



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108609671 A

(43)申请公布日 2018.10.02

(21)申请号 201810028548.5

(22)申请日 2018.01.12

(71)申请人 常州华禹环保科技有限公司

地址 213000 江苏省常州市钟楼区洪庄路2号8楼

(72)发明人 夏雄 刘威 许霞

(74)专利代理机构 常州知融专利代理事务所
(普通合伙) 32302

代理人 路接洲

(51) Int. Cl.

C02F 1/00(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

C02F 1/52(2006.01)

C02F 101/30(2006.01)

C02F 103/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂及其制备方法。这种制备方法包括：依次进行硅酸活化、缩聚反应和聚硅铝铁与阳离子聚丙烯酰胺复合，然后选用天然硅藻土在105℃高温下烘烤2h活化后，将硅藻土与PSAF-CPAM高分子复合絮凝剂进行充分混合，在45℃恒温振荡器中反应3h，冷却后得到硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂。该本发明以硫酸铝、硫酸铁、硅酸钠和阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)为主要原料，采用共聚法制备PSAF-CPAM高分子无机-有机复合絮凝剂，然后在一定条件下将硅藻土与之复配，得到硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂。本发明制备的硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂主要用于印染废水的处理，具有脱色率高、COD_{Cr}和总磷去除率高、沉降速度快、投药量少和无二次污染等优点。

1. 一种硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂的制备方法,其特征在于:具有如下步骤:

(1)、硅酸活化,将 $\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中配制成 SiO_2 的质量浓度为3%~5%的 Na_2SiO_2 溶液,将 Na_2SiO_2 溶液缓慢加入到HCl溶液中并不断搅拌,调整其pH至3~5后活化1h即可得到聚硅酸溶液;

(2)、缩聚反应,在35℃条件下,以200r/min的搅拌转速,按照Al:Fe之间的摩尔比值为3:1, (Al+Fe):Si之间的摩尔比值为1:1,在步骤(1)中活化后的聚硅酸溶液中先投入硫酸铝固体充分搅拌至完全溶解,然后再将硫酸铁固体投入并至完全溶解,搅拌1h后得到聚硅铝铁溶液;

(3)、聚硅铝铁与阳离子聚丙烯酰胺复合,先取阳离子聚丙烯酰胺按照溶解于蒸馏水中制成质量浓度为1g/L的阳离子聚丙烯酰胺水溶液,而后取一定量的聚硅铝铁溶液,在磁力搅拌下控制反应温度为40℃,向聚硅铝铁溶液溶液中缓慢滴加阳离子聚丙烯酰胺水溶液,聚硅铝铁溶液和阳离子聚丙烯酰胺水溶液的体积比为70:1;滴加完毕后静置熟化24h,得到PSAF-CPAM高分子复合絮凝剂。

(4)、硅藻土改性,选用天然硅藻土在105℃高温下烘烤2h活化后,将硅藻土与PSAF-CPAM高分子复合絮凝剂进行充分混合,在45℃恒温振荡器中反应3h,冷却后得到硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂。

2. 根据权利要求1所述的硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)硅酸活化中HCl溶液的摩尔浓度为2mol/L,搅拌速度为200r/min。

3. 根据权利要求1所述的硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)聚硅铝铁与阳离子聚丙烯酰胺复合中,阳离子聚丙烯酰胺的分子量为800万。

4. 根据权利要求1所述的硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)硅藻土改性中,硅藻土与PSAF-CPAM高分子复合絮凝剂的质量比为1:(5~20)。

5. 一种根据权利要求1-4任一项所述的方法制备的硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂。

硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水处理絮凝剂技术领域,尤其是一种硅藻土改性PSAF-CPAM 复合絮凝剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着国家和地方对印染行业一系列简直政策的出台和排污费的不断上涨,由于印染废水水量大、有机物浓度高、无机盐含量高、成份复杂、可生化性差、脱色困难等特点,印染企业对废水的处理日益重视。在水处理工艺中,混凝过程是最普遍的关键技术环节之一。它决定着后续流程的运行工况,最终出水质量和成本费用。混凝效果的好坏关键取决于絮凝剂,因此絮凝剂的制备一直处于比较重要的地位。

[0003] 近十几年来,絮凝剂在我国发展十分迅速,种类繁多。目前,絮凝剂按化学成分可分为无机、有机、微生物和复合絮凝剂四大类。其中复合絮凝剂是指两种或两种以上的具有混凝功效的物质经过加工,生成新的产品,它作为一种新的絮凝剂,可以是单一成分构成也可以是多种成分混合组成。近年来,研发各种复合型絮凝剂,成为了水处理药剂开发的重要方向之一。

[0004] 硅藻土是一种硅质沉积岩,具有多空、易磨成粉末、孔隙率、比表面积大等优良特性,而且由于丰富的储量和低廉的价格,使得其在水处理中得到一定的应用。但是单纯的硅藻土在水处理中的效果并不是很明显,而经过与常用的混凝剂复配之后的复合混凝剂其混凝效果则会有大幅度的提高。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是:克服现有技术中之不足,提供一种硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂及其制备方法。为了实现上述目的,首先以硫酸铝、硫酸铁、硅酸钠和阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)为主要原料,采用共聚法制备 PSAF-CPAM高分子无机-有机复合絮凝剂,然后在一定条件下将硅藻土与之复配,得到硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂。本发明絮凝剂CODcr和总磷的去除率高,沉降速度快,污泥量少,无二次污染。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种硅藻土改性PSAF-CPAM 复合絮凝剂的制备方法,具有如下步骤:

[0007] (1)、硅酸活化,将 $\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中配制成 SiO_2 的质量浓度为 3%~5%的 Na_2SiO_2 溶液,将 Na_2SiO_2 溶液缓慢加入到HCl溶液中并不断搅拌,调整其pH至3~5后活化1h即可得到聚硅酸溶液;

[0008] (2)、缩聚反应,在35℃条件下,以200r/min的搅拌转速,按照Al:Fe 之间的摩尔比值为3:1,(Al+Fe):Si之间的摩尔比值为1:1,在步骤(1)中活化后的聚硅酸溶液中先投入硫酸铝固体充分搅拌至完全溶解,然后再将硫酸铁固体投入并至完全溶解,搅拌1h后得到聚硅铝铁溶液;

[0009] (3)、聚硅铝铁与阳离子聚丙烯酰胺复合,先取阳离子聚丙烯酰胺按照溶解于蒸馏

水中制成质量浓度为1g/L的阳离子聚丙烯酰胺水溶液,而后取一定量的聚硅铝铁溶液,在磁力搅拌下控制反应温度为40℃,向聚硅铝铁溶液溶液中缓慢滴加阳离子聚丙烯酰胺水溶液,聚硅铝铁溶液和阳离子聚丙烯酰胺水溶液的体积比为70:1;滴加完毕后静置熟化24h,得到PSAF-CPAM高分子复合絮凝剂。

[0010] (4)、硅藻土改性,选用天然硅藻土在105℃高温下烘烤2h活化后,将硅藻土与PSAF-CPAM高分子复合絮凝剂进行充分混合,在45℃恒温振荡器中反应3h,冷却后得到硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂。

[0011] 进一步地,所述步骤(1)硅酸活化中HCl溶液的摩尔浓度为2mol/L,搅拌速度为200r/min。

[0012] 进一步地,所述步骤(3)聚硅铝铁与阳离子聚丙烯酰胺复合中,阳离子聚丙烯酰胺的分子量为800万。

[0013] 进一步地,所述步骤(4)硅藻土改性中,硅藻土与PSAF-CPAM高分子复合絮凝剂的质量比为1:(5~20)。

[0014] 一种根据上述的方法制备的硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂。

[0015] 本发明提供的硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂的使用方法如下:每1L 印染废水中加入200~800ml复合絮凝剂,先以300r/min的转速快速搅拌1min,再以100r/min的转速慢速搅拌10min,静置20min后吸取上清液测定脱色率、COD_{Cr}去除率和总磷去除率,脱色率达92%以上,COD_{Cr}去除率达80%以上,总磷去除率达95%以上。

[0016] 本发明的有益效果是:本发明工艺制备简单,具有如下优点:

[0017] (1)、沉降速度快,无二次污染,硅藻土颗粒可作为形成絮体的骨架,改善矾花的结构,即有助凝的作用,使形成的絮体密实而有较好的沉降性,从而改善了一般的化学絮凝剂(特别是铝系絮凝剂)产生的矾花松散、不易下沉的状况;

[0018] (2)、脱色效果好,硅藻土颗粒和絮体颗粒都具有巨大的比表面和强大的吸附力,并具有表面电荷,使得污水中的溶解性污染物质能被部分地选择吸附而去除,特别是色度和金属离子等;

[0019] (3)、总磷和COD_{Cr}去除率高,对于表面电荷呈现出负电性的胶体颗粒而言,硅藻土的负电性无法使其中和脱稳,只能起到压缩双电层的作用,因此,使用天然的硅藻土无法达到理想的污水处理效果,研究显示,如果往筛选后的硅藻土中添加一定量的阳离子混凝剂,以此对硅藻土实现改性,带正电荷的高分子物质就可以吸附带负电荷的胶体粒子,从而达到中和作用去除负电荷胶体粒子的目的,硅藻土表面的硅羟基带负电影响了其吸附带负电荷的磷酸根,于是采用Al³⁺和Fe³⁺硅藻土进行改性,改性后的硅藻土中有了带正电的Al³⁺和Fe³⁺,总磷和COD_{Cr}的去除效果显著提高。

具体实施方式

[0020] 现在结合优选实施例对本发明作进一步的说明。

[0021] 实施例1

[0022] 一种硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂的制备方法,具有如下步骤:

[0023] (1)、硅酸活化,将10g Na₂SiO₂·9H₂O溶于65mL蒸馏水中配制成SiO₂的质量浓度为3%的Na₂SiO₂溶液;取42mL的2mo/L的HCl溶液至于烧杯中并放置在磁力搅拌仪上,后将配制

好的 Na_2SiO_2 溶液缓慢加入 HCl 溶液中并不断搅拌,此时的 pH 为3,活化1h即可得到聚硅酸溶液(PS),PS溶液中 Si 的摩尔浓度为 0.33mol/L ;

[0024] (2)、缩聚反应,在 35°C 条件下,以 200r/min 的搅拌转速,按照 $\text{Al}:\text{Fe}$ 之间的摩尔比值为 $3:1$, $(\text{Al}+\text{Fe}):\text{Si}$ 之间的摩尔比值为 $1:1$,在步骤(1)中活化后的PS溶液中先投入 $16.7\text{g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 充分搅拌至完全溶解,然后再将 $4.7\text{g Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 投入并至完全溶解,搅拌1h后得到聚硅铝铁溶液(PSAF),此时PSAF溶液中 Al 的摩尔浓度为 0.25mol/L , Fe 的摩尔浓度为 0.08mol/L ;

[0025] (3)、聚硅铝铁(PSAF)与阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)复合,取 70mL 的PSAF溶液,在磁力搅拌下控制反应温度为 40°C ,按照PSAF:CPAM的质量比 $70:1$,在PSAF溶液中缓慢滴加 1mL 的 1g/L 的CPAM溶液,滴加完毕后静置熟化 24h ,得到PSAF-CPAM高分子复合絮凝剂;

[0026] (4)、硅藻土改性,选用天然硅藻土在 105°C 高温下烘烤 2h 活化后,按照硅藻土与PSAF-CPAM高分子复合絮凝剂的质量比为 $1:10$,称取 7.1g 硅藻土与上述 71mL 的PSAF-CPAM高分子复合絮凝剂进行充分混合,在 45°C 恒温振荡器中反应 3h ,冷却后得到硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂。

[0027] 实施例2

[0028] 一种硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂的制备方法,具有如下步骤:

[0029] (1)、硅酸活化,操作同实施例1;

[0030] (2)、缩聚反应,操作同实施例1;

[0031] (3)、聚硅铝铁(PSAF)与阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)复合,操作同实施例1;

[0032] (4)、硅藻土改性,选用天然硅藻土在 105°C 高温下烘烤 2h 活化后,按照硅藻土与PSAF-CPAM高分子复合絮凝剂的质量比为 $1:15$,称取 4.73g 硅藻土与上述 71mL 的PSAF-CPAM高分子复合絮凝剂进行充分混合,在 45°C 恒温振荡器中反应 3h ,冷却后得到硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂。

[0033] 实施例3

[0034] 一种硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂的制备方法,具有如下步骤:

[0035] (1)、硅酸活化,操作同实施例1;

[0036] (2)、缩聚反应,操作同实施例1;

[0037] (3)、聚硅铝铁(PSAF)与阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)复合,操作同实施例1;

[0038] (4)、硅藻土改性,选用天然硅藻土在 105°C 高温下烘烤 2h 活化后,按照硅藻土与PSAF-CPAM高分子复合絮凝剂的质量比为 $1:20$,称取 3.55g 硅藻土与上述 71mL 的PSAF-CPAM高分子复合絮凝剂进行充分混合,在 45°C 恒温振荡器中反应 3h ,冷却后得到硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂。

[0039] 为了证明本发明的有益效果,将上述实施例1-3制备的硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂用于某纺织厂的印染废水处理,取3份该印染废水,按照 1L 废水中投加 500mg 硅藻土改性PSAF-CPAM复合絮凝剂的比例,将本发明的复合型絮凝剂投入废水中,先以 300r/min 的转速快速搅拌 1min ,再以 100r/min 的转速慢速搅拌 10min ,静置 20min 。在静置时观察絮体大小、沉降速度和污泥量,静置完成后吸取上清液测定脱色率、 COD_{Cr} 去除率和总磷去除率,测试结果如表1所示。其中脱色率是采用活性蓝模拟印染废水进行脱色效果的测定, COD_{Cr} 去除率的测定方法采用滴定法,总磷去除率的测定方法采用国标法。

[0040] 表1 各实施例对于印染废水的处理效果

[0041]

混凝剂种类	脱色率(%)	COD _{cr} 去除率(%)	总磷去除率(%)
实施例1	94.6	85.9	98.9
实施例2	93.4	83.1	97.1
实施例3	92.1	81.5	95.8

[0042] 由表1可以看出,本发明制备的硅藻土复合聚硅铝铁絮凝剂处理混凝前印染废水时,其脱色率达90%以上,总磷去除率达94%以上,COD_{cr}去除率达70%以上,处理后印染废水完全符合《污水综合排放标准》GB8978-2002中的排放标准。

[0043] 综上所述,本发明工艺制备简单,具有如下优点:

[0044] (1)、沉降速度快,无二次污染,硅藻土颗粒可作为形成絮体的骨架,改善矾花的结构,即有助凝的作用,使形成的絮体密实而有较好的沉降性,从而改善了一般的化学絮凝剂(特别是铝系絮凝剂)产生的矾花松散、不易下沉的状况;

[0045] (2)、脱色效果好,硅藻土颗粒和絮体颗粒都具有巨大的比表面和强大的吸附力,并具有表面电荷,使得污水中的溶解性污染物质能被部分地选择吸附而去除,特别是色度和金属离子等;

[0046] (3)、总磷和COD_{cr}去除率高,对于表面电荷呈现出负电性的胶体颗粒而言,硅藻土的负电性无法使其中和脱稳,只能起到压缩双电层的作用,因此,使用天然的硅藻土无法达到理想的污水处理效果,研究显示,如果往筛选后的硅藻土中添加一定量的阳离子混凝剂,以此对硅藻土实现改性,带正电荷的高分子物质就可以吸附带负电荷的胶体粒子,从而达到中和作用去除负电荷胶体粒子的目的,硅藻土表面的硅羟基带负电影响了其吸附带负电荷的磷酸根,于是采用Al³⁺和Fe³⁺硅藻土进行改性,改性后的硅藻土中有了带正电的Al³⁺和Fe³⁺,总磷和COD_{cr}的去除效果显著提高。

[0047] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并加以实施,并不能以此限制本发明的保护范围,凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围内。