



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109748374 B

(45)授权公告日 2019.10.22

(21)申请号 201910090973.1

(22)申请日 2019.01.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109748374 A

(43)申请公布日 2019.05.14

(73)专利权人 江苏环保产业技术研究院股份公
司

地址 210000 江苏省南京市高新区南京软
件园(西区)团结路100号218室

(72)发明人 闫懂懂 陈朋利 杜凌峰 吴伟
刘波 吴海锁

(74)专利代理机构 南京纵横知识产权代理有限
公司 32224

代理人 刘艳艳 董建林

(51)Int.Cl.

C02F 1/72(2006.01)

C02F 1/52(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

C02F 101/16(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

(56)对比文件

CN 102500376 A,2012.06.20,

CN 108059297 A,2018.05.22,

WO 2007005038 A1,2007.01.11,

CN 107233926 A,2017.10.10,

CN 107243361 A,2017.10.13,

CN 107519934 A,2017.12.29,

审查员 杨婷

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种复合废水处理药剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种复合废水处理药剂及其制备方法,属于再生水处理技术领域。本发明制备的水处理药剂通过碳纳米管对活性炭体系的修饰,增加了药剂的比表面积,强化了孔隙结构,加强了吸附和静电等作用,实现对污染物的快速富集;通过多金属氧酸盐(POM)所结合的Co、Fe离子对负载的过硫酸盐起到催化作用,结合过氧化氢的使用,进一步促进硫酸根自由基和羟基自由基的产生,形成活化过硫酸盐的高级氧化作用,实现对富集的污染物进行高效氧化降解。本发明制备的水处理药剂具有氧化和吸附功能,能够有效的除磷,脱色,去COD。

1. 一种复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

步骤(1):称取二水合钨酸钠和磷酸氢二钠溶解于水中,在60~80℃下搅拌蒸发直至开始出现结晶膜,得到溶液A;

步骤(2):边搅拌边向溶液A中加入一定体积的盐酸,并依次加入次氯酸钠、硝酸钴、过硫酸钾,在60~80℃的水浴上搅拌反应,得到溶液B;加入的次氯酸钠、硝酸钴、过硫酸钾的质量比为2:2:1,总质量为溶液B的10%~20%;

步骤(3):向溶液B中加入功能化碳纳米管、双分散稳定剂、无机盐类净水剂,在惰性气体的保护下,在温度为100~200℃及连续搅拌的条件下进行反应,得到溶液C;

步骤(4):将活性炭粉末加入到去离子水中并混合,加入二氧化钛,通过超声分散在混合液中,在温度为60~80℃的条件下搅拌进行水热反应1~3 h,得到溶液D;

步骤(5):将溶液C与溶液D进行混合,在温度为60~80℃的条件下搅拌反应2~4 h,即得复合废水处理药剂。

2. 根据权利要求1所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,钨酸钠、磷酸氢二钠和水的质量比为2:1:(10~20)。

3. 根据权利要求1所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,搅拌速度为100~300 r/min,搅拌时间为1~2 h。

4. 根据权利要求1所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中,加入的盐酸的浓度指标为质量分数24%,密度1.12 g/cm³,加入盐酸的体积与步骤(1)中加入水的体积一致。

5. 根据权利要求1所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,所述功能化碳纳米管为羧基化碳纳米管、羟基化碳纳米管中的一种或两种,功能化碳纳米管的加入量为溶液C的10wt%~20wt%;

所述双分散稳定剂为油酸;

所述无机盐类净水剂为聚合铁盐、聚合铝盐中的一种或两种。

6. 根据权利要求1所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,所述功能化碳纳米管、双分散稳定剂、无机盐类净水剂的质量比为10:1:(25~35)。

7. 根据权利要求1所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,搅拌速度为150~250 r/min,搅拌时间为1~2 h。

8. 根据权利要求1所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中,所述活性炭粉末和去离子水的质量比为2:(20~40);

和/或,所述二氧化钛与活性炭粉末的质量比为1:(6~10)。

9. 根据权利要求1所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中,超声处理条件为:100~300 W超声处理10~20 min,所述搅拌速度为150~250 r/min;

和/或,所述步骤(5)中,搅拌速度为150~250 r/min;溶液C和溶液D的混合质量比为(4~9):1。

10. 一种复合废水处理药剂,由权利要求1~9任一项所述的复合废水处理药剂的制备方法的制备而成。

一种复合废水处理药剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多金属氧酸盐POM和碳纳米管修饰活性炭粉的复合废水处理药剂及其制备方法,属于再生水处理技术领域。

背景技术

[0002] 随着我国人民生活水平的不断提高,工业规模和工业类型的不断扩大化,生产生活所产生的废水体量和种类不断增加。尤其是石油、化工、印染、纺织、皮革等行业的扩大带来了废水排放量的增加,并且废水成分多样,物理化学性质复杂。不少工业废水同时具有着高COD、高色度、重金属含量高、可生化性差等特点,使得很多的生物法无法成功的应用于这类工业废水的处理。对于这类废水而言,很多采用化学氧化预处理提高可生化性,或对于尾水进行深度处理来达到排放的要求。

[0003] 目前不管是预处理还是尾水的深度处理,使用较多的就是Fenton氧化,臭氧氧化等技术。然而这些技术有的过程复杂,条件苛刻,如Fenton的使用需要添加两种药剂,同时对于pH具有严格的要求;有的设备昂贵,如臭氧发生器等。而一些使用简单,效果显著的水处理药剂的研发受到广泛的关注。水处理药剂的使用成为物化处理的重要一环。水处理药剂的使用目的是达到去除COD、氨氮和重金属离子,同时也起到脱色等作用。然而,由于各种废水的水质特点差距较大,因此对于所需的水处理药剂的成分需求各有不同,独自所需达到各自的用途。这样的水处理药剂虽然处理效果好,但功能比较单一,实现不了多种废水的净化功能,因此也难以进一步推广。另一方面,大部分的药剂所发挥作用的还是其中所含有的强氧化性的成分,各作用机制无法有效的协同合作,只是单独的发挥其各自的作用,因此作用效果有限。中国专利“水处理除污染复合药剂”(申请号:200410043954.7;公开日:2006年4月26日)是利用高铁酸盐、高锰酸盐等和一些特殊粘土结合,发挥高铁酸盐和高锰酸盐等氧化剂的氧化性能氧化污染物,之后药剂中特殊粘土成分和铁离子等物质实现絮凝和吸附卷扫作用达到去除的目的。但是该药剂中的成分虽然结合在一起,但协同作用不明显,氧化与吸附没有有机的结合在一起,药剂中的氧化性物质较为单一,持续性差,氧化能力有限,对于含有较难氧化处理的污染物废水应用能力有限。中国专利“有机污水处理复合药剂”(申请号:201310572325.2;公开日:2015年5月20日)也是利用高铁酸盐等的强氧化性对污染物进行氧化去除,同时药剂中所含有的活性炭成分能够起到吸附污染物的作用,并且一些铁盐也能起到混凝沉淀的作用,但是该药剂似乎只是几种关键作用物质的简单混合,各自发挥作用,不能起到联合之后更好的效果,并且,该药剂需要根据水质的不同进行配比制作,过程复杂且不及时,难以推广使用。因此,开发具有作用效果强、持续性好、多重效果有机结合的水处理药剂已经成为环保水处理技术领域的迫切需求。

发明内容

[0004] 目的:为了克服现有技术中存在的不足,本发明提供一种POM和碳纳米管修饰活性炭粉的复合废水处理药剂及其制备方法。

[0005] 技术方案:为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案为:

[0006] 一种复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

[0007] 步骤(1):称取二水合钨酸钠和磷酸氢二钠溶解于水中,在60~80℃下搅拌蒸发直至开始出现结晶膜,得到溶液A;

[0008] 步骤(2):边搅拌边向溶液A中加入一定体积的盐酸,并依次加入次氯酸钠、硝酸钴、过硫酸钾,在60~80℃的水浴上搅拌反应,得到溶液B;

[0009] 步骤(3):向溶液B中加入功能化碳纳米管、双分散稳定剂、无机盐类净水剂,在惰性气体的保护下,在温度为100~200℃及连续搅拌的条件下进行反应,得到溶液C;

[0010] 步骤(4):将活性炭粉末加入到去离子水中并混合,加入二氧化钛,通过超声分散在混合液中,在温度为60~80℃的条件下搅拌进行水热反应1~3h,得到溶液D;

[0011] 步骤(5):将溶液C与溶液D进行混合,在温度为60~80℃的条件下搅拌反应2~4h,即得复合废水处理药剂。

[0012] 进一步的,所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,钨酸钠、磷酸氢二钠和水的质量比为2:1:(10~20)。

[0013] 进一步的,所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,搅拌速度为100~300r/min,搅拌时间为1~2h。

[0014] 进一步的,所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中,加入的盐酸的浓度指标为质量分数24%,密度1.12g/cm³,加入盐酸的体积与步骤(1)中加入水的体积一致。

[0015] 进一步的,所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中,加入的次氯酸钠、硝酸钴、过硫酸钾的质量比为2:2:1,总质量为溶液B的10%~20%。

[0016] 进一步的,所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,所述功能化碳纳米管为羧基化碳纳米管、羟基化碳纳米管中的一种或两种,功能化碳纳米管的加入量为溶液C的10%~20%;

[0017] 所述双分散稳定剂为油酸;

[0018] 所述无机盐类净水剂为聚合铁盐、聚合铝盐中的一种或两种;

[0019] 所述功能化碳纳米管、双分散稳定剂、无机盐类净水剂的质量比为10:1:(25~35)。

[0020] 进一步的,所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,搅拌速度为150~250r/min,搅拌时间为1~2h。

[0021] 进一步的,所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中,所述活性炭粉末和去离子水的质量比为2:(20~40);

[0022] 所述二氧化钛与活性炭粉末的质量比为1:(6~10)。

[0023] 进一步的,所述的复合废水处理药剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中,超声处理条件为:100~300W超声处理10~20min,所述搅拌速度为150~250r/min。

[0024] 进一步的,所述步骤(5)中,搅拌速度为150~250r/min。溶液C和溶液D的混合质量比为(4~9):1。

[0025] 另一方面,本发明还提供一种复合废水处理药剂,由上述述的复合废水处理药剂的制备方法的制备而成。

[0026] 活性炭是水处理中最常用的吸附物质之一,其广泛应用于城市污水处理、饮用水及工业废水处理,具有价格便宜、吸附效果好且稳定等优点,但是其吸附能力有限,使用具有局限性等缺点。通过对活性炭的改性,使体系具有强氧化性的成分,对于废水中的污染物,首先通过吸附性能将其吸附到表面,并与一些强氧化剂结合进行氧化去除,达到吸附-氧化-再吸附-再氧化的循环,实现污染物的去除。

[0027] 多金属氧酸盐(POM)是一类应用范围极其广阔的化合物,具有结构特征独特、对有机物选择性氧化的特点,POM在有机物氧化还原反应中的催化活性非常高,可循环使用、寿命长,还有一定的抗氧化能力,能够用于各种均相、多相催化体系。POM因其新颖、多元化、可调、可修饰的结构而成为构建催化剂等新型功能材料的基础建筑单元。而将POM与碳纳米管(CNTs)结合后,能够增强其吸附性能、扩大作用范围。利用POM和CNTs的特殊结构和性能将活性炭体系进行改性,再将一些强氧化剂通过POM和CNTs的作用结合在活性炭表面和附近,可以实现吸附和氧化的有机结合,达到污染物快速去除的效果。值得注意的是,由于POM具有和多种金属结合的能力,并且结合后的金属的稳定性得到加强,催化能力并不削弱,因此可以利用POM的这种特性将具有催化作用的金属结合到材料上,与药剂本身所负载的氧化剂形成高级氧化作用。

[0028] 药剂上负载过硫酸盐等氧化剂,这种氧化剂能在一定金属催化的作用下产生硫酸根自由基的高级氧化技术。 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的产生源主要包括两种,过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS),它们都是过氧化氢的衍生物。 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的产生方法主要是两种过硫酸盐的分解,利用过渡金属活化是行之有效的方法,而其中钴系催化剂活化过硫酸盐产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 被认为是最高效的方法。钴系催化剂活化过硫酸盐体系主要均相和非均相两类,在非均相体系中,催化剂的类型主要有钴氧化物催化剂、负载型钴系催化剂和钴铁氧体催化剂。Co/活性炭负载型催化剂属于负载型钴系催化剂中的一种,这也是因为活性炭是一种不错的催化剂载体。但是钴系催化剂活化过硫酸盐的高级氧化技术在高效降解有机污染物的同时,也产生了大量的中间产物,而这些中间产物的毒性未知,它们的排放可能造成比目标有机污染物更严重的污染。为了实现更好的催化效果,将活性炭和POM引入能够有效的实现催化和稳定作用,同时也可以更宽的pH条件下对过硫酸盐起到催化作用,产生硫酸根自由基,实现活化过硫酸盐的高级氧化作用。利用POM结合钴,增加了其稳定性,同时将它们嫁接在活性炭上,进一步促进了钴的催化稳定性和效能。铁离子除了能催化过氧化氢产生Fenton作用之外,也可以催化进行过硫酸盐的活化,将POM结合部分的铁,能够起到对于钴催化作用的辅助和补充。研究还发现,过氧化氢所产生的羟基自由基可以进一步诱导过硫酸盐产生 $\cdot\text{SO}_4^-$,因此将过氧化氢作为辅助加入到体系中,铁离子催化过氧化氢的分解,同时产生的羟基自由基会进一步促进过硫酸盐的活化。因此药剂的氧化能力和效果进一步增强,对于一些难降解难氧化的污染物实现更好的去除效果。

[0029] 有益效果:本发明提供的POM和碳纳米管修饰活性炭粉的复合废水处理药剂及其制备方法,具有如下优点:

[0030] 1) 本发明利用POM改性的功能性碳纳米管修饰活性炭体系,增大了活性炭的比表面积,强化空隙结构,进一步增强其对污染物的吸附和静电等作用,实现目标污染物的快速聚集。

[0031] 2) 本发明巧妙的使用改性的碳纳米管修饰活性炭体系与过硫酸盐的结合,能够起

到吸附-氧化-吸附-氧化的循环过程,实现污染物的快速聚集并与氧化剂相结合,进行氧化去除,药剂使用时的停留时间相较与其他水处理药剂大大缩短。

[0032] 3) POM结合的Co、Fe对负载的过硫酸盐具有催化作用,配合过氧化氢的使用,进一步促进硫酸根自由基和羟基自由基的产生,形成活化过硫酸盐的高级氧化作用,增强了药剂的氧化性能,实现对难降解污染物的去除。

[0033] 4) POM和碳纳米管的存在通过其自身的特殊结构和性能与活性炭体系紧密结合,将铁、铝等离子能够有效的结合在其表面,达到水处理过程中的催化、混凝等多种效果。药剂所含有的絮凝成分以及药剂自身的特殊结构所起到的吸附效果能够大大增加药剂处理过程中的混凝沉淀的效果,无需多余的混凝沉淀剂的加入既能够实现污染物和其他SS的去除。

[0034] 5) 由于改性的碳纳米管修饰活性炭体系及其具有的特殊结构起到的吸附氧化的循环过程,使其处理过程迅速,对于浓度和种类不同的废水都能够得以应用;并且由于其对于重金属的去除能力明显,对于各行业废水处理后的尾水中的重金属去除可以起到显著的效果,应用范围较大。

具体实施方式

[0035] 下面结合实施例对本发明作更进一步的说明。

[0036] 实施例1

[0037] 一种POM和碳纳米管修饰活性炭粉的复合废水处理药剂的制备方法:

[0038] 称取50g二水合钨酸钠和25g磷酸氢二钠溶解于250g水中,在60℃下以100r/min的速度搅拌1h直至开始出现薄的结晶膜,得到溶液A;然后在一边搅拌一边向溶液A中加入250ml质量分数为24%、密度为1.12g/cm³盐酸,之后加入26.9g次氯酸钠、26.9g硝酸钴及13.4g过硫酸钾,在60℃的水浴上以50r/min速度搅拌2h进行反应,得到溶液B;然后向溶液B中加入20.75g羧基化碳纳米管、2.08g双分散稳定剂和51.88g聚合铁盐,并在惰性气体的保护下,在100℃以150r/min的速度连续搅拌进行反应,得到溶液C;将40g活性炭粉末加入到133.3g去离子水中并混合,加入6.7g二氧化钛,通过超声进行分散,超声条件控制在100W超声10min,并在60℃的条件下以150r/min的转速搅拌进行水热反应1h,得到溶液C;最后将溶液C和溶液D进行混合,在60℃的条件下以150r/min的速度搅拌2h,得到复合废水处理药剂。

[0039] 实施例2

[0040] 一种POM和碳纳米管修饰活性炭粉的复合废水处理药剂的制备方法:

[0041] 称取50g二水合钨酸钠和25g磷酸氢二钠溶解于250g水中,在70℃下以200r/min的速度搅拌1.5h并蒸发直至开始出现薄的结晶膜,得到溶液A;之后向溶液A中一边搅拌一边加入250mL质量分数为24%、密度为1.12g/cm³的盐酸,并加入42.8g次氯酸钠、42.8g硝酸钴和21.4g过硫酸钾,在70℃的水浴上以100r/min速度搅拌3h进行反应,得到溶液B;之后在溶液B中加入30.7g羟基化碳纳米管、3.07g双分散稳定剂、46.1g聚合铁盐和46.1g聚合铝盐,并在惰性气体的保护下,在150℃以200r/min的速度连续搅拌进行反应,得到溶液C;将40g活性炭粉末加入到150g去离子水中并混合并加入5g二氧化钛通过超声进行分散,超声条件控制在200W超声20min,并在70℃的条件下以200r/min的转速搅拌进行水热反应2h,得到溶液D;最后将溶液C和溶液D进行混合,在70℃的条件下以200r/min的速度搅拌3h,得到复合

废水处理药剂。

[0042] 实施例3

[0043] 一种POM和碳纳米管修饰活性炭粉的复合废水处理药剂的制备方法：

[0044] 称取50g二水合钨酸钠和25g磷酸氢二钠溶解于500g水中，在80℃下以300r/min的速度搅拌2h并蒸发直至开始出现薄的结晶膜，得到溶液A；之后在溶液A中一边搅拌一边加入500ml质量分数为24%、密度为1.12g/cm³的盐酸，并加入113.5g次氯酸钠、113.5g硝酸钴及56.75g过硫酸钾于溶液中，在80℃的水浴上以150r/min速度搅拌4h进行反应，得到溶液B；然后向溶液B中加入77.1g羟基化碳纳米管、7.7g双分散稳定剂和269.9g聚合铝盐，并在惰性气体的保护下，在温度为200℃、搅拌速度为250r/min的条件下进行反应，得到溶液C；将40g活性炭粉末及4g二氧化钛加入到160g去离子水中，然后进行超声分散，超声条件控制在300W、超声时间20min，并在温度为80℃的条件下以250r/min的转速搅拌进行水热反应3h，得到溶液D；最后将溶液C和溶液D进行混合，在80℃的条件下以250r/min的速度搅拌4h，得到复合废水处理药剂。

[0045] 实施例4

[0046] 某生活污水处理厂一处理环节后的出水，废水的各项指标如表1所示。

[0047] 表1生活污水的水质指标

[0048]	pH	化学需氧量 (COD _{Cr})	氨氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)
	7.5~8.0	65	5.0	0.78

[0049] 由表1可以看出，该尾水中COD_{Cr}含量并不是很高，pH接近中性，色度有些许高。取三份500ml的该尾水于烧杯中，分别使用实施例1,2和3中的水处理药剂进行处理，分别加入各实施例制备得到的复合废水处理药剂2ml，置于磁力搅拌器上以250r/min的转速进行搅拌反应20min，后取上清液进行测定COD等指标。由表2可以看出，复合废水处理药剂对生活污水中的化学需氧量、氨氮、总磷具有明显的去除效果，同时也能起到很好地脱色作用。

[0050] 表2实施例药剂处理后上清液的水质指标

[0051]

使用药剂	化学需氧量 (COD _{Cr})	氨氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)
实施例1	27	1.8	0.28
实施例2	18	1.1	0.25
实施例3	24	1.6	0.27

[0052] 实施例5

[0053] 某印染废水经处理后的二沉池出水，废水的各项指标如表3所示。

[0054] 表3印染废水处理后的二沉池出水水质指标

[0055]	pH	化学需氧量 (COD _{cr})	氨氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)
	6~9	118	5.1	1.2

[0056] 由表3可以看出,该尾水中COD_{cr}含量较高,出水并不能达标,pH偏高呈碱性,色度无法去除。取三份500ml的该尾水于烧杯中,分别使用实施例1,2和3中的水处理药剂进行处理,分别加入各实施例2ml药剂,置于磁力搅拌器上以250r/min的转速进行搅拌反应20min,后取上清液进行测定COD等指标。由表4可以看出,复合废水处理药剂对生活污水中的化学需氧量、氨氮、总磷具有明显的去除效果,同时也能起到很好地脱色作用。

[0057] 表4实施例药剂处理后上清液的水质指标

[0058]	使用药剂	化学需氧量 (COD _{cr})	氨氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)
[0059]	实施例 1	29	1.8	0.48
	实施例 2	40	1.7	0.48
	实施例 3	33	1.5	0.46

[0060] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出:对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。