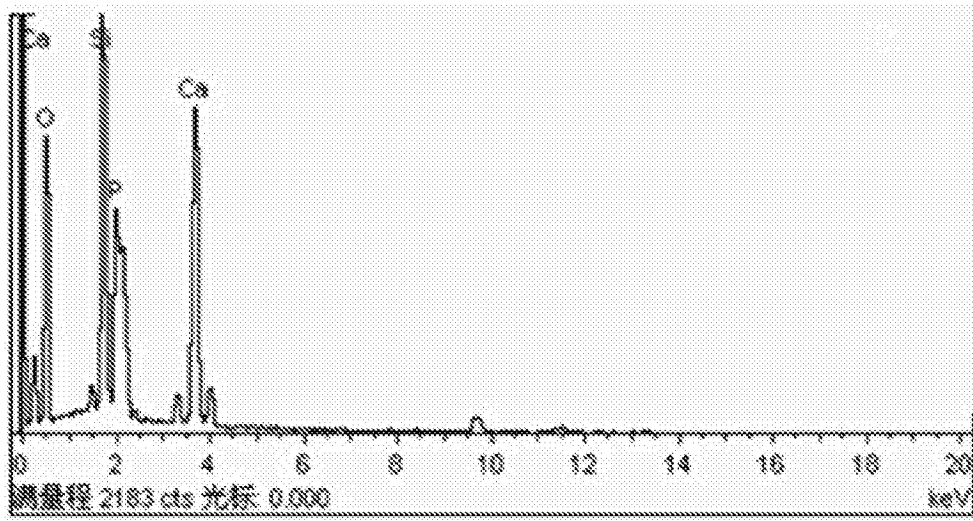


图6