



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109722264 B

(45) 授权公告日 2021.03.30

(21) 申请号 201910163254.8

C01B 25/45 (2006.01)

(22) 申请日 2019.03.05

审查员 张钰

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109722264 A

(43) 申请公布日 2019.05.07

(73) 专利权人 重庆大学

地址 400044 重庆市沙坪坝区沙正街174号

(72) 发明人 许劲 方俊华 范淮 吕秋颖

唐琦 李杨

(74) 专利代理机构 重庆航图知识产权代理事务

所(普通合伙) 50247

代理人 胡小龙

(51) Int.Cl.

C10B 53/00 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种畜禽粪便水热碳化回收磷的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种畜禽粪便水热碳化回收磷的方法,包括以下步骤:(1)取畜禽粪便进行水热碳化,得到碳化产物;(2)将碳化产物进行固液分离,分别得到生物炭和液相产物;(3)将生物炭用酸浸法提取磷,过滤得到滤液;(4)往滤液中加入镁盐和铵盐,并调节pH,形成鸟粪石结晶并予以回收。本发明利用水热碳化处理畜禽粪便,降解了病原体和有机污染物,而且从生物炭产物中回收了大量的磷作为磷肥的原料,满足了减量化、无害化、资源化的要求,具有很高的实用价值和经济效益。

1. 一种畜禽粪便水热碳化回收磷的方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 取畜禽粪便配成含水率为83.3%的原料,在215℃、21个大气压、4小时的反应条件下进行水热碳化,得到碳化产物;

(2) 将步骤(1)得到的碳化产物进行固液分离,分别得到生物炭和液相产物;

(3) 将步骤(2)得到的生物炭加入0.8mol/L的硫酸,调节pH值为2.0,用酸浸法提取磷,过滤得到滤液;

(4) 往步骤(3)得到的滤液中投加 $MgCl_2$ 溶液和 NH_4Cl 溶液,使溶液中Mg : P摩尔比为1.3: 1、N : P摩尔比为2: 1,调节pH值为9.0,形成鸟粪石结晶并予以回收。

2. 根据权利要求1所述的畜禽粪便水热碳化回收磷的方法,其特征在于:所述步骤(1)中,畜禽粪便包括猪粪、鸡粪、鸭粪、牛粪、马粪和羊粪中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的畜禽粪便水热碳化回收磷的方法,其特征在于:所述步骤(1)中,水热碳化的加热方式为微波加热、电加热、导热油加热或蒸汽加热。

4. 根据权利要求1所述的畜禽粪便水热碳化回收磷的方法,其特征在于:所述步骤(1)中,畜禽粪便先进行加热预处理,再进行水热碳化。

一种畜禽粪便水热碳化回收磷的方法

技术领域

[0001] 本发明属于环境工程技术领域,具体涉及一种畜禽粪便水热碳化回收磷的方法。

背景技术

[0002] 随着我国畜禽养殖业的发展,我国每年畜禽粪便产生量约为38亿吨,但是只有一半的畜禽粪便被综合利用。畜禽粪便对土壤、大气和水环境带来了严重污染。畜禽粪便含有大量对于作物生长至关重要的磷。每年畜禽粪便中所含的磷达到700万吨,相当于人类开采总量的40%左右。土地施用粪肥是一种传统的施肥方式,既可作为废物处理方案,也可作为养分循环利用方式。然而,如果在施用土地之前未对畜禽粪便进行适当处理,将会产生严重的环境问题。首先,粪便中的磷具有高度流动性,可以成为各种水体中富营养化的重要来源;其次,粪便通常含有多种病原体和有机污染物(如抗生素),如果释放到环境中将会对人类健康和生态系统产生不利影响。磷是地球上一种不可再生、不可替代的非金属资源,而且在自然界不存在自然循环途径。在当前可持续发展的社会经济和环境压力下,磷资源枯竭,粪肥土壤施用造成污染等问题引起广泛关注,因此,亟需一项高效可持续的畜禽粪便处理技术。

[0003] 近年来,水热碳化在固体生物废弃物处理领域已成为一项有巨大发展前景的处理方法。水热碳化是一种热化学过程,其中水在一定的温度和自生压力下作为反应介质。水热碳化法对原料含水率要求低,无需进行干燥,且反应时间短,反应条件温和,工艺过程简单。因此是一种在能源消耗和生产控制上具有明显优势的新技术。水热碳化兼顾资源回收和环境保护,不仅可以显著减少废物量,降解病原体和有机污染物,并能从废弃物中提取营养元素或将废弃物转化为生物燃料,吸附剂和土壤改良剂等。

[0004] 目前的水热碳化专利大多集中于市政污泥和餐厨垃圾等原料的研究,而对于畜禽粪便的水热碳化处理并没有太多关注。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种畜禽粪便水热碳化回收磷的方法,实现简单高效、低成本的畜禽粪便处理与磷回收。

[0006] 为达到上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0007] 一种畜禽粪便水热碳化回收磷的方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 取畜禽粪便进行水热碳化,得到碳化产物;

[0009] (2) 将步骤(1)得到的碳化产物进行固液分离,分别得到生物炭和液相产物;

[0010] (3) 将步骤(2)得到的生物炭用酸浸法提取磷,过滤得到滤液;

[0011] (4) 往步骤(3)得到的滤液中加入镁盐和铵盐,并调节pH,形成鸟粪石结晶并予以回收。

[0012] 作为优选的技术方案,所述步骤(1)中,畜禽粪便包括猪粪、鸡粪、鸭粪、牛粪、马粪和羊粪中的一种或几种。

[0013] 作为优选的技术方案,所述步骤(1)中,水热碳化的反应条件为:反应温度180~220℃,反应压力10~23个大气压,反应时间2~4小时。

[0014] 作为优选的技术方案,所述步骤(1)中,水热碳化的加热方式为微波加热、电加热、导热油加热或蒸汽加热。

[0015] 作为优选的技术方案,所述步骤(1)中,先调节畜禽粪便的含水率至80%~85%,再进行水热碳化。

[0016] 作为优选的技术方案,所述步骤(1)中,畜禽粪便先进行加热预处理,再进行水热碳化。

[0017] 作为优选的技术方案,所述步骤(3)中,酸浸法采用无机酸,无机酸的浓度范围为0.6~1.0mol/L;生物炭加酸浸提时,调节pH至 $\text{pH} \leq 2$ 。

[0018] 作为优选的技术方案,所述步骤(4)中,镁盐为 MgCl_2 溶液,加入 MgCl_2 溶液后使滤液中的Mg:P摩尔比为(1.2~1.5):1。

[0019] 作为优选的技术方案,所述步骤(4)中,铵盐为 NH_4Cl 溶液,加入 NH_4Cl 溶液后使滤液中的N:P摩尔比为(1~4):1。

[0020] 作为优选的技术方案,所述步骤(4)中,调节pH至 $\text{pH} = 7 \sim 9$ 。

[0021] 本发明的有益效果在于:

[0022] 畜禽粪便中存在大量的Ca、Mg、Al、Fe等金属阳离子,本发明采用水热碳化法处理畜禽粪便后,畜禽粪便中80%以上的磷与这些金属阳离子以络合或吸附的方式富集在生物炭产物中,然后将富集磷的生物炭进行酸浸提、鸟粪石结晶,从而实现了畜禽粪便的处理与磷回收。因此,本发明利用水热碳化处理畜禽粪便,降解了病原体和有机污染物,而且从生物炭产物中回收了大量的磷作为磷肥的原料,满足了减量化、无害化、资源化的要求,具有很高的实用价值和经济效益。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,以使本领域的技术人员可以更好的理解本发明并能予以实施,但所举实施例不作为对本发明的限定。

[0024] 实施例1

[0025] 步骤(1):取某养鸡场鸡粪65g(干重),其中磷含量1.122g,固液比1:5配成含水率约为83.3%的原料;在215℃、21个大气压、4小时的反应条件下进行水热碳化。

[0026] 步骤(2):过滤步骤(1)的碳化产物进行固液分离,得到生物炭的质量42.9g,含磷量1.108g,即鸡粪中98.8%的磷转化到生物炭中。

[0027] 步骤(3):将步骤(2)中过滤后的生物炭加入0.8mol/L的硫酸,调节pH值为2.0,并通过过滤、洗涤、干燥,得到提取后的生物炭和滤液。

[0028] 步骤(4):将步骤(3)中的滤液,投加 MgCl_2 溶液和 NH_4Cl 溶液,使溶液中Mg:P摩尔比为1.3:1、N:P摩尔比为2:1,调节pH值为9.0,形成鸟粪石结晶并予以回收,含磷量1.061g,鸡粪的磷回收率为94.6%。

[0029] 本发明所称的畜禽粪便,不限于本实例的鸡粪,可以是各种养殖场所养殖的畜禽产生的粪便,包括但不限于猪粪、鸡粪、鸭粪、牛粪、马粪和羊粪中的一种或几种。

[0030] 本发明在实施应用中,一般的水热碳化反应条件均能达到本发明的目的,较为优

选的水热碳化反应条件为：反应温度180~220℃，反应压力10~23个大气压，反应时间2~4小时。而在进行水热碳化前，先调节畜禽粪便的含水率至80%~85%，先进行加热预处理，能达到更好的效果。至于水热碳化的加热方式，可以为常规的微波加热、电加热、导热油加热或蒸汽加热等。

[0031] 本发明在实施应用中，酸浸法优选采用无机酸，无机酸的浓度范围优选为0.6~1.0mol/L；生物炭加酸浸提时，最优的条件是调节pH至pH≤2。

[0032] 本发明在实施应用中，镁盐优选采用MgCl₂溶液，镁盐的优选配比是加入MgCl₂溶液后使滤液中的Mg:P摩尔比为(1.2~1.5):1；铵盐优选采用NH₄Cl溶液，铵盐的优选配比是加入NH₄Cl溶液后使滤液中的N:P摩尔比为(1~4):1；最优的条件是调节pH至pH=7~9，形成鸟粪石结晶。

[0033] 以上所述实施例仅是为充分说明本发明而所举的较佳的实施例，本发明的保护范围不限于此。本技术领域的技术人员在本发明基础上所作的等同替代或变换，均在本发明的保护范围之内。本发明的保护范围以权利要求书为准。