

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02109025.4

[51] Int. Cl.

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 1/54 (2006.01)

C02F 1/56 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100386266C

[22] 申请日 2002.1.11 [21] 申请号 02109025.4

[73] 专利权人 中国科学院沈阳应用生态研究所

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72 号

[72] 发明人 周启星 张凯松 任丽萍 王 新

[56] 参考文献

CN1023697C 1994.2.9

CN1036910A 1989.11.8

CN1014979B 1991.12.4

US4289540A 1981.9.15

US4560416A 1985.12.24

审查员 贺文晶

[74] 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司

代理人 许宗富 周秀梅

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

生态安全复合絮凝剂

[57] 摘要

本发明涉及污水处理和城市给水处理，具体地说是一种用于给水前处理、工业废水或生活污水处理的生态安全复合高效絮凝剂。它以铝盐、淀粉、无水乙醇、氢氧化钠为原料，其中：铝盐、玉米淀粉是主要成份，无水乙醇作为反应溶剂，氢氧化钠用于玉米淀粉的改性；铝盐中铝与淀粉的质量比为 1:5 ~ 1:100；具体制备：1) 淀粉的改性；2) 复合反应得白色乳状物絮凝剂。本发明经济、高效、生态安全性高、适用性广、无二次污染、对环境友好。

1. 一种生态安全复合絮凝剂，其特征在于：以铝盐、淀粉、无水乙醇、氢氧化钠为原料，其中：铝盐、淀粉是主要成份，无水乙醇作为反应溶剂，氢氧化钠用于淀粉的改性；铝盐中铝与淀粉的质量比为 1: 5~1: 100；按如下方法制备：

1) 淀粉的改性：按质量比取淀粉溶解于无水乙醇至完全溶解，再缓慢加入 5~100 mL 20% 的 NaOH 溶液充分混合，于 40~75°C 温度条件改性反应 0.5~10 小时；

2) 复合反应：将改性后的淀粉按 1:1~10 的体积比加水配成溶液，调节 pH=3.0~7.0，然后按铝盐中铝与淀粉的质量比加入铝盐，在反应温度 40~75°C 下与铝盐进行复合反应 0.5~24 小时，得白色乳状物絮凝剂。

2. 按照权利要求 1 所述生态安全复合絮凝剂，其特征在于：所述步骤 2) 将改性后的淀粉按 1:1~10 体积比加水配成溶液后，先按铝盐中铝与淀粉的质量比加入铝盐，再调节 pH=3.0~7.0，在反应温度 40~75°C 下与铝盐进行复合反应 0.5~24 小时，得白色乳状物絮凝剂。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述生态安全复合絮凝剂，其特征在于：将所述白色乳状物产品用无水乙醇和水交替洗脱 2~4 遍、过滤、干燥、粉碎，得白色粉末状产品。

4. 按照权利要求 1 或 2 所述生态安全复合絮凝剂，其特征在于：所述铝盐为三氯化铝、硫酸铝或经预处理的铝工业生产中含铝的废弃物。

5. 按照权利要求 1 或 2 所述生态安全复合高效絮凝剂，其特征在于：所述淀粉为玉米淀粉、甘薯淀粉、或作为淀粉利用的工农业废弃物。

6. 按照权利要求 1 或 2 所述生态安全复合絮凝剂，其特征在于：所述铝盐中铝与淀粉的质量比为 1: 6~1: 20。

7. 按照权利要求 1 或 2 所述生态安全复合絮凝剂，其特征在于：所述改性反应时间为 2~3 小时。

8. 按照权利要求 1 或 2 所述生态安全复合絮凝剂，其特征在于：所述铝盐为自制，取铝粉，按常规方法加入硫酸、硝酸或盐酸至完全溶解。

9. 按照权利要求 4 所述生态安全复合絮凝剂，其特征在于：所述铝工业生产中含铝的废弃物预处理为按常规方法纯化、浓缩。

生态安全复合絮凝剂

技术领域

本发明涉及污水处理，具体地说是一种用于给水前处理、工业废水或生活污水处理中的生态安全复合絮凝剂。

背景技术

上世纪以来，絮凝剂在给水、工业废水、生活污水处理中得到广泛的应用。其絮凝剂可以根据材料的不同分为两类：无机高分子型，有机合成高分子型。其中以铝盐和铁盐为代表的无机高分子絮凝剂造价低廉，絮凝效果较好；有机高分子类包括聚丙烯酰胺类等人工合成高分子，亦因为絮凝效果好，投加量少在市场上很受欢迎。随着工业化程度的提高，用水量骤增，产生的废水量呈上升趋势，絮凝剂用量骤增，这些絮凝剂在处理水过程中发挥了较大的作用，但是这些类型的絮凝剂在生产、使用及后续处理中，给环境带来很大的压力并对人类的健康构成明显或潜在的危害 [文献 1: 熊蓉春等, 2000, 绿色化学与 21 世纪水处理剂发展战略, 环境工程, 18 (2) : 22-24]。有研究表明：

1. 有机合成高分子絮凝剂如：聚丙烯酰胺类，不仅合成成本高而且在合成过程中丙烯酰胺单体对人体健康危害很大，使用后大部分高分子很难被环境降解，在自然环境中大量积累并长期存在，给环境带来巨大的压力；小部分能被降解成小分子如丙烯酰胺单体，有足够的研究证实它是一种毒害神经性很强的物质，且有很强的致癌性，对人类健康构成威胁[文献 2: Vanhorick, M., Morns, W., 1983, Carcinogen of acylamide, *Carcinogenesis*, 4, 1459-1463; 文献 3: Dearfield, K. L., Abermathy, C.O., 1988, Acrylamide: its metabolism, developmental and reproductive effects, genotoxicity and carcinogenicity, *Mutant. Res.*, 195, 45-77]; 另外，有机高分子絮凝剂合成原料是石油等不可再生性资源，不利于人类和社会的可持续发展。因此人们将目光转到天然高分子化合物如多糖类、壳聚糖类，试图发现新的对环境友好的絮凝剂。但是，纯天然多糖类初始物质絮凝效果不佳。国外研究人员尝试将天然多糖类物质用丙烯酰胺接枝，得到的复合物具有较强的絮凝效果[文献 4: Kurenkov V. F., et al., 2001, Preparation of anionic flocculant by alkaline hydrolysis of polyacrylamide (Praestol 2500) in

aqueous solutions and its use for water treatment purposes, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74 (3) : 445-448; 文献 5: Morlay C., et al. , 2000, The removal of copper (II) and nickel (II) from dilute aqueous solution by a synthetic flocculant: a polarographic study of the complexation with a high molecular weight poly(acrylic acid) for different pH values, *Water Research*, 34(2): 455-459; 文献 6: Shih I. L., et al. , 2001, Production of a biopolymer flocculant from *Bacillus licheniformis* and its flocculation properties, *Bioresource Technology*, 78 (3) : 267-272; 文献 7: Tripathy T., Karmakar N. C. and Singh R. P. , 2001, Development of novel polymeric flocculant based on grafted sodium alginate for the treatment of coal mine wastewater, *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (2) : 375-382], 但丙烯酰胺单体的二次污染和生物学毒性问题还是未能得到有效的解决。

2. 铝盐和铁盐无机类絮凝剂对环境和人体健康的影响已经引起了人们的广泛关注[文献 8: 崔蕴霞, 肖锦, 1998, 铝盐絮凝剂及其环境效应, *工业水处理*, 18 (5) : 6-9], 研究发现: 1) 铝盐对植物的毒性主要表现在阻止植物对 P、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的吸收消化, 其中可溶性铝 Al³⁺ 的毒性最大, 使得这些营养元素长期处于平衡水平以下, 有试验证实: 酸雨和高浓度的残余铝引起的土壤酸化和铝毒是全球森林衰退的重要原因[文献 9: McLaughlin S. B., *J of Air Pollut, cont. Ass.*, 1985 (5) : 512-534]; 2) 水生生物因其水体环境的特殊性, 铝毒的程度完全依赖于地表水体中活性铝的浓度, 水体中铝浓度高于 0.2-0.5mg·L⁻¹, 可使鲑鱼致死, 铝盐对鲑鱼的毒性可能主要来自铝的无机态化合物, 用柠檬酸与铝盐反应能大大降低铝的毒性[文献 10: Driscoll C T et al., 1980, Effects of aluminum speciation on fish in dilute acidified water, *Nature*, 248: 161], 铝毒的大小与铝盐浓度、价态有关, 还取决于水环境的 pH 和硬度, Antonio B. S. Poléo 等在酸性水体中对 7 种淡水鱼类的生物学毒性实验的研究结果证实了铝盐毒性[文献 11: Antonio B. S. Poléo, Kjartan Østbye, Sigurd A. Øxnevad., et al, 1997, Toxicity of acid aluminium-rich water to seven freshwater fish species: acomparative laboratory study, *Environmental pollution*, 96 (2) : 129-139], 铝毒对微生物的影响已经引起学者们的关注[文献 12: Gerald L. Mackie and Bruce W.Kilgour, 1995, Efficacy and role alum in removal of zebra mussel veliger larvae from raw water, *Water Research*, 29 (2) : 731-744; 文献 13: J.C.Lee., et al., 2001, Potention and limitation of alum or zeolite addition to improve the permormance of a submerged membrane bioreactor, *Water Science and technology*, 43 (11) : 59-66; 文献 14: 赵春禄, 张明明, 马文林等,

2000, 铝絮凝剂对活性污泥中微生物活性影响研究, 环境工程, 18 (5) : 28-29]; (3) 无机絮凝剂对人类健康的危害已经引起了人们的重视, 铝毒不仅直接对动植物、水生生物、微生物产生影响, 而且可以通过食物链进一步影响人类健康。饮用水中铝含量过高造成人体内铝过量引起铝毒, 许多研究表明: 临幊上铝中毒主要表现有3种, 即铝性脑病、铝性骨病和铝性贫血。这些铝毒给人类健康带来很大的危害, 美国国家标准协会因此将铝化合物列入剧毒物品[文献 15: 黄德丰, 环境铝的生物化学毒性, 环境科学丛刊, 1990, 13 (3) : 32]。一些国家对人类饮用水铝含量制定了限定标准, 前苏联对铝的限值是 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 美国为 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 世界卫生组织为 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 我国新制定的标准是 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。目前, 由于大量使用铝盐絮凝剂, 我国居民生活饮用水中铝含量远远高于此标准。有学者对致毒机理进行了研究, 提出假设: 可能是因为在絮凝和沉淀过程中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子催化水体中微小有机污染物产生自由基, 这些自由基的氧化作用将导致 DNA 损伤, 导致突变或癌变[文献 16: Guichun Zhang, et al, 2000, Mechanism study of coagulant impact on mutagenic activity in water, Water Research, 34 (6) : 1781-1790]。饮用水基因突变和癌变程度与肾癌和胃癌等疾病发病率有潜在的联系。

就目前来说, 现有的无机盐类和人工合成有机高分子等两大类絮凝剂在生产或使用过程中表现的生态不安全性和对环境造成的二次污染, 已越来越受到人们的广泛关注。因此, 开发研制生态安全性高、对环境友好、可降解性能好、高效率且价格低的絮凝剂势在必行, 在更高层次上对环境保护工作具有重要意义。从世界范围内絮凝剂发展的过程, 不难看出, 其发展趋势是由低分子到高分子, 从单一型到复合型。

发明内容

本发明的目的在于提供一种经济、高效、生态安全性高、适用性广、无二次污染、对环境友好的复合絮凝剂。

为了实现上述目的, 本发明的技术方案如下:

本发明絮凝剂以铝盐、淀粉、无水乙醇、氢氧化钠为原料, 其中: 铝盐、淀粉是主要成份, 无水乙醇作为反应溶剂, 氢氧化钠用于淀粉的改性; 根据处理对象污水性质的不同, 可以在适当范围内调整产品配方, 如果污水中金属离子浓度高, 可以提高淀粉的比例; 如果处理偏酸性污水时, 适当提高铝盐的成分, 这样可以使目标污染物处理效率最大化; 同时考虑到最低生态风险, 铝盐中铝与淀粉的质量比不得高于 1: 5, 所以考虑最低生态风险和污染物的最大处理效率的产品原料配方是: 铝盐中铝: 淀粉 (质量比)=1: 5~1: 100, 其中最优化的比例是 1: 6~1: 20;

其制备方法为：

1) 淀粉的改性：按质量比取淀粉溶解于无水乙醇至完全溶解，再缓慢加入所述淀粉质量0.1~1.5倍的、20%的NaOH溶液充分混合，于40~75℃温度条件改性反应0.5~10小时；

2) 复合反应：将改性后的淀粉按1:1~10体积比加水配成溶液，调节pH=3.0~7.0，然后按铝盐中铝与淀粉的质量比加入铝盐，在反应温度40~75℃下与铝盐进行复合反应0.5~24小时，得白色乳状物絮凝剂；

所述步骤2) 将改性后的淀粉按1:1~10体积比加水配成溶液后先按铝盐中铝与淀粉的质量比加入铝盐，再调节pH=3.0~7.0，在反应温度40~75℃下与铝盐进行复合反应0.5~24小时，得白色乳状物絮凝剂；

所述改性反应时间为2~3小时；将所述白色乳状物产品用无水乙醇和水交替洗脱2~4遍、过滤、干燥、粉碎，得白色粉末状产品；

所述铝盐为三氯化铝(AlCl₃)、硫酸铝(Al₂(SO₄)₃)或经预处理的铝工业生产废弃物中含有的铝盐等；所述淀粉为玉米淀粉、甘薯淀粉、或其他经预处理的工农业废弃物中含有的淀粉；

为了使铝盐中铝成份准确，所述铝盐可以自制，取铝粉，按常规方法加入硫酸、硝酸或盐酸溶液至完全溶解；所述预处理是按常规方法纯化、浓缩。

本发明原理如下：

本发明在国外先进絮凝剂研究的基础上，根据污染生态化学和污染控制化学原理，应用生态毒理学途径，通过多系统组合，改进了其生态安全性能，以廉价天然高分子玉米淀粉和铝盐为原料，通过淀粉中特有的多羟基经改性后与无机铝盐复合(络合)，形成复合(络合)物，改变铝离子的化学形态，本发明天然高分子淀粉与铝盐形成的复合高分子絮凝剂絮凝机理是：在絮凝初期通过铝盐所带电荷形成电中和作用(压缩双电层)，随后高分子复合物发挥网捕和架桥(絮凝过程中起主要作用)特性使水体中微小颗粒和污染物聚集形成絮凝体，又因为复合物的分子量高，絮凝体很快沉降，这正是本絮凝剂高效关键之所在。

在絮凝效果、产品价格和其他功能(如去除重金属等污染物)以及用户使用和絮凝沉淀物处理上，较市场上其它类絮凝剂产品具有明显的优点。

本发明具有以下优点：

1. 具有生态安全性。本发明由天然高分子淀粉和无机高分子铝盐通过上述配方和制作工艺合成，淀粉中特有的多羟基经改性后与无机铝盐复合(络合)，形成复合(络合)物，改变铝离子的结合形式，使活性铝的浓度大大降低，以最大限度的降低甚至消除铝盐毒。

2. 絮凝性能高。本发明天然高分子淀粉与铝盐形成的复合高分子絮凝剂，具有良好的絮凝效果，其原因是在絮凝初期通过铝盐所带电荷形成电中和作用（压缩双电层），随后高分子复合物发挥网捕和架桥特性使水体中微小颗粒和污染物聚集形成絮凝体（絮凝过程中起主要作用），又因为复合物的分子量高，絮凝体很快沉降，其絮凝效果表现在：与现有技术中聚合氯化铝处理生活污水相比较，本发明投放量减少了 1/2~2/3，换言之，其絮凝效果相当于现有技术中絮凝剂聚合氯化铝的 2~3 倍。

3. 适用性广。可用于各种形式的污水处理，包括各行业的工业污水、生活污水和农业退水，还可对给水进行前处理。

4. 对环境友好，无二次污染。本发明由于采用天然高分子玉米淀粉为原料，絮凝剂的实施很容易被环境中的微生物降解，对环境友好，无二次污染问题。另外，本发明还具有去除含高浓度重金属的废水等污染物功能。

5. 具有首创性。本发明是首次利用天然高分子玉米淀粉和无机铝盐复合研制絮凝剂，据发明人所知，目前尚未发现在世界范围内有同类产品的研制和应用。

6. 成本低，“废物”再利用。玉米淀粉和铝盐为本发明的合成原料，来源广，价格低；并为初级农产品玉米的深加工提供一条捷径；还可以对各种形式的工农业淀粉类“废物”进行无害化、再循环、利用。

7. 方便，可实施产业化。本发明方法对设备要求不高，反应条件温和，制作过程简单，根据处理对象和污水性质的不同，根据处理对象污水性质的不同，可以在所述范围内适当调整其配方，以最大效率地处理目标污染物；并且可操作性强，易于实行产业化，获得经济利润，同时增加就业岗位。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明进一步详细说明。

实施例 1

本发明以铝盐、玉米淀粉、无水乙醇、氢氧化钠（NaOH）为原料，其中：铝盐（ AlCl_3 ）、玉米淀粉是主要成份，无水乙醇作为反应溶剂，氢氧化钠用于玉米淀粉的改性； AlCl_3 中铝与玉米淀粉的质量比为 1: 18；

其制备方法为：（1）铝盐的制备：按质量比取 1 克铝粉用 20% HCl 至完全溶解配成 AlCl_3 溶液；（2）淀粉的改性：取 18 克玉米淀粉用无水乙醇完全溶解，在 55°C 水浴中缓慢加入 20mL 20% NaOH 缓慢搅拌改性反应 1 小时；（3）复合反应：将改性后的淀粉按 1: 3 体积比加水配成溶液，用 0.1N HCl 溶液调节 pH 至 3.0，将 AlCl_3 溶液与改性淀粉搅拌混合于 55°C 水浴中复合反应 3 小时，得白色乳状物，即产品絮凝剂；

本实施例处理对象污水中金属离子浓度高，提高淀粉的比例以最大效率地处理目标污染物；使用时投放量为 4.0 mg.L^{-1} ，在不再投加酸碱和其他助凝剂情况下处理后水的浊度为 1.4。

实施例 2

与实施例 1 不同之处在于：本实施例原料中铝盐中的铝与玉米淀粉的质量比为 1: 100；其制备方法为：（1）铝盐的制备：1 克铝粉用 20% HCl 至完全溶解配成 AlCl_3 溶液；（2）淀粉的改性：取 100 克玉米淀粉用无水乙醇完全溶解，在 75°C 水浴中缓慢加入 100mL 20% NaOH 缓慢搅拌改性反应 10 小时；（3）复合反应：将改性后的淀粉按 1:5 体积比加水配成溶液，用 0.1N HCl 溶液调节 pH 至 5.0，将 AlCl_3 溶液与改性淀粉搅拌混合于 75°C 水浴中复合反应 24 小时，得白色乳状物，即产品絮凝剂。

本实施例处理对象污水为碱性（pH=9），提高淀粉的比例以最大效率地处理目标污染物；使用时投放量为 4.0 mg.L^{-1} ，在不再投加酸碱和其他助凝剂情况下处理后水的浊度为 1.4。

实施例 3

与实施例 1 不同之处在于：本实施例原料中铝盐中铝与玉米淀粉的质量比为 1: 5；其制备方法为：（1）取市售 AlCl_3 配成溶液，其中：铝盐中铝含量为 1 克，（2）淀粉的改性：取 5 克玉米淀粉用无水乙醇完全溶解，在 40°C 水浴中缓慢加入 5 mL 20% NaOH 缓慢搅拌改性反应 30 分钟；（3）复合反应：将改性后的淀粉按 1:1 体积比加水配成溶液，再将 AlCl_3 溶液与改性淀粉搅拌混合，再用 0.1N HCl 溶液调节 pH 至 6.0，于 40°C 水浴中复合反应 30 分钟，得白色乳状物，再将所述白色乳状物产品用无水乙醇和水交替洗脱 3 遍、过滤、干燥、粉碎，得白色粉末状产品。

本实施例处理对象为酸性污水（pH=6.0），适当提高铝盐的成分，以使目标污染物处理效率最大化；使用时投放量为 4.0 mg.L^{-1} ，在不再投加酸碱和其他助凝剂情况下处理后水的浊度为 2.47。

相关比较例

用上述方法制成的絮凝剂与市场上销售的聚合氯化铝（PAC）处理生活污水效果比较，取等量的本发明絮凝剂（CAS）和 PAC 在各自最佳絮凝条件下进行烧杯絮凝试验，取上清液测其浊度，结果如表 1。

表 1 本发明絮凝剂与市售聚合氯化铝处理生活污水效果比较

| 投加量（ mg.L^{-1} ，以 Al 含量计） | 本发明处理效果（度） | 聚合氯化铝处理效果（度） |
|------------------------------------|------------|--------------|
| 5.0 | 0.87 | 2.34 |

| | | |
|-----|------|-------|
| 4.5 | / | 8.70 |
| 4.0 | 0.00 | 9.61 |
| 3.0 | 4.15 | 7.49 |
| 2.5 | 4.30 | / |
| 2.0 | 7.18 | 11.05 |
| 1.0 | 7.18 | 13.65 |

结果表明：相同投加量时，本发明的絮凝效果明显好于现有技术中聚合氯化铝；处理同样污水并达到国家有关标准（浊度≤5），本发明投加量为 $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，聚合氯化铝的用量为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，本发明投加量相当于聚合氯化铝用量的 $1/2\text{-}1/3$ ，本发明投放量的最佳投加量为 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{~}\sim\text{~}4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，本发明对污水处理以及给水处理范围宽（在 $\text{pH}=5\text{~}\sim\text{~}11$ 的水质范围均适用），在 $\text{pH}=6\text{~}\sim\text{~}9$ 内，具有良好的絮凝效果；在使用时，无须再投加酸碱和其他助凝剂。

本发明所述淀粉可以为甘薯淀粉及其他经预处理的工农业废弃物中含有的淀粉；所述铝盐亦为硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 及其他形式的铝盐（包括铝工业生产废弃物中含有的铝盐），自制时亦可取铝粉，按常规方法加入硫酸、硝酸至完全溶解；所述预处理是按常规方法纯化、浓缩。