



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108927109 B

(45)授权公告日 2020.09.01

(21)申请号 201810851712.2

CN 106975455 A,2017.07.25

(22)申请日 2018.07.30

CN 103611497 A,2014.03.05

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 105771881 A,2016.07.20

申请公布号 CN 108927109 A

CN 106179207 A,2016.12.07

(43)申请公布日 2018.12.04

CN 107456950 A,2017.12.12

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所

CN 105819443 A,2016.08.03

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

CN 105944672 A,2016.09.21

(72)发明人 王兵 连国奇 李心清 吕文强

Ying Yao et.al.“Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings”.《Journal of Hazardous Materials》.2011,第190卷第502页左栏第4段.

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

吕锡武等.“废旧石膏强化除磷能力及影响因素研究”.《2015年中国环境科学学会学术年会论文集(第二卷)》.2015,第2967-2971页.

52100

代理人 张行超

G. Lopes et.al.Increasing arsenic sorption on red mud by phosphogypsum addition..《Journal of Hazardous Materials》.2012,全文.

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

Warmadewanthi et.al.Phosphate Recovery from Wastewater of Fertiliser Industries.《CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS》.2017,全文.

B01J 20/28(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

C02F 103/32(2006.01)

(56)对比文件

CN 102092711 A,2011.06.15

CN 108993398 A,2018.12.14

CN 104673337 A,2015.06.03

审查员 张婷婷

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

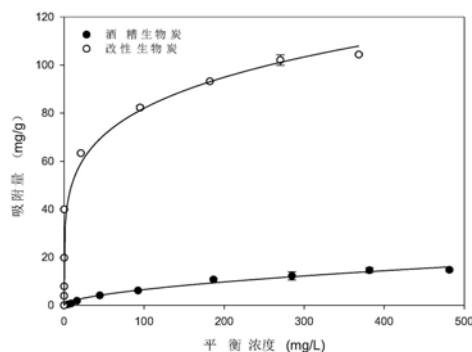
(54)发明名称

一种磷石膏改性生物炭方法及其应用

富营养化等问题,以及现有改性技术工艺复杂、反应过程繁琐、成本较高等问题。

(57)摘要

本发明公开了一种磷石膏改性生物炭及其应用,所述磷石膏改性生物炭的制备包括以下步骤:(1)将生物质烘干去除水分后研磨过筛备用;(2)将从磷石膏堆场采回的磷石膏烘干后备用;(3)按重量比例1~5:10取磷石膏与生物质粉末混合均匀,加水充分搅拌,使二者充分混匀,烘干得改性生物质备用;(4)在厌氧或缺氧条件下热解改性生物质制取改性生物炭,即为磷石膏改性生物炭;本发明能有效解决目前我国大量固体废弃物-磷石膏的综合利用及污水处理过程中水体



CN 108927109 B

1. 一种磷石膏改性生物炭,用于去除水中的磷,所述磷石膏改性生物炭的制备包括以下步骤:

(1) 将生物质烘干去除水分后研磨过筛备用,所述生物质为农林废弃物、酒糟或中药渣;

(2) 将从磷石膏堆场采回的磷石膏烘干后备用;

(3) 按重量比例1~5:10取磷石膏与生物质粉末混合均匀,加水充分搅拌,使二者充分混匀,烘干得改性生物质备用,其中加入的水与磷石膏、生物质混合物的比例V:W为3:2;

(4) 在厌氧或缺氧条件下热解改性生物质制取改性生物炭,即为磷石膏改性生物炭;

(5) 对制取的改性生物炭进行研磨过筛处理,所述筛的孔径为149~850 μm 。

2. 根据权利要求1所述的磷石膏改性生物炭,其特征在于:所述磷石膏与生物质的重量比例为1:2。

3. 根据权利要求1所述的磷石膏改性生物炭,其特征在于:步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)中的烘干温度均为105 $^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1所述的磷石膏改性生物炭,其特征在于:所述农林废弃物为牛粪或秸秆。

5. 根据权利要求1所述的磷石膏改性生物炭,其特征在于:步骤(4)改性生物质采用氮气吹扫的方式在马弗炉中热解,其中,氮气吹扫速率为1 L min^{-1} ,马弗炉内的升温梯度为2.5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$,在热解温度达到600 $^{\circ}\text{C}$ 后停留30 min。

一种磷石膏改性生物炭方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷石膏改性生物炭方法及其应用,属于固体废物处理与资源化利用技术领域。

背景技术

[0002] 固体废物处理技术的研发一直是环保领域研究的重点。贵州省白酒酿造和磷化工等优势产业已成为助推地方经济发展的重要支柱产业。这些优势产业在提升地方经济发展的同时,也产生了一系列的固体废物,且种类繁多,成分复杂,处理难度大。其中包括了酿酒企业产生的酒糟及磷化工企业产生的磷矿渣、磷石膏等。磷化工作为高能耗、重污染的产业,在给社会创造物质财富的同时,也在生产过程中消耗了大量资源和能源,产生了大量废弃物,这些废弃物若不加以综合利用,就会对环境造成严重污染,对人类健康形成危害。此外,随着我国白酒技术的发展以及燃料乙醇在全国范围内的推广使用,白酒及乙醇的年产量逐渐提高,作为生产的副产物——酒糟的产量也越来越大,酒糟的再利用已成为白酒行业亟需解决的问题。根据相关报道,近年来我国白酒的年产量达到了500万吨~600万吨,白酒糟的产量也达到了2100万吨。如何将白酒酿造过程中产生的大量酒糟加以综合利用将直接影响到白酒生产企业的可持续发展,同时也关系到国家相关的节粮政策的推广与落实。目前,贵州磷化工和白酒企业产生的“三废”大部分未得到合理回收利用,既浪费了资源,又污染了环境。如何将上述一系列固体废物进行减量化、无害化、资源化地处理及有效利用成为了当前很多企业亟需解决的关键技术难题。

[0003] 近年来,生物炭开始引起人们的关注。生物炭是将生物质(如农作物秸秆、林业废弃物等)或其衍生物等在高温厌氧的条件下热解而制得的一种富碳有机物质。生物炭因其具有较大的比表面积和较强的吸附能力,被认为是一种有效的吸附剂,被广泛应用于水质净化及污水处理中。通常情况下,新制备的原始生物炭的吸附能力相对较低。因此,要想提高生物炭的吸附能力,必需解决如何提高生物炭对水体中有机和无机污染物的吸附能力这一关键科学问题。生物炭改性技术即是一条很有潜力的途径。

[0004] 目前关于生物炭的研究报道相对较多,但大部分研究中所使用的生物炭材料均采用的是按传统生产工艺,即未经改性或物理化学方法修饰过的新制备的原始生物炭,这种原始生物炭制备过程粗犷,原材料来源及性质差异性较大,表面含氧官能团和电荷数量不高,对水体中的污染物的吸附能力较小。因此,需要对其进行改性处理,以此来提高其对水中污染物的吸附能力。目前,对生物炭进行改性和功能化处理,以满足不同领域的应用需求成为了当前该领域研发的热点。

[0005] 改性后的生物炭,其表面电荷数量和含氧官能团显著增加,离子交换量增强,大大提高了对水中污染物的吸附能力。已有的生物炭改性技术主要集中在对生物炭表面进行化学官能团的修饰,且主要应用在重金属元素(如:Cu、Cd、Pb、Zn)的吸附和废水治理上,且这些改性技术存在工艺复杂、反应过程繁琐、成本较高、可操作性不强等不足之处。理想的生物炭改性技术方法应该是环境友好、低成本、可操作性强、工艺简单地对生物炭进行批量化

改性,通过将固体废物资源化利用,以实现低成本、高效率的循环经济模式。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是:提供一种磷石膏改性生物炭及其应用,该技术方法具有操作简单、原材料易于获取、制造成本低廉、便于工业化生产等优点,能有效解决目前我国大量固体废弃物-磷石膏的综合利用及污水处理过程中水体富营养化等问题,以及现有改性技术工艺复杂、反应过程繁琐、成本较高等问题。

[0007] 本发明的技术方案是:一种磷石膏改性生物炭,所述磷石膏改性生物炭的制备包括以下步骤:

[0008] (1) 将生物质烘干去除水分后粉碎或研磨过筛备用;

[0009] (2) 将从磷石膏堆场采回的磷石膏烘干后备用;

[0010] (3) 按重量比例1~5:10取磷石膏与生物质粉末混合均匀,加水充分搅拌,使二者充分混匀,烘干得改性生物质备用;

[0011] (4) 在厌氧或缺氧条件下热解改性生物质制取改性生物炭,即为磷石膏改性生物炭。

[0012] 还包括步骤(5),对制取的改性生物炭进行研磨过筛处理。由于刚制备出的原始生物炭形状大小不一,而研磨是为了更好地过筛,使其均匀,这样有助于提高后续步骤中的改性效果。

[0013] 步骤(5)中筛的孔径为149~850 μm ,本发明中选择这一孔径范围的目的是在保证颗粒尺寸较为均匀的同时,能够最大化地提高生物炭的回收产率。

[0014] 所述磷石膏与生物质的重量比例为1:2,步骤(3)中加入的水与磷石膏、生物质混合物的比例V:W为3:2。此比例范围能够使生物质与磷石膏充分混匀,并在一定的湿度下被充分改性,兼顾了改性效果与节约材料成本的平衡。

[0015] 步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)中的烘干温度均为105 $^{\circ}\text{C}$ 。该种烘干方式既具有较好的烘干效果和速度,又能避免太高的烘温度影响改性生物炭的属性。

[0016] 所述生物质为农林废弃物、酒糟或中药渣。

[0017] 所述农林废弃物为牛粪或秸秆。

[0018] 步骤(4)改性生物质采用氮气吹扫的方式在马弗炉中热解,其中,氮气吹扫速率为1L min^{-1} ,马弗炉内的升温梯度为2.5 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$,在热解温度达到600 $^{\circ}\text{C}$ 后停留30min。经发明人实验对比发现,此条件下制备的改性生物炭其吸附性能最佳。因为在温度过低时,生物质不能彻底碳化,而当温度过高时,又会导致生物炭高度芳香化。同时对生物炭的产率、比表面积、pH等物理化学参数也有影响。

[0019] 本发明还提供一种将所述磷石膏改性生物炭用于去除水中的磷的应用。

[0020] 本发明的有益效果是:与现有技术相比,本发明中生物炭改性方法原料来源广泛、成本低廉、操作简单、易于工业化生产,制得的改性生物炭与改性之前的生物炭吸附性能相比,对水溶液中磷的吸附性能大大提高,且具有很好的稳定性。采用本发明可对生物炭进行批量化改性,具有较好的市场前景。同时,本发明利用磷石膏和酒糟作为原料生产磷石膏改性生物炭,能够有效地解决目前酿酒企业产生的酒糟及磷化工企业产生的磷矿渣、磷石膏废弃物的回收再利用问题,是一种以废治废的污水处理技术,可达到综合利用的目的,极大

地提高了酒糟及磷石膏的经济附加值。

附图说明

[0021] 图1为磷吸附量随废水中磷平衡浓度的变化；

[0022] 图2为酒糟生物炭改性、吸附前后SEM电镜扫描图。

具体实施方式

[0023] 下面结合附图及具体的实施例对发明进行进一步介绍：

[0024] 实施例1：

[0025] 一种磷石膏改性生物炭的制备方法，包括以下步骤：

[0026] (1) 将酒糟在105℃烘干去除水分后研磨过筛备用；

[0027] (2) 将从磷石膏堆场采回的磷石膏在105℃烘干后备用；

[0028] (3) 按重量比例1:10取磷石膏与酒糟混合均匀，按W:V固液比2:3加水充分搅拌，使二者充分混匀，105℃烘干得改性酒糟(即改性生物质)备用；

[0029] (4) 在厌氧或缺氧条件下热解改性酒糟制取生物炭，即为磷石膏改性生物炭。

[0030] (5) 对制取的改性生物炭进行研磨过筛处理，其中筛的孔径为149~850μm。

[0031] 实施例2：

[0032] 一种磷石膏改性生物炭的制备方法，包括以下步骤：

[0033] (1) 将中药渣在100℃烘干去除水分后研磨过筛备用；

[0034] (2) 将从磷石膏堆场采回的磷石膏在100℃烘干后备用；

[0035] (3) 按重量比例3:10取磷石膏与中药渣混合均匀，按W:V固液比2:3加水充分搅拌，使二者充分混匀，100℃烘干得改性中药渣(即改性生物质)备用；

[0036] (4) 在厌氧或缺氧条件下热解改性中药渣制取生物炭，即为磷石膏改性生物炭。

[0037] (5) 对制取的生物炭进行研磨过筛处理，其中筛的孔径为149~850μm。

[0038] 实施例3：

[0039] 一种磷石膏改性生物炭的制备方法，包括以下步骤：

[0040] (1) 将秸秆在120℃烘干去除水分后研磨过筛备用；

[0041] (2) 将从磷石膏堆场采回的磷石膏在120℃烘干后备用；

[0042] (3) 按重量比例1:2取磷石膏与秸秆混合均匀，按W:V固液比2:3加水充分搅拌，使二者充分混匀，120℃烘干得改性秸秆(即改性生物质)备用；

[0043] (4) 在厌氧或缺氧条件下热解改性秸秆制取生物炭，即为磷石膏改性生物炭。

[0044] (5) 对制取的生物炭进行研磨过筛处理，其中筛的孔径为149~850μm。

[0045] 本发明实施例1至3中改性生物质采用氮气吹扫的方式在马弗炉中热解，其中，氮气吹扫速率为1L min⁻¹，马弗炉内的升温梯度为2.5℃min⁻¹，在热解温度达到600℃后停留30min。

[0046] 通过过筛以后得到一定粒度范围的颗粒状改性生物炭，成本低廉，并且使用起来操作简单，可再生后重复使用。改性生物炭可采用直接与污水进行混合的方式进行水体中磷的去除；也可将改性生物炭制备成填充柱，以达到净化水质的目的。

[0047] 实验结果分析：根据实施例中的改性生物炭对水体中磷的去除结果，发现改性生

物炭较未改性生物炭对磷的吸附能力提高了约6倍,吸附量从20mg/g增加到120mg/g。同时,通过与其他常见吸附材料(如:改性蒙脱石、蛭石、白云石、凹凸棒石、改性硅藻土、改性生物质及活性碳等)对磷的吸附效果对比发现,大部分的吸附剂对磷的吸附能力介于5.2-52.08mg/g,远低于本发明中改性生物炭对磷的吸附能力。由此说明,本发明中的改性生物炭对水溶液中磷的吸附具有很好的效果及稳定性。

[0048] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

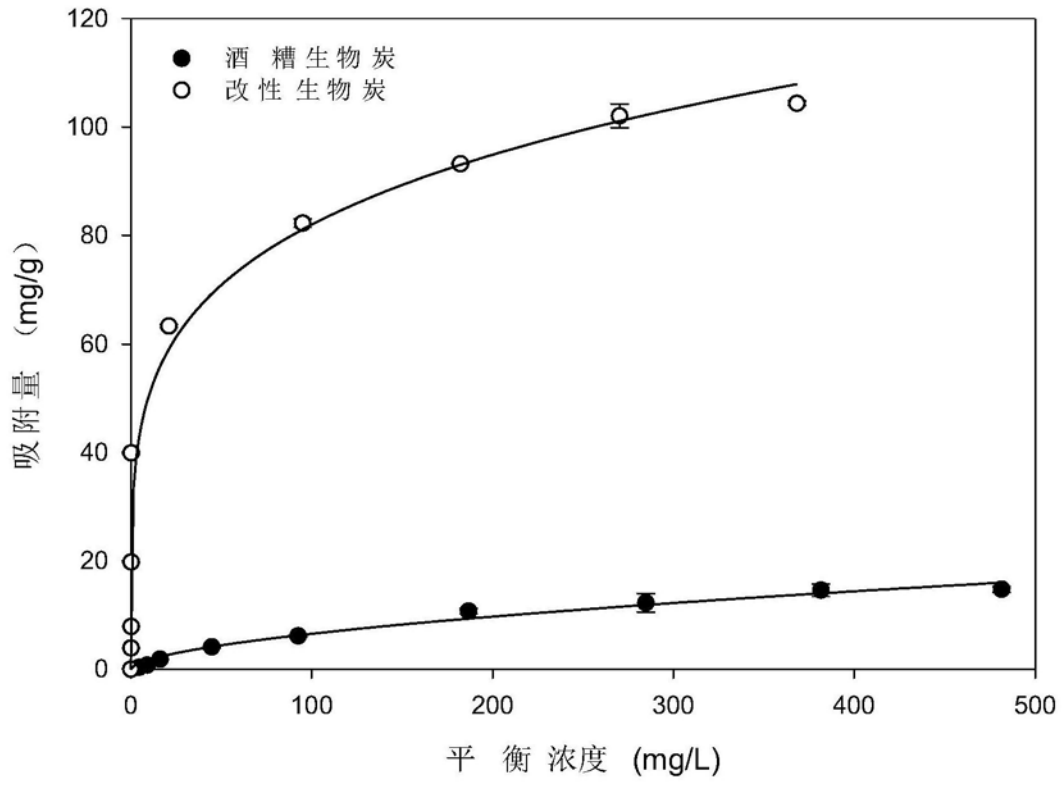
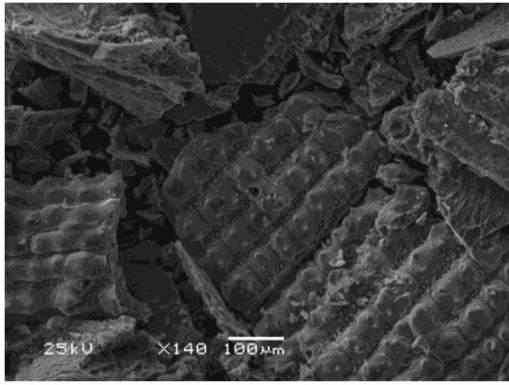
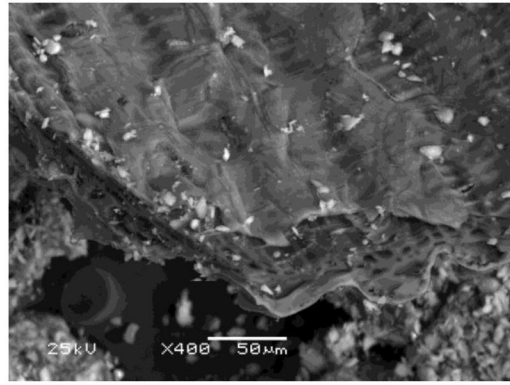


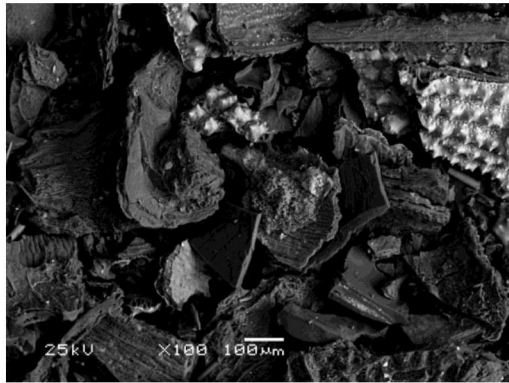
图1



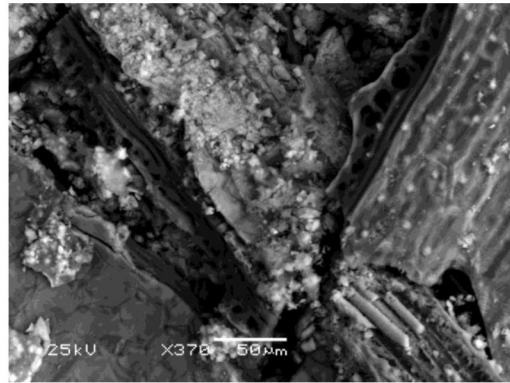
酒糟生物炭改性前



酒糟生物炭改性后



酒糟生物炭吸附磷后



改性生物炭吸附磷后

图2