



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115745098 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 11

(21) 申请号 202211418459.4

C01B 25/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.11.14

C02F 101/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115745098 A

(56) 对比文件

CN 101830550 A, 2010.09.15

CN 216687821 U, 2022.06.07

(43) 申请公布日 2023.03.07

JP 2003236563 A, 2003.08.26

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

李咏梅.《城镇污水磷回收与达标排放的工艺技术》.上海交通大学出版社, 2020, (第1版), 第145、148-149页.

(72) 发明人 廖鹏 张双龙 王敬富 陈敬安

审查员 何智媚

(74) 专利代理机构 北京盛广信合知识产权代理有限公司 16117

专利代理师 刘化帅

(51) Int. Cl.

C02F 1/463 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

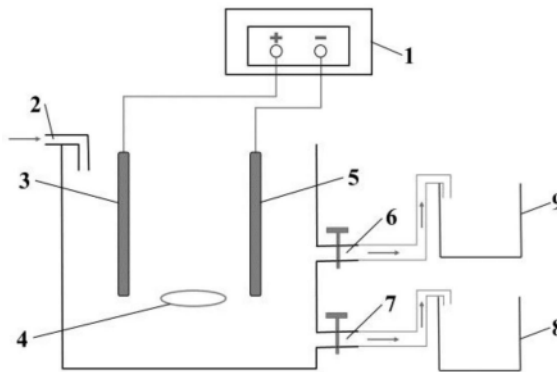
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法

(57) 摘要

本发明公开一种自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法,属于废水处理技术领域。所述方法为:通过外接电源利用较高电流在铁电絮凝体系中形成缺氧环境,使体系维持缺氧条件并能自主调节溶液pH,使体系产生的Fe(II)有效地和磷酸根(PO_4^{3-})反应形成高价值的蓝铁矿,高效实现了含磷废水中磷的去除及回收。



1. 一种自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - S1. 向电解池中通入含磷废水,使其与电解池阴、阳极接触;所述阴极和阳极为铁金属;所述含磷废水pH值为2;
 - S2. 对电解池添加外接电源,外接电源的正极和负极分别与阳极和阴极连接;
 - S3. 外接电源对电解池施加2-10A电流使体系形成缺氧环境,施加电流施加40-45min,不用额外设置除氧装置即可实现自动进入缺氧状态,促进蓝铁矿的形成,静置至溶液分层,将上清液与絮凝体悬浊液分离,即完成酸性含磷废水中磷的回收;S3中,体系达到缺氧条件时,溶解氧含量小于0.5mg/L。
2. 根据权利要求1所述的自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法,其特征在于,S1中,所述阳极为含铁量为90-100wt.%的铁阳极。
3. 根据权利要求1所述的自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法,其特征在于,S1中,所述含磷废水中含磷量为100-10000mg/L,电导率1-1000mS/cm。
4. 根据权利要求1所述的自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法,其特征在于,S1中,建立的体系为半封闭式或全封闭式。

一种自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法

技术领域

[0001] 本发明属于废水处理技术领域,具体涉及一种自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法。

背景技术

[0002] 磷作为一切生物体不可或缺的元素,参与并构成了生物体的代谢活动。同时,随着人口的不断增长及工业化进程的快速推进,人类对磷的需求也在剧增。但是,磷作为不可再生的资源正在被快速消耗,磷的储量在未来将面临被耗尽的风险。我国作为全球磷矿资源稀缺的国家之一,亟待解决磷资源短缺的问题。而含磷废水中因含有大量的磷被称之为“第二磷矿”。

[0003] 磷石膏大宗固废与喀斯特特殊地质背景相互作用,引发严重的地下水污染。磷石膏污染的地下水的平均总磷浓度可高达1000mg/L。因此,从中回收磷在一定程度上有效解决了磷资源短缺的问题,而且极大降低了水体富营养化的风险。

[0004] 目前,结晶法,生物法,离子交换法,化学沉淀及吸附法被用于含磷废水中磷的回收,其中以结晶法回收磷发展较为成熟并广泛应用,例如,鸟粪石($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)和羟基磷酸钙($Ca_5(OH)(PO_4)_3$)。但鸟粪石结晶法这种回收工艺要在高碱度和高镁含量的苛刻条件下才能完成,不但回收效率低,同时回收产物的价值也不高。

[0005] 反观蓝铁矿结晶法回收磷,其有着工艺条件适中、产物价值高及效率高等优点,是当前最具有优势的磷回收技术。蓝铁矿($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$)是一种稳定性较高的化合物,有着相当高的经济效益。

[0006] 中国发明专利CN110902781A装置在发电的同时将磷有效去除,其缺点在于难以控制磷去除效率,同时不适用于高磷和低磷废水的处理。在磷含量高的废水处理过程中将面临较长的周期,低磷含量废水中由于离子浓度也低,将会影响装置中电流,从而进一步影响去除效果。

[0007] 中国发明专利CN114804304A通过电解法有效去除了废水中的磷并回收,实现了对较宽磷浓度范围内含磷废水中磷的去除。但是,该方法在处理酸性磷石膏渗滤废水(pH=2-3)时存在很大的弊端就是难以将阳极池中废水的pH升高至蓝铁矿形成的最佳pH值(6-9),同时需要在装置中不断通入氮气来实现缺氧环境和需要离子交换膜来分阴阳两极室,在一定程度上增加了该系统的运行成本。

发明内容

[0008] 有鉴于此,本发明提出一种自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法,通过外接电源,利用较高电流在铁电絮凝体系中形成缺氧环境,使其在暴露于空气中即可形成及维持缺氧条件和调节溶液pH值,最终体系产生的Fe(II)有效地和磷酸根(PO_4^{3-})反应形成高价值的蓝铁矿,高效实现了含磷废水中磷的去除及回收。

[0009] 为实现上述目的,本发明提出如下技术方案:

[0010] 一种自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法,包括以下步骤:

[0011] S1.向电解池中通入含磷废水,使其与电解池阴、阳两极接触,外接电源的正极和负极分别与阳极和阴极连接;所述阴极和阳极为铁金属;

[0012] S2.对电极施加电流使铁金属电极腐蚀产生亚铁离子,亚铁离子产生速率超过空气中溶解氧扩散速率时,电解液中即可形成缺氧环境;

[0013] S3.电解反应结束后,断开电源并将电解液静置至溶液分层,上清液为含磷量<0.5mg/L的清水,可以排出;

[0014] S4.上一步中的沉淀含有高纯度磷铁矿,对沉淀回收即可完成废水中磷的回收。

[0015] 进一步地,S1中,所述阳极为含铁量为90-100wt.%的铁阳极。

[0016] 进一步地,S1中,所述含磷废水中含磷量为100-10000mg/L,pH值为酸性,即pH小于7;电导率1-1000mS/cm。

[0017] 进一步地,S1中,建立的体系为半封闭式或全封闭式。

[0018] 进一步地,S3中,所述电流为0.2-10A。

[0019] 进一步地,S3中,体系达到缺氧条件时,溶解氧含量小于0.5mg/L。

[0020] 当对外接电源施加电流时,铁阳极失去电子形成亚铁离子,并迅速消耗体系中的溶解氧形成缺氧环境;阴极生成的氢氧根使体系中pH逐渐升高至形成蓝铁矿的最佳值(6-9),此时废水中的磷与亚铁离子反应并生成沉淀,形成蓝铁矿,达到了回收磷的目的。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0022] 1、本发明提供的自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法,与现有的技术相比,装置简单且易于操作管理,并且不添加任何化学试剂,对较宽磷浓度范围的含磷废水有着较好的去除效果;

[0023] 2、本发明提供的自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法,不用额外设置除氧装置即可实现自动进入缺氧状态,促进蓝铁矿的形成,一定程度上可减少经济投入。

[0024] 3、本发明提供的自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法,适用于较宽pH范围含磷废水的处理,对酸性的含磷废水有着自动调节升高pH的功能。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0026] 图1为序批式缺氧电絮凝技术的整体示意图;其中,1直流电源;2进水口;3铁阳极;4搅拌器;5铁阴极;6上排水口;7下排水口;8悬浊液收集装置;9上清液收集装置;

[0027] 图2为连续流式缺氧电絮凝技术的整体示意图;其中,2进水口;3铁网阳极;5铁网阴极;10导气孔;6上排水口;7下排水口;

[0028] 图3为缺氧电絮凝运行期间溶解氧的变化情况;

[0029] 图4为缺氧电絮凝运行期间pH的变化情况。

具体实施方式

[0030] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0031] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0032] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与本发明所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0033] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本申请说明书和实施例仅是示例性的。

[0034] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0035] 本发明提供的方法具有以下特点:a)装置简单易操作、pH要求低、不添加任何化学试剂、去除效率高、资源回收价值高;b)不需要附加除氧装置即可形成缺氧环境,并且自动调节酸性含磷废水pH至中性;c)可以通过调节电流大小实现蓝铁矿含量的精确调控,形成的蓝铁矿易于沉淀分离且稳定性高。具体技术方案如下:

[0036] 一种自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法,包括以下步骤:

[0037] S1.向电解池中通入含磷废水,使其与电解池阴、阳两极接触,外接电源的正极和负极分别与阳极和阴极连接;所述阴极和阳极为铁金属;

[0038] S2.对电极施加电流使铁金属电极腐蚀产生亚铁离子,亚铁离子产生速率超过空气中溶解氧扩散速率时,电解液中即可形成缺氧环境;

[0039] S3.电解反应结束后,断开电源并将电解液静置至溶液分层,上清液为含磷量<0.5mg/L的清水,可以排出;

[0040] S4.上一步中的沉淀含有高纯度磷铁矿,对沉淀回收即可完成废水中磷的回收。

[0041] 在一些优选实施例中,S1中,所述阳极为含铁量为90-100wt.%的铁阳极。

[0042] 在一些优选实施例中,S1中,所述含磷废水中含磷量为100-10000mg/L,优选为1000mg/L、2000mg/L;pH值为酸性,即pH小于7,优选为2、2.5;电导率1-1000mS/cm。

[0043] 在一些优选实施例中,S1中,建立的体系为半封闭式或全封闭式。

[0044] 在一些优选实施例中,S3中,所述电流为0.2-10A,优选为2A。施加电流施加为40-45min,优选为45min。

[0045] 在一些优选实施例中,S3中,体系达到缺氧条件时,溶解氧含量小于0.5mg/L。

[0046] 当对外接电源施加电流时,铁阳极失去电子形成亚铁离子,并迅速消耗体系中的溶解氧形成缺氧环境;阴极生成的氢氧根使体系中pH逐渐升高至形成蓝铁矿的最佳值(6-

9),此时废水中的磷与亚铁离子反应并生产沉淀,形成蓝铁矿,达到了回收磷的目的。

[0047] 下面将结合附图和具体的实施方式对本发明做进一步介绍说明,但是本发明的保护范围不局限于所述实施例。

[0048] 本发明所述的半封闭体系,是指除了一些必要的装置外,不需要额外添加覆盖。以下实施例采用的是半封闭体系,因为该反应体系可以实现自动厌氧,封闭体系反而不利于排出产生的气体。

[0049] 实施例1

[0050] 序批式处理含磷废水并以蓝铁矿形式回收(装置如图1,半封闭体系)。

[0051] 一种自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法,步骤如下:

[0052] S1.将pH为2、磷含量为1000mg/L、电导率为10mS/cm的含磷废水通过进水口2导入反应池中,使含磷废水与含铁量为99wt.%的铁阳极3和阴极5接触,同时启动搅拌器4使其混合均匀;

[0053] S2.通过导线将铁阳极3连接到外加直流电源1的正极,将阴极5连接到外加电源1的负极;

[0054] S3.启动直流电源装置,对外接直流电源施加2A的电流,铁阳极3失电子形成大量亚铁离子,亚铁离子在被氧化成三价铁离子过程中会消耗溶液中的溶解氧,使溶液中的溶解氧下降到0.2mg/L以下,形成缺氧环境;阴极生成的氢氧根使体系中pH逐渐上升;

[0055] S4.关掉电源、停止电解,静置,待上清液与絮凝体悬浊液分层后,将二者分离;

[0056] S5.将上清液通过排水口6导入上清液收集装置9中,剩下的下层絮凝体悬浊液通过排水口7导入悬浊液收集装置8中;

[0057] S6.对絮凝体悬浊液进行浓缩干燥处理,得到高纯度蓝铁矿,即完成酸性含磷废水中磷的回收。

[0058] 经检测,利用上述方法,废水中磷的去除率达到99.9%,排出的上清液为水,水中磷含量小于0.5mg/L。

[0059] 实施例2

[0060] 连续流式处理含磷废水并以蓝铁矿形式回收(装置如图2,半封闭体系)。

[0061] 一种自发缺氧铁电絮凝回收酸性含磷废水中磷的方法,步骤如下:

[0062] S1.使用蠕动泵将pH为2、磷含量为1000mg/L、电导率为10mS/cm的含磷废水通过进水口1导入反应池中,使含磷废水与含铁量为99wt.%的铁网阳极2和阴极3接触并充满整个反应池;

[0063] S2.通过导线将铁网阳极2连接到外加直流电源的正极,将阴极3连接到外加电源的负极;

[0064] S3.启动直流电源装置,对外接直流电源施加10A的电流,铁网阳极2失电子形成大量亚铁离子,亚铁离子在被氧化成三价铁离子过程中会消耗溶液中的溶解氧,使溶液中的溶解氧下降到0.2mg/L以下,形成缺氧环境;阴极生成的氢氧根使体系中pH逐渐上升(最高升至11),电解45min;

[0065] S4.电解过程中,阴极产生气体从导气孔4排出,生成大量絮凝体会被水流和气泡带动上升,在重力及接触到导气孔4挡板后会又下沉,达到固液分离的目的;

[0066] S5.将上清液通过上排水口6溢流入收集装置中,反应池中剩下的下层絮体悬浊液

通过下排水口7导入悬浊液收集装置中；

[0067] S6.对絮凝体悬浊液进行浓缩干燥处理,得到高纯度蓝铁矿,即完成酸性含磷废水中磷的回收。

[0068] 经检测,利用上述方法,废水中磷的去除率达到99.9%。

[0069] 图3为实施例1步骤S3中缺氧条件下絮凝体体系中溶解氧随时间的变化情况。从图中可以看出,通入电流后,体系反应到20min左右即可使体系进入到较严格的缺氧条件中,体系在后续的运行中溶解氧的浓度都将在较低下水平,极大地促进了蓝铁矿的形成。

[0070] 图4为实施例1步骤S3中缺氧条件下絮凝体体系中pH随时间的变化情况。从图中可以看出,对于较低pH的含磷废水,在装置通电后的40min左右pH即可升高至6-9(蓝铁矿生成的最佳pH范围),并且在后续反应过程中体系的pH保持在蓝铁矿的生成的最佳范围。

[0071] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

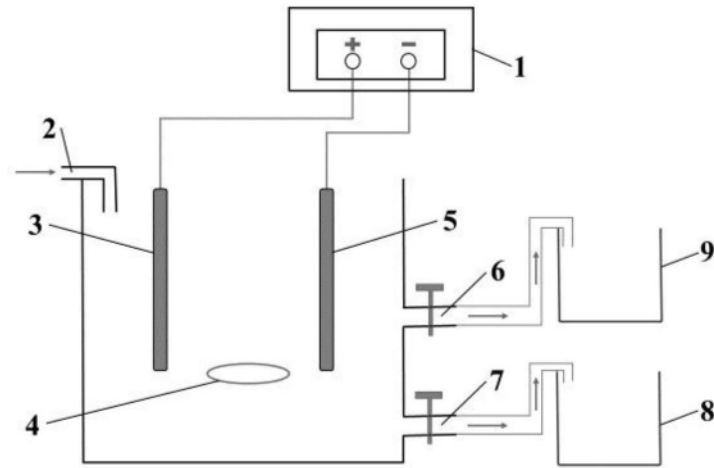


图1

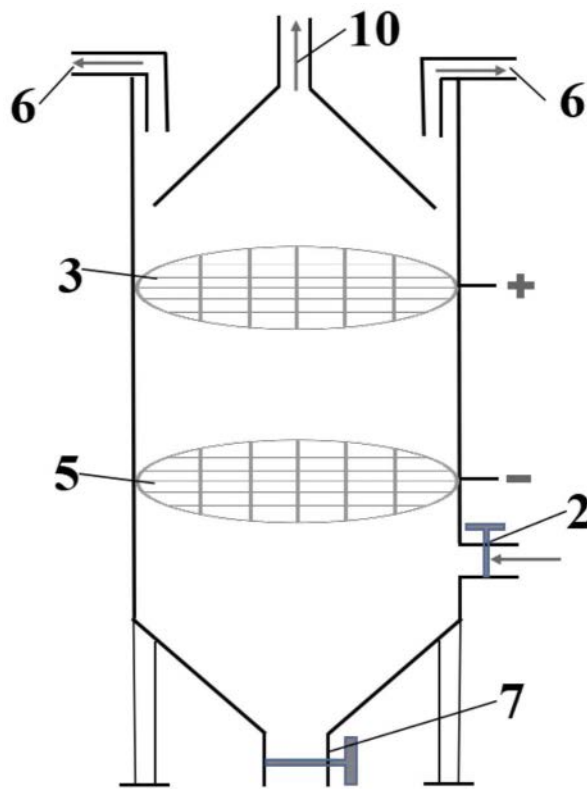


图2

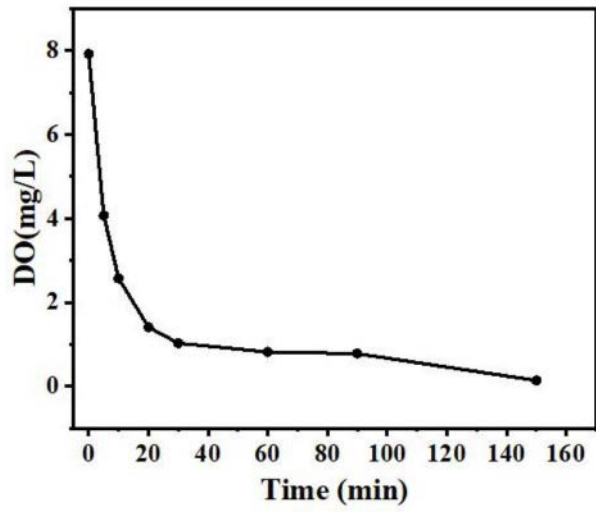


图3

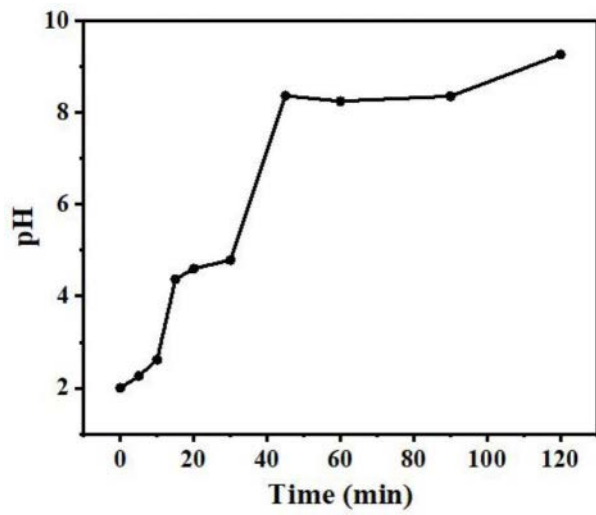


图4