



(21) 申请号 202211075094.X

C22B 17/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.09.02

C22B 15/00 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115259333 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2022.11.01

AU 2011219469 A1, 2012.10.18

CN 103341353 A, 2013.10.09

(73) 专利权人 西安交通大学

US 6660167 B1, 2003.12.09

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

CN 103301819 A, 2013.09.18

CN 104310521 A, 2015.01.28

(72) 发明人 金鹏康 金鑫 许路 石烜 白雪

CN 114121329 A, 2022.03.01

CN 114950186 A, 2022.08.30

(74) 专利代理机构 西安智大知识产权代理事务所 61215

WO 2019161448 A1, 2019.08.29

专利代理师 段俊涛

熊娅;王凯军;阎中.诱导结晶工艺中诱晶载体的选择与改性.环境工程学报.2013,(第01期),参见摘要、第1.1-3节.

(51) Int. Cl.

C02F 1/62 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 47/00 (2006.01)

审查员 吴慧瑜

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种用于去除及回收废水中重金属离子的诱晶载体及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于处理重金属废水的诱晶载体的制备方法,属于工业三废回收利用领域。所述处理重金属废水的诱晶载体制备方法包括配置金属氯化物溶液、调节溶液pH、加大孔树脂、加氢氧化钠以及氯化钠、搅拌、过滤、烘干等步骤;本发明优先选用金属氯化物配置溶液,并将大孔树脂于50-60℃条件下在金属氯化物溶液中搅拌,确保负载的金属转化为晶态水合氧化物,从而降低诱晶载体的表面能,促使碳酸盐沉淀在诱晶载体表面快速结晶沉淀,从而使得诱晶载体在实施应用中能够高效脱除废水中超标的重金属离子,与此同时,实现重金属离子的回收利用,可有效解决现有技术中重金属去除率低以及无法回收利用的问题。

1. 一种去除及回收废水中重金属离子的方法,利用诱晶载体实现,其特征在于,所述废水中重金属离子为铜离子,锰离子和镉离子;所述诱晶载体以树脂为基础,所述树脂上负载有待去除重金属离子的氢氧化物沉淀;所述诱晶载体的制备包括如下步骤:

步骤a,将20gCuCl₂溶解于150mL体积百分比20%的乙醇水溶液中,得到待去除重金属离子的金属氯化物溶液;

步骤b,向所述金属氯化物溶液中加入pH调节剂,调节pH为8;

步骤c,向步骤b得到的溶液中,加入20g大孔树脂D-201,在50℃下均匀搅拌12h,得到混合液;

步骤d,将所述混合液过滤使大孔树脂D-201滤出,得到浸润浓缩的大孔树脂D-201,将其加入15%的NaOH溶液中,并持续搅拌12h,得到含有大孔树脂D-201的溶液;

步骤e,将步骤d得到的含有大孔树脂D-201的溶液置于60℃水浴中热处理,将得到的材料用去离子水漂洗,直到出水为中性,得到处理后的大孔树脂D-201;

步骤f,将步骤e得到的处理后的大孔树脂D-201用5%的NaCl溶液转型,最后用100mL的乙醇进行漂洗,并在50℃烘箱中烘干12h,得到诱晶载体D-201-Cu;

所述去除及回收废水中重金属离子的方法为:

进水pH为5,加入软化剂Na₂CO₃,软化剂进药量为60mg/L,诱晶载体选用D-201-Cu,填充高度为装置理论高度的15%-20%,停留时间为25min,进水流量为70L/h,去除废水中的铜离子。

2. 一种去除及回收废水中重金属离子的方法,利用诱晶载体实现,其特征在于,所述废水中重金属离子为铜离子,锰离子和镉离子;所述诱晶载体以树脂为基础,所述树脂上负载有待去除重金属离子的氢氧化物沉淀;所述诱晶载体的制备包括如下步骤:

步骤a,将20gMnCl₂溶解于150mL体积百分比30%的乙醇水溶液中,得到待去除重金属离子的金属氯化物溶液;

步骤b,向所述金属氯化物溶液中加入pH调节剂,调节pH为9;

步骤c,向步骤b得到的溶液中,加入20g大孔树脂D-201,在55℃下均匀搅拌14h,得到混合液;

步骤d,将所述混合液过滤使大孔树脂D-201滤出,得到浸润浓缩的大孔树脂D-201,将其加入18%的NaOH溶液中,并持续搅拌14h,得到含有大孔树脂D-201的溶液;

步骤e,将步骤d得到的含有大孔树脂D-201的溶液置于40℃水浴中热处理,将得到的材料用去离子水漂洗,直到出水为中性,得到处理后的大孔树脂D-201;

步骤f,将步骤e得到的处理后的大孔树脂D-201用10%的NaCl溶液转型,最后用200mL的乙醇进行漂洗,并在50℃烘箱中烘干16h,得到诱晶载体D-201-Mn;

所述去除及回收废水中重金属离子的方法为:

进水pH为5,加入软化剂Na₂CO₃,软化剂进药量为60mg/L,诱晶载体选用D-201-Mn,填充高度为装置理论高度的15%-20%,停留时间为25min,进水流量为70L/h,去除废水中的锰离子。

3. 一种去除及回收废水中重金属离子的方法,利用诱晶载体实现,其特征在于,所述废水中重金属离子为铜离子,锰离子和镉离子;所述诱晶载体以树脂为基础,所述树脂上负载有待去除重金属离子的氢氧化物沉淀;所述诱晶载体的制备包括如下步骤:

步骤a,将20gCdCl₂溶解于150mL体积百分比40%的乙醇水溶液中,得到待去除重金属离子的金属氯化物溶液;

步骤b,向所述金属氯化物溶液中加入pH调节剂,调节pH为8.5;

步骤c,向步骤b得到的溶液中,加入20g大孔树脂D-201,在60℃下均匀搅拌16h,得到混合液;

步骤d,将所述混合液过滤使大孔树脂D-201滤出,得到浸润浓缩的大孔树脂D-201,将其加入20%的NaOH溶液中,并持续搅拌16h,得到含有大孔树脂D-201的溶液;

步骤e,将步骤d得到的含有大孔树脂D-201的溶液置于40℃水浴中热处理,将得到的材料用去离子水漂洗,直到出水为中性,得到处理后的大孔树脂D-201;

步骤f,将步骤e得到的处理后的大孔树脂D-201用15%的NaCl溶液转型,最后用300mL的乙醇进行漂洗,并在50℃烘箱中烘干18h,得到诱晶载体D-201-Cd;

所述去除及回收废水中重金属离子的方法为:

进水pH为5,加入软化剂Na₂CO₃,软化剂进药量为60mg/L,诱晶载体选用D-201-Cd,填充高度为装置理论高度的15%-20%,停留时间为25min,进水流量为70L/h,去除废水中的镉离子。

一种用于去除及回收废水中重金属离子的诱晶载体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于工业三废回收利用领域,涉及一种工业废液的回收利用,特别涉及一种用于去除及回收废水中重金属离子的诱晶载体及其制备方法。

背景技术

[0002] 淡水资源是世界上最宝贵的资源之一,其对工业、农业、生命活动的重要性是不言而喻的。近年来,随着采矿、电镀、染色、汽车制造、金属加工等行业的快速发展,工业用水量也逐年递增,随之而来的工业重金属废水排放量始终居高不下。工业废水由于其毒性高、难降解、易富集等特性,对生态环境和生命健康造成不良影响,近年来越来越受到人们的关注。同时,废水中的重金属也是值得回收利用的宝贵资源。因此,对重金属废水中的重金属进行分离处理对于环境保护和资源回收都具有重要意义。重金属废水的处理工艺比较成熟,而其中常用的传统的混凝沉淀工艺存在占地面积大、污泥处理费用高、容易引发二次污染等缺点;较为新型的膜工艺与离子交换工艺存在投资、运行费用高的缺点。随着重金属排放标准的越来越严格,以及无害化向资源化转变的整体环境治理方针,亟需处理效率高、运行费用低、能够有效回收重金属的新型工艺。

[0003] 近年来,核晶凝聚诱导造粒分盐结晶技术对于废水中重金属处理的研究越来越多,并取得了一定成果。核晶凝聚诱导造粒分盐结晶技术既能够很大程度减少污泥量,同时也能够低成本回收重金属。该技术中,主要的问题在于诱晶载体的设计与使用,由于常规的商用晶种如石榴石、石英砂等对于重金属离子的去除能力有限,且当水体中存在多种金属离子时,无法很好的起到分盐结晶的效果,不利于重金属离子的回收利用。

发明内容

[0004] 为了克服上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种用于去除及回收废水中重金属离子的诱晶载体及其制备方法,采用表面负载氢氧化物的树脂作为污水处理的除重金属诱晶载体,同时给出了该诱晶载体的具体合成方法,以期在高效去除水体中重金属离子的同时,将多种重金属离子进行分类回收利用。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种用于去除及回收废水中重金属离子的诱晶载体,所述诱晶载体以树脂为基础,所述树脂上负载有待去除重金属离子的氢氧化物沉淀。

[0007] 本发明还提供了一种用于去除及回收废水中重金属离子的诱晶载体的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 步骤a,配置待去除重金属离子的金属氯化物溶液;

[0009] 步骤b,向所述金属氯化物溶液中加入pH调节剂,调节pH稳定在8-9;

[0010] 步骤c,向步骤b得到的溶液中,加入大孔树脂,搅拌得到混合液;

[0011] 步骤d,将所述混合液过滤,得到浸润浓缩的大孔树脂,并将其加入氢氧化钠溶液

中,持续搅拌;

[0012] 步骤e,将步骤d搅拌所得材料在水浴中热处理,随后用去离子水冲洗,直至冲洗水变为中性,得到树脂;

[0013] 步骤f,将步骤e得到的树脂浸泡于氯化钠溶液中,随后取出用乙醇漂洗,并在烘箱中烘干,即得诱晶载体。

[0014] 在一个实施例中,所述步骤a,金属氯化物溶液的配制使用的是体积浓度20-40%的乙醇溶液。

[0015] 在一个实施例中,所述步骤a,待去除重金属离子为一种或多种。

[0016] 在一个实施例中,所述步骤b,pH调节剂为碳酸钠和氢氧化钠中至少一种。

[0017] 在一个实施例中,所述步骤c搅拌过程,温度为50-60℃,搅拌时长为12-16h。

[0018] 在一个实施例中,所述大孔树脂为D-201或D-102。

[0019] 在一个实施例中,所述步骤d,氢氧化钠溶液的浓度为15-20%,且搅拌时长为12-16h。

[0020] 在一个实施例中,所述步骤e,水浴的温度范围为30-60℃。

[0021] 在一个实施例中,所述步骤f,氯化钠溶液的浓度为5-15%,漂洗所使用的乙醇的体积为100-300mL,在烘箱中烘干的时长为12-18h。

[0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:本发明提供处理重金属废水的诱晶载体制备方法,该方法制备诱晶载体所需的成本较低,且制备诱晶载体使用的材料纯净,无其他污染物带入;制得的诱晶载体在实际应用中能高效脱除废水中的重金属离子,在重金属废水中,诱晶载体成为重金属废水中的外加晶核,水中的重金属离子有选择的趋附晶核结晶长大成晶粒,这有助于后续重金属的回收利用;与此同时,本发明制得的诱晶载体在应用中产生的结晶产物含水率低,固液分离效率高,并且用此诱晶载体处理重金属废水时诱导沉淀物的金属品位高,对再生水无污染,回收的再生水、结晶产物有价值,成正收益。

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例详细说明本发明的实施方式。

[0024] 本发明用于去除及回收废水中重金属离子的诱晶载体的制备方法,包括如下步骤:

[0025] 步骤a,配置待去除重金属离子的金属氯化物溶液。

[0026] 金属氯化物的选择取决于所需处理的重金属废水中重金属离子的种类以及分盐结晶的要求,本发明中,重金属可为铜、锰、镉等常见的废水中的重金属,可以为一种,也可以为多种。本步骤配置的金属氯化物溶液所使用的乙醇溶液的浓度需在限定范围内,浓度过低或过高都会影响所制备晶种对于水体中重金属离子的处理效果。因此,优选的是,步骤a中配置金属氯化物溶液所使用的乙醇浓度为20-40% (v/v)。

[0027] 步骤b,向步骤a得到的溶液中,加入pH调节剂,调节pH稳定在8-9。

[0028] pH调节剂无需过多限定,本发明中为避免影响处理效果,常见选择可为碳酸钠或氢氧化钠中。pH调节剂的作用是调整反应体系的pH,氢氧化钠在反应过程中不产生二氧化碳气体,因此,本发明技术方案优选氢氧化钠为pH调节剂。

[0029] 并且,为了节约成本,提高反应速率,上述pH调节剂选择了浓度25-35%的氢氧化

钠溶液。

[0030] 步骤c,向步骤b得到的溶液中,加入大孔树脂,并在一定温度下进行搅拌。

[0031] 示例地,本步骤中,大孔树脂可选择D-201或D-102。搅拌时的温度范围为50-60℃。

[0032] 步骤d,将步骤c中的溶液过滤,得到浸润浓缩的大孔树脂,此时的大孔树脂表面已经负载了待去除重金属离子的氢氧化物沉淀。并将得到的树脂加入氢氧化钠溶液中,持续搅拌一段时间。

[0033] 示例地,本步骤中,氢氧化钠溶液的浓度可为15-20%。

[0034] 为了加快反应速率,使反应更加充分,因此优选的是,上述步骤c和d,均在搅拌条件下进行,搅拌时长一般范围在12-16h内。

[0035] 步骤e,将步骤d中得到的树脂在水浴中进行热处理,随后用去离子水进行冲洗,直至冲洗水变为中性。示例地,本步骤中,水浴的温度范围为30-60℃。

[0036] 步骤f,将步骤e中得到的树脂浸泡于氯化钠溶液中,最后取出用乙醇进行漂洗,并在烘箱中烘干,即可得到诱晶载体。

[0037] 示例地,本步骤中,氯化钠溶液的浓度为5-15%,漂洗所使用的乙醇的体积为100-300mL,在烘箱中烘干的时长为12-18h。

[0038] 现有的商用晶种,如石榴石、石英砂等,由于表面未经改性,在使用过程中未能有针对性的诱导水体中特定的重金属离子在其表面发生结晶沉淀,因此,结晶产物中夹杂着各种重金属离子,严重影响了后续重金属离子的资源化利用;本发明所制得的诱晶载体,表面负载了相应重金属离子的氢氧化物沉淀,这样在使用过程中就极大的降低了诱晶载体的表面能,有助于同类型重金属离子的选择性结晶沉淀,对应的结晶产物更为纯净,因而此诱晶载体在提高重金属离子脱除效率的同时,大大提升了其资源化利用的效果。

[0039] 下面通过实际的例子对本发明的技术方案和效果做进一步的说明。

[0040] 实施例1

[0041] 首先,将20gCuCl₂溶解于150mL含20%(v/v)乙醇的水溶液中,调节pH为8;将20gD-201加入上述溶液中,在50℃下均匀搅拌12h,之后将D-201滤出,逐步加入15%的NaOH溶液中,并持续搅拌12h;最后,将上述含有D-201的溶液置于60℃水浴中热处理。至此,将得到的材料用去离子水漂洗,直到出水为中性,并用5%的NaCl溶液转型,最后用100mL的乙醇进行漂洗并在50℃烘箱中烘干12h,得到诱晶载体D-201-Cu。

[0042] 进水中铜离子的浓度60mg/L,锰离子浓度为50mg/L,镉离子的浓度为20mg/L,进水pH为5,软化剂为Na₂CO₃,软化剂进药量为60mg/L,诱晶载体选用D-201-Cu,填充高度为装置理论高度的15%-20%,停留时间为25min,进水流量为70L/h;

[0043] 经处理后,出水中铜离子的浓度为0.18mg/L,锰离子浓度为49.5mg/L,镉离子的浓度为19.96mg/L,如表1。

[0044] 实施例2

[0045] 首先,将20gMnCl₂溶解于150mL含30%(v/v)乙醇的水溶液中,调节pH为9;将20gD-201加入上述溶液中,在55℃下均匀搅拌14h,之后将D-201滤出,逐步加入18%的NaOH溶液中,并持续搅拌14h;最后,将上述含有D-201的溶液置于40℃水浴中热处理。至此,将得到的材料用去离子水漂洗,直到出水为中性,并用10%的NaCl溶液转型,最后用200mL的乙醇进行漂洗并在50℃烘箱中烘干16h,得到诱晶载体D-201-Mn。

[0046] 进水中铜离子的浓度60mg/L, 锰离子浓度为50mg/L, 镉离子的浓度为20mg/L, 进水pH为5, 软化剂为 Na_2CO_3 , 软化剂进药量为60mg/L, 诱晶载体选用D-201-Mn, 填充高度为装置理论高度的15%-20%, 停留时间为25min, 进水流量为70L/h;

[0047] 经处理后, 出水中铜离子的浓度为59.6mg/L, 锰离子浓度为0.05mg/L, 镉离子的浓度为19.96mg/L, 如表1。

[0048] 实施例3

[0049] 首先, 将20g CdCl_2 溶解于150mL含40% (v/v) 乙醇的水溶液中, 调节pH为8.5; 将20gD-201加入上述溶液中, 在60℃下均匀搅拌16h, 之后将D-201滤出, 逐步加入20%的NaOH溶液中, 并持续搅拌16h; 最后, 将上述含有D-201的溶液置于40℃水浴中热处理。至此, 将得到的材料用去离子水漂洗, 直到出水为中性, 并用15%的NaCl溶液转型, 最后用300mL的乙醇进行漂洗并在50℃烘箱中烘干18h, 得到诱晶载体D-201-Cd。

[0050] 进水中铜离子的浓度60mg/L, 锰离子浓度为50mg/L, 镉离子的浓度为20mg/L, 进水pH为5, 软化剂为 Na_2CO_3 , 软化剂进药量为60mg/L, 诱晶载体选用D-201-Cd, 填充高度为装置理论高度的15%-20%, 停留时间为25min, 进水流量为70L/h;

[0051] 经处理后, 出水中铜离子的浓度为59.4mg/L, 锰离子浓度为49.5mg/L, 镉离子的浓度为0.04mg/L, 如表1。

[0052] 表1. 污废水中各污染物离子的脱除及回收情况

	铜离子去 除率(%)	铜离子回 收率(%)	锰离子去 除率(%)	锰离子回 收率(%)	镉离子去 除率(%)	镉离子回 收率(%)
[0053] 实施例 1	99.7	99.6	1	0	0.2	0
实施例 2	0.6	0	99.9	99.9	0.2	0
实施例 3	1	0	1	0	99.8	99.8