



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105036269 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201510361037. 1

(22) 申请日 2015. 06. 27

(71) 申请人 李宏亮

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号北  
京科技大学冶金学院 875 信箱

(72) 发明人 李宏亮

(51) Int. Cl.

*C02F 1/52*(2006. 01)

*C02F 1/54*(2006. 01)

*C02F 1/56*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种多效水处理剂及其制备方法和水处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种多效水处理剂及其制备方法和水处理方法。首先,提供了一种多效水处理剂,包括丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯、聚丙烯酰胺、聚硅酸铝铁、聚二甲基二稀丙基氯化铵、碳酸氢钠;其中,丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯由氧化石墨烯的羧基化、接枝反应两步制备;该多效水处理剂能够适应多种复杂水质,尤其能够有效去除苯类化合物、重金属离子。其次,提供了一种水处理方法,包括混合、初步絮凝、再次絮凝和过滤阶段,采用下层水回流步骤实现了水处理剂的高效利用,降低了生产成本。

1. 一种多效水处理剂,其特征在于,包括以重量份数计的如下组分:

丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯 :2~10,

聚丙烯酰胺 :5~40,

聚硅酸铝铁 :20~40

聚二甲基二稀丙基氯化铵 :3~25

碳酸氢钠 :1~5。

2. 根据权利要求 1 所述的多效水处理剂,其特征在于,所述丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯包括氧化石墨烯 3~10wt% 和丙烯酰胺低聚物 90~97wt%,所述丙烯酰胺低聚物分子量为 5000~20000。

3. 一种根据权利要求 1-2 所述的多效水处理剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 氧化石墨烯的羧基化

在 1~10mg/mL 的氧化石墨烯水溶液中加入氢氧化钠和氯乙酸,混合反应 1~10 小时,分离、洗涤,获得羧基化的氧化石墨烯;

(2) 丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯

在 DMSO 中混合氧化石墨烯和丙烯酰胺低聚物,加入 EDCI,45℃ 下回流反应,分离、洗涤,获得丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯;

(3) 多效水处理剂的制备

在 45℃ 以上将丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯、聚丙烯酰胺、聚二甲基二稀丙基氯化铵按比例混合均匀并自然降温至室温,依次加入聚硅酸铝铁、碳酸氢钠,混合均匀即可。

4. 一种水处理的方法,其特征在于,至少包括如下步骤:

A. 混合阶段:将原水引入混合池,加入如权利要求 1-3 中所述的多效水处理剂,混合均匀;

B. 初步絮凝阶段:将步骤 A 中混合均匀后的水引入第一絮凝池进行初步絮凝;

C. 再次絮凝阶段:将步骤 B 中初步絮凝后的上层水引入第二絮凝池,在流动过程中加入如权利要求 1-3 中所述的多效水处理剂,在第二絮凝池中进行再次絮凝;

D. 过滤阶段:将步骤 C 中再次絮凝的水通过过滤设备进行过滤。

## 一种多效水处理剂及其制备方法和水处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及水处理的技术领域,尤其涉及一种多效水处理剂及其制备方法和应用该多效水处理剂的水处理方法。

### 背景技术

[0002] 在水处理领域,絮凝沉淀是一种常用的处理方法,它具有操作简单、成本低、处理效果好等优点。絮凝的作用机理一般认为是有压缩双电层与电荷中和作用、高分子水处理剂的吸附架桥作用、絮体的卷扫沉淀作用等。絮凝的过程是胶体颗粒失去稳定性的过程,胶体物质和小的悬浮粒聚集成较大的颗粒,从而易于从液体中沉淀下来。投加水处理剂可以加速这种作用过程,可以极大地提高这些集合体对溶解的各种杂质的吸收,更加有利于水质的净化。

[0003] 水处理剂被广泛的应用于原水和污水处理领域,可以降低原水的浊度、色度等感官指标。通过水处理剂除去多种高分子有机物、某些重金属和放射性物质,既可以自成独立的处理系统,也可以与其它处理单元过程进行组合,作为预处理、中间处理和最终处理过程,还可用于污泥脱水前的浓缩过程,改善污泥的脱水性能。

[0004] 水处理剂的种类总体上可分为无机水处理剂、有机水处理剂以及微生物水处理剂,而在实际应用中,常根据水处理剂性质的不同将它们加以复合。

[0005] 经过水处理剂无害处理后的水可以回用。当前国内每年工业用水、城市给水、污水处理需求水处理剂百万吨,因此研究水处理剂具有很重要的意义。

[0006] 无机水处理剂是水处理剂中用量最大的水处理剂,近年来已形成了以铝盐、铁盐和聚硅酸等为主的几大类产品。无机水处理剂按其分子量大小可以分为无机低分子水处理剂和无机高分子水处理剂。

[0007] 无机低分子水处理剂主要有硫酸铝、氯化铝、硫酸亚铁、硫酸铁、氯化铁等。无机低分子水处理剂虽然价格低廉、货源充足,但由于混凝用量大、絮渣量多、混凝效果差等原因,在实际废水处理中已逐步被无机高分子水处理剂所取代。

[0008] 无机高分子水处理剂作为第二代无机水处理剂,具有较传统水处理剂(如硫酸铝、氯化铁等)混凝效能更优、价格又相对较低,较有机高分子水处理剂价格低廉、经济可行等优点,已成功地应用在给水、工业废水和城市污水的各种处理流程中(包括预处理、中间处理和深度处理),逐渐成为主流水处理剂。但由于无机水处理剂存在水解不稳定性、相对分子量和吸附架桥能力较有机水处理剂差等问题。

[0009] 有机高分子水处理剂较无机水处理剂具有受共存盐类影响较小、水处理剂用量小、沉降速度快,产生渣量少、易处理等优点。但是由于有机高分子水处理剂普遍存在单体残留毒性、较高的选择性、价格昂贵等缺陷,在一定程度上限制了它的广泛应用。

[0010] 采用单一的水处理剂通常无法对复杂的污水体系取得满意的处理效果,因此复合水处理剂成为近年来的研究热点。实践证明,复合水处理剂能克服使用单一水处理剂的许多不足,表现出优于单一水处理剂的效果,是水处理剂发展的主要趋势。

## 发明内容

[0011] 本发明旨在针对现有技术中复合水处理剂的处理原水来源单一、絮凝效果不够理想等技术问题,提供一种多效水处理剂及其制备方法,并提供一种应用该多效水处理剂的水处理方法,通过下层水回流技术实现水处理剂的高效复用,降低了生产成本,提高了水处理效率。

[0012] 具体而言,首先,本发明提供了一种多效水处理剂,包括以重量份数计的如下组分:丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯 2~10 份,聚丙烯酰胺 5~40 份,聚硅酸铝铁 20~40 份,聚二甲基二稀丙基氯化铵 3~25 份,碳酸氢钠 1~5 份。

[0013] 在本发明披露的多效水处理剂中,首次采用了丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯作为重要成分,氧化石墨烯在近年来受到了广泛的关注,其中最重要的原因在于其高比表面积和广泛而优异的吸附性质,在本发明中,采用了丙烯酰胺低聚物对其进行改性,一方面提高了絮凝能力,以氧化石墨烯为基材,接枝的丙烯酰胺低聚物从氧化石墨烯表面伸出,形成多齿状结构,有利于胶质的形成,提高絮凝的效果;另一方面,对重金属离子、有毒小分子,尤其是苯类化合物污染物具有极强的吸附去除效果,为实现复杂污染体系来源的水体具有高效的净化能力。

[0014] 具体的,丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯包括氧化石墨烯 3~10wt% 和丙烯酰胺低聚物 90~97wt%,所述丙烯酰胺低聚物分子量为 5000~20000。

[0015] 为提高整体的絮凝效果,便于较大胶团的形成,同时加入的聚丙烯酰胺分子量为 200~1000 万,离子度为 10%~80%。

[0016] 为实现分段絮凝,适应多次加药、多次絮凝的水处理工艺,采用的聚丙烯酰胺包括分子量为 200~400 万的聚丙烯酰胺 10~30wt%,分子量为 400~800 万的聚丙烯酰胺 40%~50wt% 和分子量为 800~1000 万的聚丙烯酰胺 20%~40wt%。

[0017] 其次,本发明提供了一种多效水处理剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 氧化石墨烯的羧基化:

在 1~10mg/mL 的氧化石墨烯水溶液中加入氢氧化钠和氯乙酸,混合反应 1~10 小时,分离、洗涤,获得羧基化的氧化石墨烯;

(2) 丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯:

在 DMSO 中混合氧化石墨烯和丙烯酰胺低聚物,加入 EDCI,45℃ 下回流反应,分离、洗涤,获得丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯;

(3) 多效水处理剂的制备:

在 45℃ 以上将丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯、聚丙烯酰胺、聚二甲基二稀丙基氯化铵按比例混合均匀并自然降温至室温,依次加入聚硅酸铝铁、碳酸氢钠,混合均匀即可。

[0018] 各个组分的重量份数如下:

丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯	2~10
聚丙烯酰胺	5~40
聚硅酸铝铁	20~40
聚二甲基二稀丙基氯化铵	3~25
碳酸氢钠	1~5。

[0019] 根据接枝需要,可通过调整羧基化过程控制羧基化程度,优选的,步骤(1)中氧化石墨烯水溶液:氢氧化钠:氯乙酸=1L:1~2g:1~2g。

[0020] 同样的,接枝量的控制也可以通过对接枝过程中的原料用量进行控制,优选的,步骤(2)中 DMSO:氧化石墨烯:丙烯酰胺低聚物:EDCI=1L:3~10g:90~97g:10~100g。

[0021] 最后,本发明提供了一种应用上述水处理剂进行水处理的方法,其特征在于,至少包括如下步骤:

A. 混合阶段:将原水引入混合池,加入上述多效水处理剂,混合均匀;

B. 初步絮凝阶段:将步骤 A 中混合均匀后的水引入第一絮凝池进行初步絮凝;

C. 再次絮凝阶段:将步骤 B 中初步絮凝后的上层水引入第二絮凝池,在流动过程中加入如上述的多效水处理剂,在第二絮凝池中进行再次絮凝;

D. 过滤阶段:将步骤 C 中再次絮凝的水通过过滤设备进行过滤。

[0022] 进一步的,为提高水处理剂的利用效率,还包括步骤 C' 回流阶段:将步骤 B 中初步絮凝后的下层水回流入混合池。

[0023] 根据原水的具体情况,步骤 A 中多效水处理剂加入原水的量为 10~500mg/L;步骤 C 中多效水处理剂加入水的量为 1~100mg/L。

[0024] 相比于现有技术,本发明的有益效果在于以下几点。

[0025] (1) 絮凝沉降效率高,除油、脱色能力强。采用复合水处理剂配方,综合了有机高分子水处理剂、助凝剂、无机高分子水处理剂的性能优点,经过反复验证,协调各水处理剂的电荷效应,做到了絮凝效果的最优化,相比于单一水处理剂以及市售的复合水处理剂,就相同水质而言,减少处理时间约 10%。

[0026] (2) 应用广泛,尤其针对苯类、重金属类含量较高的水质,通过添加丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯,实现现有技术中同类水处理剂不具备的特异性吸附去除能力,实验表明,对苯类杂质的去除率最高可至 85%,减轻了后续流程处理的压力。

[0027] (3) 成本有效降低,通过将絮凝过程中上下层水分别引出,提高了水处理剂的有效利用率,上层水的引出,减少了后续处理过程的压力;下层水的回流,充分实现了水处理剂的复用,经测算,就饮用水处理标准而言,每立方水处理成本降低约 5%;就工业污水初步处理为中水标准而言,每立方水处理成本降低约 7%。

[0028] (4) 水处理剂二次污染小,氧化石墨烯的存在,有效提高了胶团的凝聚力,减少了絮凝过程中水处理剂中相关单体的扩散所造成的二次污染。

[0029] (5) 适用 pH 范围广,一般情况下,无需额外调整原水 pH,避免了无机水处理剂使用过程中 pH 调整的过程,提高了产品的应用范围。

## 具体实施方式

[0030] (一) 多效水处理剂的制备。

[0031] 实施例 1-1

(1) 氧化石墨烯的羧基化

在 5mg/mL 的氧化石墨烯水溶液中加入氢氧化钠和氯乙酸,氧化石墨烯水溶液:氢氧化钠:氯乙酸=1L:2g:2g,混合反应 4 小时,分离、洗涤,获得羧基化的氧化石墨烯;

(2) 丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯

在 DMSO 中混合氧化石墨烯和丙烯酰胺低聚物,加入 EDCI,其中, DMSO :氧化石墨烯 :丙烯酰胺低聚物 :EDCI=1L :8g :90g :50g。45℃下回流反应,分离、洗涤,获得丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯;

### (3) 多效水处理剂的制备

在 45℃以上将丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯、聚丙烯酰胺、聚二甲基二稀丙基氯化铵按比例混合均匀并自然降温至室温,依次加入聚硅酸铝铁、碳酸氢钠,混合均匀即可。

[0032] 各个组分的重量份数如下:

丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯 10,聚丙烯酰胺 30,聚硅酸铝铁 40,聚二甲基二稀丙基氯化铵 25,碳酸氢钠 5。

实施例 1-2:本实施例中,多效水处理剂的制备过程如实施例 1-1,仅在各个组分的配比上有所调整。

[0033] 各个组分的重量份数如下:丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯 8,聚丙烯酰胺 35,聚硅酸铝铁 35,聚二甲基二稀丙基氯化铵 20,碳酸氢钠 5。

[0034] 实施例 1-3,本实施例中,多效水处理剂的制备过程如实施例 1-1,仅在各个组分的配比上有所调整。

[0035] 各个组分的重量份数如下:丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯 6,聚丙烯酰胺 40,聚硅酸铝铁 30,聚二甲基二稀丙基氯化铵 25,碳酸氢钠 5。

[0036] 实施例 1-4,本实施例中,多效水处理剂的制备过程如实施例 1-1,仅在各个组分的配比上有所调整。

[0037] 各个组分的重量份数如下:丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯 4,聚丙烯酰胺 20,聚硅酸铝铁 40,聚二甲基二稀丙基氯化铵 25,碳酸氢钠 5。

[0038] 实施例 1-5,本实施例中,多效水处理剂的制备过程如实施例 1-1,仅在各个组分的配比上有所调整。

[0039] 各个组分的重量份数如下:丙烯酰胺低聚物接枝氧化石墨烯 2,聚丙烯酰胺 10,聚硅酸铝铁 40,聚二甲基二稀丙基氯化铵 14,碳酸氢钠 2。

[0040] (二)多效水处理剂处理原水。

[0041] 1. 原水参数:pH:7.51,浊度(NTU):75.6;COD(mg/L):58.05;色度:240倍;温度:室温。

[0042] 2. 实验条件:取5只烧杯分别盛入原水1L,200rpm快速搅拌30s,30s结束后5只烧杯中分别加入实施例1-1至1-5中所配置的水处理剂200mg,改变转速40rpm,搅拌15min,慢速搅拌结束后,停止搅拌,液体静置,絮凝结束后,取液面下2cm处水质进行检测。

[0043] 3. 实验结果:对应于实施例1-1至1-5中所配置的水处理剂处理的水样,标记为结果2-1至2-5,具体参数列表参见表1。

[0044] 表1

	原水浊度 (NTU)	处理后浊度 (NTU)	原水 COD (mg/L)	处理后 COD (mg/L)	原水色度 (倍)	处理后色度 (倍)
2-1	75.6	5.4	58.05	2.1	240	15
2-2	75.6	6.8	58.05	2.4	240	18
2-3	75.6	6.3	58.05	3.5	240	16
2-4	75.6	7.5	58.05	2.9	240	24
2-5	75.6	6.7	58.05	3.4	240	21

通过上述实验数据可知,采用本发明的多效水处理剂能够实现浊度、COD 和色度整体的去除效率提高,其中,浊度去除率最高达 92.86%,COD 的去除率高达 96.38%,色度去除率高达 93.75%。

[0045] (三)原水处理工艺的影响。

[0046] 在以下实验中,采用的絮凝池容量均为 100 立方标准模拟池,控制整体进水速度 20 立方/小时,整体出水速度 20 立方/小时。

[0047] 实施例 3-1。

[0048] A. 混合阶段:将原水引入混合池,加入实施例 1-1 中的多效水处理剂,混合均匀;

B. 初步絮凝阶段:将步骤 A 中混合均匀后的水引入第一絮凝池进行初步絮凝;

C. 再次絮凝阶段:将步骤 B 中初步絮凝后的上层水引入第二絮凝池,在流动过程中加入如上述的多效水处理剂,在第二絮凝池中进行再次絮凝;

C' 回流阶段:将步骤 B 中初步絮凝后的下层水回流入混合池。

[0049] D. 过滤阶段:将步骤 C 中再次絮凝的水通过过滤设备进行过滤。

[0050] 步骤 A 中多效水处理剂加入原水的量为 200mg/L;步骤 c 中多效水处理剂加入水的量为 100mg/L。

[0051] 实施例 3-2。

[0052] A. 混合阶段:将原水引入混合池,加入实施例 1-1 中的多效水处理剂,混合均匀;

B. 初步絮凝阶段:将步骤 A 中混合均匀后的水引入第一絮凝池进行初步絮凝;

C. 再次絮凝阶段:将步骤 B 中初步絮凝后的上层水引入第二絮凝池,在流动过程中加入如上述的多效水处理剂,在第二絮凝池中进行再次絮凝;

D. 过滤阶段:将步骤 C 中再次絮凝的水通过过滤设备进行过滤。

[0053] 步骤 A 中多效水处理剂加入原水的量为 200mg/L;步骤 c 中多效水处理剂加入水的量为 100mg/L。

[0054] 实施例 3-3。

[0055] A. 混合阶段:将原水引入混合池,加入实施例 1-1 中的多效水处理剂,混合均匀;

B. 初步絮凝阶段:将步骤 A 中混合均匀后的水引入第一絮凝池进行初步絮凝;

C. 再次絮凝阶段:将步骤 B 中初步絮凝后的上层水引入第二絮凝池,在流动过程中加入如上述的多效水处理剂,在第二絮凝池中进行再次絮凝;

C' 回流阶段 :将步骤 B 中初步絮凝后的下层水回流入混合池。

[0056] D. 过滤阶段 :将步骤 C 中再次絮凝的水通过过滤设备进行过滤。

[0057] 步骤 A 中多效水处理剂加入原水的量为 150mg/L ;步骤 c 中多效水处理剂加入水的量为 150mg/L。

[0058] 实施例 3-4。

[0059] A. 混合阶段 :将原水引入混合池,加入实施例 1-1 中的多效水处理剂,混合均匀 ;

B. 初步絮凝阶段 :将步骤 A 中混合均匀后的水引入第一絮凝池进行初步絮凝 ;

C. 再次絮凝阶段 :将步骤 B 中初步絮凝后的上层水引入第二絮凝池,在流动过程中加入如上述的多效水处理剂,在第二絮凝池中进行再次絮凝 ;

C' 回流阶段 :将步骤 B 中初步絮凝后的下层水回流入混合池。

[0060] D. 过滤阶段 :将步骤 C 中再次絮凝的水通过过滤设备进行过滤。

[0061] 步骤 A 中多效水处理剂加入原水的量为 250mg/L ;步骤 c 中多效水处理剂加入水的量为 50mg/L。

[0062] 对比例 3-5。

[0063] A. 混合阶段 :将原水引入混合池,加入实施例 1-1 中的多效水处理剂,混合均匀 ;

B. 絮凝阶段 :将步骤 A 中混合均匀后的水引入第一絮凝池进行絮凝 ;

C. 过滤阶段 :将步骤 B 中絮凝的水通过过滤设备进行过滤。

[0064] 步骤 A 中多效水处理剂加入原水的量为 300mg/L。

[0065] 实验结果 :对应于实施例 3-1 至 3-4、对比例 3-5 的水处理工艺,处理前后水的具体参数列表参见表 2。

[0066] 表 2 :

	原水浊度 (NTU)	处理后浊度 (NTU)	原水 COD (mg/L)	处理后 COD (mg/L)	原水色度 (倍)	处理后色度 (倍)
3-1	75.6	2.1	58.05	1.3	240	11
3-2	75.6	3.4	58.05	5.5	240	23
3-3	75.6	2.4	58.05	1.5	240	17
3-4	75.6	2.6	58.05	1.8	240	20
3-5	75.6	5.7	58.05	7.9	240	32

通过上述实验数据可知,(1)相比于一次絮凝沉降工艺,采用二次絮凝沉降工艺能够有效的提高水处理能力,适当调整初步絮凝和再次絮凝过程中的水处理剂添加量能够实现对水处理效果的调整,在原水情况复杂的情况下,有利于工艺调整实现效能提高;(2)在同样工艺步骤下,采用下层水回流技术对原水的浊度、COD、色度的去除率均有明显提高。