



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110732305 A

(43)申请公布日 2020.01.31

(21)申请号 201911141852.1

C02F 101/20(2006.01)

(22)申请日 2019.11.20

C02F 101/30(2006.01)

(71)申请人 迈海(苏州)环保科技有限公司

地址 215000 江苏省苏州市工业园区东旺路8号6B幢一楼

(72)发明人 蔡震霄 许杰 贲可洋

(74)专利代理机构 苏州国诚专利代理有限公司
32293

代理人 杨强

(51) Int. Cl.

B01J 20/08(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 101/10(2006.01)

C02F 101/14(2006.01)

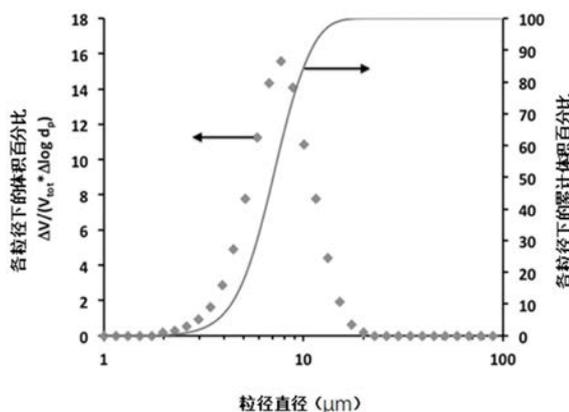
权利要求书1页 说明书8页 附图10页

(54)发明名称

铝基改性复合氧化物、制备方法及用途

(57)摘要

本发明涉及铝基改性复合氧化物吸附材料的制备,包括以下步骤:(1)配置原料,所述原料包括粉末状的无机碱粉和粉末状的铝盐粉,其中铝离子与氢氧根的比为 $Al^{3+}:\sim OH=1:2.5\sim 1:4$;(2)生成无定型水合氢氧化铝复合物溶液,将原料混合成溶液,并搅拌溶液,直到溶液的pH值达到中性或搅拌溶液使溶液保持中性,无机碱与铝盐生成无定型水合氢氧化铝复合物;(3)加热生成氧化铝,将无定型水合氢氧化铝复合物溶液升温至 $95\sim 110^{\circ}C$,保温时间不少于10分钟,生成强水合羟基氧化铝复合物;(4)冷却,保温结束后冷却氧化铝,然后室温储存。该方法制得的吸附材料粒径分布可控、粒径分布范围较窄、有利于后期工艺应用、颗粒刚性好、不易板结、抗pH性能好。



1. 铝基改性复合氧化物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 配置原料,所述原料包括粉末状的无机碱粉和粉末状的铝盐粉,其中铝离子与氢氧根的比为 $Al^{3+}:OH^{-}=1:2.5\sim 1:4$;

(2) 生成无定型水合氢氧化铝复合物溶液,包括以下几种方法:

将无机碱粉配置成的无机碱溶液与铝盐粉配置成的铝盐溶液混合;

或将无机碱粉配置成的无机碱溶液与铝盐粉配置成的铝盐溶液同时加入到容器中混合;

或将无机碱粉加入到用铝盐粉配置成的铝盐溶液中;

或将无机碱粉与铝盐粉按比例混合后加入水;

搅拌溶液直到溶液的pH值达到中性或搅拌溶液使溶液保持中性,无机碱与铝盐生成无定型水合氢氧化铝复合物;

(3) 加热生成氧化铝,将无定型水合氢氧化铝复合物溶液升温至 $95\sim 110^{\circ}C$,保温时间不少于10分钟,生成强水合羟基氧化铝复合物;

(4) 冷却,保温结束后冷却氧化铝,然后室温储存。

2. 根据权利要求1所述的铝基改性复合氧化物的制备方法,其特征在于,所述无定型水合氢氧化铝复合物溶液的pH值为 7 ± 0.5 。

3. 根据权利要求1所述的铝基改性复合氧化物的制备方法,其特征在于,所述无机碱溶液的浓度为 $1\sim 4mol/L$;所述铝盐溶液的浓度为 $0.4\sim 5.2mol/L$ 。

4. 根据权利要求1所述的铝基改性复合氧化物的制备方法,其特征在于,生成无定型水合氢氧化铝复合物溶液时使用pH计持续测量溶液的pH值,当溶液的pH值达到6时,持续滴加氢氧化钠溶液直到溶液的pH值达到 7 ± 0.5 的范围内。

5. 根据权利要求1所述的铝基改性复合氧化物的制备方法,其特征在于,所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙中的一种或两种以上的混合物。

6. 根据权利要求1所述的铝基改性复合氧化物的制备方法,其特征在于,所述铝盐为硫酸铝、氯化铝、硝酸铝、聚合硫酸铝、聚合氯化铝、明矾中的一种或两种以上的混合物。

7. 根据权利要求1所述的铝基改性复合氧化物的制备方法,其特征在于,铝盐溶液的流速和碱液溶液的流速比为43:30。

8. 根据权利要求1所述的铝基改性复合氧化物的制备方法,其特征在于,生成无定型水合氢氧化铝复合物溶液时搅拌的转速为 $50\sim 500RPM$ 。

9. 根据权利要求1所述的铝基改性复合氧化物的制备方法,其特征在于,加热无定型水合氢氧化铝复合物溶液时,将无定型水合氢氧化铝复合物溶液的温度在一小时内升至 $95\sim 110^{\circ}C$ 。

10. 铝基改性复合氧化物,其特征在于,采用权利要求1至9任一项所述的铝基改性复合氧化物的制备方法制成。

11. 铝基改性复合氧化物吸附材料的用途,其特征在于,权利要求10所述的铝基改性复合氧化物,用于水中氟、磷、砷、天然有机物组分、色度基团、重金属中的任意一种或多种的吸附或去除。

铝基改性复合氧化物、制备方法及用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种吸附材料的制备方法,尤其是铝基改性复合氧化物、制备方法及用途。

背景技术

[0002] 现有的干法制备的氧化铝具有如下缺点:

[0003] 氧化铝药剂加入水中后生成的是水合羟基氧化铝复合体。这种物质在尺寸分布上范围巨大,可以跨越几个数量级。

[0004] 氧化铝药剂或者制备方法形成的无定型颗粒,遇水后形成絮体胶体状物质。这类物质首先含有大量的结合水,因此形成污泥后脱水困难;第二这类物质属于无定型化合物,在收到挤压时,容易变形粘结,容易增加处理过程中的水力损失。

[0005] 干法制得的颗粒物容易板结。结晶体表面弱结合水很容易脱附,造成颗粒在具体应用,例如除磷除氟的时候,效率下降。颗粒尺寸分布较大,造成反应可控性差,动力学条件不好

[0006] 氧化铝药剂抗pH性能较差,在酸性或者碱性条件下都容易发生溶解。因此传统药剂使用有最佳pH范围,超出范围后效果极差。

发明内容

[0007] 为解决上述问题,本发明提供一种粒径分布可控、粒径分布范围较窄、有利于后期工艺应用、颗粒刚性好、不易板结、抗pH性能好的铝基改性复合氧化物的制备方法及用途,具体技术方案为:

[0008] 铝基改性复合氧化物的制备方法,包括以下步骤:(1)配置原料,所述原料包括粉末状的无机碱粉和粉末状的铝盐粉,其中铝离子与氢氧根的比为 $Al^{3+}:OH^{-}=1:2.5\sim 1:4$;(2)生成无定型水合氢氧化铝复合物溶液,包括以下几种方法:将无机碱粉配置成的无机碱溶液与铝盐粉配置成的铝盐溶液混合;或将无机碱粉配置成的无机碱溶液与铝盐粉配置成的铝盐溶液同时加入到容器中混合;或将无机碱粉加入到用铝盐粉配置成的铝盐溶液中;或将无机碱粉与铝盐粉按比例混合后加入水,搅拌溶液直到溶液的pH值达到中性或搅拌溶液使溶液保持中性,无机碱与铝盐生成无定型水合氢氧化铝复合物;(3)加热生成氧化铝,将无定型水合氢氧化铝复合物溶液升温至 $95\sim 110^{\circ}C$,保温时间不少于10分钟,生成强水合羟基氧化铝复合物;(4)冷却,保温结束后冷却氧化铝,然后室温储存。

[0009] 通过采用上述技术方案,配置溶液采用自来水或去离子水。

[0010] $95\sim 110^{\circ}C$ 的温度可以保证弱结合水的脱附,生成强结合水羟基氧化铝晶体,含铝量在 $25\%\sim 27\%$ 。

[0011] 加热时可以密封容器,在加热过程中保压,同时确保不沸腾。

[0012] 加热时也可以增加回流,保证在微沸腾的情况下,蒸汽冷凝回流,液体总量不损失。

- [0013] 加热过程中无定型水合氢氧化铝复合物溶液不能烧干。
- [0014] 优选的,所述无机碱溶液的浓度为1~4mol/L;所述铝盐溶液的浓度为0.4~5.2mol/L。
- [0015] 优选的,所述无定型水合氢氧化铝复合物溶液的pH值为 7 ± 0.5 。
- [0016] 通过采用上述技术方案,在pH=7.0条件下获得的铝基改性复合氧化物效率最高,因为在这个pH条件下形成的晶体的一些表面特征和实际应用比较相似。
- [0017] 优选的,生成无定型水合氢氧化铝复合物溶液时使用pH计持续测量溶液的pH值,当溶液的pH值达到6时,持续滴加氢氧化钠溶液直到溶液的pH值达到 7 ± 0.5 的范围内。
- [0018] 优选的,所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙中的一种或两种以上的混合物。
- [0019] 优选的,所述铝盐为硫酸铝、氯化铝、硝酸铝、聚合硫酸铝、聚合氯化铝、明矾中的一种或两种以上的混合物。
- [0020] 优选的,铝盐溶液的流速和碱液溶液的流速比为43:30。
- [0021] 优选的,生成无定型水合氢氧化铝复合物溶液时搅拌的转速为50~500RPM。
- [0022] 通过采用上述技术方案,搅拌能保证混合均匀,并提供足够的剪切力将通过酸碱中和形成的悬浊液中的絮体打散形成足够细小的颗粒,同时促进晶体进一步生长。使用搅拌机或者磁力转子,或者其他形式的混合方式进行混合搅拌。
- [0023] 优选的,加热无定型水合氢氧化铝复合物溶液时,将无定型水合氢氧化铝复合物溶液的温度在一小时内升至 $95\sim 110^{\circ}\text{C}$ 。
- [0024] 通过采用上述技术方案,加热的升温时间很重要,升温过快影响成核速度和晶体生长的大小。因此溶液的温度需要在一小时内慢慢上升至目标温度,不能快速升温。升温过程中可以同时搅拌,转速100RPM。
- [0025] 铝基改性复合氧化物,采用所述的铝基改性复合氧化物的制备方法制成。
- [0026] 铝基改性复合氧化物的用途,由所述的铝基改性复合氧化物的制备方法制成,用于水中氟、磷、砷、天然有机物组分、色度基团、重金属中的任意一种或多种的吸附或去除。
- [0027] 与现有技术相比本发明具有以下有益效果:
- [0028] 1、本发明生成的是铝基复合氧化物材料,该工艺生成的材料粒径分布可控,粒径分布范围较窄,有利于后期工艺应用。
- [0029] 2、本发明采用合成工艺,制备形成了晶体结构的刚性颗粒,该类物质具有不可压缩特性,适用于过滤填料类的应用,不会因为压力变化而改变孔隙率等其他特征。
- [0030] 3、传统干法制得的颗粒物容易板结,结晶体表面弱结合水很容易脱附,造成颗粒在具体应用是效率下降,例如除磷除氟的时候效率较低。本发明的工艺解决了这个问题,可以最大化吸附效率。
- [0031] 4、本发明技术制备所得对pH抗性强。可以耐酸碱。这也使得该类物质在使用达到吸附容量后可以再生。

附图说明

- [0032] 图1是铝基改性复合氧化物的粒径分布图;
- [0033] 图2是在不同测试方法下铝基改性复合氧化物的粒径分布图;

- [0034] 图3是铝基改性复合氧化物在不同pH下溶解度；
- [0035] 图4是传统水处理药剂形成的无定型 $Al(OH)_3$ 沉淀以及相关组分在不同pH条件下的溶解度；
- [0036] 图5是铝基改性复合氧化物表面电荷表征；
- [0037] 图6是铝基改性复合氧化物与传统药剂直接对比，以总溶解有机物(DOC)为标的物；
- [0038] 图7是铝基改性复合氧化物与传统药剂直接对比，以特征紫外吸光度(SUVA)为标的物；
- [0039] 图8是在膜污染处理中的应用，铝基改性复合氧化物与粉末活性炭的对比；
- [0040] 图9是铝基改性复合氧化物处理水中色度时铝基改性复合氧化物的颜色变化；
- [0041] 图10是采用铝基改性复合氧化物处理生活污水二级出水的处理前与处理后的对比图；
- [0042] 图11是某污水处理厂中测试除磷的结果；
- [0043] 图12是在七个污水处理厂的除磷结果；
- [0044] 图13是某化工园区综合废水生化段后废水处理效果；
- [0045] 图14是铝基改性复合氧化物对水中氟化物的去除效率；
- [0046] 图15是铝基改性复合氧化物对重金属元素的去除。

具体实施方式

- [0047] 现结合附图对本发明作进一步说明。
- [0048] 铝基改性复合氧化物的制备方法，包括以下步骤：
- [0049] (1) 配置原料，所述原料包括粉末状的无机碱粉和粉末状的铝盐粉，其中铝离子与氢氧根的比为 $Al^{3+} : OH^- = 1 : 2.5 \sim 1 : 4$ ；
- [0050] (2) 生成无定型水合氢氧化铝复合物溶液，包括以下几种方法：将无机碱粉配置成的无机碱溶液与铝盐粉配置成的铝盐溶液混合；或将无机碱粉配置成的无机碱溶液与铝盐粉配置成的铝盐溶液同时加入到容器中混合；或将无机碱粉加入到用铝盐粉配置成的铝盐溶液中；或将无机碱粉与铝盐粉按比例混合后加入水；搅拌溶液直到溶液的pH值达到中性或搅拌溶液使溶液保持中性，无机碱与铝盐生成无定型水合氢氧化铝复合物；
- [0051] (3) 加热生成氧化铝，将无定型水合氢氧化铝复合物溶液升温至 $95 \sim 110^\circ C$ ，保温时间不少于10分钟，生成强水合羟基氧化铝复合物；
- [0052] (4) 冷却，保温结束后冷却氧化铝，然后室温储存。
- [0053] 配置溶液采用自来水或去离子水。 $95 \sim 110^\circ C$ 的温度可以保证结合水的脱附，生成氧化铝晶体。加热时可以密封容器，在加热过程中保压，同时确保不沸腾。加热过程中无定型水合氢氧化铝复合物溶液不能烧干。加热时也可以增加回流，保证在微沸腾的情况下，蒸汽冷凝回流，液体总量不损失。其中，无机碱溶液的浓度为 $1 \sim 4 mol/L$ ；铝盐溶液的浓度为 $0.4 \sim 5.2 mol/L$ 。
- [0054] 溶液的pH值为 7 ± 0.5 。在 $pH = 7.0$ 条件下获得的铝基改性复合氧化物效率最高，因为在这个pH条件下形成的晶体的一些表面特征和实际应用比较相似。
- [0055] 生成无定型水合氢氧化铝复合物溶液时使用pH计持续测量溶液的pH值，当溶液的

pH值达到6时,持续滴加氢氧化钠溶液直到溶液的pH值达到 7 ± 0.5 的范围内。

[0056] 无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙中的一种或两种以上的混合物。

[0057] 铝盐为硫酸铝、氯化铝、硝酸铝、聚合硫酸铝、聚合氯化铝、明矾中的一种或两种以上的混合物。配置铝盐溶液时将铝盐加入到水中时使用pH计持续测量铝盐溶液的pH值,直到铝盐溶液的pH值趋于稳定。pH值直到它趋于稳定时表明此时溶液已经混合均匀。

[0058] 生成无定型水合氢氧化铝复合物溶液时搅拌的转速为50~500RPM。搅拌能保证混合均匀,并提供足够的剪切力将通过酸碱中和形成的悬浊液中的絮体打散形成足够细小的颗粒,同时促进晶体进一步生长。使用搅拌机或者磁力转子,或者其他形式的混合方式进行混合搅拌。

[0059] 加热无定型水合氢氧化铝复合物溶液时,将无定型水合氢氧化铝复合物溶液的温度在一小时内升至 $95 \sim 110^\circ\text{C}$ 。加热的升温时间很重要,升温过快影响成核速度和晶体生长的大小。因此溶液的温度需要在一小时内慢慢上升至目标温度,不能快速升温。升温过程中可以同时搅拌,搅拌机的转速为100RPM。保温过程中是容器密封加压,不沸腾状态,保温温度是 $95 \sim 110^\circ\text{C}$,保温时间不少于10分钟,然后冷却至室温。

[0060] 整个过程就是中和、搅拌、加热保温、冷却的步骤,促进生成了强水合羟基氧化铝复合物的晶体结构。该结构使得材料具有不可压缩性。

[0061] 铝基改性复合氧化物吸附材料的用途,用于水中氟、磷、砷、天然有机物组分、色度基团、重金属中的任意一种或多种的吸附或去除。重金属包括铬、镉、镉、铜、铅、锌等。

[0062] 图1为铝基改性复合氧化物的粒径分布表征结果,横坐标为粒径大小,是以10为底数的对数坐标形式,主Y轴(左面)为各粒径下的体积百分比,副Y轴(右面)为各粒径下的累计体积百分比,即有多少颗粒是小于该粒径的。由图1可知,铝基改性复合氧化物产品的粒径在指数坐标轴条件下基本以正态形式分布,粒径的中间数在 $7.5\mu\text{m}$ 左右。粒径分布较窄,90%的颗粒粒径大小不到 $20\mu\text{m}$ 。

[0063] 由于粒径分布即大小监测的方法差异,以及纳米级铝基改性复合氧化物在水中的趋于凝聚的特点。因此检测的仪器以及监测的预处理方法对于结果有较大的影响。使用同样材料,不同仪器和预处理手段获得的另一个检测结果如下图2所示。

[0064] 总结下来,铝基改性复合氧化物的粒径分布表征的几个重要参数数值如下

[0065] $d_{10} = 5 \sim 7\mu\text{m}$;

[0066] $d_{50} = 7.5 \sim 25\mu\text{m}$;

[0067] $d_{90} = 15 \sim 85\mu\text{m}$ 。

[0068] 图3展示铝基改性复合氧化物在不同pH下的溶解度。图4展示的是传统水处理药剂形成的无定型 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀以及相关组分在不同pH条件下的溶解度。经过比较可以清晰的了解到,传统水处理药剂形成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀的最佳pH在6.5左右,一旦pH超过这个区间向酸碱两端位移,该沉淀将向水中其他铝盐复合体形式进行转变并溶解于水。相应的铝基改性复合氧化物的最佳pH在5~9之间,随后,即使pH向酸碱两端位移,溶解释放出的铝盐也是微不足道的,在微克每升的量级。将pH1和12的溶解度折合成活度指标即(mol/L)的方式,大约在5.4左右。代入图4可知铝基改性复合氧化物具有很好的pH抗性,因此使得该吸附剂可以通过pH调节的手段进行再生。

[0069] Zeta电位(电势)是对颗粒表面带电荷状态,以及颗粒之间互相排斥或吸引力强度

的度量。根据图5表征,可以清楚的看到,铝基改性复合氧化物在pH中性的范围内基本带正电,因此对于水中的带负电污染物有很好的去除。当pH接近8时,表面电荷的变化比较剧烈。POZ点大约在pH7.8左右。当pH大于8的时候,表面电荷发生变化,铝基改性复合氧化物由带正电变为带负电。具体的,在pH=7时,表面带电为+13.4mV;该材料的Point of Zero Charge (PZC,零电势位)是pH7.6。

[0070] 铝基改性复合氧化物的比表面积:根据BET法测得的表面积为35.6~116m²/g。

[0071] 铝基改性复合氧化物的晶体结构,A1含量,冷冻干燥后测得A1元素含量为24~26%,隔绝氧气加热至110℃、180℃和550℃后,失重分别是5.4%、10.6%和25.7%。

[0072] 铝基改性复合氧化物颗粒在加热后逐步形成微晶体结构。经X射线衍射分析(XRD)结果分析,合成的纳米级铝基改性复合氧化物颗粒具有类似水合铝石(Boehmite, γ -Al100H)的晶体结构特点。

[0073] 铝基改性复合氧化物的沉降比,铝基改性复合氧化物药剂制备结束后,静置一段时间会发生固液分离的现象。通常4%~12%固体含量的铝基改性复合氧化物药剂静置后,固液比在1:3左右。

[0074] 与现有技术相比本发明具有以下有益效果:

[0075] 1、本发明生成的是铝基复合氧化物材料,该工艺生成的材料粒径分布可控,粒径分布范围较窄,有利于后期工艺应用。

[0076] 2、本发明采用合成工艺,制备形成了晶体结构的刚性颗粒,该类物质具有不可压缩特性,适用于过滤填料类的应用,不会因为压力变化而改变孔隙率等其他特征。

[0077] 3、传统干法制得的颗粒物容易板结,结晶体表面弱结合水很容易脱附,造成颗粒在具体应用是效率下降,例如除磷除氟的时候效率较低,因为传统技术得到药剂加入水中生成的无定型水合羟基氧化铝不是晶体结构。本发明的加热的过程使得这类无定型结构变成微晶体结构。这类晶体结构带来的材料刚性,使得这类材料具有不容易被压缩、颗粒大小比较均匀、尺寸相对较小的特点,这些特点结合使得吸附效率增强,即本发明的工艺解决了这个问题,可以最大化吸附效率。

[0078] 4、本发明技术制备所得对pH抗性强。可以耐酸碱。这也使得该类物质在使用达到吸附容量后可以进行再生。

[0079] 实施例一

[0080] 氢氧化钠+硫酸铝

[0081] 配置4L的4M/L的NaOH溶液。称量1.665kg硫酸铝,将称得的硫酸铝倒入已经装有10L自来水的容器中同时加以搅拌。使用pH计持续测量溶液pH值直到它趋于稳定。向溶液中缓慢倒入配置好的4M/L的NaOH溶液,倒入的同时使用搅拌机持续搅拌,转速150RPM,通过搅拌使溶液混合均匀,同时观察pH计使pH值达到6。持续滴加NaOH溶液直到最终溶液的pH值达到7±0.5的范围内。向容器中加入自来水,直到容器内溶液总体积达到15L。在一小时内将容器中的溶液温度升温至95℃,然后保存温度12小时。保温完成后取出容器,静置冷却,之后放在室温条件下储存。

[0082] 氢氧化钠与硫酸铝生成氢氧化铝,氢氧化铝不稳定的,会变成氧化铝和水。

[0083] 实施例二

[0084] 氢氧化钠+硫酸铝

[0085] 配置80L的4M/L的NaOH溶液。称量33.3kg硫酸铝,将称得的硫酸铝倒入已经装有200L去离子水的容器中同时加以搅拌。使用pH计持续测量溶液pH值直到它趋于稳定。向溶液中缓慢倒入配置好的4M/L的NaOH溶液,倒入的同时使用搅拌机持续搅拌,转速300RPM,通过搅拌使溶液混合均匀,同时观察pH计使pH值达到6。持续滴加NaOH溶液直到最终溶液的pH值达到 7 ± 0.5 的范围内。向容器中加入去离子水直到容器内溶液总体积达到300L。将容器密封,在一小时内将容器中的溶液升温至 110°C ,然后保温温度烘制10小时。保温完成后取出容器,将密封的盖子揭开少许,静置冷却,之后放在室温条件下储存。

[0086] 实施例三

[0087] 氢氧化钠+硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)

[0088] 配置4M/L的NaOH溶液。称量1.18kg硝酸铝,将称得的硝酸铝倒入已经装有10L去离子水的容器中同时加以搅拌,直至溶液透明,形成含铝量为15g/L的溶液。使用pH计持续测量溶液pH值直到它趋于稳定。向溶液中缓慢倒入配置好的4M/L的NaOH溶液,倒入的同时使用搅拌机持续搅拌,转速150RPM,通过搅拌使溶液混合均匀。同时观察pH计当pH值达到6附近时,减缓NaOH溶液的加入速度。持续滴加NaOH溶液直到最终溶液的pH值达到 7 ± 0.5 的范围内。向容器中加入去离子水,直到容器内溶液总体积达到15L。在一小时内将容器中的溶液升温至 100°C ,然后保温加热8小时。保温完成后取出容器,静置冷却,之后放在室温条件下储存。

[0089] 实施例四

[0090] 氢氧化钠+氯化铝(AlCl_3)

[0091] 配置4M/L的NaOH溶液。称量741.6g氯化铝,将称得的氯化铝倒入已经装有10L去离子水的容器中同时加以搅拌,直至溶液透明,形成含铝量为15g/L的溶液。使用pH计持续测量溶液pH值直到它趋于稳定。向溶液中缓慢倒入配置好的4M/L的NaOH溶液,倒入的同时使用搅拌机持续搅拌,转速150RPM,通过搅拌使溶液混合均匀。同时观察pH计当pH值达到6附近时,减缓NaOH溶液的加入速度。持续滴加NaOH溶液直到最终溶液的pH值达到 7 ± 0.5 的范围内。向容器中加入去离子水,直到容器内溶液总体积达到15L。在一小时内将容器中的溶液升温至 100°C ,然后保温加热7小时。完成后取出容器,将密封的盖子揭开少许,静置冷却,之后放在室温条件下储存。

[0092] 实施例五

[0093] 氢氧化钠+聚合氯化铝(PACl)

[0094] 配置4M/L的NaOH溶液。称量0.94~1.13kg左右的聚合氯化铝,将称得的聚合氯化铝倒入已经装有10L去离子水的容器中同时加以搅拌,直至溶液透明,形成含铝量为15g/L的溶液。使用pH计持续测量溶液pH值直到它趋于稳定。向溶液中缓慢倒入配置好的4M/L的NaOH溶液,倒入的同时使用搅拌机持续搅拌,转速150RPM,通过搅拌使溶液混合均匀。同时观察pH计当pH值达到6附近时,减缓NaOH溶液的加入速度。持续滴加NaOH溶液直到最终溶液的pH值达到 7 ± 0.5 的范围内。向容器中继续加入去离子水,直到容器内溶液总体积达到15L。在一小时内将容器中的溶液升温至 95°C ,然后保温加热7小时。完成后取出容器,将密封的盖子揭开少许,静置冷却,之后放在室温条件下储存。

[0095] 实施例六

[0096] 氢氧化钾+硫酸铝

[0097] 将224g氢氧化钾固体加入4L去离子水中,充分搅拌放热,配置成4N的氢氧化钾溶液。称量1.665kg硫酸铝,将称得的硫酸铝倒入已经装有10L去离子水的容器中同时加以搅拌,直至溶液透明,形成含铝量为15g/L的溶液。使用pH计持续测量溶液pH值直到它趋于稳定。向溶液中缓慢倒入配置好的4Mol/L的KOH溶液,倒入的同时使用搅拌机持续搅拌,转速150RPM,通过搅拌使溶液混合均匀,同时观察pH计使pH值达到6。持续滴加KOH溶液直到最终溶液的pH值达到 7 ± 0.5 的范围内。向容器中加入去离子水,直到容器内溶液总体积达到15L。在一小时内将容器中的溶液升温至 100°C ,然后保温加热7小时。完成后取出容器,将密封的盖子揭开少许,静置冷却,之后放在室温条件下储存。

[0098] 实施例七

[0099] 氢氧化钙+硫酸铝

[0100] 称量1.665kg硫酸铝,将称得的硫酸铝倒入已经装有10L去离子水的容器中同时加以搅拌,直至溶液透明,形成含铝量为15g/L的溶液。称量约600mg熟石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$),加入4L的去离子水中,形成熟石灰/氢氧化钙悬浊液。使用pH计持续测量溶液pH值直到它趋于稳定。向溶液中缓慢倒入配置好的氢氧化钙悬浊液溶液,倒入的同时使用搅拌机持续搅拌,转速200RPM,通过搅拌使溶液混合均匀,同时观察pH计使pH值达到6。持续滴加氢氧化钙悬浊液溶液直到最终溶液的pH值达到 7 ± 0.5 的范围内。向容器中继续加入去离子水,直到容器内溶液总体积达到15L。在一小时内将容器中的溶液升温至 110°C ,然后保温加热10小时。完成后取出容器,将密封的盖子揭开少许,静置冷却,之后放在室温条件下储存。

[0101] 实施例八

[0102] 在控制混合溶液pH值稳定在固定值左右的情况下进行铝基改性复合氧化物材料制备。

[0103] 将称量好的硫酸铝加入5L自来水或去离子水;充分搅拌混匀直到溶液的pH值稳定下来。在20L的塑料容器中先加入5L自来水或去离子水,同时向装好了水的容器中注入硫酸铝溶液和NaOH溶液,在整个过程中充分搅拌,使溶液混合均匀。设定好硫酸铝溶液的注入速度,控制整个过程大概在半小时左右的时间内完成。调节NaOH溶液的注入速度来控制混合溶液的pH能够稳定在一个7左右。硫酸铝溶液的流速和NaOH溶液的流速比大概在43:30。在所有的硫酸铝溶液都被注入到容器中之后,调节NaOH溶液的流速或者是加入少许硫酸,控制溶液的最终pH值在 7 ± 0.5 。在整个过程中充分搅拌,使容器中溶液混合均匀。向容器中加入自来水或去离子水,直到容器内溶液总体积达到15L。将容器密封,将烘箱预热到 110°C ,将密封好的容器放入烘箱之中烘制24小时,然后取出容器,将密封的盖子揭开少许,静置冷却至室温,最后放在室温条件下储存。放置一段时间后铝基改性复合氧化物材料将会发生自然沉降,沉降比从1/3到1/2不等。

[0104] 图6展示了将铝基改性复合氧化物(改性氧化铝)同传统水处理药剂硫酸铝(alum),氯化铁(FeCl_3)以及粉末活性炭(PAC)作对比。在传统加药方式,也就是传统加药混合的方式。可以看到,以水中有机物为(DOC)标的物,活性炭对于水中的有机物去除的饱和值最大。但是在水处理行业传统加药范围内(活性炭小于 50mg/L ,传统加药小于 0.5mmol/L),铝基改性复合氧化物的吸附效率是高于传统吸附药剂。

[0105] 图7说明以特征紫外吸光度(SUVA)为对比。特征紫外吸光度是对于水中有机污染的一种特别表征方法,SUVA是指254nm的吸光度和溶解性有机碳浓度的比值。主要表征了水

中的芳香族化合物的浓度。这类化合物主要包括水中的有机色团,导致膜污染的一些污染物的等。可以清楚的看到,铝基改性复合氧化物对于这类物质的去除远好于传统吸附剂或者水处理药剂。

[0106] 图8显示了在作为膜过滤预处理应用场景下的结果。图中菱形为不加吸附剂,黑色X标志为活性炭,空心圆圈是离子交换树脂,铝基改性复合氧化物是三角。图b显示过膜压力也就是能耗随着处理量的变化。可以看到,铝基改性复合氧化物处理后,过膜阻力明显变小,远好于离子交换树脂和活性炭。图a为同过程中污染物去除效果的变化。可以看到,同样的,铝基改性复合氧化物在同等条件下,去除效果也好于活性炭或离子交换树脂。

[0107] 图9和图10显示了改性氧化铝处理水过程中不同时段对水中色度的去除。其中图9中的图a为原始铝基改性复合氧化物,为白色。随着过滤推进,可以看到颜色慢慢由白色变黄,变棕色,直到最后变成巧克力色。图10显示了使用改性氧化铝材料处理生活污水前后的颜色变化。

[0108] 图11是在某污水处理厂进行了为期3个月的中试实验,验证铝基改性复合氧化物药剂对于磷去除的效果。图11显示最后一个月的测试结果,可以看到当进水的磷元素浓度在6mg/L左右的情况下,出水可以保证在0.05mg/L以下,并不受进水水质波动的影响。

[0109] 图12是在七个污水处理厂的除磷结果;

[0110] 图13显示在某化工园区综合废水处理,使用铝基改性复合氧化物药剂在生化后直接投加,测试不同加药量(5~100mg/L)对出水的UV254,COD,总磷和总氮等特征污染物的去除效果。可以看到改性氧化铝在对磷去除的同时,对于水中有机物UV254和COD也有一定的去除效果。

[0111] 图14说明使用铝基改性复合氧化物药剂处理某磷化工园区地表水中氟超标问题。氟化物浓度在10mg/L左右。经过铝基改性复合氧化物药剂处理,可以100%去除氟化物。

[0112] 图15中使用20mg/L改性氧化铝对水中的重金属元素在不同pH值条件下的去除。包括铜、铅、镉、锌和镉。在pH=9条件下,对上述重金属元素,基本可以达到100%污染物。

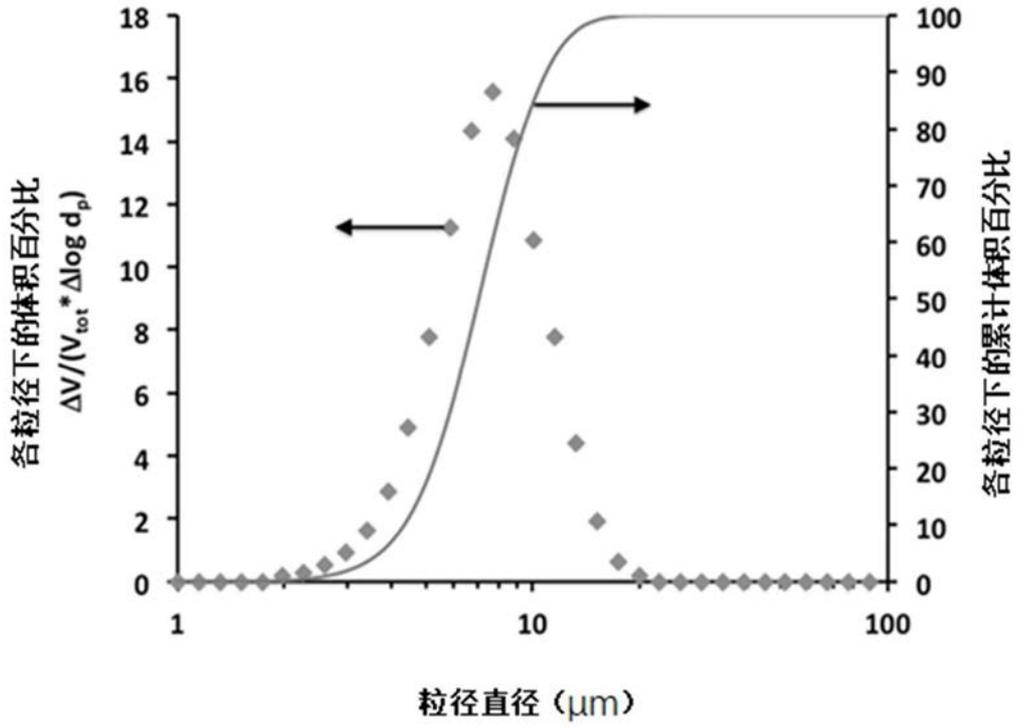


图1

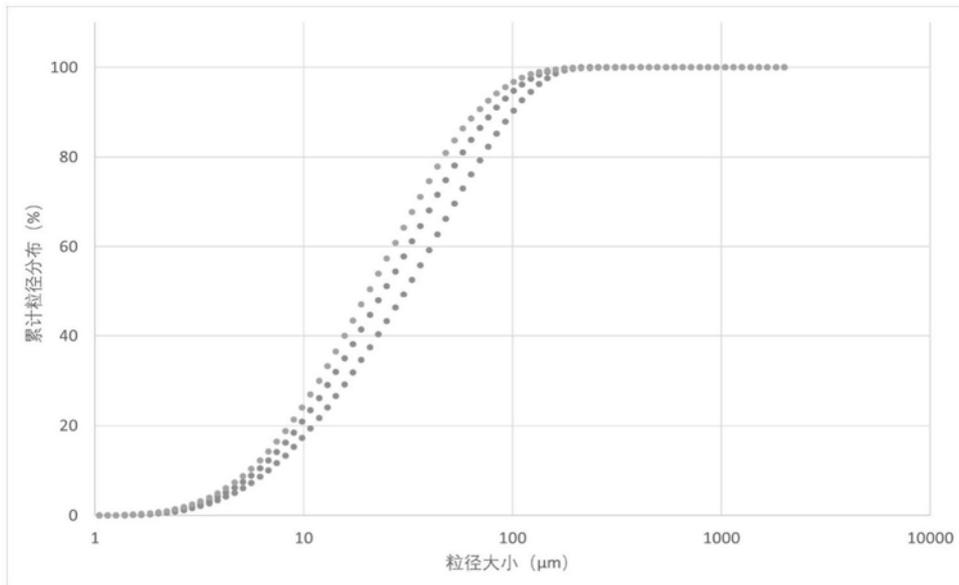


图2

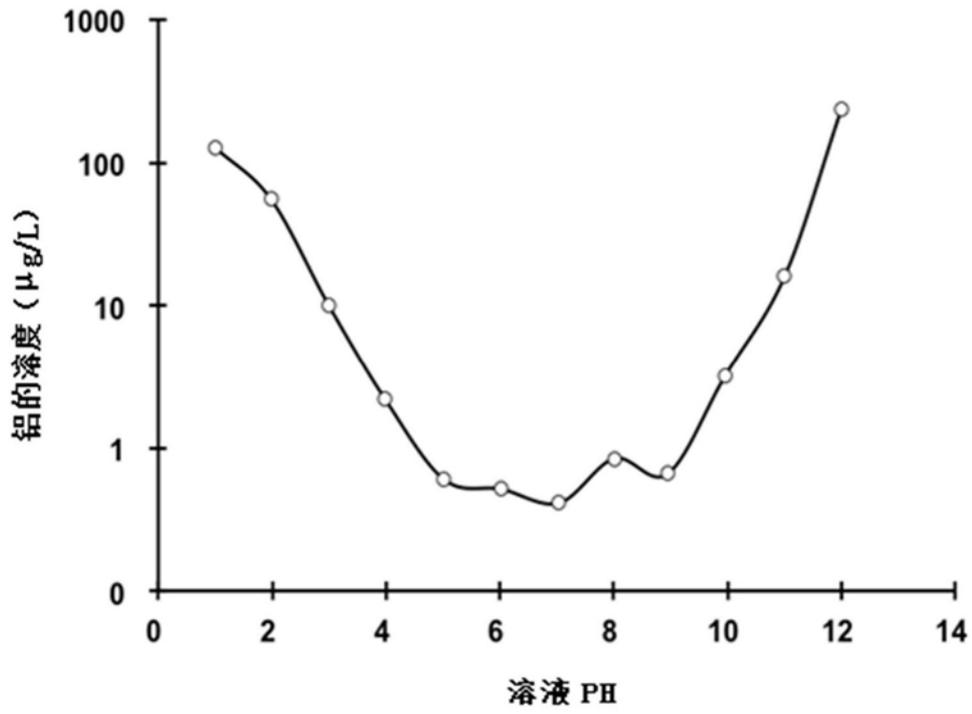


图3

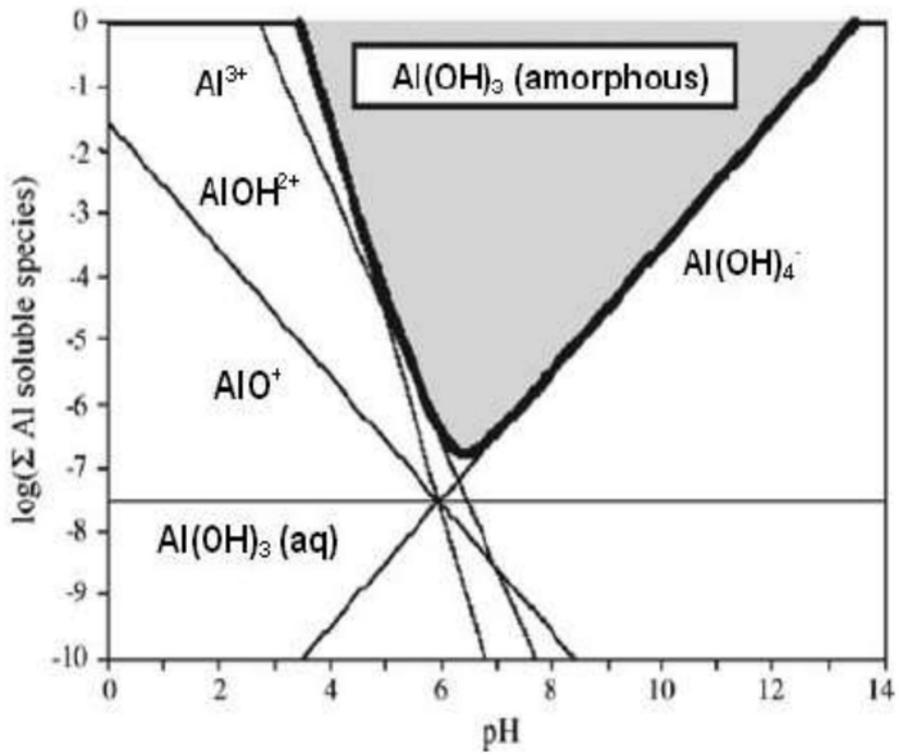


图4

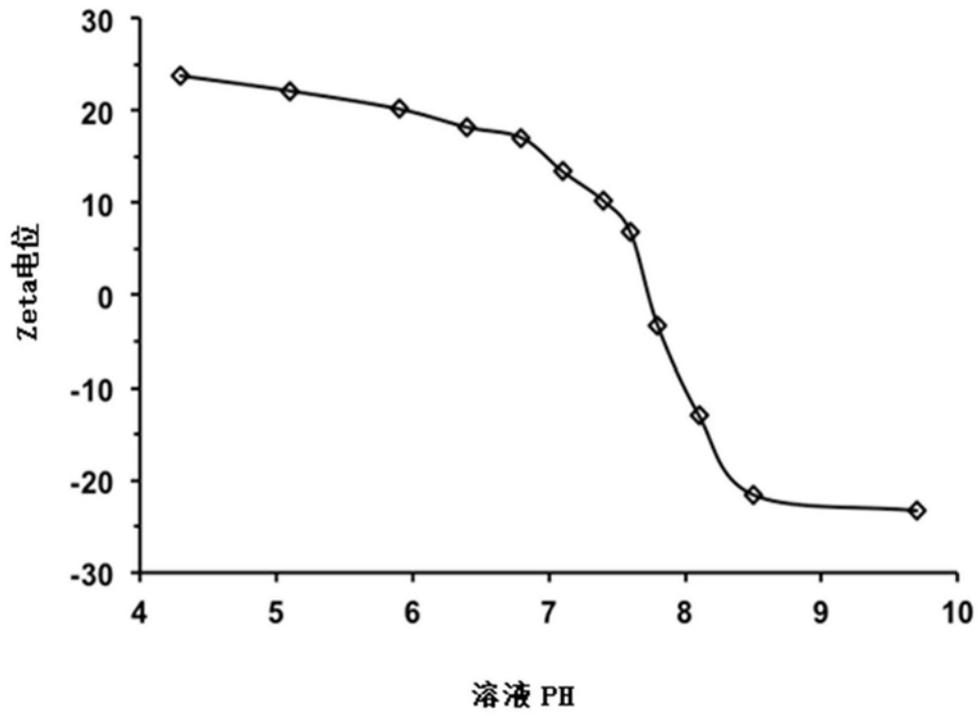


图5

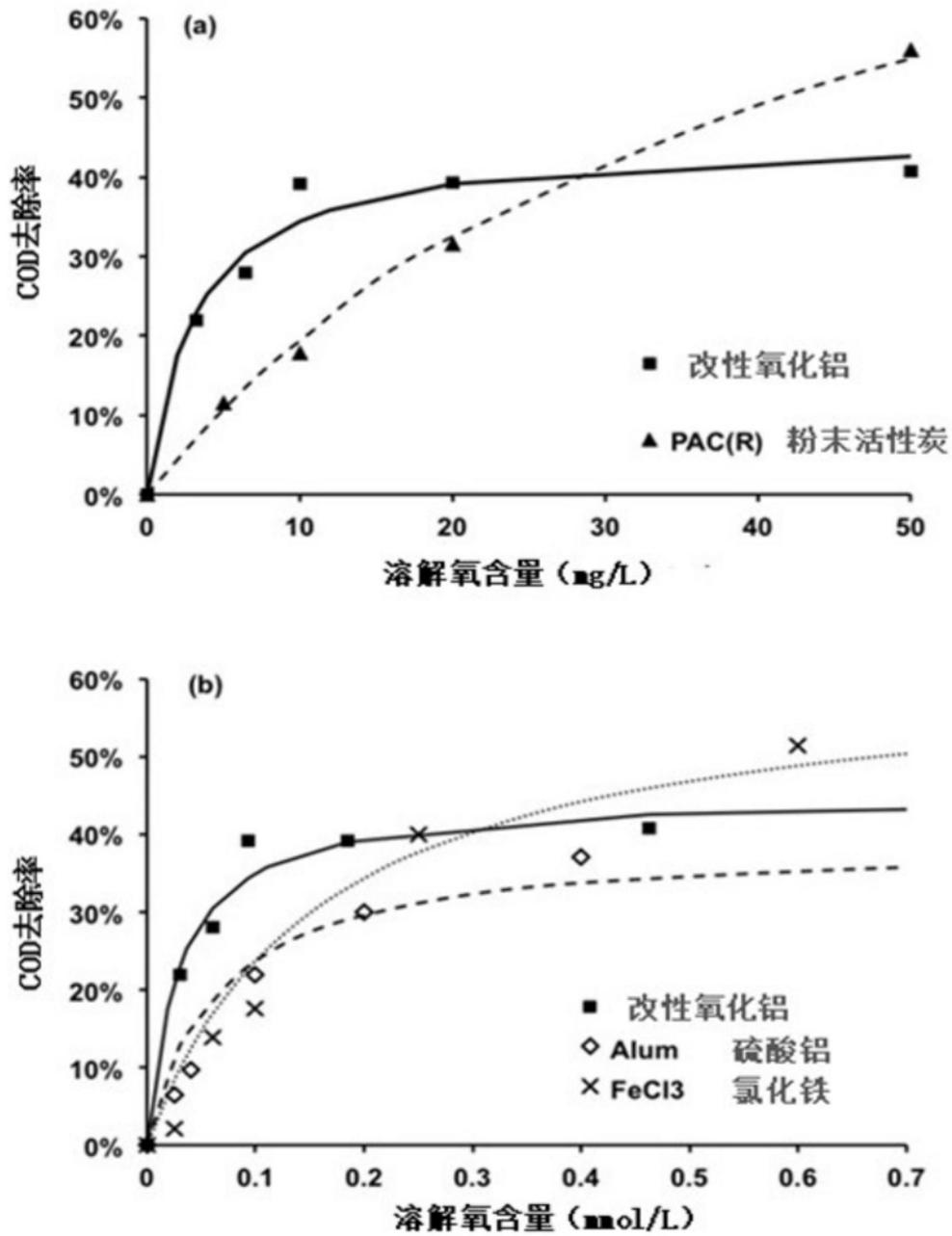


图6

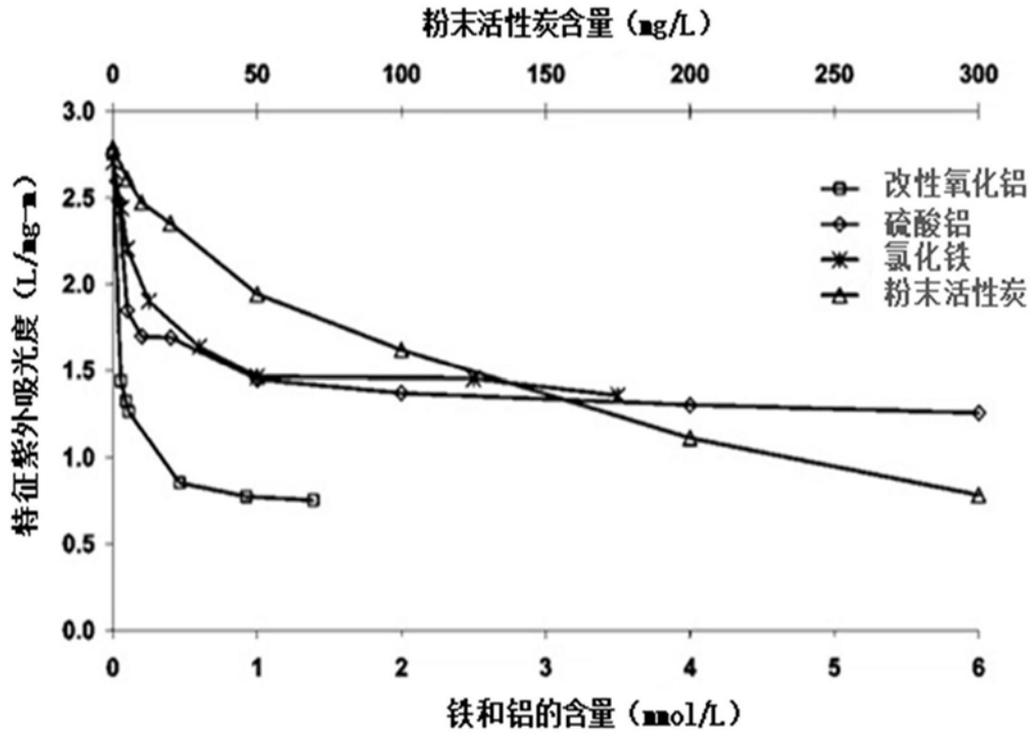


图7

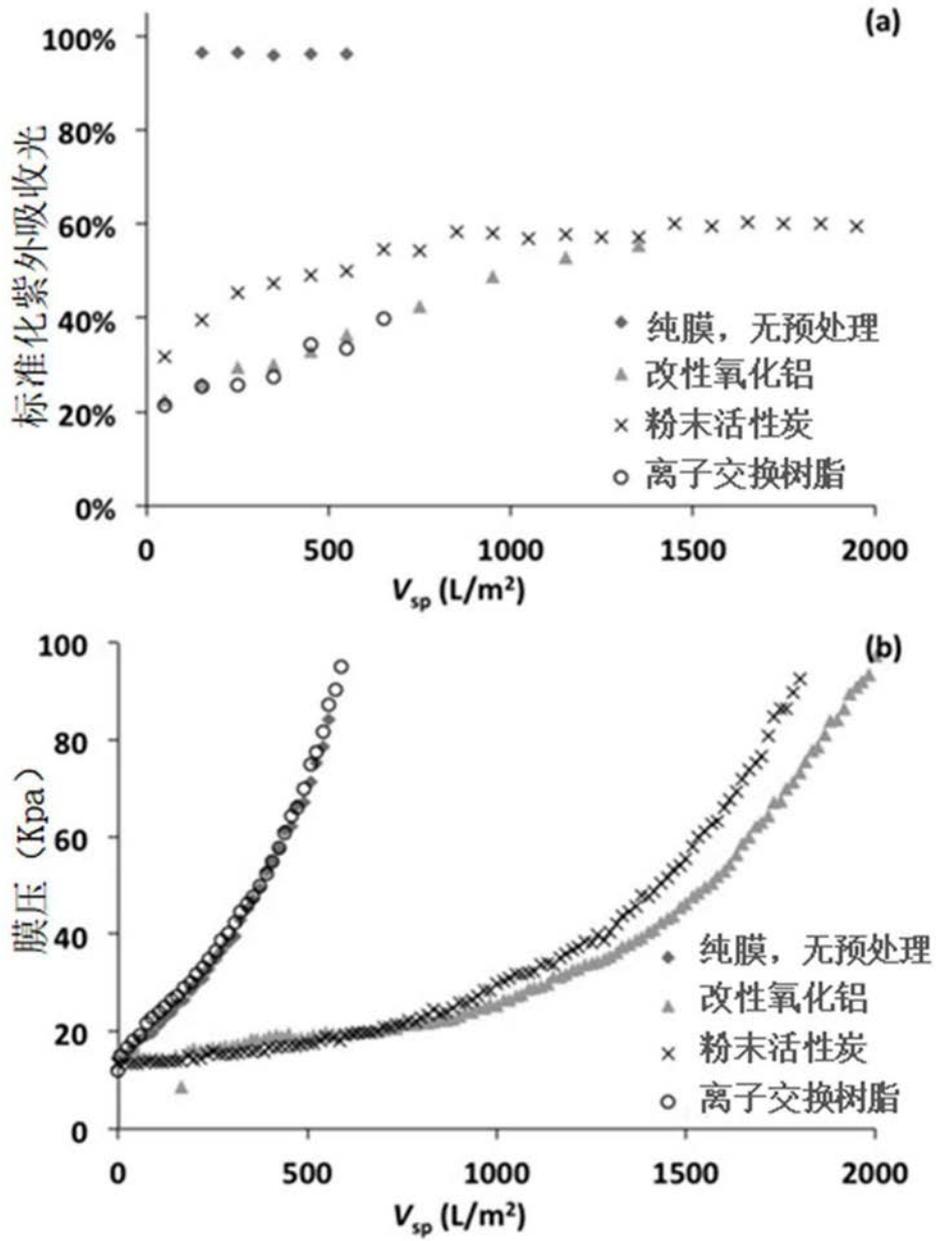


图8

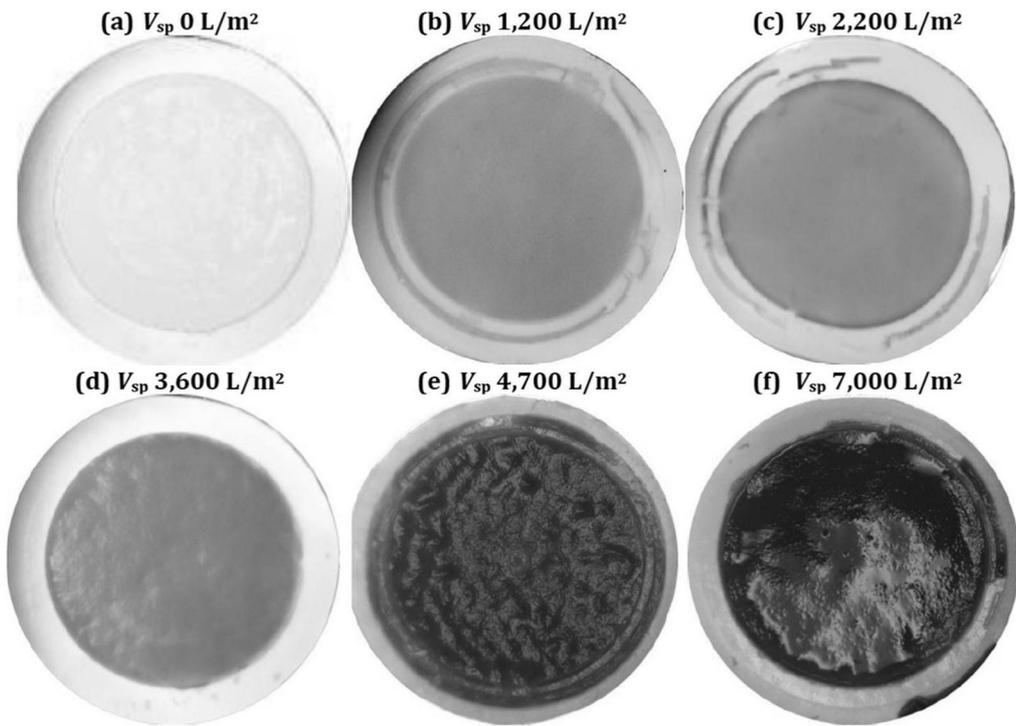


图9

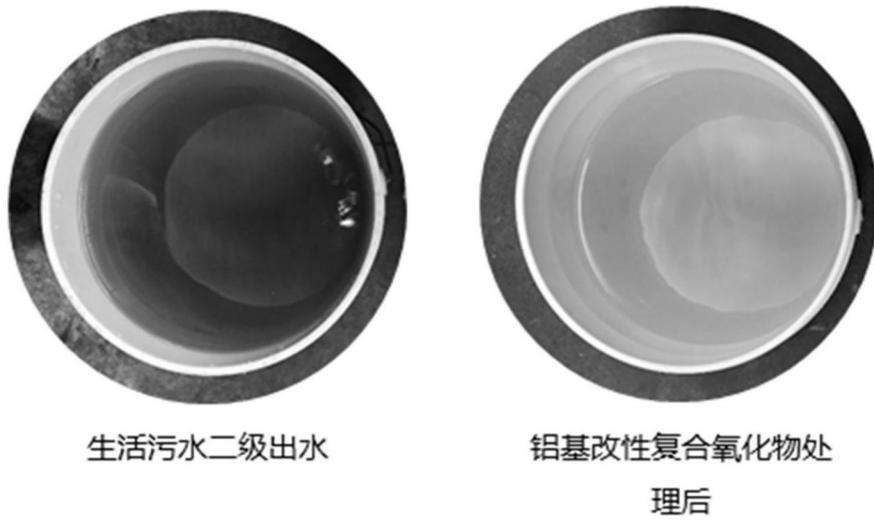


图10

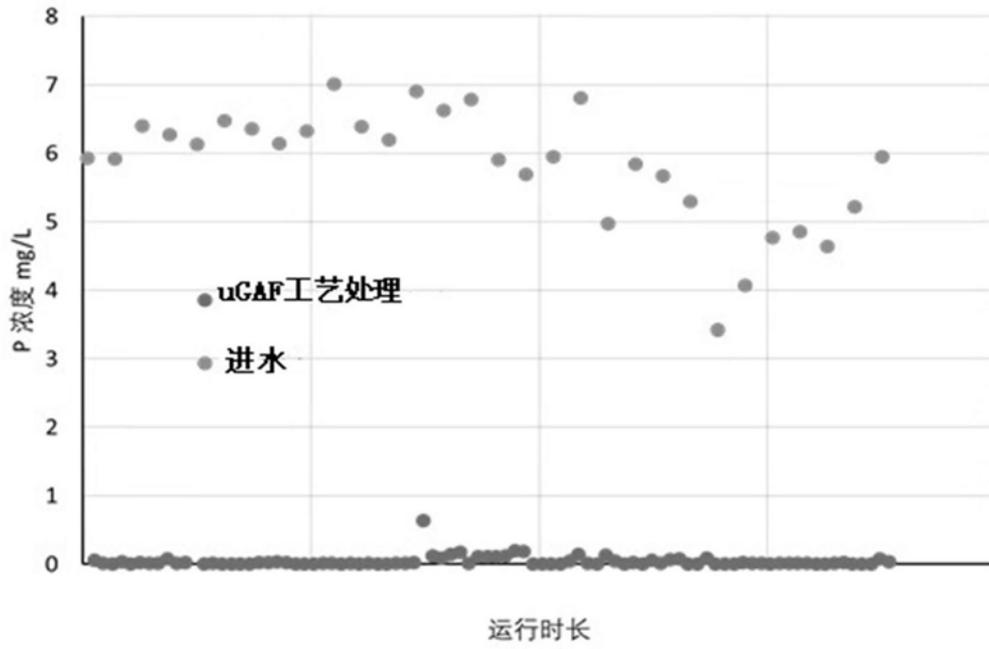


图11

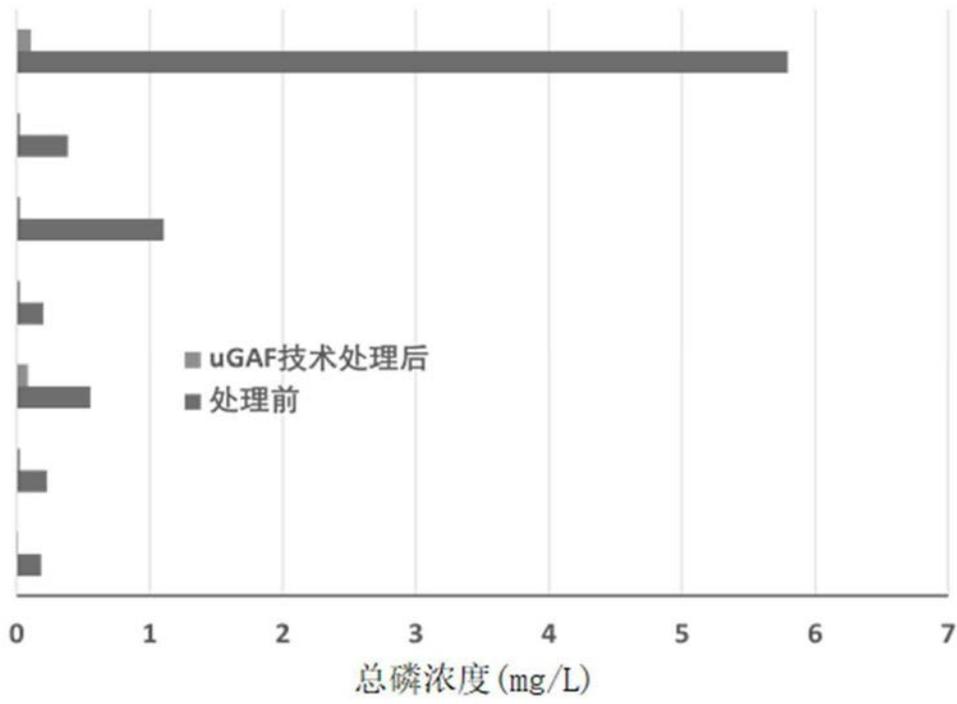


图12

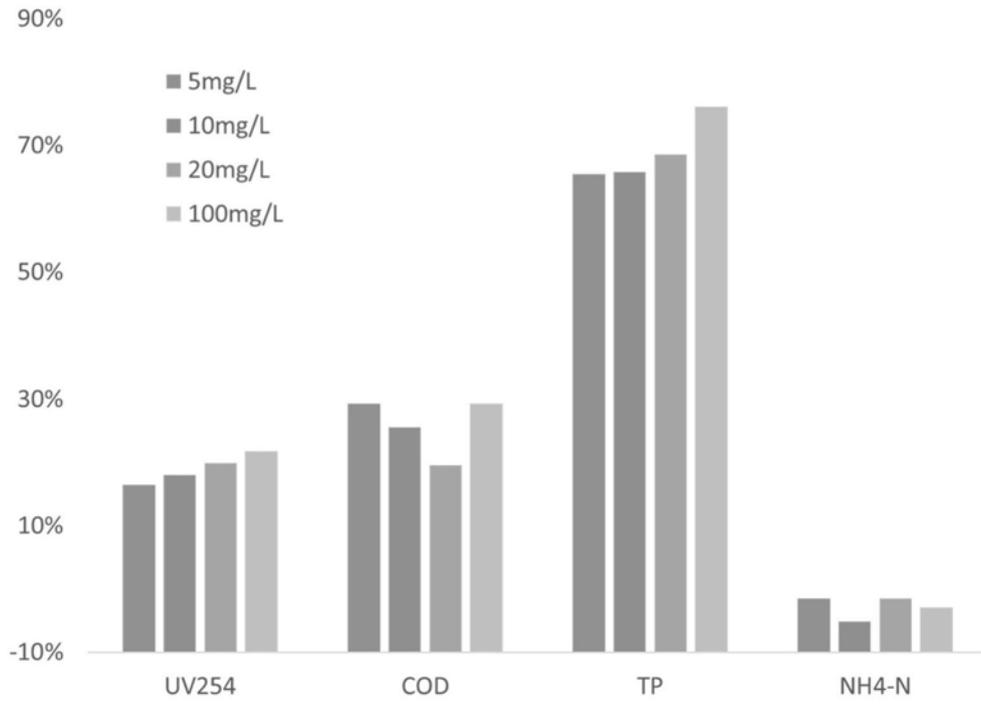


图13

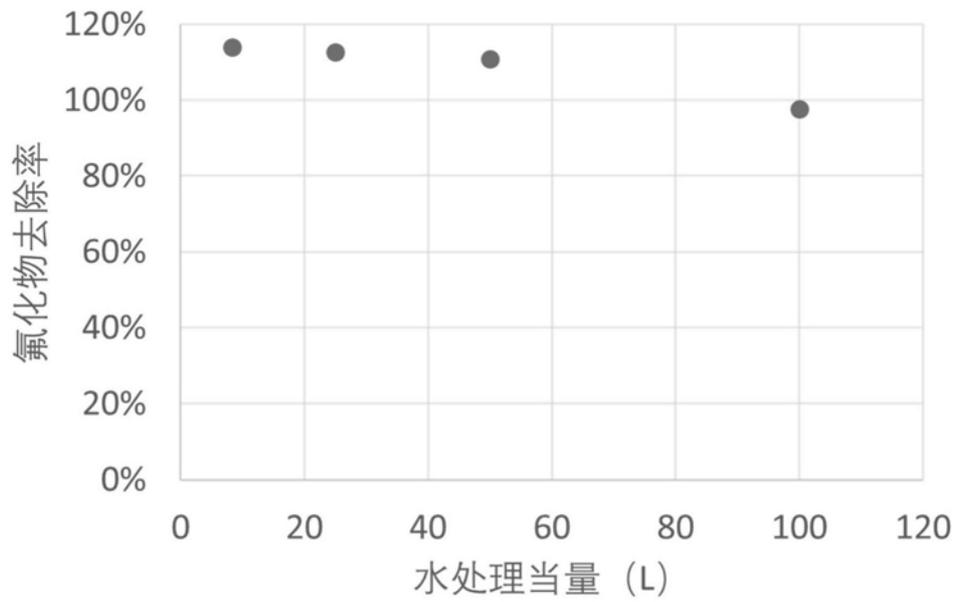


图14

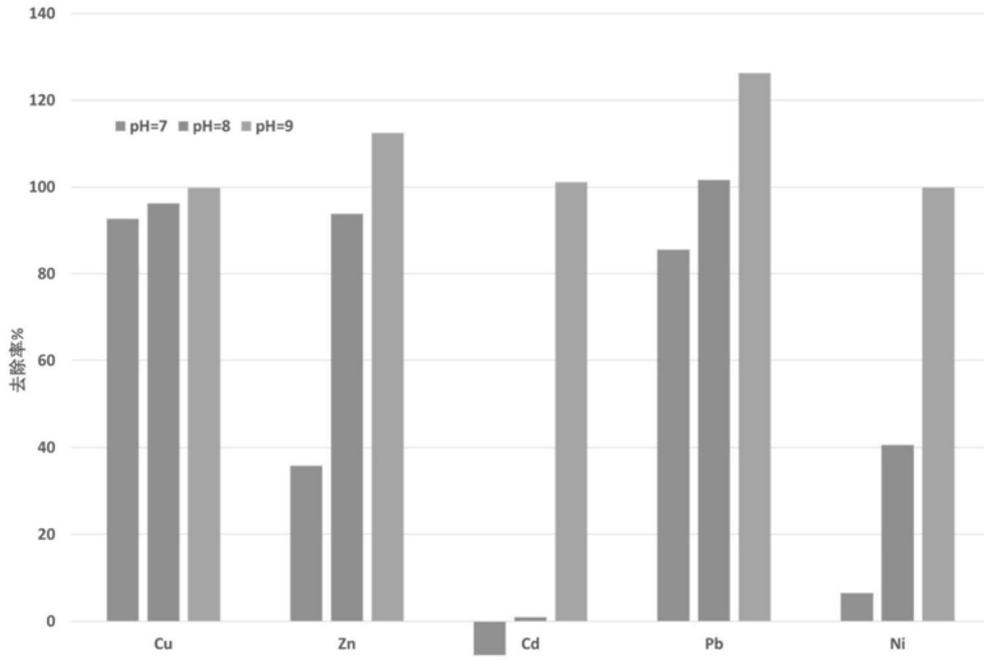


图15