

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C02F 3/10

C02F 1/28



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410054204. X

[43] 公开日 2005年3月2日

[11] 公开号 CN 1587103A

[22] 申请日 2004.9.2

[21] 申请号 200410054204. X

[71] 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路800号

[72] 发明人 孔海南 陈雪初 陈建钢

[74] 专利代理机构 上海交大专利事务所

代理人 毛翠莹

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称 兼备磷吸附和生物挂膜功能的滤料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种兼备磷吸附和生物挂膜功能的滤料及其制备方法，将人工调配的CaO重量百分比含量为5-20%的粉煤灰烘干筛分处理后作为原料，与水混合并加入微量的固化剂，持续搅拌成致密、紧实的团块状，然后将混合物投入高速转盘造粒机中造粒成型，再将成型颗粒在常温下自然养护2-7天，喷水以维持颗粒含水量在10-40%，制成的滤料为近球型的表面不规则颗粒状，表面粗糙且具有微孔结构，易于生长生物膜。该滤料保留了原状粉煤灰能快速、大量吸附磷的优点，同时又具有普通滤料去除污水中的SS、BOD等可溶性有机物的功能。本发明成本低廉，工艺简单，可广泛应用于水处理行业，特别适用于直接净化富营养化水体。

1、一种兼备磷吸附和生物挂膜功能的滤料的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 将 CaO 重量百分比含量为 5-20%的粉煤灰烘干，进行筛分处理后作为原料；

(2) 取重量份为 100 的原料粉煤灰，加入重量份为 0.5-5 的固化剂，混合均匀后喷洒重量份为 15-25 的水，搅拌 5-10 分钟后再添加重量份为 5 的水，持续搅拌直至混合物变为致密、紧实的团块状；

(3) 将混合物投入高速转盘造粒机中造粒成型；

(4) 将上述成型颗粒在常温下自然养护 2-7 天，喷水以维持颗粒含水量在 10-40%，得到滤料。

2、如权利要求 1 的兼备磷吸附和生物挂膜功能的滤料的制备方法，其特征在于所述固化剂为硅酸盐类，包括硅酸钠或硅酸钙。

3、一种采用权利要求 1 或 2 的方法制备的兼备磷吸附和生物挂膜功能的滤料，其特征在于滤料为近球型的表面不规则颗粒状，表面粗糙且具有微孔结构，滤料抗压强度为 1.5-4Mpa，比重为 1.4-1.5kg/cm³，粒径为 0.5-5mm，磷吸附容量为 4-10mg/g。

兼备磷吸附和生物挂膜功能的滤料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种用于富营养化地表水或污水深度处理的滤料及其制备方法，更具体的涉及以粉煤灰为原料的兼备高效磷吸附和生物挂膜功能的滤料及其制备方法，适合于湖泊及河流富营养化水、城市生活污水、以及各种工业废水处理系统，属于环境工程污水处理技术领域。

背景技术

近年来，我国的太湖、滇池等流域都出现了大面积的水体富营养化的现象。富营养化严重时会导致蓝绿藻爆发，致使水体水质急剧下降，水中鱼虾等水生动物大量死亡，同时造成城乡居民生活用水困难。与此同时，近年来电力工业的快速发展导致了粉煤灰排放量的迅速增加。目前，粉煤灰处置的方式以贮灰场堆放为主。据测算，一般电厂的大型贮灰场的建设费用都在1亿元上下，而且还占用了大量的土地，并对环境产生巨大的潜在危害。在我国粉煤灰的综合利用率仅为40%左右，基本都应用于建筑业，以生产粉煤灰砖、粉煤灰陶粒等轻质建材，和混凝土、砂浆中的掺合剂为主。但此类粉煤灰产品的生产成本高，附加值低，不利于广泛推广。因此，为解决粉煤灰的综合利用问题，迫切需要找到能提高粉煤灰产品附加值，且工艺成本低廉的新用途。

据研究表明，我国几大主要富营养化湖泊均为磷限制型，即通过削减外源性磷和内源性磷可以防治水体富营养化的发生。国内外的众多研究发现，粉煤灰可用于处理污水中的磷，能够在极短的时间内通过物化作用吸附大量的磷酸盐，特别适用于大流量，低污染浓度的湖泊河流水体的治理。相关文献如：1、改性粉煤灰去除抗生素废水中的磷和色度（中国给水排水. 2002. 18(10). 49-51）。2、粉煤灰处理含磷废水的研究（上海环境科学. 2000. 19(1). 33-34）。利用粉煤灰处理磷不但处理效率高，而且促进了资源的回收再利用。但在应用过程中发现，粉煤灰透水性极差，遇水后呈絮状难以沉淀，且出水中pH值显著升高，这些缺点直接影响到了利用粉煤灰处理污水的可行性。中国发明专利CN 1380127A公告了一种以工业废渣炼钢赤泥、粉煤灰为主要原料，高温烧结而成的多孔陶粒，其表面

生长生物膜，可用以去除水中的有机污染物。但为了粘结成球，该陶粒制作过程中添加了大量无显著除磷效能的粘土、赤泥等杂质，占到原料的 30%-60%。为使该产品达到用于污水处理时的所需的抗压强度和稳定性，采用了 800℃-1100℃ 高温烧结的办法，不但工艺复杂，烧结成本高，而且在烧结过程中造成磷吸附表面的大量损失，不适用于去除污水中的磷。中国发明专利 CN1486940A 所公开的“用于污水处理生物膜工艺的复合填料”虽然无需烧结，但为了粘结成球和达到足够的强度，必须添加 35%-45% 的水泥胶结剂，从而造成磷吸附表面的大量损失，仅适用于去除污水中的有机物和氨氮。

发明内容

本发明的目的在于针对现有技术的不足，提供一种兼备磷吸附和生物挂膜功能的滤料及其制备方法，滤料制备工艺简单，成本低廉，制得的滤料既能保留原状粉煤灰能快速，大量吸附磷的优点，同时又具有普通滤料能够生长生物膜，去除污水中的 SS（固体悬浮颗粒物），BOD（生化需氧量）的功能。

为实现该目的，本发明采用的主要原料为粉煤灰，属于硅酸盐类物质，含有大量在高温下燃烧后生成的玻璃微珠，其自身具有一定的胶凝性。根据该特点，将人工调配的粉煤灰与水混合并加入微量的固化剂，而不添加水泥、粘土等胶合剂或粘结剂，通过特定的搅拌工艺促使混合物内部生成晶种，并逐渐发生“类似于水泥形成的水合反应”，可制成强度较高，耐冲刷，结构稳定的滤料。制成的滤料为近球型的表面不规则颗粒状，表面粗糙且具有微孔结构，易于生长生物膜。

本发明滤料的组成和用量（重量份）如下：

人工调配的粉煤灰：100

固化剂：0.5-5

水：20-30

本发明所用的粉煤灰的 CaO 含量要求人工调配到重量百分比在 5-20% 之间，固化剂主要为硅酸盐类物质，如硅酸钠、硅酸钙等。

本发明滤料的制备方法如下：

- (1) 将人工调配的粉煤灰烘干，进行筛分及分级处理，获得 200 目以上的原料。
- (2) 取重量份为 100 的粉煤灰，加入重量份为 0.5-5 的固化剂，混合均匀后喷洒重量份为 15-25 的水，不断提供动力进行搅拌。搅拌之前混合物为松散、粘稠

状；搅拌后最初阶段（5-10 分钟）先形成固体晶种，此时混合物虽松散但不再粘稠；之后再添加重量份为 5 的水，持续搅拌，依靠水的毛细作用使晶种与晶种之间紧密接触，晶种逐渐长大；直至观察到混合物变为致密，紧实的团块状，即置于 0.5m 高度落地不碎时，认为搅拌完成。

（3）将混合物投入高速转盘造粒机中造粒成型。

（4）将上述成型颗粒在常温下自然养护 2-7 天，在此过程中必须隔 7-12 小时喷洒水，以维持颗粒含水量在 10%-40%之间。养护的目的在于促使滤料内部发生“类似于水泥形成时的水合反应”，以提高颗粒抗压强度，保证其用于水处理时的耐久性。

本发明的滤料为近球型的表面不规则颗粒状，表面粗糙且具有微孔结构，易于生长生物膜，抗压强度为 1.5-4Mpa，比重为 1.4-1.5kg/cm³，粒径为 0.5-5mm。依据常用的兰格缪尔方法测得磷吸附容量为 4-10mg/g。

使用后的滤料可采用常规烧结方法烧制陶粒，作为高强度轻质建材广泛应用于建筑业，也可以作为生物陶粒用于处理微污染源水，实现资源的回收再利用。

本发明的创新之处在于将粉煤灰物化吸磷特点与普通滤料功能结合起来，既保持了粉煤灰高效去除污染物磷的性能，又有效解决了粉煤灰除磷时遇到的灰水分离难，pH 过高的难题，所得滤料可广泛应用于水处理行业，特别适用于直接净化富营养化水体。

本发明的优点和积极作用具体体现在：1. 该滤料的磷吸附容量为 4-10mg/g，目前公认的磷吸附容量很高的填料如膨胀页岩为 0.971mg/g，炉渣为 1.5mg/g 以下，一般的磷吸附材料则大都在 1mg/g 以下，仅为本滤料的十分之一左右。2. 该滤料对水中磷的去除速率极快，最快达到 0.25mg/(kg×s)，接触时间在一分钟内就有将近 90%的处理效果。而同类除磷滤料的接触时间一般都要在 1 小时以上才有去除效果，如用于人工湿地的除磷填料硅灰石接触时间必须在 2 小时以上。3. 该滤料为颗粒状，遇水不溶解，不存在难以沉淀的问题；其渗透率达到 0.272cm/s，而原状粉煤灰仅为 0.00869cm/s，渗透率提高 30 余倍；且出水中 pH 稳定在 9 左右，成功解决了粉煤灰除磷时遇到的难题。4. 在物化吸附水中磷的同时，兼有普通滤料生长生物膜，去除 SS 和 BOD 的功能。5. 有效地解决粉煤灰的处置问题，同时回收并再生利用了资源。6. 作为原料的粉煤灰来源广泛，不受地

域, 季节的限制, 且工艺相当简单, 成本极其低廉, 产品附加值高。7. 滤料成分单一, 使用完后仍可以用于烧制陶粒, 轻质墙砖等建材。

具体实施方式

以下通过具体的实施例对本发明的技术方案作进一步描述。本发明的实施不限于以下实施例。

实施例 1

原料采用上海某电厂粉煤灰, 其成分组成为: CaO 人工调配到 19.3%, MgO 为 7.6%, Fe₂O₃ 为 8.8%, Al₂O₃ 为 16.7%, SiO₂ 为 46.9%。将 100 克经筛分后为 200 目的粉煤灰和固化剂硅酸钠 0.5 克投入搅拌容器, 均匀混合后喷洒 15 克水, 待搅拌 5 分钟后再喷洒 5 克水, 继续搅拌至形成致密, 紧实的团块。经测试置于 0.5m 高度落地不碎后, 再将混合物投入高速转盘造粒机中造粒成型。成型后自然养护 2 天, 其间每隔 7 小时喷洒水, 以维持颗粒含水量在 10%。制成的滤料抗压强度为 4Mpa, 比重为 1.44g/cm³, 颗粒粒径在 1-5mm 之间。依据常用的兰格缪尔方法测得磷吸附容量为 10mg/g。

利用上述工艺制成的粒径为 0.5mm 的滤料作为固定床的填料处理含磷废水, 接触时间 1 分钟, 处理前磷浓度为 5mg/L, 处理后磷浓度为 0.5mg/L, 去除率达 90%。

利用上述工艺制成的粒径为 5mm 的滤料作为固定床的填料处理生活污水, 驯化 2 周后滤料表面生长大量的生物膜。运行时水力停留时间为 4 小时, 处理前污水 BOD 浓度为 120mg/L, 处理后 BOD 浓度为 17mg/L, 去除率达 86%。

利用上述工艺制成的粒径为 3mm 的滤料作为固定床的填料处理景观水, 驯化 2 周后滤料表面生长大量的生物膜。运行时水力停留时间为 40min, 处理前污水磷浓度为 0.7mg/L, BOD 浓度为 7mg/L, 氨氮浓度为 3mg/L, 处理后磷浓度为 0.1mg/L, BOD 浓度为 1.6mg/L, 氨氮浓度为 1mg/L, 磷去除率达 86%, BOD 去除率达 77%, 氨氮去除率达 67%。

利用上述达到吸附饱和时的滤料烧结陶粒, 烧结温度 1100℃, 烧结 30 分钟, 成品强度 8Mpa, 比重 1400 kg/m³, 容重 710kg/m³。该产品可以作为高强度轻质建材广泛应用于建筑业, 也可以作为生物陶粒用于处理微污染源水。

实施例 2

原料采用厦门某电厂粉煤灰，其成分组成为：CaO 人工调配到 5.3%，MgO 为 3.8%，Fe₂O₃ 为 7.9%，Al₂O₃ 为 25.8%，SiO₂ 为 54.9%。将 100 克经筛分后为 200 目的粉煤灰和固化剂硅酸钙 3 克投入搅拌容器，均匀混合后喷洒 25 克水，待搅拌 10 分钟后再喷洒 5 克水，继续搅拌至形成致密，紧实的团块。经测试置于 0.5m 高度落地不碎后，再将混合物投入高速转盘造粒机中造粒成型。成型后自然养护 7 天，其间每隔 12 小时喷洒水，以维持颗粒含水量在 40%。制成的滤料抗压强度为 1.5Mpa，比重为 1.43g/cm³，颗粒粒径在 1-5mm 之间。依据常用的兰格缪尔方法测得磷吸附容量为 5mg/g。

实施例 3

原料采用深圳某电厂粉煤灰，其成分组成为：CaO 人工调配到 15.2%，MgO 为 1.8%，Fe₂O₃ 为 2.7%，Al₂O₃ 为 25.4%，SiO₂ 为 51.1%。将 100 克经筛分后为 200 目的粉煤灰和固化剂硅酸钙 1.5 克投入搅拌容器，均匀混合后喷洒 20 克水，待搅拌 8 分钟后再喷洒 5 克水，继续搅拌至形成致密，紧实的团块。经测试置于 0.5m 高度落地不碎后，再将混合物投入高速转盘造粒机中造粒成型。成型后自然养护 5 天，其间每隔 8 小时喷洒水，以维持颗粒含水量在 15%。制成的滤料抗压强度为 2Mpa，比重为 1.43g/cm³，颗粒粒径在 1-5mm 之间。依据常用的兰格缪尔方法测得磷吸附容量为 6.5mg/g。