



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102531129 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201210026642. X

(22) 申请日 2012. 02. 07

(71) 申请人 山东大学

地址 250100 山东省济南市历城区山大南路
27 号

(72) 发明人 王燕 武彩红 高宝玉 赵艳侠

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219

代理人 赵龙群

(51) Int. Cl.

C02F 1/52 (2006. 01)

C02F 1/44 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

铝盐 - 海藻酸钠组合型膜前水处理剂及其制备与应用

(57) 摘要

本发明涉及一种铝盐 - 海藻酸钠组合型膜前水处理剂及其制备与应用。组合型膜前水处理剂原料质量份组成为海藻酸钠 1 份、铝盐混凝剂以铝的质量计 1 ~ 50 份;分别配置成溶液,先后加入待处理水中。铝盐混凝剂溶液、海藻酸钠溶液间隔 30-50 秒先后投加使用。本发明组合型膜前水处理剂综合了海藻酸钠分子量高、对胶体物质的吸附架桥能力强以及无机铝盐混凝剂混凝效果好、超滤效果好及应用范围广的优点,广泛应用于水处理领域具有生产工艺简捷,适用范围广的优势。

1. 一种铝盐-海藻酸钠组合型膜前水处理剂,是将海藻酸钠与铝盐混凝剂配合使用的膜前水处理剂;原料质量份组成如下:

海藻酸钠 1 份,铝盐混凝剂以三价铝的质量计 1~50 份;

所述的海藻酸钠配制成浓度 0.1~0.2g/L 的溶液使用,所述海藻酸钠溶液是将海藻酸钠置于软化水中,在磁力搅拌下先溶胀再溶解制得;

所述的铝盐混凝剂配成 Al(III) 质量百分含量为 0.5g/L 的溶液使用;

所述铝盐混凝剂为硫酸铝、聚合氯化铝(PFC)或聚合硫酸铝(PFS)。

2. 如权利要求 1 所述铝盐-海藻酸钠组合型膜前水处理剂,其特征在于,原料质量份组成如下:海藻酸钠 1 份,铝盐混凝剂以三价铝的质量计 3~20 份。

3. 如权利要求 1 所述铝盐-海藻酸钠组合型膜前水处理剂,其特征在于,原料质量份组成如下:海藻酸钠 1 份,硫酸铝以铝的质量计 6 份。

4. 如权利要求 1 所述铝盐-海藻酸钠组合型膜前水处理剂,其特征在于,原料质量份组成如下:海藻酸钠 1 份,聚合氯化铝以铝的质量计 10 份。

5. 如权利要求 1 所述铝盐-海藻酸钠组合型膜前水处理剂,其特征在于,所述的聚合氯化铝或聚合硫酸铝中 Al(III) 质量百分含量为 5%~15%,碱化度 1.0~2.2, pH 为 2.5~4.0, 分子量为 1000Da~50000Da。

6. 权利要求 1~5 任一项所述铝盐-海藻酸钠组合型膜前水处理剂的制备方法,步骤如下:

(1) 取铝盐混凝剂在室温下至于软化水中,配成 Al(III) 质量百分含量为 0.5g/L 的溶液;

(2) 将海藻酸钠置于 60-65℃ 的软化水中,先溶胀 5~15 分钟,再进行磁力搅拌, 200-400 转/秒搅拌时间 25~30 分钟,使海藻酸钠完全溶解,配成 0.1~0.2g/L 的海藻酸钠溶液,于 4℃ 贮存备用;

(3) 使用前,按配比取步骤(1)的铝盐混凝剂溶液、步骤(2)的海藻酸钠溶液,先后分别加入待处理水中。

7. 权利要求 1~5 任一项所述铝盐-海藻酸钠组合型膜前水处理剂的应用,用于给水、废水处理,或石油开采、造纸、采矿、日用化工的水处理。

8. 一种组合使用铝盐混凝剂和海藻酸钠处理废水的方法,先将权利要求 1~5 任一项所述组合型膜前水处理剂中的铝盐混凝剂溶液投入待处理水中 30-50 秒,然后将海藻酸钠溶液加入待处理水中,处理 20~30 分钟。

铝盐 - 海藻酸钠组合型膜前水处理剂及其制备与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及铝盐 - 海藻酸钠组合的膜前水处理剂及其制备与应用,属于环境化学水处理剂技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,由于水资源的短缺、水环境的恶化、饮用水标准的提高以及传统饮用水处理工艺的局限性,开发新的饮用水安全保障技术以改造或代替传统处理技术已经成为市政供水行业面临的重要课题。膜技术被称为 21 世纪的水处理技术,其在技术、经济、运行管理等方面相对于传统工艺都有一定的优势,以超滤为核心技术的组合工艺被称为第三代城市饮用水净化工艺。超滤技术的核心是超滤膜,其主要以物理截留作用来去除水体中的污染物。与常规工艺比较,超滤膜工艺具有以下优点:①去浊率高,出水水质稳定可靠,其出水浊度稳定可在 0.1NTU 以下,对颗粒物质的去除率可达 99.9% 以上;②能有效去除病原微生物,超滤工艺能有效去除水中贾第虫、隐孢子虫、细菌等病原微生物和病原病毒;③水厂占地面积小。尽管超滤技术具有众多优点,但是膜污染成为制约其广泛应用及发展的主要因素。膜污染可以导致水通量的持续下降,而且膜的不可逆污染难以水力清洗恢复,使得膜使用寿命缩短,这将增加膜的维护成本、提高制水成本。因此,膜工艺在实际使用时,往往与其他水处理工艺联合使用。

[0003] 为了提高超滤对水中污染物的去除效果,减轻超滤膜污染,增大超滤膜通量,通常采用各种预处理方式来改变水中污染物的表面性质和存在形态,如混凝、砂率、投加粉末活性炭或 PAC 等。在众多预处理工艺中,混凝预处理由于简便、易行,与超滤组合去除水中污染物的众多优势而备受关注。有研究表明采用混凝 - 超滤组合工艺可减少进入超滤膜孔的污染物质,改善超滤膜表面沉积层的性质,从而减轻污染物在超滤膜表面的吸附沉积,增大超滤膜渗透通量,可有效的降低滤饼层阻力和浓差极化阻力,改善周期物理清洗效果。

[0004] 铝盐是最传统应用最广泛的无机盐混凝剂。简单的铝盐,如硫酸铝、氧化铝和明矾等,其主要作用机理是通过对水中胶体颗粒的压缩双电层作用、吸附电中和、吸附架桥作用及沉淀卷扫作用,从而使胶体颗粒脱稳凝聚。尽管铝盐被广泛使用,但铝盐是低毒物质,经各种渠道进入人体后,会在一些集体组织中积聚,并参与许多生物化学反应,能将体内必需的营养元素和微量元素置换流失或沉淀,从而破坏各部位生理功能,导致人体出现病症。使用铝盐混凝剂时残余铝可以在超滤膜表面上吸附,从而造成超滤膜的不可逆污染,降低超滤膜使用寿命,所以降低混凝预处理时铝盐的用量成为亟待解决的课题。有机助凝剂的应用可以降低铝盐混凝剂的用量,但是却增加了后续过滤或生物降解工序的负担。目前常用的助凝剂多由丙烯酰胺、丙烯酸、环氧氯丙烷等单体人工合成的高聚物,这些合成的有机助凝剂往往生产成本低,生物降解性差,甚至危害人体和环境,给后续处理带来困难和风险。因此需要寻找一种环境友好、成本经济的助凝剂。

[0005] 海藻酸钠 (SA) 又称藻酸钠、海草酸钠、褐藻胶,分子式为 $(C_6H_7Na)_n$,是一种从褐藻类的海带或马尾藻中提取的聚阴离子多糖(海藻酸)的钠盐。自 1883 年由海带中发现海

藻酸钠,至今 1929 年开始在美国应用于工业生产,1944 年应用于食品工业,1983 年经美国食品与药品管理局 (FDA) 批准直接作为食品的成分用于医药工业不过 30 年的时间。海藻酸钠具有增稠性好、成膜性好、凝胶强度高、成丝性好等优点。海藻酸钠现在多应用于食品、医学工程、涂膜保鲜和重金属的污染等方面。

[0006] 海藻酸钠用于水处理的文献很少。CN101654296 (CN200910272146.0) 公开了一种用于混凝土搅拌站沉淀池中废浆水处理的混凝剂,它由助凝剂和聚丙烯酰胺组成,助凝剂与聚丙烯酰胺的质量比为 (0.05 ~ 2.0) : (0.005 ~ 1.0);其中,助凝剂为生石灰、氯化钙、海藻酸钠中的任意二种以上的混合。该发明中使用的胺类有机物价格昂贵,且水中残体氧化后可以变成强致癌物质,这不利于水资源的回用。

发明内容

[0007] 为了弥补现有技术存在的不足,本发明主提供一种铝盐 - 海藻酸钠组合型膜前水处理剂及其制备与应用。该膜前水处理剂能增强混凝效果,提高后续工序中的膜通量、降低膜污染。

[0008] 本发明的技术方案如下:

[0009] 一种铝盐 - 海藻酸钠组合型膜前水处理剂,是将海藻酸钠与铝盐混凝剂配合使用的膜前水处理剂;原料质量份组成如下:海藻酸钠 1 份,铝盐混凝剂以三价铝的质量计,1 ~ 50 份。

[0010] 所述的海藻酸钠配制成浓度 0.1 ~ 0.2g/L 的溶液使用,所述海藻酸钠溶液是将海藻酸钠置于软化水中,在磁力搅拌下先溶胀再溶解制得;

[0011] 所述的铝盐混凝剂配成 Al(III) 质量百分含量为 0.5g/L 的溶液使用。

[0012] 所述铝盐混凝剂为硫酸铝、聚合氯化铝 (PFC) 或聚合硫酸铝 (PFS)。

[0013] 优选的,所述的聚合氯化铝或聚合硫酸铝中 Al(III) 质量百分含量为 5% ~ 15%,碱化度 1.0 ~ 2.2, pH 为 2.5 ~ 4.0, 分子量为 1000Da ~ 50000Da。

[0014] 根据本发明优选的,铝盐 - 海藻酸钠组合型膜前水处理剂原料质量份组成如下:

[0015] 海藻酸钠 1 份,铝盐混凝剂以三价铝的质量计 3 ~ 20 份。

[0016] 进一步优选的,铝盐 - 海藻酸钠组合型膜前水处理剂原料质量份组成如下:

[0017] 海藻酸钠 1 份,硫酸铝以铝的质量计 6 份。

[0018] 进一步优选的,铝盐 - 海藻酸钠组合型膜前水处理剂原料质量份组成如下:

[0019] 海藻酸钠 1 份,聚合氯化铝以铝的质量计 10 份。

[0020] 一种铝盐 - 海藻酸钠组合型膜前水处理剂的制备方法,步骤如下:

[0021] (1) 取铝盐混凝剂在室温下至于软化水中,配成 Al(III) 质量百分含量为 0.5g/L 的溶液。

[0022] (2) 将海藻酸钠置于 60-65℃ 的软化水中,先溶胀 5 ~ 15 分钟,再进行磁力搅拌,200-400 转 / 秒搅拌时间 25 ~ 30 分钟,使海藻酸钠完全溶解,配成 0.1 ~ 0.2g/L 的海藻酸钠溶液,于 4℃ 贮存备用。

[0023] (3) 使用前,按配比取步骤 (1) 的铝盐混凝剂溶液、步骤 (2) 的海藻酸钠溶液,先后分别加入待处理水中。

[0024] 本发明的铝盐 - 海藻酸钠组合型膜前水处理剂的应用,用于给水、废水处理,石油

开采、造纸、采矿、日用化工的水处理。方法如下：

[0025] 一种组合使用铝盐混凝剂和海藻酸钠处理废水的方法，先将本发明组合型膜前水处理剂中的铝盐混凝剂溶液投入待处理水中 30-50 秒，然后将海藻酸钠溶液加入待处理水中，处理 20 ~ 30 分钟。再继续后续的超滤膜处理工艺。

[0026] 根据本发明的铝盐 - 海藻酸钠组合型膜前水处理剂进行水处理时，与传统混凝工艺相比，海藻酸钠溶液加入待处理水中处理 20 ~ 30 分钟可明显增大混凝絮体，明显增强絮体强度，提高水处理效果，减轻超滤膜污染，增大超滤膜通量。

[0027] 本发明的膜前水处理剂由硫酸铝、聚合氯化铝或聚合硫酸铝（碱化度 = 0.5）与海藻酸钠组合应用。海藻酸钠本身带有负电荷，Zeta 电位在 $-60\text{mV} \pm 3\text{mV}$ ，pH 为 7.73-7.86 的无色透明粘稠液体。海藻酸钠的主要成分为多糖类物质，含有羧基分别以 $-\text{COO}^-$ 和 COOH 的形式存在。根据现有技术制备或市场购得。

[0028] 海藻酸钠是一种高分子阴离子型絮凝剂，它含有多种有机官能团，其中具有代表性的官能团是羧基和羟基等，能够与铝盐混凝剂的吸附架桥作用形成协同作用，增强其吸附卷扫的作用，因为当采用铝盐与海藻酸钠复配时，海藻酸钠的线型高分子结构可以穿过水膜，通过所含有的官能团，在颗粒与颗粒之间吸附架桥。将海藻酸钠水处理剂，与现有铝盐混凝剂复配，应用于给水和废水的处理，可以取得良好的混凝处理效果。

[0029] 本发明与现有技术相比具有如下优良效果：

[0030] 1、本发明与单独使用无机铝盐混凝剂处理效果相比，投加海藻酸钠有助凝作用，在地表水处理中，去除有机物效果在更宽泛的范围内均得到了明显的改善；

[0031] 2、本发明与单独使用铝盐混凝剂处理效果相比，添加海藻酸钠后所形成的絮体明显增大，沉降性能显著提高，有效缩短了运行周期；

[0032] 3、本发明与聚丙烯酰胺等人工合成有机高分子相比，海藻酸钠作为马尾藻的提取物具有安全无毒，易生物降解，无二次污染的优点；

[0033] 4、本发明膜前水处理剂通过铝盐混凝剂与海藻酸钠复配使用后，能增强混凝的效果，对后续的膜工艺起到提高膜通量、减轻膜污染的效果。

附图说明

[0034] 图 1 是应用实例三采用硫酸铝 - 海藻酸钠混凝剂、硫酸铝混凝剂进行混凝 - 超滤处理分散黄 RGFL 模拟水样的膜通量与处理时间关系图。氯化铝加量以 $\text{Al}(\text{III})$ 的质量计为 6mg/L，海藻酸钠加量为 1mg/L。

[0035] 图 2 是应用实例四采用聚合氯化铝 - 海藻酸钠混凝剂、聚合氯化铝混凝剂进行混凝 - 超滤处理活性翠兰 KG-L 模拟水样的膜通量与处理时间关系图。氯化铝加量以 $\text{Al}(\text{III})$ 的质量计为 10mg/L，海藻酸钠加量为 1mg/L。

具体实施方式

[0036] 下面结合实施例和应用例对本发明做进一步说明。

[0037] 实验水样：实验采用分散黄 RGFL 模拟水样和活性翠兰 KG-L 模拟水样两种水样，水样的制备方法参见徐秀明等：聚合氯化铝中 Al_6 形态去除腐殖酸的效果及机制研究，山东大学环境科学与工程学院，环境科学，2008，29(11)：3064-3070；称取 1g 分散黄 RGFL 或活

性翠兰 KG-L,以少量去离子水调和,并加入一定量的 NaOH 调节溶液 pH,促进溶解,磁力搅拌 0.5h 后定容到 1L,配制成 1g/L 的模拟水样贮备液。混凝实验时,以自来水调和,配成浓度为 100mg/L 模拟水样。

[0038] 在以下应用实例一、应用实例三采用分散黄 RGFL 模拟水样,应用实例二、应用实例四采用活性翠兰 KG-L 模拟水样。

[0039] 实施例中的原料均为市购产品。

[0040] 实施例 1 :海藻酸钠与硫酸铝混凝剂组合膜前水处理剂及进行膜前水处理

[0041] 海藻酸钠 : 硫酸铝混凝剂 (以铝计) = 1 : 2 ~ 20 组合质量比。

[0042] (1) 市售的硫酸铝混凝剂,在室温下至于软化水中,配成 Al (III) 质量百分含量为 0.5g/L 的溶液。

[0043] (2) 称取一定量的海藻酸钠,用 60-65℃ 的软化水使其初步的溶胀 10 分钟,在磁力搅拌器下用 200-400 转 / 秒的速度搅拌 25-30 分钟,使其完全溶解,配成 0.1g/L 的海藻酸钠溶液放于 4℃ 备用。

[0044] (3) 按配比取上述的硫酸铝混凝剂溶液、海藻酸钠溶液,先将铝盐混凝剂溶液加入待处理水中混凝处理 30 秒,再加入所述海藻酸钠溶液加入水样中处理 20-30 分钟。

[0045] 海藻酸钠的加药量分别为 0、0.5mg/L、1mg/L、2mg/L (以海藻酸钠固体质量计),硫酸铝混凝剂加药量以 Al (III) 的质量计分别为 4mg/L、4.5mg/L、5mg/L、5.5mg/L、6mg/L、6.5mg/L。处理结果列于表 1 中。

[0046] 应用实例一 :

[0047] 将实施例 1 制备的无机铝混 - 海藻酸钠复配膜前水处理剂 (硫酸铝 - 海藻酸钠),用于分散黄 RGFL 模拟水样的混凝处理 (硫酸铝加药量以 Al (III) 的质量计,海藻酸钠的投加量以固体质量计),同时与硫酸铝 (AS) 混凝处理作对比。原水水质情况如下 :分散黄 RGFL 固含量为 100mg/L, pH 值为 7.37-7.40,吸光度为 0.578-0.632。处理结果列于表 1 :

[0048] 表 1 硫酸铝 / 硫酸铝 - 海藻酸钠组合膜前水处理剂处理含分散黄 RGFL 水样的脱色效果

[0049]

投加量 (mg/L)	海藻酸钠加药量 (mg/L)			
	0	0.5	1	2
AS				
4	0.01	0.39	0.73	0.13
4.5	1.02	16.19	74.79	4.78
5	57.36	80.78	89.52	67.58
5.5	70.98	91.15	92.67	82.54
6	81.47	93.02	93.25	87.88
6.5	86.97	93.42	94.46	92.15

[0050] 从以上处理结果可见,在低投加量下,硫酸铝 - 海藻酸钠组合膜前混凝剂的脱色效果较硫酸铝单独使用时有明显的提高,而且当硫酸铝与海藻酸钠的配比为 6 : 1 时为最佳配比,组合膜前水处理剂的最佳脱色率可达到 93%,单独使用硫酸铝最佳脱色率只能达

到 80%。

[0051] 实施例 2 :海藻酸钠与聚合氯化铝混凝剂膜前水处理剂及进行膜前水处理

[0052] 海藻酸钠：聚合氯化铝混凝剂（以铝计）= 1：2 ~ 20 组合质量比。

[0053] (1) 市售的聚合氯化铝混凝剂，在室温下至于软化水中，配成 Al(III) 质量百分含量为 0.5g/L 的溶液。

[0054] (2) 称取一定量的海藻酸钠，用 60-65℃ 的软化水使其初步的溶胀 10 分钟，在磁力搅拌器下用 200-400 转 / 秒的速度搅拌 25-30 分钟，使其完全溶解，配成 0.1g/L 的海藻酸钠溶液放于 4℃ 备用。

[0055] (3) 按配比取上述的聚合氯化铝混凝剂溶液、海藻酸钠溶液，先将聚合氯化铝混凝剂溶液加入待处理水中混凝处理 30 秒，再加入所述的海藻酸钠溶液处理 20-30 分钟。

[0056] 海藻酸钠的加药量分别为 0、0.5mg/L、1mg/L、2mg/L（以海藻酸钠固体质量计）

[0057] 聚合氯化铝混凝剂加药量以 Al(III) 的质量计分别为 5mg/L、6mg/L、7mg/L、8mg/L、9mg/L、10mg/L。

[0058] 应用实例二：

[0059] 将实施例 2 中制备的无机聚合氯化铝 (PAC) - 海藻酸钠复配膜前水处理剂（聚合氯化铝 - 海藻酸钠），用于活性翠兰 KG-L 模拟水样的混凝处理（PAC 加药量以 Al(III) 的质量计，海藻酸钠投药量以固体质量计），同时与聚合氯化铝 (PAC) 作对比（海藻酸钠投药量为 0）。原水水质情况如下：活性翠兰 KG-L 固含量为 100mg/L，pH 值为 5.6-6.4，吸光度为 0.782-0.812。处理结果列于表 2。

[0060] 表 2 海藻酸钠与聚合氯化铝组合处理含活性翠兰 KG-L 废水的脱色效果

[0061]

投加量 (mg/L)	海藻酸钠加药量 (mg/L)			
	0	0.5	1	2
PAC				
5	-0.66	-2.09	-1.24	-0.71
6	-0.19	28.23	48.14	7.83
7	28.09	67.65	78.19	50.21
8	54.11	81.17	85.33	72.37
9	79.27	86.53	88.71	80.20
10	84.43	90.80	92.30	85.57

[0062] 从以上处理结果可见，在低投加量下，聚合氯化铝 - 海藻酸钠组合膜前混凝剂的脱色效果较聚合氯化铝单独使用时有明显的提高，最大可达 20%。而且当聚合氯化铝与海藻酸钠的配比为 10：1 时为最佳配比，组合膜前水处理剂的最佳脱色率可达到 93%。

[0063] 应用实例三：硫酸铝 - 海藻酸钠组合膜前水处理剂与超滤联用

[0064] 将实施例 1 的硫酸铝 - 海藻酸钠组合膜前水处理剂对分散黄 RGFL 模拟水样进行混凝预处理，其投加量是应用实例一中的硫酸铝（以 Al(III) 计）为 6mg/L，与超滤联用，与单独使用硫酸铝为混凝剂使用时作对照，膜通量的变化和脱色效果分别如图 1 和表 3 所示。

[0065] 表 3 硫酸铝 / 硫酸铝 - 海藻酸钠组合膜前水处理剂混凝 - 超滤处理分散黄 RGFL

的脱色效果

[0066]

混凝剂	脱色率
硫酸铝	90.62%
实施例 1 硫酸铝 - 海藻酸钠组合膜前水处理剂	98.36%

[0067] 从图 1 和表 3 的结果可见,硫酸铝 - 海藻酸钠组合膜前混凝剂较单独使用硫酸铝作为混凝剂时,对超滤膜的通量有很好的改善,且组合膜前水处理剂经过混凝 - 超滤处理后的脱色效果较硫酸铝单独使用时有提高,几乎完全脱色,因此可以降低水处理成本,达到理想的效果,对实际应用有参考的价值。

[0068] 应用实例四:聚合氯化铝 - 海藻酸钠组合膜前水处理剂与超滤联用

[0069] 将实施例 2 的聚合氯化铝 - 海藻酸钠组合膜前水处理剂对活性翠兰 KG-L 模拟水样进行混凝预处理,其投加量是应用实例一中的聚合氯化铝(以 Al(III) 计)为 10mg/L,与超滤联用,与单独使用聚合氯化铝为混凝剂使用时作对照,膜通量的变化和脱色效果分别如图 2 和表 4 所示。

[0070] 表 4 处理含活性翠兰 KG-L 水样的脱色效果

[0071]

混凝剂	脱色率
聚合氯化铝	85.62%
实施例 1 聚合氯化铝 - 海藻酸钠组合膜前水处理剂	93.36%

[0072] 从图 2 和表 4 的结果可见,聚合氯化铝 - 海藻酸钠组合膜前混凝剂较单独使用聚合氯化铝作为混凝剂时,对超滤膜的通量有很大的提高,且组合膜前水处理剂经过混凝 - 超滤处理后的脱色效果较单独使用聚合氯化铝时及混凝沉淀出水都有些许的提高,可以降低水处理运行成本,在实际应用中具有重要意义。

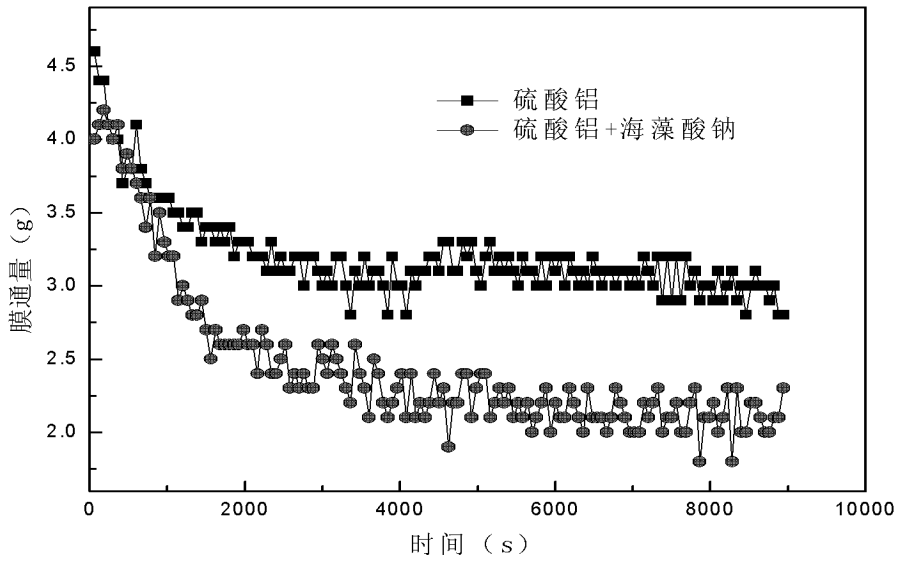


图 1

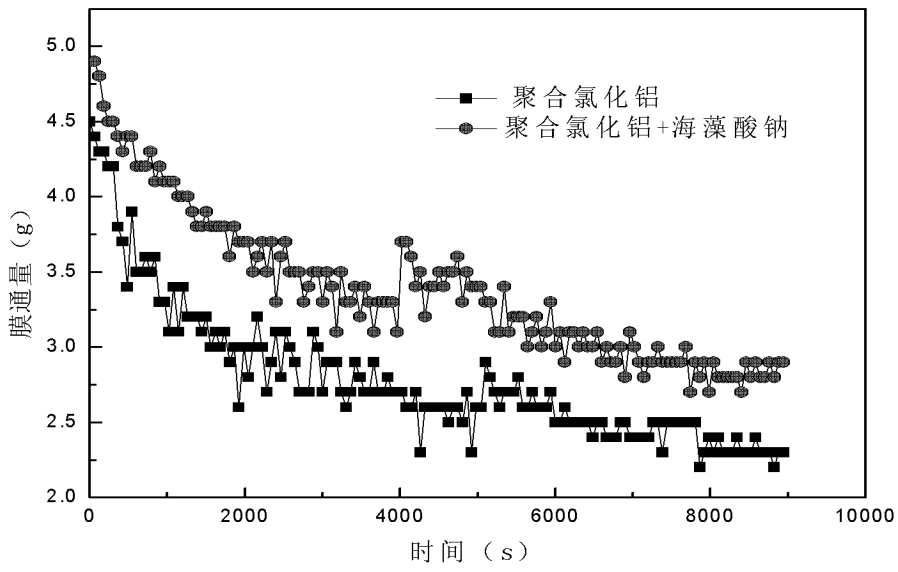


图 2