



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106698824 B

(45)授权公告日 2019.09.24

(21)申请号 201611226946.5

C02F 101/20(2006.01)

(22)申请日 2016.12.27

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 103708649 A, 2014.04.09,

申请公布号 CN 106698824 A

CN 104909422 A, 2015.09.16,

(43)申请公布日 2017.05.24

易龙生, 王文燕等. 有机酸对污染土壤重金属的淋洗效果研究.《农业环境科学学报》. 2013, 701、705、706.

(73)专利权人 兰州理工大学

地址 730050 甘肃省兰州市七里河区兰工坪路287号

审查员 刘通广

(72)发明人 于涛 郭志鹏 朱宏伟 谷鹏飞

(74)专利代理机构 北京栈桥知识产权代理事务所(普通合伙) 11670

代理人 潘卫锋

(51) Int. Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C01B 25/37(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种油墨厂含铅废水的处理方法

(57)摘要

本发明公开了一种油墨厂含铅废水的处理方法,所述的处理方法包括以下步骤:(1)将预处理的废水通入过滤器,除去大部分的油墨及悬浮物,过滤后进入活性炭吸附设备去除废水中的剩余油墨;(2)向废水中加入磷酸钠使铅离子沉淀;(3)向步骤(2)处理的废水中加入有机酸盐、含硫、含磷高分子化合物,金属铅离子与有机酸盐发生相互作用而被固定,形成不溶性“Metaplex 球体”,并吸附金属的络合物,从而形成絮凝体,去除未被步骤(2)沉淀的铅离子;(4)将步骤(3)处理过的废水通过活性炭吸附设备,并通过超滤膜超滤。本发明通过两次反应对废水中的铅离子进行去除,去除效率高,成本低。

1. 一种油墨厂含铅废水的处理方法,其特征在于,所述的处理方法包括以下步骤:

(1) 将预处理的废水以100~200L/h的量通入过滤器,除去大部分的油墨及悬浮物,过滤后进入活性炭吸附设备,废水在活性炭吸附设备中停留的时间为20~30min,通过活性炭的吸附、分解作用,去除废水中的剩余油墨;

(2) 按5~12g/L的量向废水中加入磷酸钠粉末,废水中的铅离子与磷酸根离子发生反应生成磷酸铅沉淀,反应的同时按0.05~0.1g/L的量向废水中加入助凝剂,促进铅离子的沉淀,然后过滤去除沉淀,进行铅离子的一次去除;

(3) 向步骤(2)处理的废水中加入相对于废水质量0.001~0.003倍的有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物的混合物,所述有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物的质量比为5:3:2,有机酸盐中含有-COOH(羧基)、-OH(羟基)、-NH₂(氨基)三种官能基团,三种官能基团的摩尔比为7:3:1,静置3~5min后过滤去除沉淀的污泥即可二次去除废水中的铅离子;

(4) 经步骤(3)处理过的废水再次通过活性炭吸附设备停留0.5~2h,去除废水中步骤(3)所加的未完全反应的有机酸盐和含硫、含磷高分子化合物及废水中的有机物,然后以10~20L/h的流量通过孔径为0.005~0.01 μ m左右的超滤膜进行超滤处理;

所述的活性炭吸附设备是由至少5个抽屉式吸附单元串联组成,所述的抽屉式吸附单元以氧化锆陶瓷纤维材料作为基材,并在抽屉内部填充活性炭粉末作为吸附剂;

所述的助凝剂为聚丙烯酰胺、活化硅酸、脱乙酰壳多糖、聚合氯化铝按7:2:1:1的质量比混合而成;

所述的有机酸盐是柠檬酸钠、乳酸钠、氨基苯磺酸钠、醋酸钠其中的任意一种或几种的混合物;

所述的含硫高分子化合物为聚乙二硫醇;

所述的含磷高分子化合物为聚季磷盐;

所述的超滤膜为由疏水性芳族砜聚合物、聚丙烯睛纤维、乙烯丙烯交替共聚物等质量复合形成的中空纤维超滤膜;

所述的中空纤维超滤膜的表面孔密度为108~120个孔/cm²。

一种油墨厂含铅废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及工业污水处理领域,具体涉及一种油墨厂含铅废水的处理方法。

背景技术

[0002] 铅是自然界分布很广的元素,也是工业中常使用的元素之一,在工农业生产中都有非常广泛的用途。如制造铅蓄电池、颜料和油漆、玻璃和其他光学仪器、以及放射性辐射防护服等。铅及其化合物是一种不可降解的环境污染物,可通过废水、废气、废渣大量流入环境,通过食物链、土壤、水与空气直接或间接地进入人体。会造成体内血铅浓度升高,引起贫血、认知缺损、听力减弱、维生素D代谢紊乱和腹部疼痛等问题。研究表明,铅对机体的损伤呈多系统性、多器官性,能对神经、造血、消化、泌尿、生殖、心血管、内分泌、免疫等系统及生长发育造成不利影响。而且铅毒性持久,半衰期长达10年,不易被人体排出,任何程度的铅污染都会对人体健康产生不利影响。

[0003] 油墨废水可以简单的划分为印染废水范畴,由于其可生化性较低,这种废水会对水体生态构成十分严重的威胁。为此,必须采取有效地措施对油墨废水进行处理。而且油墨原料中含有铅元素,在生产过程中由于器械的清洗及其他过程所产生的废水中会含有大量的铅元素,而由于铅元素对人体及环境有不利影响,因此,采取一定的措施去除废水中的铅元素极为重要。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种处理效率高且方法简便的用于油墨厂含铅废水的处理方法。

[0005] 为解决上述问题,本发明提出的技术方案为:一种油墨厂含铅废水的处理方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 将预处理的废水以100~200L/h的量通入过滤器,除去大部分的油墨及悬浮物,过滤后进入活性炭吸附设备,废水在活性炭吸附设备中停留的时间为20~30min,通过活性炭的吸附、分解作用,去除废水中的剩余油墨;

[0007] (2) 按5~12g/L的量向废水中加入磷酸钠粉末,废水中的铅离子与磷酸根离子发生反应生成磷酸铅沉淀,反应的同时按0.05~0.1g/L的量向废水中加入助凝剂,促进铅离子的沉淀,然后过滤去除沉淀,进行铅离子的一次去除;

[0008] (3) 向步骤(2)处理的废水中加入相对于废水质量0.001~0.003倍的有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物的混合物,其中有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物的质量比为5:3:2,有机酸盐中含有-COOH(羧基)、-OH(羟基)、-NH₂(氨基)三种官能基团,三种官能基团的数量比为7:3:1,而且有机酸盐自身带有负电荷阴离子性质,对金属铅离子有吸附作用,金属铅离子与有机酸盐上的羧基阴离子、磷酸阴离子、有机含硫高分子化合物和有机含磷高分子化合物发生相互作用而被固定,形成不溶性“Metaplex球体”,而“Metaplex球体”也会释放部分外部电荷吸引其他Metaplex和废水中的金属络合物,

同时也可以吸收废水中其他金属离子,从而形成絮凝体,静置3~5min后过滤去除沉淀的污泥即可二次去除废水中的铅离子;

[0009] (4) 经步骤(3)处理过的废水再次通过活性炭吸附设备停留0.5~2h,去除废水中步骤(3)所加的未完全反应的有机酸盐和含硫、含磷高分子化合物及废水中的有机物,然后以10~20L/h的流量通过孔径为0.005~0.01 μm 的超滤膜进行超滤处理。

[0010] 进一步的,所述的活性炭吸附设备是由至少5个抽屉式吸附单元串联组成,所述的抽屉式吸附单元以氧化锆陶瓷纤维材料作为基材,并在抽屉内部填充活性炭粉末作为吸附剂,设置为抽屉式方便更换其中的吸附剂,保证吸附效率。

[0011] 进一步的,所述的助凝剂为聚丙烯酰胺、活化硅酸、脱乙酰壳多糖、聚合氯化铝按7:2:1:1的质量比混合而成,聚丙烯酰胺能使废水通过电中和,架桥吸附作用,起絮凝作用,而且能通过机械的、物理的、化学的作用,起粘合作用,促进沉淀物的沉淀;活化硅酸能加速混凝过程,改善絮凝体结构,促使细小而松散的絮凝体变得粗大而密实,加大絮体的密度,在已经投加常规混凝剂形成细小矾花的基础上,进一步起连接架桥,增多碰撞频率的功能,从而形成更大、更密实的矾花,易于在沉淀池中沉降去除;脱乙酰壳多糖、聚合氯化铝辅助聚丙烯酰胺和活化硅酸,增大其助凝的作用。

[0012] 进一步的,所述的有机酸盐是柠檬酸钠、乳酸钠、氨基苯磺酸钠、醋酸钠中的任意一种或几种的混合物,所述的含硫高分子化合物为聚乙二硫醇,所述的含磷高分子化合物为聚季磷盐,有机酸盐、含硫、含磷高分子化合物能提高铅离子的沉积,提高处理效率。

[0013] 进一步的,所述的铅离子与有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物发生反应的温度为45~50 $^{\circ}\text{C}$,保证铅离子和有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物最大程度发生反应。

[0014] 进一步的,所述的超滤膜由疏水性芳族矾聚合物、聚丙烯睛纤维、乙烯丙烯交替共聚物等量复合形成中空纤维超滤膜,能有效除去废水中的残留物质。

[0015] 进一步的,所述的中空纤维超滤膜的表面孔密度为108~120个孔/ cm^2 ,保证废水的处理效率。

[0016] 本发明的有益效果体现在:本发明先通过化学沉淀法去除废水中大量的铅离子,成本低,生成的磷酸铅回收利用方便;然后通过加入有机酸盐和含硫、含磷高分子化合物与铅离子发生相互作用去除铅离子的过程对铅离子的去除完全,对加入的过量的有机物通过活性炭吸附即可除去,故本方法经济实用,应用价值高。

具体实施方式

[0017] 实施例1:本实施例提供一种油墨厂含铅废水的处理方法,所述的处理方法包括以下步骤:

[0018] (1) 将预处理的废水以100L/h的量通入过滤器,除去大部分的油墨及悬浮物,过滤后进入活性炭吸附设备,废水在活性炭吸附设备中停留的时间为20min,通过活性炭的吸附、分解作用,去除废水中的剩余油墨;

[0019] (2) 按5g/L的量向废水中加入磷酸钠粉末,废水中的铅离子与磷酸根离子发生反应生成磷酸铅沉淀,反应的同时按0.05g/L的量向废水中加入助凝剂,促进铅离子的沉淀,然后过滤去除沉淀,进行铅离子的一次去除;

[0020] (3) 向步骤(2)处理的废水中加入相对于废水质量0.001倍的有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物的混合物,其中有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物的质量比为5:3:2,有机酸盐中含有-COOH(羧基)、-OH(羟基)、-NH₂(氨基)三种官能基团,三种官能基团的摩尔比为7:3:1,而且有机酸盐自身带有负电荷阴离子性质,对金属铅离子有吸附作用,金属铅离子与有机酸盐上的羧基阴离子、磷酸阴离子、有机含硫高分子化合物和有机含磷高分子化合物发生相互作用而被固定,形成不溶性“Metaplex球体”,而“Metaplex球体”也会释放部分外部电荷吸引其他Metaplex和废水中的金属络合物,同时也可以吸收废水中其他金属离子,从而形成絮凝体,静置3min后过滤去除沉淀的污泥即可二次去除废水中的铅离子;

[0021] (4) 经步骤(3)处理过的废水再次通过活性炭吸附设备停留0.5h,去除废水中步骤(3)所加的未完全反应的有机酸盐和含硫、含磷高分子化合物及废水中的有机物,然后以10L/h的流量通过孔径为0.005 μ m的超滤膜进行超滤处理。

[0022] 其中,所述的活性炭吸附设备是由5个抽屉式吸附单元串联组成,所述的抽屉式吸附单元以氧化锆陶瓷纤维材料作为基材,并在抽屉内部填充活性炭粉末作为吸附剂,设置为抽屉式方便更换其中的吸附剂,保证吸附效率。

[0023] 其中,所述的助凝剂为聚丙烯酰胺、活化硅酸、脱乙酰壳多糖、聚合氯化铝按质量比7:2:1:1混合而成。聚丙烯酰胺能使废水通过电中和、架桥吸附作用,起絮凝作用,而且能通过机械的、物理的、化学的作用,起粘合作用,促进沉淀物的沉淀;活化硅酸能加速混凝过程,改善絮凝体结构,促使细小而松散的絮凝体变得粗大而密实,加大絮体的密度,在已经投加常规混凝剂形成细小矾花的基础上,进一步起连接架桥,增多碰撞频率的功能,从而形成更大、更密实的矾花,易于在沉淀池中沉降去除;脱乙酰壳多糖、聚合氯化铝辅助聚丙烯酰胺和活化硅酸,增大其助凝的作用。

[0024] 其中,所述的有机酸盐是柠檬酸钠、乳酸钠、氨基苯磺酸钠、醋酸钠按5:4:3:1的质量比混合而成的混合物,所述的含硫高分子化合物为聚乙二硫醇,所述的含磷高分子化合物为聚季磷盐,有机酸盐、含硫、含磷高分子化合物能提高铅离子的沉积,提高处理效率。

[0025] 其中,所述的铅离子与有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物发生反应的温度为45 $^{\circ}$ C,保证铅离子和有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物最大程度发生反应,所述的超滤膜由疏水性芳族砜聚合物、聚丙烯睛纤维、乙烯丙烯交替共聚物等量复合形成中空纤维超滤膜,能有效除去废水中的残留物质,所述的中空纤维超滤膜的表面孔密度为108个孔/cm²,保证废水的处理效率。

[0026] 实施例2:本实施例提供一种油墨厂含铅废水的处理方法,所述的处理方法包括以下步骤:

[0027] (1) 将预处理的废水以150L/h的量通入过滤器,除去大部分的油墨及悬浮物,过滤后进入活性炭吸附设备,废水在活性炭吸附设备中停留的时间为25min,通过活性炭的吸附、分解作用,去除废水中的剩余油墨;

[0028] (2) 按8.5g/L的量向废水中加入磷酸钠粉末,废水中的铅离子与磷酸根离子发生反应生成磷酸铅沉淀,反应的同时按0.075g/L的量向废水中加入助凝剂,促进铅离子的沉淀,然后过滤去除沉淀,进行铅离子的一次去除;

[0029] (3) 向步骤(2)处理的废水中加入相对于废水质量0.002倍的有机酸盐、含硫高分

子化合物、含磷高分子化合物的混合物,其中有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物的质量比为5:3:2,有机酸盐中含有-COOH(羧基)、-OH(羟基)、-NH₂(氨基)三种官能基团,三种官能基团的摩尔比为7:3:1,而且有机酸盐自身带有负电荷阴离子性质,对金属铅离子有吸附作用,金属铅离子与有机酸盐上的羧基阴离子、磷酸阴离子、有机含硫高分子化合物和有机含磷高分子化合物发生相互作用而被固定,形成不溶性“Metaplex球体”,而“Metaplex球体”也会释放部分外部电荷吸引其他Metaplex和废水中的金属络合物,同时也可以吸收废水中其他金属离子,从而形成絮凝体,静置4min后过滤去除沉淀的污泥即可二次去除废水中的铅离子;

[0030] (4) 经步骤(3)处理过的废水再次通过活性炭吸附设备停留1.25h,去除废水中步骤(3)所加的未完全反应的有机酸盐和含硫、含磷高分子化合物及废水中的有机物,然后以15L/h的流量通过孔径为0.075 μ m的超滤膜进行超滤处理。

[0031] 其中,所述的活性炭吸附设备是由5个抽屉式吸附单元串联组成,所述的抽屉式吸附单元以氧化锆陶瓷纤维材料作为基材,并在抽屉内部填充活性炭粉末作为吸附剂,设置为抽屉式方便更换其中的吸附剂,保证吸附效率。

[0032] 其中,所述的助凝剂为聚丙烯酰胺、活化硅酸、脱乙酰壳多糖、聚合氯化铝按质量比7:2:1:1混合而成。聚丙烯酰胺能使废水通过电中和、架桥吸附作用,起絮凝作用,而且能通过机械的、物理的、化学的作用,起粘合作用,促进沉淀物的沉淀;活化硅酸能加速混凝过程,改善絮凝体结构,促使细小而松散的絮凝体变得粗大而密实,加大絮体的密度,在已经投加常规混凝剂形成细小矾花的基础上,进一步起连接架桥,增多碰撞频率的功能,从而形成更大、更密实的矾花,易于在沉淀池中沉降去除;脱乙酰壳多糖、聚合氯化铝辅助聚丙烯酰胺和活化硅酸,增大其助凝的作用。

[0033] 其中,所述的有机酸盐是柠檬酸钠、乳酸钠、氨基苯磺酸钠、醋酸钠按5:4:3:1的质量比混合而成的混合物,所述的含硫高分子化合物为聚乙二硫醇,所述的含磷高分子化合物为聚季磷盐,有机酸盐、含硫、含磷高分子化合物能提高铅离子的沉积,提高处理效率。

[0034] 其中,所述的铅离子与有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物发生反应的温度为47.5 $^{\circ}$ C,保证铅离子和有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物最大程度发生反应,所述的超滤膜由疏水性芳族砜聚合物、聚丙烯腈纤维、乙烯丙烯交替共聚物等量复合形成中空纤维超滤膜,能有效除去废水中的残留物质,所述的中空纤维超滤膜的表面积密度为114个孔/cm²,保证废水的处理效率。

[0035] 实施例3:本实施例提供一种油墨厂含铅废水的处理方法,所述的处理方法包括以下步骤:

[0036] (1) 将预处理的废水以200L/h的量通入过滤器,除去大部分的油墨及悬浮物,过滤后进入活性炭吸附设备,废水在活性炭吸附设备中停留的时间为30min,通过活性炭的吸附、分解作用,去除废水中的剩余油墨;

[0037] (2) 按12g/L的量向废水中加入磷酸钠粉末,废水中的铅离子与磷酸根离子发生反应生成磷酸铅沉淀,反应的同时按0.1g/L的量向废水中加入助凝剂,促进铅离子的沉淀,然后过滤去除沉淀,进行铅离子的一次去除;

[0038] (3) 向步骤(2)处理的废水中加入相对于废水质量0.003倍的有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物的混合物,其中有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化

合物的质量比为5:3:2,有机酸盐中含有-COOH(羧基)、-OH(羟基)、-NH₂(氨基)三种官能基团,三种官能基团的摩尔比为7:3:1,而且有机酸盐自身带有负电荷阴离子性质,对金属铅离子有吸附作用,金属铅离子与有机酸盐上的羧基阴离子、磷酸阴离子、有机含硫高分子化合物和有机含磷高分子化合物发生相互作用而被固定,形成不溶性“Metaplex球体”,而“Metaplex球体”也会释放部分外部电荷吸引其他Metaplex和废水中的金属络合物,同时也可以吸收废水中其他金属离子,从而形成絮凝体,静置5min后过滤去除沉淀的污泥即可二次去除废水中的铅离子;

[0039] (4)经步骤(3)处理过的废水再次通过活性炭吸附设备停留2h,去除废水中步骤(3)所加的未完全反应的有机酸盐和含硫、含磷高分子化合物及废水中的有机物,然后以20L/h的流量通过孔径为0.01 μ m的超滤膜进行超滤处理。

[0040] 其中,所述的活性炭吸附设备是由5个抽屉式吸附单元串联组成,所述的抽屉式吸附单元以氧化锆陶瓷纤维材料作为基材,并在抽屉内部填充活性炭粉末作为吸附剂,设置为抽屉式方便更换其中的吸附剂,保证吸附效率。

[0041] 其中,所述的助凝剂为聚丙烯酰胺、活化硅酸、脱乙酰壳多糖、聚合氯化铝按质量比7:2:1:1混合而成。聚丙烯酰胺能使废水通过电中和、架桥吸附作用,起絮凝作用,而且能通过机械的、物理的、化学的作用,起粘合作用,促进沉淀物的沉淀;活化硅酸能加速混凝过程,改善絮凝体结构,促使细小而松散的絮凝体变得粗大而密实,加大絮体的密度,在已经投加常规混凝剂形成细小矾花的基础上,进一步起连接架桥,增多碰撞频率的功能,从而形成更大、更密实的矾花,易于在沉淀池中沉降去除;脱乙酰壳多糖、聚合氯化铝辅助聚丙烯酰胺和活化硅酸,增大其助凝的作用。

[0042] 其中,所述的有机酸盐是柠檬酸钠、乳酸钠、氨基苯磺酸钠、醋酸钠按5:4:3:1的质量比混合而成的混合物,所述的含硫高分子化合物为聚乙二硫醇,所述的含磷高分子化合物为聚季磷盐,有机酸盐、含硫、含磷高分子化合物能提高铅离子的沉积,提高处理效率。

[0043] 其中,所述的铅离子与有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物发生反应的温度为50 $^{\circ}$ C,保证铅离子和有机酸盐、含硫高分子化合物、含磷高分子化合物最大程度发生反应,所述的超滤膜由疏水性芳族砜聚合物、聚丙烯睛纤维、乙烯丙烯交替共聚物等量复合形成中空纤维超滤膜,能有效除去废水中的残留物质,所述的中空纤维超滤膜的表面孔密度为120个孔/cm²,保证废水的处理效率。

[0044] 实验验证

[0045] 1.实验对象:以某油墨厂产生的含铅废水作为处理对象,经离子色谱检测废水中铅离子的含量为30g/L、有机物含量100g/L。

[0046] 2.实验方法:取上述废水4份,每份100L,其中3组作为实验组,1组作为对照组,实验组分别通过本发明实施例1~3的处理方法处理,对照组通过传统的化学沉淀法处理,处理后测定各污染物成分的含量。

[0047] 3.实验结果:处理结束后,各组各污染物成分含量如下表:

[0048]

组别	废水量/L	铅离子含量g/L	有机物含量g/L	有无异常
实施例1	100	0.3~0.4	1~3	无
实施例2	100	0.3~.04	1~2	无

实施例3	100	0.3~0.4	1~2	无
对照组	100	0.7~1	2~4	无

[0049] 4. 结论:通过上述数据可以看出,用本发明的方法处理油墨厂的废水处理效率高,成本低,经济实用。

[0050] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述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;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明实施例技术方案的精神和范围。