



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116062886 A

(43) 申请公布日 2023.05.05

(21) 申请号 202310109160.9

(22) 申请日 2023.02.14

(71) 申请人 苏州方舟环保科技有限公司

地址 215125 江苏省苏州市中国(江苏)自  
由贸易试验区苏州片区苏州工业园区  
若水路388号D302、D302-1室

(72) 发明人 陈振国 穆道军 李一凡 李云超  
张金沙 朱晓萍 练敏

(74) 专利代理机构 南通国鑫智汇知识产权代理  
事务所(普通合伙) 32606

专利代理师 刘玉洁

(51) Int. Cl.

C02F 3/28 (2023.01)

C02F 101/16 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种污染河道水深度脱氮填料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及脱氮填料技术领域,具体为一种污染河道水深度脱氮填料及其制备方法。包括以下步骤:步骤1:将含硫尾矿与石灰石、钛溶胶混合,高温活化,得到含硫粉末;步骤2:将污泥与过氧化物钙复合物、氢氧化钾混合,热解,得到生物炭;以生物炭为模板,以铝和铁为金属盐,引入硫化锌,引入碳源,得到生物炭/LDH复合物;将其与聚乙烯醇中交联包封,得到缓释碳源;步骤3:将含硫粉末、缓释碳源、磷酸氢二铝依次加入之去离子水中,混合均匀;置于制丸机中制丸,干燥,得到深度脱氮填料。方案中,通过优化含硫粉末和缓释碳源,两者协同,平衡异养反硝化、自养反硝化过程,从而得到了一种脱氮效率高的污染河道水用深度脱氮填料。

1. 一种污染河道水深度脱氮填料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

步骤1:将含硫尾矿与石灰石、钛溶胶混合,活化,得到含硫粉末;

步骤2:将污泥与过氧化钙复合物、氢氧化钾混合,热解,得到生物炭;以生物炭为模板,以铝和铁为金属盐,引入硫化锌,引入碳源,得到生物炭/LDH复合物;将其与聚乙烯醇中交联包封,得到缓释碳源;

步骤3:将含硫粉末、缓释碳源、磷酸氢二铝依次加入之去离子水中,混合均匀;置于制丸机中制丸,干燥,得到深度脱氮填料。

2. 根据权利要求1所述的一种污染河道水深度脱氮填料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:所述深度脱氮填料包括以下物质:按照质量份数计,含硫粉末65~70份、缓释碳源24~26份、磷酸二氢铝6~9份。

3. 根据权利要求1所述的一种污染河道水深度脱氮填料的制备方法,其特征在于:所述含硫尾矿与石灰石、钛溶胶的质量比为7:(2~2.5):(0.5~1);活化的温度为350~400℃,活化时间为1~1.5小时。

4. 根据权利要求1所述的一种污染河道水深度脱氮填料的制备方法,其特征在于:钛溶胶的制备方法为:将钛酸丁酯、冰醋酸、无水乙醇、硝酸铈依次加入至去离子水中,搅拌均匀,在微波反应器中,600W老化25~35分钟,得到钛溶胶。

5. 根据权利要求1所述的一种污染河道水深度脱氮填料的制备方法,其特征在于:步骤2中,过氧化钙复合物的制备方法为:将氯化钙和茶多酚按照质量比为1:(0.1~0.2)依次分散在乙醇中,加入氨水,加入35%的过氧化氢,搅拌过夜,洗涤干燥,得到过氧化钙复合物。

6. 根据权利要求1所述的一种污染河道水深度脱氮填料的制备方法,其特征在于:步骤2的具体过程为:将污泥与过氧化钙复合物、氢氧化钾混合,热解,得到生物炭;将生物炭超声分散在金属盐溶液,加入硫化锌,在75~90℃下搅拌均匀;降温70~75℃,滴加碳源溶液,分散均匀;加入氢氧化钠调节pH=9~9.2,搅拌12~14小时,洗涤干燥;得到生物炭/LDH复合物;将其与聚乙烯醇分散在去离子水中,搅拌混合,得到混合液,将其滴入氯化钙和硼酸的混合液中,搅拌交联,洗涤干燥,得到缓释碳源。

7. 根据权利要求5所述的一种污染河道水深度脱氮填料的制备方法,其特征在于:步骤2中,生物炭制备过程中,每1g污泥中,引入0.25~0.3g过氧化钙复合物,0.1~0.15g氢氧化钾;热解温度为500~600℃,时间为2~3小时。

8. 根据权利要求5所述的一种污染河道水深度脱氮填料的制备方法,其特征在于:步骤2中,金属盐溶液的浓度为15~18wt%,金属盐为质量比为1:(2~2.6)的氯化亚铁、氯化铝;生物炭与金属盐的质量比为1:15~18。

9. 根据权利要求5所述的一种污染河道水深度脱氮填料的制备方法,其特征在于:步骤2中,硫化锌加入量占生物炭的15~25wt%;碳源包括质量比为(0.4~0.5):(0.04~0.05)的羧甲基纤维素钠和乙酸钠。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的一种污染河道水深度脱氮填料的制备方法制备得到的深度脱氮填料。

## 一种污染河道水深度脱氮填料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及脱氮填料技术领域,具体为一种污染河道水深度脱氮填料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 目前,水污染的脱氮过程主要依赖于生物硝化和反硝化过程。在河道污水中,由于碳源含量低,使得反硝化过程中碳源严重不足,而含碳浓度直接影响了反硝化的效率,因此碳源不足会使得反硝化效率严重下降。

[0003] 现有技术中,一般分为异养反硝化工艺和自养反硝化过程。其中,异养反硝化技术的脱氮能力虽然很强,但是存在碳源引入量多、污泥产量多等缺点;而自养反硝化虽然不用额外引入碳源,而是使用硫作为供电子元素,但是存在脱氮效率弱,微生物生长慢等问题。而新型异养-自养反硝化脱氮可以有效综合两种方法存在的缺点,但是如何平衡利用异养反硝化体系中的缓释碳源驱动自养反硝化体系,提高脱氮效率仍然是存在的难点。现有的异养-自养反效果过程中,一味追求不引入碳源或引入高分子固体碳源,对于污染河道水来说,一是含碳量极低,碳源严重不足,二是脱氮过程温度较低(25℃左右),如果不额外引入碳源的话,反硝化速率很低,而高分子碳源的分解需要时间和菌类的转化形成小分子碳源,使得脱氮效率下降。与此同时,现有碳源要么是释放较快的液体碳源,存在污泥产量的风险,要么释放较慢的固体缓释碳源,存在增加化学需氧量的风险。

[0004] 综上,解决上述问题,制备一种污染河道水深度脱氮填料具有重要价值。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种污染河道水深度脱氮填料及其制备方法,以解决上述背景技术中提出的问题。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明提供如下技术方案:

一种污染河道水深度脱氮填料的制备方法,包括以下步骤:

步骤1:将含硫尾矿与石灰石、钛溶胶混合,高温活化,得到含硫粉末;

步骤2:将污泥与过氧化钙复合物、氢氧化钾混合,热解,得到生物炭;以生物炭为模板,以铝和铁为金属盐,引入硫化锌,引入碳源,得到生物炭/LDH复合物;将其与聚乙烯醇中交联包封,得到缓释碳源;

步骤3:将含硫粉末、缓释碳源、磷酸氢二铝依次加入之去离子水中,混合均匀;置于制丸机中制丸,干燥,得到深度脱氮填料。

[0007] 较为优化地,包括以下步骤:所述深度脱氮填料包括以下物质:按照质量份数计,含硫粉末65~70份、缓释碳源24~26份、磷酸二氢铝6~9份。

[0008] 较为优化地,所述含硫尾矿与石灰石、钛溶胶的质量比为7:(2~2.5):(0.5~1);高温活化的温度为350~400℃,活化时间为1~1.5小时。

[0009] 较为优化地,钛溶胶的制备方法为:将钛酸丁酯、冰醋酸、无水乙醇、硝酸铈依次加

入至去离子水中,搅拌均匀,在微波反应器中,600W老化25~35分钟,得到钛溶胶。

[0010] 较为优化地,步骤2中,过氧化钙复合物的制备方法为:将氯化钙和茶多酚按照质量比为1:(0.1~0.2)依次分散在乙醇中,加入氨水,加入35%的过氧化氢,搅拌过夜,洗涤干燥,得到过氧化钙复合物。

[0011] 较为优化地,步骤2的具体过程为:将污泥与过氧化钙复合物、氢氧化钾混合,热解,得到生物炭;将生物炭超声分散在金属盐溶液,加入硫化锌,在75~90℃下搅拌均匀;降温70~75℃,滴加碳源溶液,分散均匀;加入氢氧化钠调节pH=9~9.2,搅拌12~14小时,洗涤干燥;得到生物炭/LDH复合物;将其与聚乙烯醇分散在去离子水中,搅拌混合,得到混合液,将其滴入氯化钙和硼酸的混合液中,搅拌交联,洗涤干燥,得到缓释碳源。

[0012] 较为优化地,步骤2中,生物炭制备过程中,每1g污泥中,引入0.25~0.3g过氧化钙复合物,0.1~0.15g氢氧化钾;热解温度为500~600℃,时间为2~3小时。

[0013] 较为优化地,步骤2中,金属盐溶液的浓度为15~18wt%,金属盐为质量比为1:(2~2.6)的氯化亚铁、氯化铝;生物炭与金属盐的质量比为1:15~18。

[0014] 较为优化地,步骤2中,硫化锌加入量占生物炭的15~25wt%;碳源包括质量比为(0.4~0.5):(0.04~0.05)的羧甲基纤维素钠和乙酸钠。

[0015] 较为优化地,一种污染河道水深度脱氮填料的制备方法制备得到的深度脱氮填料。其中,深度脱氮填料的粒径约为18~22mm。

[0016] 本技术方案中,通过以含硫尾矿为主体作为硫供电子,并制备得到以生物炭/LDH为框架的缓释碳源;两者协同,利用缓释碳源中的铁离子的释放、提高基于碳源的异养反硝化,促进了硫自养反硝化;从而得到了一种脱氮效率高的污染河道水用深度脱氮填料。

[0017] 其中,方案中,以含硫尾矿作为硫电子供体的主要物质,含硫尾矿的利用可以降低资源的浪费和环境污染。将含硫尾矿与石灰石、钛溶胶活化,利用钛溶胶中掺铈的二氧化钛,可以促进石灰石对含硫尾矿的活化,显著提高含硫尾矿中硫的利用率;同时引入了掺铈的二氧化碳,可以有效增强反硝化效率;促进脱氮过程。

[0018] 方案中,以生物炭为污泥为主体,并通过加入过氧化钙复合物和氢氧化钾活化得到的,其中过氧化钙复合物是以茶多酚和氯化钙制备得到的,利用茶多酚表面的酚羟基,可以与氯化钙中钙整合,从而制备得到一种可以缓释氧气的过氧化钙复合物,利用其缓释氧气的性质,在生物炭制备过程中,可以有效使得生物炭中存在含氧基团,增加吸附的活性位点,从而增加脱氮效率,同时含氧基团可以有效螯合金属离子,便于与LDH的界面黏附;同时,热解过程中氧气的作用,可以使得生物炭的孔隙增加,有效提高生物炭的孔隙率,增强碳源的缓释性能,促进增加微生物的丰度。而以生物炭为基底,制备双层金属氧化物(LDH),形成的生物炭/LDH,相较于同时引入两种物质,具有更高好的吸附性能,可以有效除杂,提高脱氮效率;且可以有效增强碳源的缓释性能,提高脱氮效率。

[0019] 其中,碳源使用的是大小分子的碳源,包括乙酸钠、羧甲基纤维素钠,其中,小分子的乙酸钠可以由于分子量较低,可以有效与生物炭中钾产生钠钾交换,承装在生物炭中,从而有效缓释,而大分子羧甲基纤维素钠是一种离子型纤维素胶,其可以与LDH中含有的大量的羟基产生氢键键合,并利用羧甲基纤维素钠与聚乙烯醇之间的交联包封,得到稳定缓释的碳源,有效辅助提高脱氮效率。

[0020] 其中,双层金属氧化物是由二价金属氯化亚铁、三价金属氯化铝制备得到的,而硫

化锌的引入,硫化锌的引入,可以避免二价铁在填料制备过程的氧化,可以很好地缓释二价铁,提高硫自养反硝化,且锌粒子可以提高生物炭对氨氮的吸附,降低总氮,提高脱氮率。

[0021] 方案中,含硫粉末和缓释碳源之间需要控制,因为二价铁和碳源的引入,可以促进硫的自养反硝化,而自养反硝化过程中产生的硫酸盐会消耗降低脱氮过程中的pH,而异养反硝化过程则会提高pH,两个过程,在缓释碳源的稳定释放下,维持了脱氮过程的平衡,抑制了硫酸盐的积累和碳源的二次污染。

### 实施方式

[0022] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范畴。

### 实施例

[0023] 步骤1:(1)将40g钛酸丁酯、80g冰醋酸、60g无水乙醇、20g硝酸铈依次加入至800g去离子水中,搅拌均匀,在微波反应器中,600W老化30分钟,得到钛溶胶。(2)将7kg含硫尾矿与2kg石灰石、1kg钛溶胶混合,氮气氛围下,以400℃活化1小时,得到含硫粉末;

步骤2:(1)将100g氯化钙和15g茶多酚依次分散在1Lg乙醇中,加入80mL的1mol/L的氨水,加入20mL的35%的过氧化氢,搅拌12小时,洗涤干燥,得到过氧化钙复合物,可等比例放大;

(2)将10kg污泥与2.8kg过氧化钙复合物、1.2kg氢氧化钾混合均匀,氮气氛围下,以2℃/min的速率上升至200℃,以5℃/min的速率升至600℃,热解2小时;得到生物炭;

(3)将1kg生物炭超声分散在浓度为16wt%的金属盐溶液(含有5kg氯化亚铁、11kg氯化铝,去离子水为溶剂),加入0.2kg硫化锌,在85℃下搅拌15分钟;降温75℃,滴加浓度为5.5wt%碳源溶液(0.5kg羧甲基纤维素钠、0.05kg乙酸钠,去离子水为溶剂),分散均匀;加入5mol/L的氢氧化钠调节pH=9.2,搅拌12小时,洗涤干燥,制备得到生物炭/LDH复合物;将1kg生物炭/LDH复合物、与2kg聚乙烯醇分散在去离子水中,设置温度为95℃搅拌均匀,得到混合液,将混合液滴入氯化钙和硼酸的混合液(4kg氯化钙、4kg硼酸、10kg去离子水),搅拌24小时,洗涤干燥,得到缓释碳源。

[0024] 步骤3:按质量份数计,将67份含硫粉末、25份缓释碳源、8份磷酸氢二铝依次加入去离子水中,混合均匀;置于制丸机中制丸,干燥,得到深度脱氮填料。

### 实施例

[0025] 步骤1:(1)将40g钛酸丁酯、80g冰醋酸、60g无水乙醇、20g硝酸铈依次加入至800g去离子水中,搅拌均匀,在微波反应器中,600W老化30分钟,得到钛溶胶。(2)将7kg含硫尾矿与2.5kg石灰石、0.5kg钛溶胶混合,氮气氛围下,以400℃活化1小时,得到含硫粉末;

步骤2:(1)将100g氯化钙和15g茶多酚依次分散在1Lg乙醇中,加入80mL的1mol/L的氨水,加入20mL的35%的过氧化氢,搅拌12小时,洗涤干燥,得到过氧化钙复合物,可等比例放大;

(2)将10kg污泥与2.5kg过氧化钙复合物、1.5g氢氧化钾混合均匀,氮气氛围下,以2°C/min的速率上升至200°C,以5°C/min的速率升至600°C,热解2小时;得到生物炭;

(3)将1kg生物炭超声分散在浓度为15wt%的金属盐溶液(含有5kg氯化亚铁、10kg氯化铝,去离子水为溶剂),加入0.15kg硫化锌,在85°C下搅拌15分钟;降温75°C,滴加浓度为4.5wt%碳源溶液(0.4kg羧甲基纤维素钠、0.05kg乙酸钠,去离子水为溶剂),分散均匀;加入5mol/L的氢氧化钠调节pH=9.2,搅拌12小时,洗涤干燥,制备得到生物炭/LDH复合物;将1kg生物炭/LDH复合物、与2kg聚乙烯醇分散在去离子水中,设置温度为95°C搅拌均匀,得到混合液,将混合液滴入氯化钙和硼酸的混合液(4kg氯化钙、4kg硼酸、10kg去离子水),搅拌24小时,洗涤干燥,得到缓释碳源。

[0026] 步骤3:按质量份数计,将65份含硫粉末、26份缓释碳源、9份磷酸氢二铝依次加入之去离子水中,混合均匀;置于制丸机中制丸,干燥,得到深度脱氮填料。

### 实施例

[0027] 步骤1:(1)将40g钛酸丁酯、80g冰醋酸、60g无水乙醇、20g硝酸铈依次加入至800g去离子水中,搅拌均匀,在微波反应器中,600W老化30分钟,得到钛溶胶。(2)将7kg含硫尾矿与2.2kg石灰石、0.8kg钛溶胶混合,氮气氛围下,以400°C活化1小时,得到含硫粉末;

步骤2:(1)将100g氯化钙和15g茶多酚依次分散在1Lg乙醇中,加入80mL的1mol/L的氨水,加入20mL的35%的过氧化氢,搅拌12小时,洗涤干燥,得到过氧化钙复合物,可等比例放大;

(2)将10kg污泥与3kg过氧化钙复合物、1g氢氧化钾混合均匀,氮气氛围下,以2°C/min的速率上升至200°C,以5°C/min的速率升至600°C,热解2小时;得到生物炭;

(3)将1kg生物炭超声分散在浓度为18wt%的金属盐溶液(含有5kg氯化亚铁、13kg氯化铝,去离子水为溶剂),加入0.25kg硫化锌,在85°C下搅拌15分钟;降温75°C,滴加浓度为5.4wt%碳源溶液(0.5kg羧甲基纤维素钠、0.04kg乙酸钠,去离子水为溶剂),分散均匀;加入5mol/L的氢氧化钠调节pH=9,搅拌12小时,洗涤干燥,制备得到生物炭/LDH复合物;将1kg生物炭/LDH复合物、与2kg聚乙烯醇分散在去离子水中,设置温度为95°C搅拌均匀,得到混合液,将混合液滴入氯化钙和硼酸的混合液(4kg氯化钙、4kg硼酸、10kg去离子水),搅拌24小时,洗涤干燥,得到缓释碳源。

[0028] 步骤3:按质量份数计,将70份含硫粉末、24份缓释碳源、6份磷酸氢二铝依次加入之去离子水中,混合均匀;置于制丸机中制丸,干燥,得到深度脱氮填料。

[0029] 对比例1:将含硫粉末提高至75份、缓释碳源降低至17份、8份磷酸氢二铝,其余与实施例1相同。

[0030] 对比例2:将含硫粉末降至60份、缓释碳源提高至32份、8份磷酸氢二铝,其余与实施例1相同。

[0031] 对比例3:含硫尾矿活化过程中,不引入钛溶胶,其余与实施例1相同;

步骤1:将7kg含硫尾矿与3kg石灰石、1kg钛溶胶混合,氮气氛围下,以400°C活化1小时,得到含硫粉末;

步骤2:(1)将100g氯化钙和15g茶多酚依次分散在1Lg乙醇中,加入80mL的1mol/L的氨水,加入20mL的35%的过氧化氢,搅拌12小时,洗涤干燥,得到过氧化钙复合物,可等比

例放大；

(2) 将10kg污泥与2.8kg过氧化钙复合物、1.2kg氢氧化钾混合均匀，氮气氛围下，以2°C/min的速率上升至200°C，以5°C/min的速率升至600°C，热解2小时；得到生物炭；

(3) 将1kg生物炭超声分散在浓度为16wt%的金属盐溶液（含有5kg氯化亚铁、11kg氯化铝，去离子水为溶剂），加入0.2kg硫化锌，在85°C下搅拌15分钟；降温75°C，滴加浓度为5.5wt%碳源溶液（0.5kg羧甲基纤维素钠、0.05kg乙酸钠，去离子水为溶剂），分散均匀；加入5mol/L的氢氧化钠调节pH=9.2，搅拌12小时，洗涤干燥，制备得到生物炭/LDH复合物；将1kg生物炭/LDH复合物、与2kg聚乙烯醇分散在去离子水中，设置温度为95°C搅拌均匀，得到混合液，将混合液滴入氯化钙和硼酸的混合液（4kg氯化钙、4kg硼酸、10kg去离子水），搅拌24小时，洗涤干燥，得到缓释碳源。

[0032] 步骤3：按质量份数计，将67份含硫粉末、25份缓释碳源、8份磷酸氢二铝依次加入之去离子水中，混合均匀；置于制丸机中制丸，干燥，得到深度脱氮填料。

[0033] 对比例4：生物炭热解过程中不引入过氧化钙复合物，其余与实施例1相同；

步骤1：(1) 将40g钛酸丁酯、80g冰醋酸、60g无水乙醇、20g硝酸铈依次加入至800g去离子水中，搅拌均匀，在微波反应器中，600W老化30分钟，得到钛溶胶。(2) 将7kg含硫尾矿与2kg石灰石、1kg钛溶胶混合，氮气氛围下，以400°C活化1小时，得到含硫粉末；

步骤2：(1) 将10kg污泥与1.2kg氢氧化钾混合均匀，氮气氛围下，以2°C/min的速率上升至200°C，以5°C/min的速率升至600°C，热解2小时；得到生物炭；

(2) 将1kg生物炭超声分散在浓度为16wt%的金属盐溶液（含有5kg氯化亚铁、11kg氯化铝，去离子水为溶剂），加入0.2kg硫化锌，在85°C下搅拌15分钟；降温75°C，滴加浓度为5.5wt%碳源溶液（0.5kg羧甲基纤维素钠、0.05kg乙酸钠，去离子水为溶剂），分散均匀；加入5mol/L的氢氧化钠调节pH=9.2，搅拌12小时，洗涤干燥，制备得到生物炭/LDH复合物；将1kg生物炭/LDH复合物、与2kg聚乙烯醇分散在去离子水中，设置温度为95°C搅拌均匀，得到混合液，将混合液滴入氯化钙和硼酸的混合液（4kg氯化钙、4kg硼酸、10kg去离子水），搅拌24小时，洗涤干燥，得到缓释碳源。

[0034] 步骤3：按质量份数计，将67份含硫粉末、25份缓释碳源、8份磷酸氢二铝依次加入之去离子水中，混合均匀；置于制丸机中制丸，干燥，得到深度脱氮填料。

[0035] 对比例5：将生物炭/LDH直接使用羧甲基纤维素钠、和聚乙烯醇包封，其余与实施例1相同；

步骤1：(1) 将40g钛酸丁酯、80g冰醋酸、60g无水乙醇、20g硝酸铈依次加入至800g去离子水中，搅拌均匀，在微波反应器中，600W老化30分钟，得到钛溶胶。(2) 将7kg含硫尾矿与2kg石灰石、1kg钛溶胶混合，氮气氛围下，以400°C活化1小时，得到含硫粉末；

步骤2：(1) 将100g氯化钙和15g茶多酚依次分散在1L乙醇中，加入80mL的1mol/L的氨水，加入20mL的35%的过氧化氢，搅拌12小时，洗涤干燥，得到过氧化钙复合物，可等比例放大；

(2) 将10kg污泥与2.8kg过氧化钙复合物、1.2kg氢氧化钾混合均匀，氮气氛围下，以2°C/min的速率上升至200°C，以5°C/min的速率升至600°C，热解2小时；得到生物炭；

(3) 将1kg生物炭超声分散在浓度为16wt%的金属盐溶液（含有5kg氯化亚铁、11kg氯化铝，去离子水为溶剂），加入0.2kg硫化锌，在85°C下搅拌15分钟；降温75°C，加入5mol/L

的氢氧化钠调节pH=9.2,搅拌12小时,洗涤干燥,制备得到生物炭/LDH复合物;将1kg生物炭/LDH复合物、与0.5kg羧甲基纤维素钠、0.05kg乙酸钠、2kg聚乙烯醇分散在去离子水中,设置温度为95℃搅拌均匀,得到混合液,将混合液滴入氯化钙和硼酸的混合液(4kg氯化钙、4kg硼酸、10kg去离子水),搅拌24小时,洗涤干燥,得到缓释碳源。

[0036] 步骤3:按质量份数计,将67份含硫粉末、25份缓释碳源、8份磷酸氢二铝依次加入之去离子水中,混合均匀;置于制丸机中制丸,干燥,得到深度脱氮填料。

[0037] 上述实验中,含硫尾矿为黄铁矿,含硫量为3.8wt%左右,购自江苏星科元信息科技有限公司。羧甲基纤维素钠购自江苏采薇生物科技有限公司、聚乙烯醇购自南通润丰石油化工有限公司、茶多酚购自南通润丰石油化工有限公司。

[0038] 实验:将实施例1和对比例中制备得到的深度脱氮填料填充在柱状反应器中,柱式反应器高速为1400mm,填料的填充高度为1000mm,有效体积为1L;将异养反硝化菌、自养反硝化菌进行闷暴挂膜处理。挂膜成功后,保持进水的硝氮( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ )质量浓度为 $30\text{mg/L}^{-1}$ 左右时,氨氮( $\text{NH}_4^+$ )进水的浓度为 $8.5\text{mg/L}^{-1}$ 左右时、磷(TP)质量浓度为 $5\text{mg/L}^{-1}$ 左右时、COD的浓度在 $12\text{mg/L}^{-1}$ 左右,通过检测水利停留时间(HRT)为6小时来检测深度脱氮填料的脱氮去除效率。所得数据如下所示:

样品	硝氮去除率	总氮去除率	总磷去除率	COD降解率
实施例1	94.4%	90.5%	50.2%	35.9%
实施例2	92.0%	88.3%	48.7%	35.0%
实施例3	92.4%	88.7%	48.9%	35.2%
对比例1	80.3%	75.9%	43.6%	30.4%
对比例2	81.8%	77.9%	44.1%	28.6%
对比例3	87.7%	83.2%	45.3%	33.4%
对比例4	89.4%	85.1%	46.0%	33.1%
对比例5	90.3%	85.6%	47.1%	32.6%

上表数据表明:本申请通过优化含硫粉末和缓释碳源的组分和含量,有效提高了深度脱氮的效率,水利时间仅为6小时是,硝氮去除率在94%,且总氮去除率在90%作用,同时对磷的率和COD的降解率也较好,表明所制备的深度脱氮填料具有良好的脱氮性能。对比例1和对比例2中,由于比例的变化,使得脱氮效率下降,表明只有在合适比例时,才能有效平衡异养反硝化和自养反硝化,协同提高脱氮效率。对比例3中,由于未引入钛溶胶,使得活性位点下降,降低了脱氮效率。对比例4中同样由于未添加过氧化钙复合物,使得孔隙率下降,活性位点下降,使得脱氮效率下降。对比例5中,由于碳源是在交联过程中引入,使得缓释稳定性下降,从而降低了脱氮效率。

[0039] 最后应说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。