



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106512551 B

(45)授权公告日 2018.09.21

(21)申请号 201611137493.9

(22)申请日 2016.12.12

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106512551 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(73)专利权人 浙江工业大学  
地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路  
18号浙江工业大学

(72)发明人 王红宇 赵建益 吴华丹 邱川

(74)专利代理机构 杭州斯可睿专利事务所有限  
公司 33241

代理人 王利强

(51)Int.Cl.

B01D 39/06(2006.01)

(56)对比文件

US 2003/0140785 A1,2003.07.31,

CN 101774684 A,2010.07.14,

CN 102655923 A,2012.09.05,

CN 103230705 A,2013.08.07,

CN 105944452 A,2016.09.21,

CN 104998466 A,2015.10.28,

审查员 朱红霞

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

用于水处理的氨基功能化再生玻璃滤料及其制备与应用

(57)摘要

本发明涉及一种用于水处理的氨基功能化再生玻璃滤料,及其制备方法与应用。所述氨基功能化再生玻璃滤料由废弃玻璃经表面羟基化和氨基功能化制得,可用于水厂过滤环节。本发明的有益效果主要体现在:本发明以废弃玻璃为原料,得到氨基功能化再生玻璃滤料应用于水厂过滤环节相比较石英砂优势巨大,且又由于生产原料来自废物利用,既符合当今社会节能环保的理念又提高了水厂出水水质,前景广阔。

1. 一种用于水处理的氨基功能化再生玻璃滤料,由如下方法制备获得:

(1) 将废弃玻璃原料粉碎,筛分取粒径为0.8~1.2mm的玻璃碎料备用;

(2) 先将玻璃碎料浸泡到碱性的肥皂水中超声处理5~10分钟,然后用去离子水冲洗干净,再将玻璃滤料浸到98%浓度的浓硫酸中,再加入30%浓度的双氧水,浓硫酸和双氧水的体积比为2~3:1,加完双氧水后再水浴80~90℃煮30~60分钟,然后取出玻璃碎料先后用去离子水、乙醇充分冲洗,在80~90℃的条件下干燥18~36h;

(3) 步骤(2)处理后的玻璃碎料用体积浓度5~10%的3-氨丙基三乙氧基硅烷水乙醇溶液浸泡,并按照去离子水:APTES溶液为3~5:100的体积比加入去离子水,振荡摇匀后,置于60~80℃环境下,反应18~36h,反应结束后取出玻璃碎料先后用去离子水、乙醇充分冲洗,自然晾干,即得所述氨基功能化再生玻璃滤料。

2. 一种制备权利要求1所述氨基功能化再生玻璃滤料的方法,所述方法包括:

(1) 原料准备:将废弃玻璃原料粉碎,筛分取粒径为0.8~1.2mm的玻璃碎料备用;

(2) 表面羟基化:先将玻璃碎料浸泡到碱性的肥皂水中超声处理5分钟,然后用去离子水冲洗干净,再将玻璃滤料浸到98%浓度的浓硫酸中,再加入30%浓度的双氧水,浓硫酸和双氧水的体积比为7:3,加完双氧水后再水浴80~90℃煮30~60分钟,然后取出玻璃碎料先后用去离子水、乙醇充分冲洗,在80~90℃的条件下干燥18~36h;

(3) 氨基功能化:步骤(2)处理后的玻璃碎料用体积浓度5~10%的3-氨丙基三乙氧基硅烷水乙醇溶液浸泡,并按照去离子水:APTES溶液为3:100的体积比加入去离子水,振荡摇匀后,置于60~80℃环境下,反应18~36h,反应结束后取出玻璃碎料先后用去离子水、乙醇充分冲洗,自然晾干,即得所述氨基功能化再生玻璃滤料。

3. 权利要求1所述氨基功能化再生玻璃滤料在水处理中的应用。

## 用于水处理的氨基功能化再生玻璃滤料及其制备与应用

### (一) 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于水处理的氨基功能化再生玻璃滤料,及其制备方法与应用。

### (二) 背景技术

[0002] 随着水污染的日益严重和人们对饮用水水质要求的日益提高,如何在现有水厂工艺流程的基础上,提高出水水质成为迫切需要解决的问题,过滤是净水系统中控制出水水质的关键工序,而提高过滤技术水平关键是滤料。

[0003] 目前水厂广泛使用的滤料是石英砂滤料,由于石英砂滤料表面的羟基分布紊乱,相互耦合,活性较低,且这种滤料等电点pH较低,在常规进水环境下表面电性呈负电,然而进水中的杂质例如沉淀阶段未沉降下来的破碎絮体,以及大部分的有机物,细菌,病毒,等表面都是带负电,导致石英砂依靠静电吸附对这类杂质的去处率很低,另外比表面积小,孔隙率低使得砂滤柱对水质的提升显得难以保证,对于某些微污染原水不得不增设辅助设施来去除污染物。

### (三) 发明内容

[0004] 本发明基于废物再生利用的理念,针对石英砂滤料以上不足,对废弃玻璃进行表面改性以此作为一种新型滤料,来提高滤料的过滤性能。

[0005] 本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种用于水处理的氨基功能化再生玻璃滤料,由如下方法制备获得:

[0007] (1) 将废弃玻璃原料(如废弃玻璃瓶等)粉碎,筛分取粒径为0.8~1.2mm的玻璃碎料备用;

[0008] (2) 先将玻璃碎料浸泡到碱性的肥皂水中超声处理5~10分钟,然后用去离子水冲洗干净,再将玻璃滤料浸到98%浓度的浓硫酸中,再加入30%浓度的双氧水,浓硫酸和双氧水的体积比为2~3:1,加完双氧水后再水浴80~90℃煮30~60分钟,然后取出玻璃碎料先后用去离子水、乙醇充分冲洗,再80~90℃的条件下干燥18~36h;

[0009] (3) 步骤(2)处理后的玻璃碎料用体积浓度5~10%的3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)水乙醇溶液浸泡,并按照去离子水:APTES溶液为3~5:100的体积比加入去离子水,振荡摇匀后,置于60~80℃环境下,反应18~36h,反应结束后取出玻璃碎料先后用去离子水、乙醇充分冲洗,自然晾干,即得所述氨基功能化再生玻璃滤料。

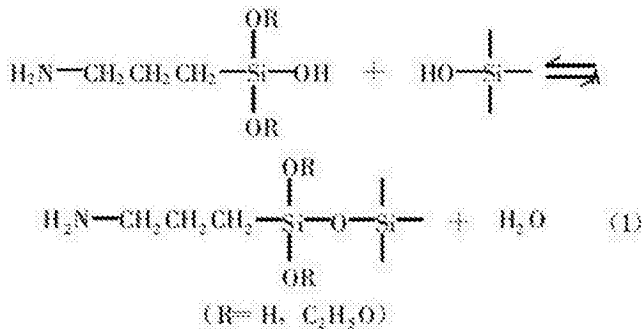
[0010] 玻璃表面通过APTES接枝氨基的反应主要有两种机理:

[0011] 在有水的环境下,APTES分子中的乙氧基先与水分子作用水解生成Si-OH,生成的Si-OH和玻璃表面的Si-OH发生缩水反应(式一),形成Si-O-Si键,同时,水解的APTES分子不只是与玻璃表面的Si-OH发生缩合,水解的APTES分子之间也发生缩水反应,按该机理发生的反应一般生成不规则的多分子层。

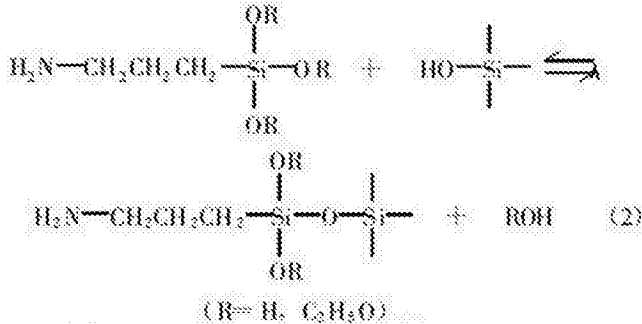
[0012] 在无水的条件下APTES分子的乙氧基直接与玻璃表面的Si-OH发生缩醇反应(式二),形成Si-O-Si键。由于体系中无水所以APTES分子间不会发生反应,因此这种反应生成

的是较规则的单分子层。

[0013] 为了获得富含氨基的多分子层,本发明方案采用在有水的环境下制备。



[0014]



[0015] 本发明还涉及一种制备所述氨基功能化再生玻璃滤料的方法,所述方法包括:

[0016] (1) 原料准备:将废弃玻璃原料粉碎,筛分取粒径为0.8~1.2mm的玻璃碎料备用;

[0017] (2) 表面羟基化:先将玻璃碎料浸泡到碱性的肥皂水中超声处理5分钟,然后用去离子水冲洗干净,再将玻璃滤料浸到98%浓度的浓硫酸中,再加入30%浓度的双氧水,浓硫酸和双氧水的体积比为7:3,加完双氧水后再水浴80~90℃煮30~60分钟,然后取出玻璃碎料先后用去离子水、乙醇充分冲洗(煮完后的玻璃滤料表面还残余着大量的硫酸,因此要用大量去离子水和乙醇充分冲洗,冲洗后玻璃表面含有大量的羟基),再80~90℃的条件下干燥18~36h;

[0018] (3) 氨基功能化:步骤(2)处理后的玻璃碎料用体积浓度5~10%的3-氨丙基三乙氧基硅烷水乙醇溶液浸泡,并按照去离子水:APTES溶液为3:100的体积比加入去离子水,振荡摇匀后,置于60~80℃环境下,反应18~36h,反应结束后取出玻璃碎料先后用去离子水、乙醇充分冲洗,自然晾干,即得所述氨基功能化再生玻璃滤料。

[0019] 本发明还涉及所述氨基功能化再生玻璃滤料在水处理中的应用。具体是作为水厂过滤环节的滤料对水进行处理。

[0020] 本发明的有益效果主要体现在:本发明以废弃玻璃为原料,得到氨基功能化再生玻璃滤料应用于水厂过滤环节相比较石英砂优势巨大,且又由于生产原料来自废物利用,既符合当今社会节能环保的理念又提高了水厂出水水质,前景广阔。

#### (四)附图说明

[0021] 图1为上塘河水水样颗粒物粒径分布图;

[0022] 图2为实施例2水体颗粒物计数结果。

[0023] 图3为实施例2颗粒物去除率结果。

[0024] 图4为实施例3水体颗粒物计数结果。

[0025] 图5为实施例3颗粒物去除率结果。

### 具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不仅限于此:

[0027] 实施例1:

[0028] (1) 原料准备:将废弃玻璃原料(居民区收集的废弃啤酒瓶)粉碎,筛分取粒径为0.8~1.2mm的玻璃碎料备用;

[0029] (2) 表面羟基化:先将玻璃碎料浸泡到碱性的肥皂水中超声处理5分钟,然后用去离子水冲洗干净,再将玻璃滤料浸到98%浓度的浓硫酸中,再加入30%浓度的双氧水,浓硫酸和双氧水的体积比为7:3,加完双氧水后再水浴80℃煮50分钟,然后取出玻璃碎料先后用大量去离子水、乙醇充分冲洗,再80℃的条件下干燥24h;

[0030] (3) 氨基功能化:步骤(2)处理后的玻璃碎料用体积浓度5%的3-氨丙基三乙氧基硅烷水乙醇溶液浸泡,并按照去离子水:APTES溶液为3:100的体积比加入去离子水,振荡摇匀后,置于60℃环境下,反应24h,反应结束后取出玻璃碎料先后用去离子水、乙醇充分冲洗,自然晾干,即得所述氨基功能化再生玻璃滤料,贮存备用。

[0031] 实施例2:

[0032] 将实施例1制备的氨基功能化再生玻璃滤料装填于过滤装置中,以传统石英砂滤料作为对比,采用激光颗粒物分析仪进行水体颗粒物计数。

[0033] 进水水样为杭州市上塘河浙工大段的原水经过自来水稀释后的水样,进水浊度为2NTU,滤层高度为1m,滤柱过水流速为60L/h。为了防止激光颗粒物分析仪的传感器堵塞,测定水样自动拦截粒径在180um以上的大颗粒,又由于测定原理的局限,水体中粒径小于2um的极其细小颗粒物无法检测,所以附图中所呈现的所有数据只考察2um~180um这个粒径区间。

[0034] 由图1可以看出粒径在3~5um区间的颗粒物占到绝大多数,为53%,其次是2~3um区间,其余占20%。

[0035] 进水水质,以及在上述条件下通过石英砂和改性玻璃的滤后水水质在图2中清晰可见,无论是总颗粒数,还是各个粒径区间的颗粒数,氨基功能化玻璃滤料的滤后水水质明显的优于石英砂滤后水,从图3中可以直观的看出尤其对于在2~5um区间的颗粒物体,氨基功能化玻璃对它们的去除率远远高于传统石英砂,而恰好这类颗粒物在水体中占据了80%。

[0036] 实施例3:

[0037] 将进水浊度从2NTU提高到了5NTU,其他试验条件同实施例2,进水水质,出水水质在图4中体现,去除率反应在图5中。可以看出氨基功能化玻璃在细小颗粒物的去除上对于传统石英砂仍然占据优势,水厂净水工艺里面水体实际上需要先经过混凝,沉淀阶段再进入滤柱,进入滤柱的水体浊度一般不会高于2NTU,所以将这种氨基功能化玻璃滤料应用于水厂过滤环节相比较石英砂优势巨大,且又由于生产原料来自废物利用,既符合当今社会节能环保的理念又提高了水厂出水水质,前景广阔。

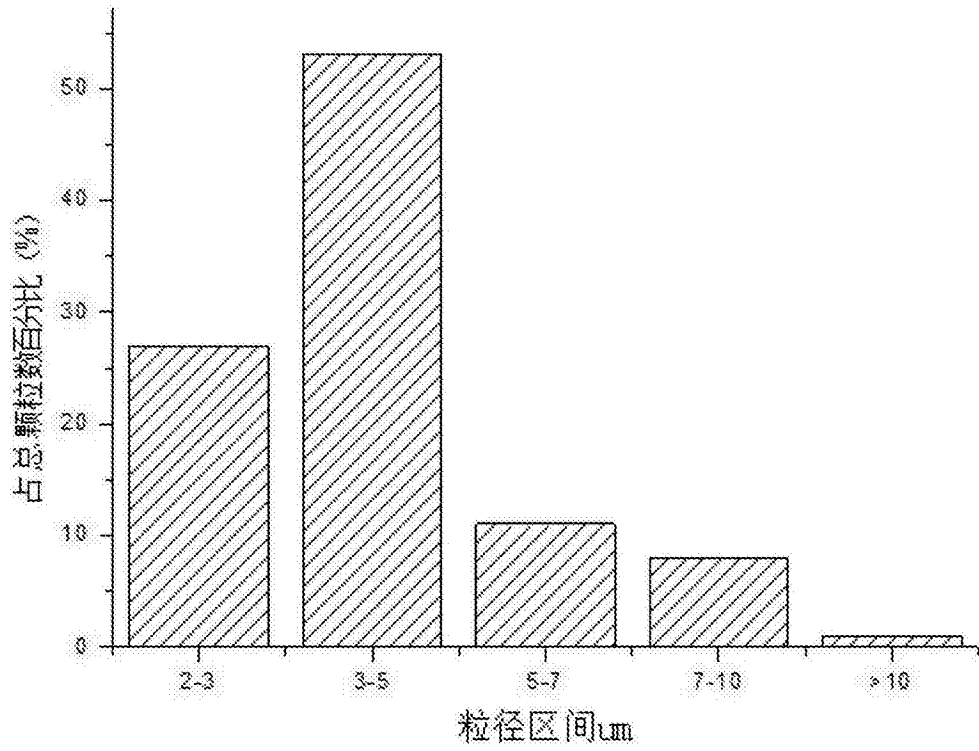


图1

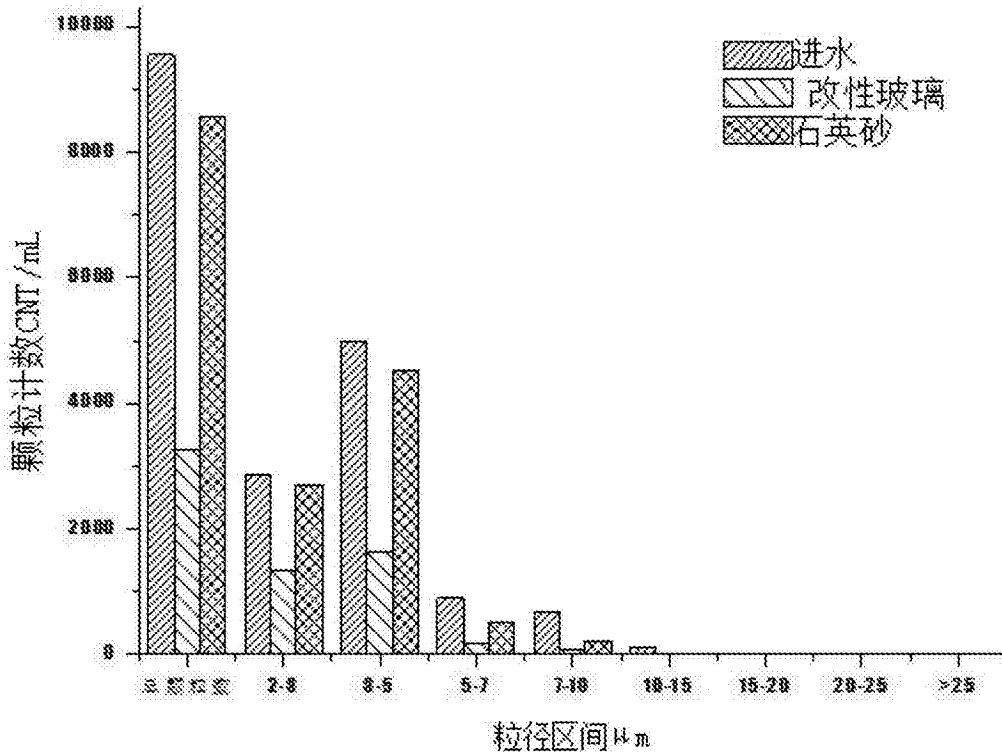


图2

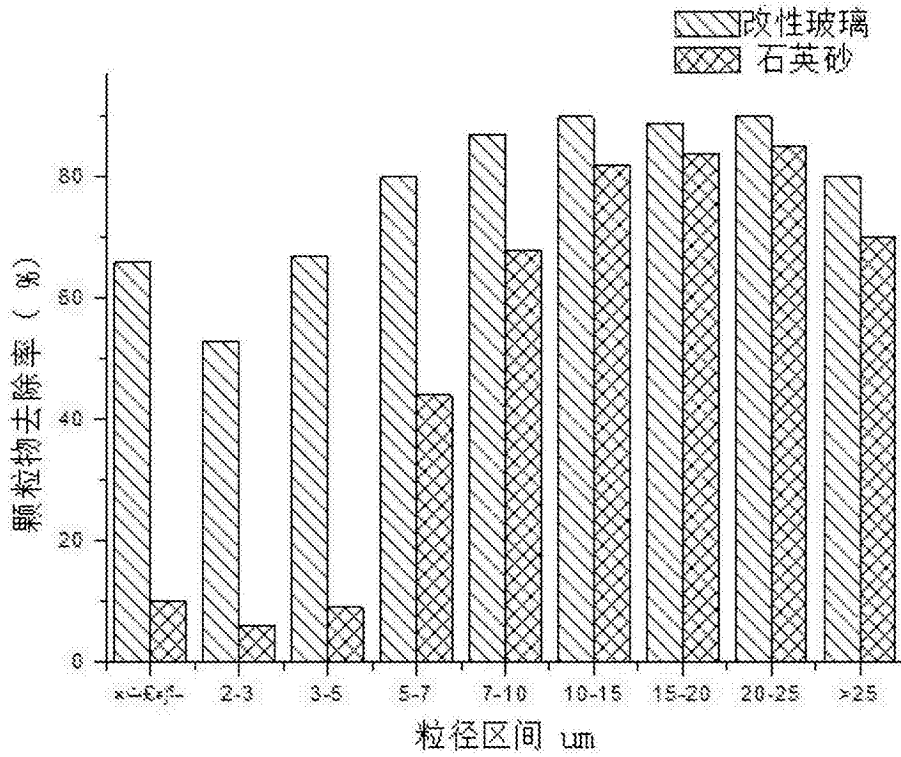


图3

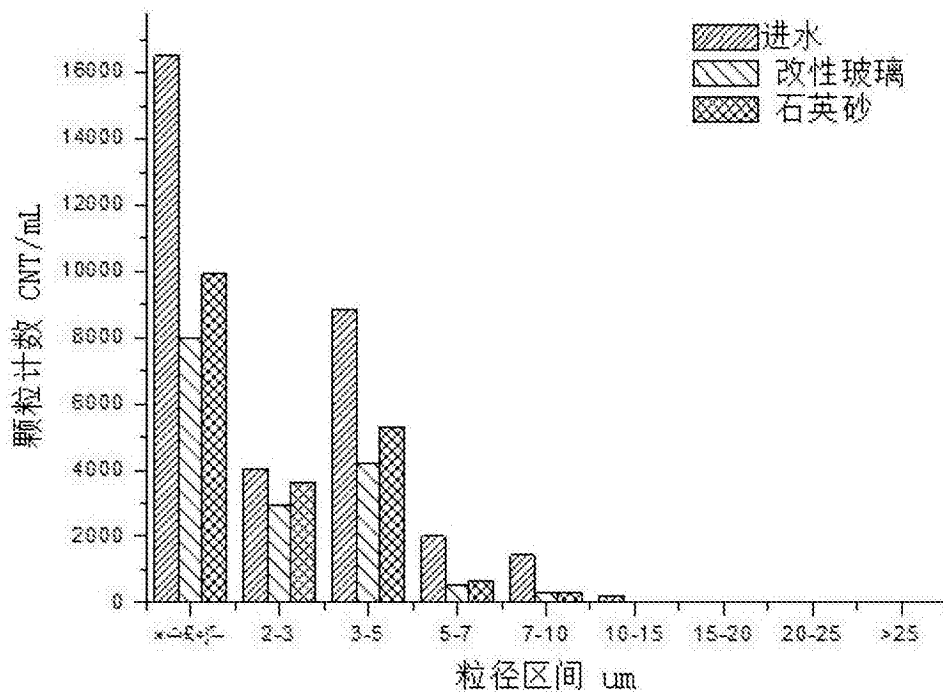


图4

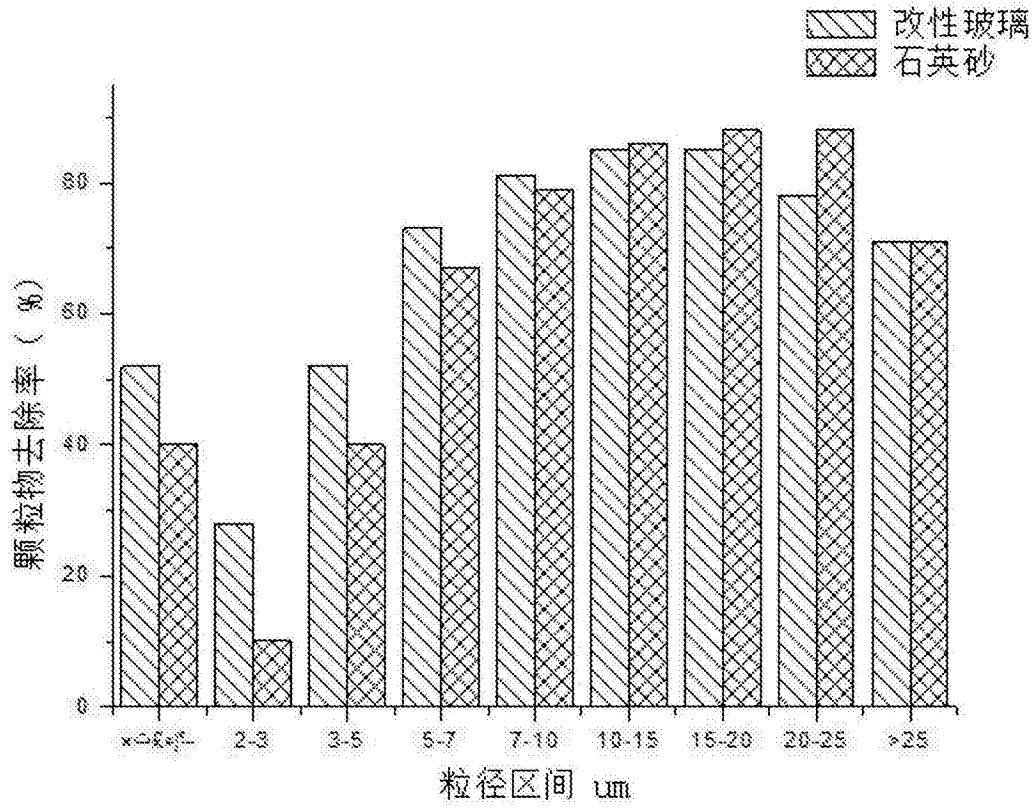


图5