



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115591527 A

(43) 申请公布日 2023.01.13

(21) 申请号 202111403502.5 *C02F 1/28* (2006.01)
(22) 申请日 2021.11.22 *C02F 1/54* (2006.01)
(71) 申请人 江西省水利科学院 *C02F 1/58* (2006.01)
地址 330000 江西省南昌市北京东路1038号 *C02F 101/10* (2006.01)
申请人 南昌工程学院
(72) 发明人 钟家有 李威 代涛涛 周璿
刘金福 楼倩 傅群 钟燮
胡淑芳 陈楠
(74) 专利代理机构 南昌大牛知识产权代理事务
所(普通合伙) 36135
专利代理师 刘俊文
(51) Int.Cl.
B01J 20/24 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称
一种除磷颗粒吸附剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种除磷颗粒吸附剂及其制备方法和应用。该除磷颗粒吸附剂的原料按照重量份包括：氢氧化钙1份、红壤6.5-8.5份和膨润土0.5-2.5份；通过将上述原料混合造粒即可制得。本发明的除磷颗粒吸附剂原材料来源广泛、成本低廉、制备方法简单耗能低，无二次污染，除磷效果好且pH适用范围大，可大规模生产用于水体除磷。

1. 一种除磷颗粒吸附剂,其特征在于,其原料按照重量份包括:氢氧化钙1份、红壤6.5-8.5份和膨润土0.5-2.5份。
2. 根据权利要求1所述的除磷颗粒吸附剂,其特征在于,其原料按照重量份包括:氢氧化钙1份、红壤8份和膨润土1份。
3. 根据权利要求1所述的除磷颗粒吸附剂,其特征在于,其原料按照重量份包括:氢氧化钙1份、红壤8.5份和膨润土0.5份。
4. 根据权利要求1所述的除磷颗粒吸附剂,其特征在于,其原料按照重量份包括:氢氧化钙1份、红壤6.5份和膨润土2.5份。
5. 一种用于权利要求1至4任一项所述的除磷颗粒吸附剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将原料混合造粒即可。
6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,混合造粒后过筛,得到粒径为1-5mm的所述除磷颗粒吸附剂。
7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,过筛后于40-65℃条件下烘干24h,密封。
8. 权利要求1至4任一项所述的除磷颗粒吸附剂在水体除磷领域中的应用。

一种除磷颗粒吸附剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于水体除磷领域,具体涉及一种除磷颗粒吸附剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 水体富营养化已成为当今全球亟待解决的重大环境问题之一。磷是淡水生态系统中主要的限制性营养元素,藻类生物量一般与水体磷浓度显著正相关性,所以降低水体磷浓度是水体富营养化治理的重要组成部分,是抑制有害藻类生长的一种行之有效的方法。当湖库外源磷输入得到有效遏制后,水体与底泥中内源磷的污染控制直接决定着富营养化的治理成效。

[0003] 吸附法广泛应用于富营养化水体磷的控制,具有高效、经济、易操作等优点。虽然目前常见的金属(如铁、铝、锰、镧等)改性除磷吸附剂磷吸附效果较好,但是这些金属离子在水体的释放对水生生物健康具有一定危害。市场上使用较多的商业锁磷剂(Phoslock®, 配方为镧5%,膨润土95%)虽然除磷效果好,但是其使用的稀土元素镧成本高,对水生生物有一定危害,且pH适用范围较窄,仅在弱酸性和中性条件下(pH为5-7)效果较好,在碱性条件下对磷的吸附量急剧降低,而野外富营养化水体(特别是藻类含量高的水体)一般呈碱性。因此迫切需要寻找一种成本低、生态安全性高、pH适用范围广的高效除磷吸附剂。

发明内容

[0004] 本发明的目的是解决现有技术的不足,提供了一种除磷颗粒吸附剂,其原料按照重量份包括:氢氧化钙1份、红壤6.5-8.5份和膨润土0.5-2.5份。

[0005] 优选地,上述除磷颗粒吸附剂的原料按照重量份包括:氢氧化钙1份、红壤8份和膨润土1份。或者,氢氧化钙1份、红壤8.5份和膨润土0.5份。或者氢氧化钙1份、红壤6.5份和膨润土2.5份。

[0006] 发明人发现,采用特定比例的氢氧化钙、红壤和膨润土制得的除磷颗粒吸附剂,能够在更宽的pH条件下发挥很好的除磷效果,其除磷效果也优于传统的商业锁磷剂(Phoslock®);此外,氢氧化钙属于碱性试剂,含量高了加入水体导致水体pH过高,会危害水中生物,而吸附剂中氢氧化钙仅占10%的份量相对比较安全;红壤本身呈弱酸性,能够一定程度上中和氢氧化钙和水体的碱性,其富含的铝和铁还能够使得本发明的除磷颗粒吸附剂具有一定的絮凝沉淀的效果;在加入膨润土后,不仅能够提高除磷颗粒吸附剂的除磷作用,由于其具有一定粘性,还能够增强除磷颗粒吸附剂的强度,使其在水体中受到扰动不会轻易散开造成水体浑浊。同时,除磷颗粒吸附剂作为颗粒材料,其还能够覆盖于底泥之上,可防止底泥再悬浮,增加沉积物对磷的束缚能力,增加沉积物的稳定性,抑制内源磷的释放,且颗粒之间的孔隙也不会阻止水体溶氧向底泥的扩散。

[0007] 上述除磷颗粒吸附剂的制备方法包括以下步骤:将原料混合造粒即可。优选地,混合造粒后过筛,得到粒径为1-5mm的所述颗粒吸附剂。优选地,过筛后于40-65℃条件下烘干24h,密封。

[0008] 本发明的有益效果为：本发明的除磷颗粒吸附剂原材料来源广泛、成本低廉、制备方法简单耗能低，无二次污染，除磷效果好且pH适用范围大，可大规模生产用于水体除磷。

附图说明

[0009] 图1所示为吸附剂添加量与磷去除率的关系图；

[0010] 图2所示为不同pH条件下吸附剂与磷去除率的关系图；

[0011] 图3所示为富营养化湖水总磷和可溶性磷去除率的一周变化图。

具体实施方式

[0012] 以下将结合实施例和附图对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整的描述，以充分地理解本发明的目的、方案和效果。

[0013] 实施例1：

[0014] 称取红壤粉末4.8kg，膨润土粉末0.6kg，氢氧化钙粉末0.6kg，加入至圆盘造粒机中充分混合，加水1.6L，调转子转速为1600rpm，造粒盘转速为50rpm，运行12min，筛选粒径2-3mm的颗粒，在65℃恒温鼓风干燥箱烘干24h，得到本发明的除磷颗粒吸附剂，装入塑料瓶中密封备用。

[0015] 实施例2：

[0016] 设置对比实验，其设置如表1所示，表1中的1份代表0.6kg，CRB22即为实施例1的除磷颗粒吸附剂，表1中的各配方按照实施例1的条件进行制备（除了PL2、R2和B2）；其中，PL2为商业锁磷剂（镧5%，膨润土95%，购自江苏金信环境工程有限公司），表1中的各配方得到的吸附剂的粒径均为2-3mm。

[0017] 表1

代号	氢氧化钙 (C)	红壤 (R)	膨润土 (B)
R2	0	10	0
CRB12	1	9	0
CRB22	1	8	1
[0018] CRB221	1	8.5	0.5
CRB224	1	6.5	2.5
CRB32	1	6	3
CRB42	1	4	5
CRB52	1	2	7
CRB62	1	0	9
[0019] B2	0	0	10
PL2			

[0020] 采用磷酸二氢钾配制磷浓度为5mg/L的溶液，采用0.1mol/L的HCl溶液和0.1mol/L的NaOH溶液调节pH至7。然后分别称取表1中的吸附剂分别添加至200mL磷溶液中（添加量均为0.5g/L），设置2个重复，放置到摇床上；摇床设置参数为200rpm，24h。最后采用0.45μm玻璃纤维滤膜过滤反应液，测定原液磷含量和吸附后磷含量得到去除率，其结果如表2所示。

[0021] 表2

[0022] 代号	去除率
R2	3.98%

CRB12	91.52%
CRB22	95.15%
CRB221	98.90%
CRB224	98.45%
CRB32	89.76%
CRB42	72.83%
CRB52	71.14%
CRB62	79.08%
B2	2.99%
PL2	85.06%

[0023] 由表2可知,红壤(即R2)和膨润土(即B2)本身几乎不存在除磷效果;红壤、膨润土分别与氢氧化钙配合后得到的吸附剂(即CRB12和CRB62),能够大幅度提升其对于磷的去除率。

[0024] 此外,发明人还发现,当采用红壤、膨润土、氢氧化钙按照(6.5-8.5):(0.5-2.5):1的质量比例形成颗粒吸附剂时,就如CRB22、CRB221和CRB224,其表现出来的吸附效率相比于CRB12、CRB62和商业锁磷剂PL2的吸附效率得到了进一步的提升。

[0025] 但当采用红壤、膨润土、氢氧化钙以其他比例配合形成颗粒吸附剂(即CRB32、CRB42、CRB52)的吸附效率反而会低于红壤和膨润土分别与氢氧化钙的配合形成的吸附剂(即CRB12和CRB62)。

[0026] 为了更加直观地体现效果,发明人将不同添加量的CRB12、CRB22、CRB32、CRB42、CRB52、CRB62的吸附效果形成了曲线图,如图1所示,可以很直观地得出CRB22相比于CRB12和CRB62的吸附效率得到了进一步的提升,而当采用红壤、膨润土、氢氧化钙以其他比例配合形成颗粒吸附剂(即CRB32、CRB42、CRB52)时,其吸附效率反而会低于红壤和膨润土分别与氢氧化钙的配合形成的吸附剂(即CRB12和CRB62),这是非常令人意外的情况。

[0027] 此外,采用磷酸二氢钾配制磷浓度为10mg/L的溶液,采用0.1mol/L的HCl溶液和0.1mol/L的NaOH溶液调节pH至7。然后分别称取表1中的吸附剂分别添加至200mL磷溶液中(添加量均为0.5g/L),设置2个重复,采用上述相同条件计算磷去除率,其结果如表3所示。

[0028] 表3

代号	去除率
CRB12	64.43%
CRB22	81.43%
CRB32	58.89%
CRB42	27.20%
CRB52	53.48%
CRB62	45.49%
PL2	42.27%

[0030] 由表3可知,在处理高浓度磷废水时,相比于CRB12、CRB62和商业锁磷剂PL2,采用本发明的吸附剂(CRB22)的优势效果更加明显,而未采用本发明特定比例的CRB32、CRB42、CRB52的去除率甚至远低于CRB12。

[0031] 实施例3:

[0032] 采用磷酸二氢钾配制磷浓度为5mg/L的溶液,采用0.1mol/L的HCl溶液和0.1mol/L的NaOH溶液分别调节pH为5、7、9、11。然后分别称取100mg左右实施例2表1中的CR B22、商业锁磷剂PL2、CRB42、CRB52和CRB62吸附剂分别添加至200mL磷溶液中,设置2个重复,放置到摇床上;摇床设置参数为200rpm,24h。最后采用0.45 μ m玻璃纤维滤膜过滤反应液,测定原液磷含量和吸附后磷含量。

[0033] 其结果如图2所示,可以发现,商业锁磷剂PL2适应的pH范围仅在5-7,而CRB22的pH适应范围为5-11,远远优于商业锁磷剂PL2。

[0034] 实施例4:

[0035] 把6个长宽高为0.6m*0.5m*1.0m的玻璃缸分成两组,一组为不添加任何物质的对照组3个,一组为添加实施例2中的CRB22的处理组3个(简称处理组),6个玻璃缸各添加270L富营养化湖水,测得初始水体总磷和可溶性磷含量分别为 0.537 ± 0.196 mg/L和 0.329 ± 0.175 mg/L。称取CRB22质量为1080g,加入处理组玻璃缸中,添加量为4g/L,每2天测定水体总磷和可溶性磷含量,水体总磷和可溶性磷含量变化见图3,7天后处理组水体总磷含量最高去除率为73.33%,可溶性磷最高去除率为99.01%,能够使水体可溶性磷最低达到0.006mg/L,可见本发明制得的CRB22除磷颗粒在野外富营养化水体中能够有效去除水体磷含量。

[0036] 实施例5:

[0037] 采用内直径为8cm的有机玻璃填充柱,填充实施例2中的CRB22高度20cm,设置蠕动泵转速为50rpm,流量为220mL/min,进水磷溶液浓度为100mg/L,测得出水磷浓度为0.217mg/L,去除率为99.78%。可见本发明制得的CRB22除磷颗粒对高浓度磷废水具有较好的去除效果,可用于污水处理厂。

[0038] 实际水体(包括富营养化湖水、污水)中的情况更为复杂,在标准实验条件下具有良好去除效果的吸附剂并不一定在实际水体处理中具有同样好的效果,而根据实施例4和5的记载,本发明的CRB22除磷颗粒则在实际水体处理中同样表现出优异的除磷效果。

[0039] 以上所述,只是本发明的较佳实施例而已,本发明并不局限于上述实施方式,只要其以相同的手段达到本发明的技术效果,都应属于本发明的保护范围。在本发明的保护范围内其技术方案和/或实施方式可以有各种不同的修改和变化。

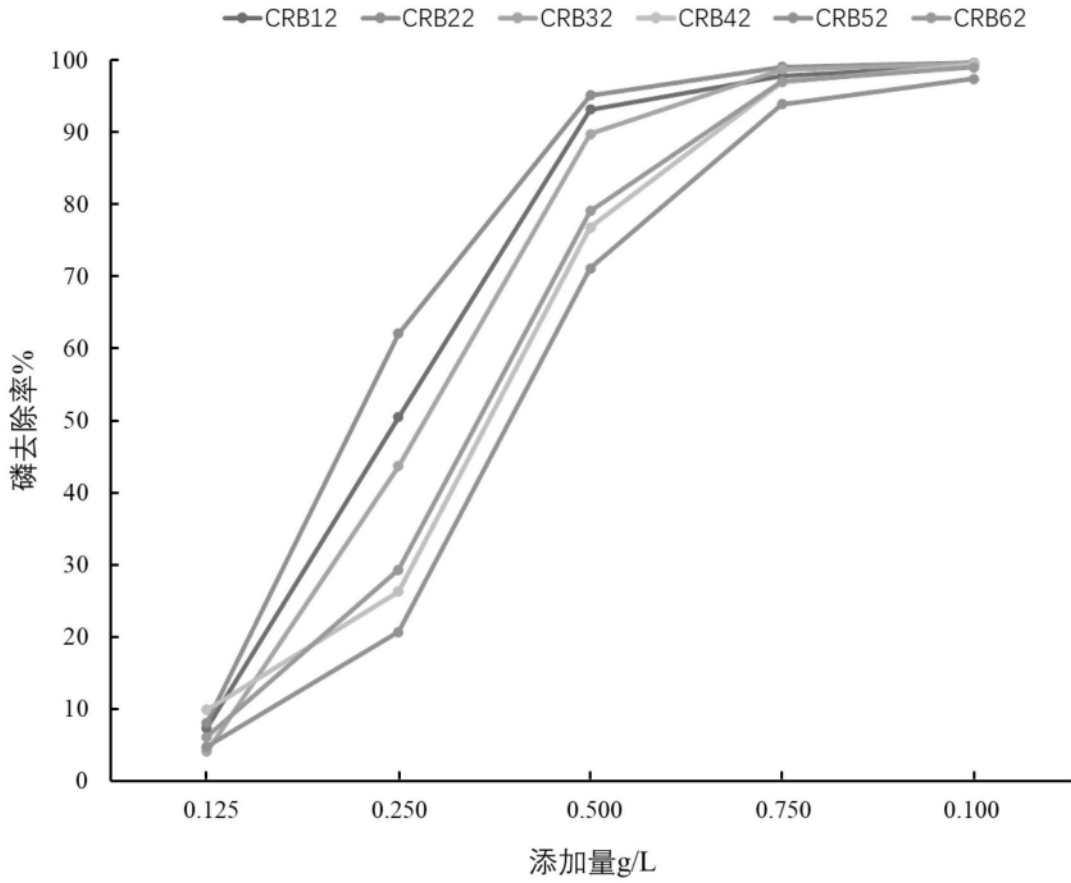


图1

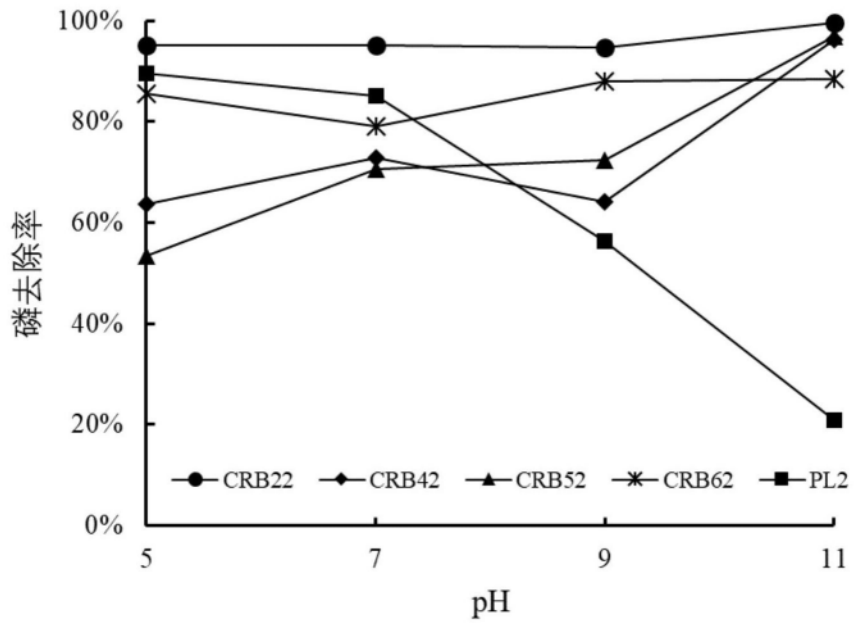


图2

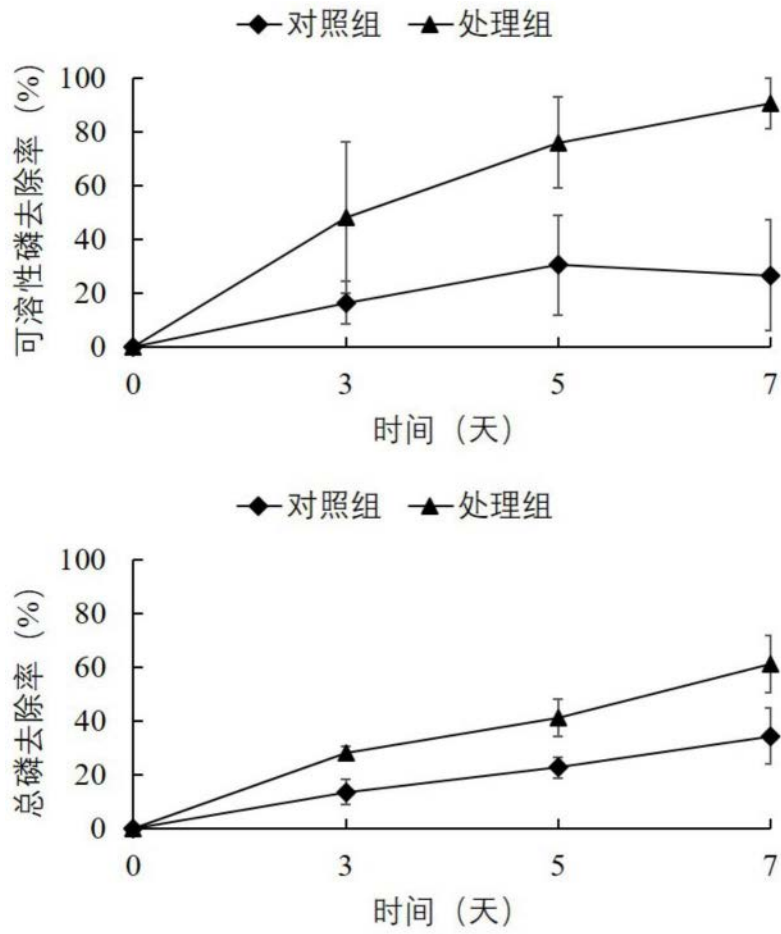


图3