



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104229961 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201410467454. X

C02F 1/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2014. 09. 15

(71) 申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122 号

(72) 发明人 曾德芳 李壮 杜友福 王晨阳
王飞宇 孙樟民

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 乔宇

(51) Int. Cl.

C02F 1/52 (2006. 01)

C02F 1/56 (2006. 01)

C02F 1/463 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水
复合絮凝剂

(57) 摘要

本发明涉及一种环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂,其特征在於:它由环保型壳聚糖季铵盐溶液与聚合氯化铝溶液组成。它是将壳聚糖季铵盐溶解配成壳聚糖季铵盐溶液,搅拌状态下向壳聚糖季铵盐溶液滴加戊二醛,每升壳聚糖季铵盐溶液所用戊二醛的添加量为1-4mol,然后在50-60℃微热下反应2-4h,再向溶液中缓慢滴加聚合氯化铝溶液,所述壳聚糖季铵盐溶液和聚合氯化铝溶液的体积比为1:1-4,最后熟化得到的。本发明的自来水复合絮凝剂絮凝颗粒大,沉降速度快,对原水浊度的去除率达到99.34%,略高于传统絮凝剂,原水浊度在70-100NTU之间一次处理就能达到国家标准1NTU以内。

1. 一种环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂,其特征在于:它由环保型壳聚糖季铵盐溶液与聚合氯化铝溶液组成。

2. 根据权利要求1所述的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂,其特征在于:它是将壳聚糖季铵盐溶解配成壳聚糖季铵盐溶液,搅拌状态下向壳聚糖季铵盐溶液滴加戊二醛,每升壳聚糖季铵盐溶液所用戊二醛的添加量为1-4mol,然后在50-60℃微热下反应2-4h,再向溶液中缓慢滴加聚合氯化铝溶液,所述壳聚糖季铵盐溶液和聚合氯化铝溶液的体积比为1:1-4,最后熟化得到的。

3. 根据权利要求2所述的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂,其特征在于:所述的壳聚糖季铵盐溶液是壳聚糖季铵盐质量体积分数0.1-0.4g/L的水溶液。

4. 根据权利要求2所述的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂,其特征在于:所述的熟化时间为18h以上。

5. 根据权利要求2所述的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂,其特征在于:所述的壳聚糖季铵盐是调节壳聚糖的乙酸溶液的pH到8.0-8.5,待壳聚糖析出后,将析出的壳聚糖置于三口烧瓶中,加入缩水甘油三甲基氯化铵,在70-85℃下反应2-8h,所述每毫升壳聚糖的乙酸溶液加10-15mL缩水甘油三甲基氯化铵。

6. 根据权利要求5所述的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂,其特征在于:所述的后处理为将反应得到的粗产品用透析膜透析5d,过滤后的透析液减压浓缩,用98%的乙醇沉淀,沉淀物在37℃下烘干。

7. 根据权利要求5所述的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂,其特征在于:所述缩水甘油三甲基氯化铵可按如下方法制得:取100mL三甲胺于三口烧瓶中,冰浴下缓慢滴加浓盐酸调节体系pH值为8.0-8.5,升温至30-35℃,缓慢滴加40mL环氧氯丙烷,用NaOH调节pH值为8.5-9.0,后再升温50-70℃,反应2-4h,得到缩水甘油三甲基氯化铵溶液。

8. 根据权利要求1或2所述的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂,其特征在于:所述的壳聚糖的乙酸溶液的组成按质量百分含量计:

壳聚糖 0.4-1.6%;

质量百分浓度为1-5%的乙酸的水溶液 98.4-99.6%。

9. 根据权利要求1或2所述的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂,其特征在于:所述的聚合氯化铝溶液是由氢氧化钠、碳酸氢钠、聚合氯化铝、蒙脱石和水按质量比为0.1:0.9:1-4:6-9:86-92配制而成。

10. 如权利要求1或2所述的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂的应用方法,其特征在于:取长江原水,在搅拌下加入环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂溶液与长江原水体积比为1:100,充分搅拌后,静置20min以上,得到清澈透明的水,经测其浊度在1NTU以下,达到国家GB5749-85标准。

环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂

技术领域

[0001] 本发明属自来水处理领域,涉及一种环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂及其在自来水絮凝处理中的应用。

背景技术

[0002] 目前我国自来水处理最常用的絮凝剂是聚合三氯化铝(CF-PAC),因它在自来水处理过程中不可避免地将会引入铝离子,给水体带来二次污染。自来水中的残余铝进入人体后,部分随粪便排出体外,剩余部分则在血液、肌肉、骨骼等组织和器官内富集,当体内铝的富集浓度超过某一数值时,将会引起生物体病变。长期摄入铝离子会导致诸如大脑痴呆、骨质疏松等多种疾病,危害人体健康。

[0003] 因此,为了克服传统絮凝剂的一些缺点,很有必要研制一种絮凝剂效果显著,处理后出水铝离子含量低的新型环保絮凝剂。为此,申请人把自然界储量丰富的天然有机高分子多糖壳聚糖制成壳聚糖季铵盐溶液,与聚合氯化铝溶液复合,得到了一种成本低、絮凝效果好的复合自来水絮凝剂。

发明内容

[0004] 本发明的目的之一是为了克服传统自来水絮凝剂的缺点,提供一种高效环保的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂。该絮凝剂对长江原水的浊度去除率能够达到 99.34%,成本要比传统聚铝类絮凝剂低,其出水浊度下降 17.08%。

[0005] 本发明的另一目的是提供上述环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂的应用。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:

一种环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂,它由环保型壳聚糖季铵盐溶液与聚合氯化铝溶液组成。

[0007] 按上述方案,所述自来水复合絮凝剂是将壳聚糖季铵盐溶解配成壳聚糖季铵盐溶液,搅拌状态下向壳聚糖季铵盐溶液滴加戊二醛,每升壳聚糖季铵盐溶液所用戊二醛的添加量为 1-4mol,然后在 50-60℃微热下反应 2-4h,再向溶液中缓慢滴加聚合氯化铝溶液,所述壳聚糖季铵盐溶液和聚合氯化铝溶液的体积比为 1:1-4,最后熟化得到的。

[0008] 按上述方案,所述的壳聚糖季铵盐溶液是壳聚糖季铵盐质量体积分数 0.1-0.4g/L 的水溶液。

[0009] 按上述方案,所述的熟化时间为 18h 以上。

[0010] 按上述方案,所述的壳聚糖季铵盐是调节壳聚糖的乙酸溶液的 pH 到 8.0-8.5,待壳聚糖析出后,将析出的壳聚糖置于三口烧瓶中,加入缩水甘油三甲基氯化铵,在 70-85℃下反应 2-8h 后处理得到的,所述每毫升壳聚糖的乙酸溶液加 10-15ml 缩水甘油三甲基氯化铵。

[0011] 按上述方案,所述的后处理为将反应得到的粗产品用透析膜透析 5d,过滤后的透

析液减压浓缩，用 98% 的乙醇沉淀，沉淀物在 37℃ 下烘干。

[0012] 按上述方案，所述的缩水甘油三甲基氯化铵可按如下方法制得：取 100mL 三甲胺于三口烧瓶中，冰浴下缓慢滴加浓盐酸调节体系 pH 值为 8.0-8.5，升温至 30-35℃，缓慢滴加 40mL 环氧氯丙烷，用 NaOH 调节 pH 值为 8.5-9.0，后再升温 50-70℃，反应 2-4h，得到缩水甘油三甲基氯化铵溶液。

[0013] 按上述方案，所述的壳聚糖的乙酸溶液的组成按质量百分含量计：

壳聚糖	0.4-1.6%；
质量百分浓度为 1-5% 的乙酸的水溶液	98.4-99.6%。

[0014] 其可按以下方法配制：将壳聚糖与乙酸的水溶液按比例混合均匀，将反应温度控制在 16-28℃ 之间，搅拌反应时间 1.5-3 小时而得。

[0015] 按上述方案，所述的聚合氯化铝溶液是由氢氧化钠、碳酸氢钠、聚合氯化铝、蒙脱石和水按质量比为 0.1:0.9:1-4:6-9:86-92 配制而成。

[0016] 本发明的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂的应用方法，取长江原水，在搅拌下加入环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂溶液与长江原水体积比为 1:100，充分搅拌后，静置 20 min 以上，得到清澈透明的水，经测其浊度在 1NTU 以下，达到国家 GB5749-85 标准。

[0017] 本发明中壳聚糖季铵盐、聚合氯化铝两组分之间互相复合不但产生合成互补效应，而且产生协同效应，其复合絮凝机理如下：

1、铝离子主要起电中和作用，蒙脱石主要起吸附作用，而壳聚糖季铵盐主要起吸附桥连作用，它可将细小的絮粒凝结在一起形成更大更致密的絮体，从而使其沉降速度和吸附效率大大提高；

2、壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝复合有助于胶体脱稳，聚沉速度加快。壳聚糖季铵盐溶解后带有较大的正电，能与水中带有负电的胶体发生聚沉作用，从而使自来水中的胶体杂质沉淀下来，达到与水体分离的效果。聚合氯化铝是传统水处理的中常用的絮凝剂，其为无机化合物，溶解后带有很强的正电，能加快胶体的聚沉效果。本发明采用壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝复合，整体上增加了絮凝剂体系的带正电能力，有助于胶体脱稳，加快聚沉速度。

[0018] 3、壳聚糖季铵盐的螯合作用对铝离子含量的降低具有独特的作用，从而可在一定程度上减少铝离子在水体中的残留，因壳聚糖季铵盐中含有大量游离 $-NH_2$ ，而且 $-NH_2$ 邻位是 $-OH$ ，可借氢键形成具有类似网状结构的笼形分子，从而对金属离子有着稳定的配位作用。另外，在壳聚糖线性分子链上含有多个羟基 ($-OH$) 和氨基 ($-NH_2$)，这些含有剩余电子对的 $-OH$ 和 $-NH_2$ 可将电子提供给含有空 d 轨道的金属离子 M^{n+} (一般为非碱或非碱土金属离子) 螯合成稳定的内络盐，使之可去除水中诸如 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等多种有害金属离子。

[0019] 本发明的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂的优点是：

1、本发明的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂选用聚合氯化铝增加絮凝体系的电性，有利于絮凝沉降，由于壳聚糖季铵盐的添加故减少铝离子污染的问题，选用的壳聚糖季铵盐作为有机阳离子大分子具有链状结构，能大大增加絮凝效果。

[0020] 2、本发明的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂，絮凝颗粒大，沉降速度快，对原水浊度的去除率达到 99.34%，略高于传统絮凝剂，原水浊度在 70—

100NTU 之间一次处理就能达到国家标准 1NTU 以内。

[0021] 3、本发明的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂，其原料来源广泛，价格便宜，处理自来水用量少，药品成本低，使用本发明的自来水絮凝剂对长江原水的浊度去除率能够达到 99.34%，处理自来水的药剂成本为 0.0129 元 / 吨原水，而目前武汉市自来水处理厂的最低药剂成本为 0.014 元 / 吨原水。与传统聚铝类絮凝剂相比，其出水浊度下降 17.08%，可见该自来水絮凝剂性价比优势明显，而且该絮凝剂不含有对人体有害的成分，能够得到普遍推广。

[0022] 4、本发明的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂，对自来水的絮凝效果显著，性能优良，质量稳定。

具体实施方式

[0023] 实施例 1

首先称取 99.6g 质量百分浓度为 2% 的乙酸，加入反应器，在不断搅拌的情况下，加入 0.4g 壳聚糖，在 16℃ 下搅拌 1.5 小时，配成壳聚糖质量百分含量 0.4% 的乙酸溶液；

缩水甘油三甲基氯化铵的制备：取 100mL 三甲胺于三口烧瓶中，冰浴下缓慢滴加浓盐酸，调节 pH 值为 8.0。升温至 30℃，缓慢滴加 40mL 环氧氯丙烷，用 NaOH 调 pH 值为 8.5。后再升温到 50℃-70℃，反应 2-4h，得到缩水甘油三甲基氯化铵溶液。

[0024] 然后再调节壳聚糖的乙酸溶液的 pH 到 8.0，待壳聚糖析出后，将析出的壳聚糖置于三口烧瓶中，按每升壳聚糖乙酸溶液所用缩水甘油三甲基氯化铵为 10ml 的用量加入缩水甘油三甲基氯化铵，在 70℃ 下反应 2h。粗产品用透析膜透析 5d，过滤后的透析液减压浓缩，用 98% 的乙醇沉淀，沉淀物在 37℃ 下烘干，得到壳聚糖季铵盐。

[0025] 将壳聚糖季铵盐溶解配成 0.1g/L 的溶液。

[0026] 按质量比为氢氧化钠：碳酸氢钠：聚合氯化铝：蒙脱石：水 = 0.1:0.9:1:6:92 的比例混合均匀后制得聚合氯化铝质量分数为 1wt% 的聚合氯化铝水溶液。

[0027] 在搅拌状态下向壳聚糖季铵盐溶液中按每升壳聚糖季铵盐溶液所用戊二醛为 1mol 的量滴加戊二醛，在 50-60℃ 微热下反应 4h，再向溶液中缓慢滴加聚合氯化铝溶液，壳聚糖季铵盐溶液和聚合氯化铝溶液的体积比为 1:1，熟化 18h，得到自来水复合絮凝剂。

[0028] 取湖北省武汉市长江原水 200mL，测得其浊度为 70NTU，在 250r/min 的搅拌速度下加入以上配制的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂 2mL，搅拌 2min，然后在 60r/min 的搅拌速度下搅拌 5min，最后静置 20 min。取其上清液测得其浊度 < 1NTU，其中重要金属含量均达到国家 GB5749-85 标准。

[0029] 实施例 2

首先称取 99.2g 质量百分浓度为 3% 的乙酸，加入反应器，在不断搅拌的情况下，加入 0.8g 壳聚糖，在 20℃ 下搅拌 2.0 小时，配成壳聚糖质量百分含量 0.8% 的乙酸溶液；

然后再调节壳聚糖的乙酸溶液的 pH 到 8.5，待壳聚糖析出后，将析出的壳聚糖置于三口烧瓶中，按每升壳聚糖乙酸溶液所用缩水甘油三甲基氯化铵为 11ml 的用量加入缩水甘油三甲基氯化铵，在 75℃ 下反应 4h。粗产品用透析膜透析 5d，过滤后的透析液减压浓缩，用 98% 的乙醇沉淀，沉淀物在 37℃ 下烘干，得到壳聚糖季铵盐。

[0030] 将壳聚糖季铵盐溶解配成 0.2g/L 的溶液。

[0031] 按质量比为氢氧化钠:碳酸氢钠:聚合氯化铝:蒙脱石:水=0.1:0.9:2:7:90 的比例混合均匀后制得聚合氯化铝质量百分数为 2wt% 的聚合氯化铝水溶液。

[0032] 在搅拌状态下向壳聚糖季铵盐溶液中按每升壳聚糖季铵盐溶液所用戊二醛为 2mol 的量滴加戊二醛, 在 50-60℃ 微热下反应 2h, 再向溶液中缓慢滴加聚合氯化铝溶液, 壳聚糖季铵盐溶液和聚合氯化铝溶液的体积比为 1:2, 熟化 18h, 得到自来水复合絮凝剂。

[0033] 取湖北省武汉市长江原水 200mL, 测得其浊度为 80NTU, 在 250r/min 的搅拌速度下加入以上配制的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂 2mL, 搅拌 2min, 然后在 60r/min 的搅拌速度下搅拌 5min, 最后静置 20 min。取其上清液测得其浊度 < 1NTU, 其中重要金属含量均达到国家 GB5749-85 标准。

[0034] 实施例 3

首先称取 98.8g 质量百分浓度为 4% 的乙酸, 加入反应器, 在不断搅拌的情况下, 加入 1.2g 壳聚糖, 在 24℃ 下搅拌 2.5 小时, 配成壳聚糖质量百分含量 1.2% 的乙酸溶液;

然后再调节壳聚糖的乙酸溶液的 pH 到 9.0, 待壳聚糖析出后, 将析出的壳聚糖置于三口烧瓶中, 按每升壳聚糖乙酸溶液所用缩水甘油三甲基氯化铵为 12ml 的用量加入缩水甘油三甲基氯化铵, 在 80℃ 下反应 6h。粗产品用透析膜透析 5d, 过滤后的透析液减压浓缩, 用 98% 的乙醇沉淀, 沉淀物在 37℃ 下烘干, 得到壳聚糖季铵盐。

[0035] 将壳聚糖季铵盐溶解配成 0.3g/L 的溶液。

[0036] 按质量比为氢氧化钠:碳酸氢钠:聚合氯化铝:蒙脱石:水=0.1:0.9:3:8:88 的比例混合均匀后制得聚合氯化铝质量百分数为 3wt% 的聚合氯化铝水溶液。

[0037] 在搅拌状态下向壳聚糖季铵盐溶液中按每升壳聚糖季铵盐溶液所用戊二醛为 3mol 的量滴加戊二醛, 在 50-60℃ 下反应 4h, 再向溶液中缓慢滴加聚合氯化铝溶液, 壳聚糖季铵盐溶液和聚合氯化铝溶液的体积比为 1:3, 熟化 18h, 得自来水复合絮凝剂。

[0038] 取湖北省武汉市长江原水 200mL, 测得其浊度为 90NTU, 在 250r/min 的搅拌速度下加入以上配制的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂 2mL, 搅拌 2min, 然后在 60r/min 的搅拌速度下搅拌 5min, 最后静置 20 min。取其上清液测得其浊度 < 1NTU, 其中重要金属含量均达到国家 GB5749-85 标准。

[0039] 实施例 4

首先称取 98.4g 质量百分浓度为 5% 的乙酸, 加入反应器, 在不断搅拌的情况下, 加入 1.6g 壳聚糖, 在 28℃ 下搅拌 3.0 小时, 配成壳聚糖质量百分含量 1.6% 的乙酸溶液;

取 100mL 三甲胺于三口烧瓶中, 冰浴下缓慢滴加浓盐酸, 调节 pH 值为 8.5。升温至 35℃, 缓慢滴加 40mL 环氧氯丙烷, 用 NaOH 调 pH 值为 8.8。后再升温 50-70℃, 反应 2-4h, 得到缩水甘油三甲基氯化铵溶液。

[0040] 然后再调节壳聚糖的乙酸溶液的 pH 到 9.5, 待壳聚糖析出后, 将析出的壳聚糖置于三口烧瓶中, 按每升壳聚糖乙酸溶液所用缩水甘油三甲基氯化铵为 15ml 的用量加入缩水甘油三甲基氯化铵, 在 85℃ 下反应 8h。粗产品用透析膜透析 5d, 过滤后的透析液减压浓缩, 用 98% 的乙醇沉淀, 沉淀物在 37℃ 下烘干, 得到壳聚糖季铵盐。

[0041] 将壳聚糖季铵盐溶解配成 0.4g/L 的溶液。

[0042] 按质量比为氢氧化钠:碳酸氢钠:聚合氯化铝:蒙脱石:水=0.1:0.9:4:9:86 的比

例混合均匀后制得质量分数为 4wt% 的聚合氯化铝水溶液。

[0043] 在搅拌状态下向壳聚糖季铵盐溶液中按每升壳聚糖季铵盐溶液所用戊二醛为 4mol 的量滴加戊二醛，在 50-60℃ 下反应 4h，再向溶液中缓慢滴加聚合氯化铝溶液，壳聚糖季铵盐溶液和聚合氯化铝溶液的体积比为 1:4，熟化 18h，得自来水复合絮凝剂。

[0044] 取湖北省武汉市长江原水 200mL，测得其浊度为 100NTU，在 250r/min 的搅拌速度下加入以上配制的环保型壳聚糖季铵盐与聚合氯化铝的自来水复合絮凝剂 2mL，搅拌 2min，然后在 60r/min 的搅拌速度下搅拌 5min，最后静置 20 min。取其上清液测得其浊度 < 1NTU，其中重要金属含量均达到国家 GB5749-85 标准。