



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104229999 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201410467337. 3

(22) 申请日 2014. 09. 15

(71) 申请人 南京化工职业技术学院

地址 210048 江苏省南京市化学工业开发区
葛关路 625 号

申请人 山东省鲁南工程技术研究院
济宁市南四湖人工湿地管理处

(72) 发明人 董婵 彭波 王鑫华 高奔 马慧
韩迪 仓理 胡虹 陆新华

(74) 专利代理机构 江苏致邦律师事务所 32230
代理人 樊文红

(51) Int. Cl.

C02F 3/32 (2006. 01)

C04B 26/10 (2006. 01)

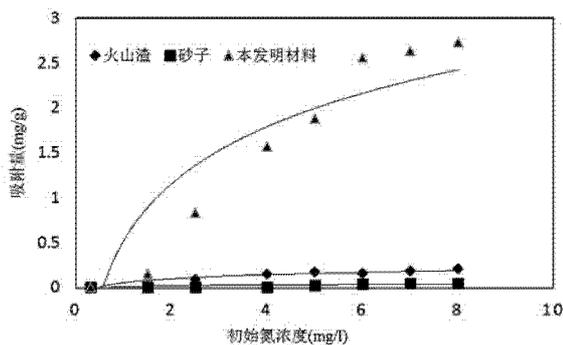
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于人工湿地水处理的填料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于人工湿地水处理的填料及其制备方法, 目的在于提供一种能够同时实现缓释氧、强化脱氮除磷的人工湿地新型填料及其制备方法。一种用于人工湿地水处理的填料, 所述填料为负载稀土氮磷吸附剂和缓释氧材料、粒径为 5-15mm 的火山渣颗粒。本发明能提高人工湿地的污水净化能力, 该方法具有工艺简单、原料充足、成本低廉等特点。



1. 一种用于人工湿地水处理的填料,其特征是,所述填料为负载稀土氮磷吸附剂和缓释氧材料、粒径为 5-15mm 的火山渣颗粒。

2. 根据权利要求 1 所述的填料,其特征是,所述稀土氮磷吸附剂为含有镧离子的吸附剂,所述缓释氧材料为过氧化钙。

3. 根据权利要求 1 所述的填料,其特征是,所述火山渣颗粒上的负载物还包括硬脂酸和聚乙二醇 4000 混合物、石英砂和粉煤灰。

4. 根据权利要求 1 所述的填料,其特征是,所述火山渣颗粒上负载物的重量百分比例为:稀土氮磷吸附剂 40-45%、缓释氧材料 30-35%、硬脂酸和聚乙二醇 4000 混合物 5%、石英砂 10-15%、粉煤灰 5-10%。

5. 一种用于人工湿地水处理的填料的制备方法,其特征是,包括以下步骤:

步骤 1 火山渣与活化剂混合均匀,常压高温焙烧一段时间,冷却至室温后,将其研磨后加入水,调节硅铝比,室温条件下,放置在磁力搅拌器上,温度升至 90℃加热 2 小时,再升温到 95℃加热 2 小时,过滤、洗涤至 pH 值为 7,放入烘箱中 80℃烘干 4 小时,得到氮吸附剂;

步骤 2 将镧离子浓度为 0.5% 的溶液 pH 值逐渐调节为 10,按照固液质量比 1:50g/ml,投加步骤 1 制备的氮吸附剂,浸渍 16 小时以上,过滤后滤饼于 110℃烘干,并焙烧、研磨筛分得到氮磷吸附剂;筛分后的 120 目粒径火山渣颗粒为最佳氮磷吸附剂;

步骤 3 石灰石在常压高温条件下焙烧,冷却后加水反应,烘干去结晶水,投入过氧化氢中浸泡,得到释氧材料;

步骤 4 将一定量硬脂酸和聚乙二醇 4000 溶于四氯化碳中,水浴加热使其完全溶解,然后将步骤 2 制备的氮磷吸附剂和步骤 3 中制备的释氧材料,以及石英砂、粉煤灰按比例投加,其氮磷吸附剂 40-45%、缓释氧材料 30-35%、硬脂酸和聚乙二醇 4000 混合物 5%、石英砂 10-15%、粉煤灰 5-10%,充分搅拌后转移至成型设备,压制不同形状后进行鼓风干燥并回收四氯化碳,最终获得同步缓释氧、强化脱氮除磷的人工湿地填料。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征是,所述的步骤 1 中,活化剂是指 NaOH,碱和火山渣的质量比为 1.0-1.5;焙烧温度 500-900℃,时间为 1-2 小时;硅铝比调整至 5-8。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征是,所述的步骤 2 中,焙烧温度为 450-500℃,时间为 1 小时。

8. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征是,所述的步骤 3 中,焙烧温度为 800-1200℃,时间为 1 小时;烘干温度为 105℃,时间为 1 小时。

9. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征是,所述的步骤 4 中,硬脂酸和聚乙二醇的比例为 1:1,该混合物在四氯化碳中的比例为 0.5%-1.5%,在最终产物中的比例为 5%;水浴温度 40-50℃。

10. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征是,所述的步骤 4 中,投加至四氯化碳溶液中的材料组分及各组分的重量百分比例为氮磷吸附剂 40-45%、缓释氧材料 30-35%、硬脂酸和聚乙二醇 4000 混合物 5%、石英砂 10-15%、粉煤灰 5-10%。

一种用于人工湿地水处理的填料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于环保技术领域,具体涉及一种可以同步缓释氧、强化脱氮除磷的人工湿地新型填料,适用于村镇或旅游景区的生活污水、受污染地表水、面源污水、污水处理厂尾水以及浓度较高氨氮废水的处理。

背景技术

[0002] 目前我国水环境状况日趋恶化,出现了湖泊富营养化、近岸海域赤潮、河流和水库的有机污染等问题,威胁到居民的引水安全和人民群众的健康。人工湿地污水处理工艺由于其具有水质净化效果好、基建运行费用低、能耗低、维护管理简单、抗冲击负荷能力强等特点,而且能够为野生动物提供栖息地、提高生态景观的美学价值,所以在生活污水、工业废水、农业面源污水、城市暴雨径流和富营养化水体等方面均得到了广泛的应用。但是,从已有的工程实践来看,人工湿地尚存在一些问题和困难,其一是供氧不足。人工湿地系统中进水携氧数量较低、大气复氧和植物根系释氧能力有限,特别是水平潜流型湿地,无法满足大量污染物降解的需要。溶解氧不足将使许多生物不能进行正常的有氧呼吸,限制硝化反应,影响磷的吸附和过量积累,因为污水中有机物的好氧降解和脱氮的硝化过程均需要充足的氧,否则反应无法进行;其二是脱氮能力有限。在欧洲,长期运行的湿地氨氮去除率仅为 35% 或 50%。潜流人工湿地很难保证硝化反硝化所需的好氧 / 缺氧交替的环境及反硝化所需碳源;其三是磷去除率随运行时间延长而下降的局限性。现行广泛采用的砾石基质对磷的吸附饱和和寿命较短,一般为 2-3 年。而且,长时间运行湿地的植物枯死后将吸收的磷重新释放至湿地。以上限制因素成为人工湿地技术进一步推广和应用的瓶颈问题。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种能够同时实现缓释氧、强化脱氮除磷的人工湿地新型填料及其制备方法,以解决上述人工湿地技术存在的问题,提高其污水净化能力,该方法具有工艺简单、原料充足、成本低廉等特点。

实现本发明目的的一个技术方案为:一种用于人工湿地水处理的填料,所述填料为负载稀土氮磷吸附剂和缓释氧材料、粒径为 5-15mm 的火山渣颗粒。

[0004] 作为本发明的进一步改进,所述稀土氮磷吸附剂为含有镧离子的吸附剂,所述缓释氧材料为过氧化钙。

[0005] 作为本发明的进一步改进,所述火山渣颗粒上的负载物还包括硬脂酸和聚乙二醇 4000 混合物、石英砂和粉煤灰,石英砂和粉煤灰有助于填料的沉降。

[0006] 作为本发明的进一步改进,所述火山渣颗粒上负载物的重量百分比为:稀土氮磷吸附剂 40-45%、缓释氧材料 30-35%、硬脂酸和聚乙二醇 4000 混合物 5%、石英砂 10-15%、粉煤灰 5-10%。

[0007] 实现本发明的另一个发明目的的技术方案是:一种用于人工湿地水处理的填料的制备方法,包括以下步骤:

步骤1 火山渣与活化剂混合均匀,常压高温焙烧一段时间,冷却至室温后,将其研磨后加入水,调节硅铝比,室温条件下,放置在磁力搅拌器上,温度升至90℃加热2小时,再升温到95℃加热2小时,过滤、洗涤至pH值为7,放入烘箱中80℃烘干4小时,得到氮吸附剂;

步骤2 将镧离子浓度为0.5%的溶液pH值逐渐调节为10,按照固液质量比1:50g/ml,投加步骤1制备的氮吸附剂,浸渍16小时以上,过滤后滤饼于110℃烘干,并焙烧、研磨筛分得到氮磷吸附剂;筛分后的120目粒径火山渣颗粒为最佳氮磷吸附剂;

步骤3 石灰石在常压高温条件下焙烧,冷却后加水反应,烘干去结晶水,投入过氧化氢中浸泡,得到释氧材料;

步骤4 将一定量硬脂酸和聚乙二醇4000溶于四氯化碳中,水浴加热使其完全溶解,然后将步骤2制备的氮磷吸附剂和步骤3中制备的释氧材料,以及石英砂(增大材料密度,有利于成型材料沉降)、粉煤灰(缓冲作用)按比例投加,其氮磷吸附剂40-45%、缓释氧材料30-35%、硬脂酸和聚乙二醇4000混合物5%、石英砂10-15%、粉煤灰5-10%。充分搅拌后转移至成型设备,压制不同形状后进行鼓风干燥并回收四氯化碳,最终获得同步缓释氧、强化脱氮除磷的人工湿地填料。

[0008] 所述的步骤1中,活化剂是指NaOH,碱和火山渣的质量比为1.0-1.5;焙烧温度500-900℃,时间为1-2小时;硅铝比调整至5-8。

[0009] 所述的步骤2中,焙烧温度为450-500℃,时间为1小时。

[0010] 所述的步骤3中,焙烧温度为800-1200℃,时间为1小时;烘干温度为105℃,时间为1小时。

[0011] 所述的步骤4中,硬脂酸和聚乙二醇的比例为1:1,该混合物在四氯化碳中的比例为0.5%-1.5%,在最终产物中的比例为5%;水浴温度40-50℃。投加至四氯化碳溶液中的材料组分及各组分的重量百分比例为氮磷吸附剂40-45%、缓释氧材料30-35%、硬脂酸和聚乙二醇4000混合物5%、石英砂10-15%、粉煤灰5-10%。

[0012] 有益效果

本发明通过同步缓释氧、强化脱氮除磷的新型填料作为人工湿地的基质,提高了对污水中有机物、氮和磷的去除能力,提高出水水质,其具体的优点包括:

(1)提供充足的氧量。填料遇污水可长期缓慢地释放氧,保证湿地内部维持充足的氧含量,供给微生物进行有机物降解和硝化反应,促进污染物去除。

[0013] (2)大大提高磷吸附能力。本发明的新型填料中含有镧元素,对阴离子正磷有很强的吸附特性,同时镧可与正磷酸盐生成磷酸镧沉淀,将磷锁入其内部结构中。

[0014] (3)由于本发明新型填料中采用火山渣作为基体,其选择性吸附和阳离子交换作用可大大增强脱氮能力。本发明的填料内部存在很多内表面很大的孔穴和孔道,而且孔穴中分布有阳离子,同时部分骨架氧也具有负电荷,当内部的孔道或孔穴一旦有空缺时,就会表现出对气体和液体的强烈吸引力。特别对极性较大的氨态氮具有很强的选择性吸附作用。另外,所述的方法中,火山渣的硅与添加的铝形成铝硅酸盐格架,与其结合的阳离子很容易和氨离子进行离子交换。

[0015] (4)本发明的新型填料也可以去除废水中的铬、锰、锌、铜等重金属离子,废水中的重金属离子与其发生化学反应生成氧化物和氢氧化物沉淀,从而达到去除目的。

[0016] (5)硬脂酸是一种饱和脂肪酸,在常温下是一种难溶于水的蜡状固体,无毒,易生

物降解,可以降低新型填料的释氧速率。

[0017] (6) 本发明运行效果稳定,受环境影响程度小。

附图说明

[0018] 图 1 为本发明与常规填料对氮吸附能力的对比曲线;

图 2 为本发明材料与常规填料对磷吸附能力的对比曲线;

图 3 为本发明材料释氧浓度随时间的变化。

具体实施方式

[0019] 下面结合实施例对本发明做具体说明。

[0020] 实施例 1

一种用于人工湿地水处理的填料的制备方法,包括下列步骤:

(1) 火山渣与氢氧化钠混合均匀,碱灰质量比为 1.0,将混合物放入马弗炉中 500℃ 条件下焙烧 2 小时,随后冷却至室温后,将其研磨后加入水,硅铝比调节到 5,室温条件下,放置在磁力搅拌器上,温度升至 90℃ 加热 2 小时,再升温到 95℃ 加热 2 小时,过滤、洗涤至 pH 值为 7,放入烘箱中 80℃ 烘干 4 小时,得到最佳氮吸附剂。

[0021] (2) 将镉离子浓度为 0.5% 的溶液 pH 值逐渐调节为 10,按照 1:50 (固液比) 投加步骤 1 制备的最佳氮吸附剂,浸渍 16 小时以上,过滤后滤饼于 110℃ 烘干,放置于马弗炉中 450℃ 条件下焙烧 1 小时,研磨筛分后 120 目为最佳氮磷吸附剂。

[0022] (3) 石灰石投入马弗炉中 800℃ 条件下焙烧 1 小时,冷却后加水反应,然后于烘箱中 105℃ 条件下烘干 1 小时去结晶水,投入过氧化氢中浸泡,得到释氧材料。

[0023] (4) 将一定量硬脂酸和聚乙二醇 4000 溶于四氯化碳中,硬脂酸添加比例为 0.5%,水浴加热到 40℃ 使其完全溶解。然后将步骤 2 制备的最佳氮磷吸附剂和步骤 3 中制备的释氧材料,以及石英砂(增大材料密度,有利于成型材料沉降)、粉煤灰(缓冲作用)按比例投加,其中氮磷吸附剂 45%、缓释氧材料 35%、硬脂酸和聚乙二醇 4000 混合物 5%、石英砂 10%、粉煤灰 5%。充分搅拌后转移至成型设备,压制不同形状后进行鼓风干燥并回收四氯化碳,最终获得同步缓释氧、强化脱氮除磷的人工湿地新型填料。

[0024] 本实施例制备出的人工湿地填料为含有镉离子和过氧化钙的粒径为 5mm 的火山渣颗粒,火山渣颗粒上负载物的组分为:氮磷吸附剂 45%、缓释氧材料 35%、硬脂酸和聚乙二醇 4000 混合物 5%、石英砂 10%、粉煤灰 5%。

[0025] 实施例 2

(1) 火山渣与氢氧化钠混合均匀,碱灰质量比为 1.2,将混合物放入马弗炉中 700℃ 条件下焙烧 2 小时,随后冷却至室温后,将其研磨后加入水,硅铝比调节到 6,室温条件下,放置在磁力搅拌器上,温度升至 90℃ 加热 2 小时,再升温到 95℃ 加热 2 小时,过滤、洗涤至 pH 值为 7,放入烘箱中 80℃ 烘干 4 小时,得到最佳氮吸附剂。

[0026] (2) 将镉离子浓度为 0.5% 的溶液 pH 值逐渐调节为 10,按照 1:50 (固液比) 投加步骤 1 制备的最佳氮吸附剂,浸渍 16 小时以上,过滤后滤饼于 110℃ 烘干,放置于马弗炉中 470℃ 条件下焙烧 1 小时,研磨筛分后 120 目为最佳氮磷吸附剂。

[0027] (3) 石灰石投入马弗炉中 1000℃ 条件下焙烧 1 小时,冷却后加水反应,然后于烘箱

中 105℃条件下烘干 1 小时去结晶水,投入过氧化氢中浸泡,得到释氧材料。

[0028] (4) 将一定量硬脂酸和聚乙二醇 4000 溶于四氯化碳中,硬脂酸添加比例为 1.0%,水浴加热到 45℃使其完全溶解。然后将步骤 2 制备的最佳氮磷吸附剂和步骤 3 中制备的释氧材料,以及石英砂(增大材料密度,有利于成型材料沉降)、粉煤灰(缓冲作用)按比例投加,其中氮磷吸附剂 40%、缓释氧材料 30%、硬脂酸和聚乙二醇 4000 混合物 5%、石英砂 15%、粉煤灰 10%。充分搅拌后转移至成型设备,压制不同形状后进行鼓风干燥并回收四氯化碳,最终获得同步缓释氧、强化脱氮除磷的人工湿地新型填料。

[0029] 本实施例制备出的人工湿地填料为含有镧离子和过氧化钙的粒径为 10mm 的火山渣颗粒,火山渣颗粒上负载物的组分为:氮磷吸附剂 40%、缓释氧材料 30%、硬脂酸和聚乙二醇 4000 混合物 5%、石英砂 15%、粉煤灰 10%。

[0030] 实施例 3

(1) 火山渣与氢氧化钠混合均匀,碱灰质量比为 1.5,将混合物放入马弗炉中 900℃条件下焙烧 2 小时,随后冷却至室温后,将其研磨后加入水,硅铝比调节到 8,室温条件下,放置在磁力搅拌器上,温度升至 90℃加热 2 小时,再升温到 95℃加热 2 小时,过滤、洗涤至 pH 值为 7,放入烘箱中 80℃烘干 4 小时,得到最佳氮吸附剂。

[0031] (2) 将镧离子浓度为 0.5% 的溶液 pH 值逐渐调节为 10,按照 1:50 (固液比)投加步骤 1 制备的最佳氮吸附剂,浸渍 16 小时以上,过滤后滤饼于 110℃烘干,放置于马弗炉中 500℃条件下焙烧 1 小时,研磨筛分后 120 目为最佳氮磷吸附剂。

[0032] (3) 石灰石投入马弗炉中 1200℃条件下焙烧 1 小时,冷却后加水反应,然后于烘箱中 105℃条件下烘干 1 小时去结晶水,投入过氧化氢中浸泡,得到释氧材料。

[0033] (4) 将一定量硬脂酸和聚乙二醇 4000 溶于四氯化碳中,硬脂酸添加比例为 1.5%,水浴加热到 50℃使其完全溶解。然后将步骤 2 制备的最佳氮磷吸附剂和步骤 3 中制备的释氧材料,以及石英砂(增大材料密度,有利于成型材料沉降)、粉煤灰(缓冲作用)按比例投加,其中氮磷吸附剂 43%、缓释氧材料 32%、硬脂酸和聚乙二醇 4000 混合物 5%、石英砂 12%、粉煤灰 8%。充分搅拌后转移至成型设备,压制不同形状后进行鼓风干燥并回收四氯化碳,最终获得同步缓释氧、强化脱氮除磷的人工湿地新型填料。

[0034] 本实施例制备出的人工湿地填料为含有镧离子和过氧化钙的粒径为 15mm 的火山渣颗粒,负载物的各组分为:氮磷吸附剂 43%、缓释氧材料 32%、硬脂酸和聚乙二醇 4000 混合物 5%、石英砂 12%、粉煤灰 8%。

[0035] 如图所示,图 1 为本发明材料与火山渣、砂子对氮吸附能力的对比曲线,火山渣、砂子和本发明材料分别称取 8 份(每份 10g)放入锥形瓶,注入不同浓度的含氮(磷)污水,pH 值为 7-8 条件下,于 25℃恒温水浴振荡器中震荡 24 小时,取出后测定其吸附情况。吸附剂的吸附能力以吸附量 q 表示:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{1000 W}$$

其中 q ——吸附剂的吸附量, mg/g ;

C_0 、 C_e ——吸附前后溶液中磷(氮)的浓度, mg/L ;

V ——吸附试验中所取溶液体积, ml ;

W ——吸附剂用量, g。

[0036] 如图 2 所示,图 2 为本发明材料与火山渣、砂子对磷吸附能力的对比曲线,吸附实验过程同上,取出后测定其吸附磷的情况。

[0037] 如图 3 所示,图 3 为本发明材料释氧浓度随时间的变化,将一定量的本发明材料置于一定体积的密闭反应器,温度为 25℃ 的水中进行释氧试验,测定水中的溶解氧浓度随时间的变化情况。

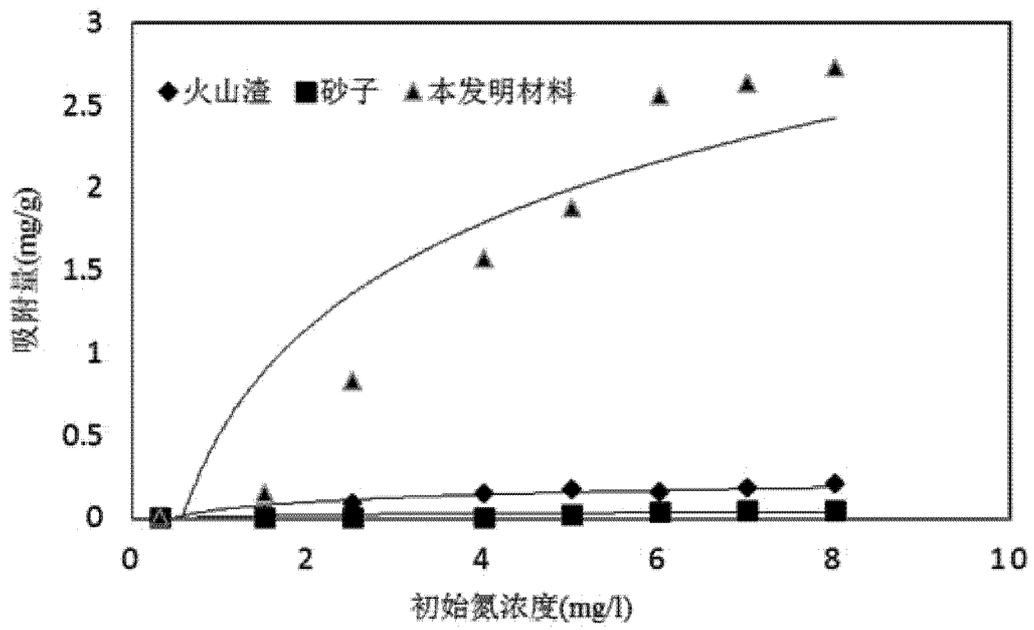


图 1

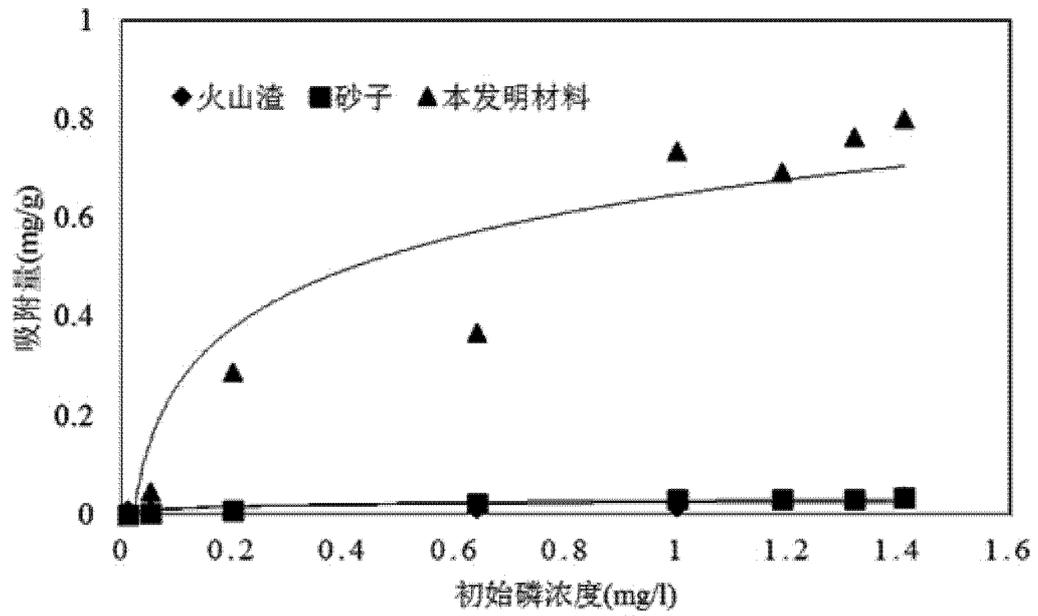


图 2

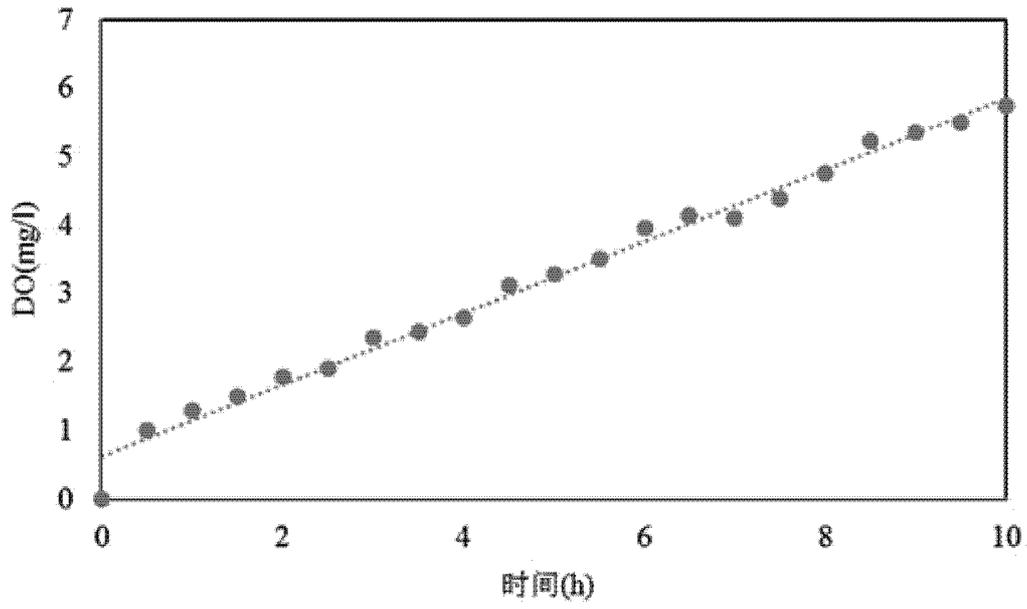


图 3