



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113244879 A

(43) 申请公布日 2021.08.13

(21) 申请号 202110649084.1

C02F 101/36 (2006.01)

(22) 申请日 2021.06.10

C02F 101/38 (2006.01)

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路  
253号

(72) 发明人 杨镇源 陈天翔 徐辉 韦宇

周新涛 罗中秋

(74) 专利代理机构 昆明同聚专利代理有限公司

53214

代理人 苏芸芸

(51) Int. Cl.

B01J 20/10 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

铁质磷酸盐微球在处理含亚甲基蓝废水中的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种铁质磷酸盐微球的新用途,即其在处理含亚甲基蓝废水中的应用;该铁质磷酸盐微球是利用冶炼铜渣为原料制备获得的多孔磷酸盐化学键合材料微球,用于吸附处理含染色剂亚甲基蓝的废水,实验结果显示,铁质磷酸盐微球能有效去除水体中的亚甲基蓝,本发明吸附剂原料为工业废渣,制备成本较低,制备操作简单,室温下即可进行反应,成球度超过80%,可直接用于废水中染色剂亚甲基蓝的吸附分离;且吸附剂具有一定磁性,易于回收,可进行多次利用,不会造成水体的二次污染。

1. 一种铁质磷酸盐微球在处理含亚甲基蓝废水中的应用。
2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:铁质磷酸盐微球是将磷酸盐与硼砂加入铜渣粉末中搅拌均匀制得混合物;在混合物中加入去离子水,搅拌混匀获得浆料;在加热、搅拌条件下,将浆料滴加到70~80℃的二甲基硅油中,高粘度的二甲基硅油在机械搅拌下产生剪切力作用,液滴破碎成微球并迅速沉降、过滤、洗涤、干燥,即得铁质磷酸盐微球。
3. 根据权利要求2所述的应用,其特征在于:铜渣粉末是铜渣在温度75~85℃下干燥24h,研磨过80目筛制得。
4. 根据权利要求2所述的应用,其特征在于:磷酸盐与铜渣粉末质量比0.25~0.5,硼砂与铜渣粉末的质量比为0.01~0.1。
5. 根据权利要求2所述的应用,其特征在于:混合物与去离子水的质量比为4.5~6.0。
6. 根据权利要求2的应用,其特征在于:二甲基硅油黏度为1000cs,搅拌速度为900~1100转/min。
7. 根据权利要求2的应用,其特征在于:干燥温度为30~60℃,干燥时间为2~4h。

## 铁质磷酸盐微球在处理含亚甲基蓝废水中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含染色剂废水处理和固体废物二次利用领域,尤其涉及一种含染色剂亚甲基蓝废水处理技术。

### 背景技术

[0002] 随着我国铜产量逐年增加,堆积的铜渣也越来越多,铜渣资源化的任务就显得更艰巨了。根据我国统计局的统计,2012年中国铜产量为606万吨,按每生产1吨精铜约产生2.2吨铜渣计算,仅2012年我国的铜渣量就达到一千多万吨。迄今没有经济高效的铜渣综合利用技术,基本是以堆存处理,占用大量的土地,造成严重的环境污染及资源浪费。铜渣中铁的含量占20-25%,主要以铁橄榄石( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )和磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )的形式存在,无法通过常规的选矿或冶炼工艺实现铁元素的回收。另外,相比于矿渣,铜渣的活性较低,无法大规模地应用于水泥及建筑材料领域。如何实现铜渣中高量有价元素(Fe、Si)的资源化利用,对于提高铜工业的经济效益,缓解我国钢铁产业持续发展所面临的铁矿石资源压力,有利于资源的节约和环境保护,具有较高的经济效益和环境效益。

[0003] 吸附技术是目前处理染料废水最常用的方法之一,主要是利用高比表面积、有多孔结构的材料,通过分子间相互作用将污染物粘附在吸附剂上。活性炭是最为常见的吸附材料,但其再生水平低。MOF、纳米粉体类材料被合成应用于染料废水处理,其具有极高的吸附效率,但其制备成本很高,无法大规模地推广利用。现有研究多集中于更廉价且可回收的吸附剂开发,包括黏土矿物(蒙脱石、赤铁矿、高岭石、膨润土等)、工业废料(粉煤灰、废轮胎等)、金属氧化物或层状双氢氧化物(LDH)、农业废弃物(稻壳、花生壳、甘蔗渣等)等。其制备成本较低,但吸附性能稳定性较差,且不易循环利用。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术存在的问题,本发明提供了一种铁质磷酸盐微球的新用途,即其在处理含亚甲基蓝废水中的应用。

[0005] 本发明铁质磷酸盐微球是将磷酸盐与硼砂加入铜渣粉末中搅拌均匀;在混合物中加入去离子水,搅拌混匀获得浆料;在加热、搅拌条件下,将浆料滴加到70~80℃的二甲基硅油中,液滴在70~80℃下迅速固化成小球分散在二甲基硅油中,高粘度的二甲基硅油在机械搅拌下产生剪切力作用,破碎成微球并迅速沉降,过滤,用石油醚和沸水洗涤,干燥,即得铁质磷酸盐微球。

[0006] 所述磷酸盐是磷酸二氢铵。

[0007] 所述铜渣主要成分为: $\text{Fe}_2\text{O}_3$  55~60wt%、 $\text{SiO}_2$  20~23wt%、 $\text{MgO}$  4~5wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3~4wt%、 $\text{CaO}$  3~4wt%、 $\text{ZnO}$  1~2wt%;

所述铜渣粉末是铜渣在温度75~85℃下干燥24h,研磨过80目筛制得;

所述磷酸盐与铜渣粉末质量比0.25~0.5,硼砂与铜渣粉末的质量比为0.01~0.1;

所述混合物与去离子水的质量比为4.5~6.0;

所述二甲基硅油黏度为1000cs,搅拌速度为900~1100转/min;

所述干燥温度为30~60℃,干燥时间为2~4h。

[0008] 本发明的有益效果:

本发明提供了废物回收利用的一种有效途径,且原料来源丰富,成本较低,工艺操作简单,无需催化剂,室温下即可进行反应;本发明采用酸激发制备铁质磷酸盐微球,成球度超过80%,可直接用于废水中染色剂亚甲基蓝的吸附;由于本发明铁质磷酸盐微球具有多孔结构,增强了其吸附能力,且本身为球状,易于回收,可进行多次利用,不会造成水体的二次污染;本发明在废水处理中具有较好的应用前景。

### 具体实施方式

[0009] 为了更好的体现本发明的内容,下面通过具体实施例对本发明做进一步的详细说明,但本发明保护范围不局限于所述内容;实施例中使用的铜渣主要成分为:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 58.09wt%、SiO<sub>2</sub> 22.84wt%、MgO 4.99wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.4wt%、CaO 3.28wt%、ZnO 1.67wt%;二甲基硅油黏度为1000cs;

实施例1:

(1)将磷酸二氢铵与硼砂加入铜渣粉末(在温度80℃下干燥24h,研磨过80目筛制得)中搅拌均匀,磷酸二氢铵与铜渣粉末质量比0.33,硼砂与铜渣粉末的质量比为0.1;在混合物加入去离子水,搅拌混匀获得浆料,混合物与去离子水的质量比为6.0;在加热、900转/min搅拌条件下,将浆料滴加到75℃的二甲基硅油中,液滴在75℃下迅速固化成小球分散在二甲基硅油中,沉降成球,过滤,用石油醚和沸水洗涤,除去残留的二甲基硅油,50℃下干燥3h,即得铁质磷酸盐微球;

(2)将步骤(1)制得的铁质磷酸盐微球进行筛分,选取粒径在300~750μm范围内的球体进行吸附试验;

(3)分别配制50mL浓度为0.2g/L的三组亚甲基蓝溶液,分别编号为①、②、③;

(4)将①号样品溶液pH调至3,②号样品溶液pH调至7,③号样品溶液pH调至11;

(5)分别向步骤(4)三组样品中投加步骤(1)的铁质磷酸盐微球1.5g,在常温条件下进行震荡吸附,吸附时间24h;

(6)通过测定得出,①号样品吸附率:81.58%,②号样品吸附率:91.92%,③号样品吸附率:88.48%。

[0010] 实施例2:

(1)将磷酸二氢铵与硼砂加入铜渣粉末(在温度75℃下干燥24h,研磨过80目筛制得)中搅拌均匀,磷酸二氢铵与铜渣粉末质量比0.4,硼砂与铜渣粉末的质量比为0.05;在混合物中加入去离子水,搅拌混匀获得浆料,混合物与去离子水的质量比为5.5;在加热、1000转/min搅拌条件下,将浆料滴加到80℃的二甲基硅油中,液滴在80℃下迅速固化成小球分散在二甲基硅油中,沉降成球,过滤,用石油醚和沸水洗涤,除去残留的二甲基硅油,60℃下干燥2h,即得铁质磷酸盐微球;

(2)将步骤(1)制得的铁质磷酸盐微球进行筛分,选取粒径在300~750μm范围内的球体进行吸附试验;

(3) 配制浓度分别为0.2g/L、0.4g/L、0.6g/L的三组亚甲基蓝溶液,各50mL,分别编号为①、②、③;

(4) 将三组样品的pH调至7;

(5) 分别向步骤(4)中三组样品中投加步骤(1)铁质磷酸盐微球1.5g,在常温条件下进行震荡吸附,吸附时间6h;

(6) 通过测定得出,①号样品吸附率:87.62%,②号样品吸附率:67.17%,③号样品吸附率:58.24%。

[0011] 实施例3:

(1) 将磷酸二氢铵与硼砂加入铜渣粉末(在温度75℃下干燥24h,研磨过80目筛制得)中搅拌均匀,磷酸二氢铵与铜渣粉末质量比0.5,硼砂与铜渣粉末的质量比为0.02;在混合物中加入去离子水,搅拌混匀获得浆料,混合物与去离子水的质量比为4.5;在加热、1100转/min搅拌条件下,将浆料滴加到70℃的二甲基硅油中,液滴在70℃下迅速固化成小球分散在二甲基硅油中,沉降成球,过滤,用石油醚和沸水洗涤,除去残留的二甲基硅油,40℃下干燥4h,即得铁质磷酸盐微球;

(2) 将步骤(1)制得的铁质磷酸盐微球进行筛分,选取粒径在300~750μm范围内的球体进行吸附试验;

(3) 配制浓度0.2g/L的三组亚甲基蓝溶液,各50mL,分别编号为①、②、③;

(4) 将三组样品的pH调至7;

(5) 向步骤(4)三组样品中投加步骤(1)铁质磷酸盐微球,①号样品投加1g,②号样品投加1.5g,③号样品投加2g,在常温条件下进行震荡吸附,吸附时间6h;

(6) 通过测定得出,①号样品吸附率:74.08%,②号样品吸附率:80.42%,③号样品吸附率:90.78%。

[0012] 实施例4:

(1) 铁质磷酸盐微球制备方法同实施例1;

(2) 将步骤(1)制得的铁质磷酸盐微球进行筛分,选取粒径在300~750μm范围内的球体进行吸附试验;

(3) 配制浓度0.2g/L的三组亚甲基蓝溶液,各50mL,分别编号为①、②、③;

(4) 将三组样品的pH调至7;

(5) 分别向步骤(4)三组样品中投加步骤(1)所得的铁质磷酸盐微球1.5g,在常温条件下进行震荡吸附,①号样品吸附时间4h,②号样品吸附时间5h,③号样品吸附时间6h;

(6) 通过测定得出,①号样品吸附率:71.20%,②号样品吸附率:83.58%,③号样品吸附率:84.08%。