



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115286139 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 04

(21) 申请号 202210952695.8

(22) 申请日 2022.08.10

(71) 申请人 铜陵铜冠环保科技有限公司
地址 244000 安徽省铜陵市滨江工业园长
山大道北段

(72) 发明人 唐拔明 吴炳智 杨宏 徐炎
许园园

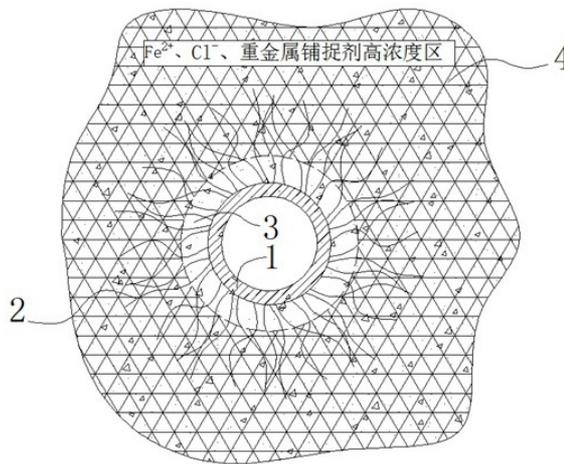
(74) 专利代理机构 铜陵市天成专利事务所(普
通合伙) 34105
专利代理师 李坤

(51) Int. Cl.
C02F 9/04 (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称
一种工业废水除铊剂复合制备方法及应用

(57) 摘要
本发明公开了一种工业废水除铊剂复合制备
方法,涉及工业废水处理技术领域,将可溶性
亚铁盐、可溶性氯化盐、重金属铺捉剂、聚合氯化
铝粘合到带有绒毛结构的空心载体上,复合成颗
粒状的工业废水除铊剂。本发明还提出一种工业
废水除铊剂在工业废水除铊的应用。本发明对工
业废水中铊的处理工艺简捷,处理效果好,可减
少药量的投放,降低处理成本,沉渣稳定,对环
节不会造成二次污染,便于后期处理,可适合大
规模处理工业废水。



1. 一种工业废水除铊剂复合制备方法,其特征在于,将可溶性亚铁盐、可溶性氯化盐、重金属铺捉剂、聚合氯化铝粘合到带有绒毛(2)结构的空心载体(1)上,复合成颗粒状的工业废水除铊剂;包括如下步骤:

S11、取可溶性亚铁盐、可溶性氯化盐、重金属铺捉剂、聚合氯化铝粉末混合均匀得到复合物料A备用;

S12、向带有绒毛(2)的空心载体(1)上喷淋粘合剂,将附着有粘合剂的载体置入复合物料A中搅拌,并通过分选筛经过振动分筛出裹有一层复合物料A的粒状体,对粒状体进行干燥固化,得到粒状体复合剂A;

S13、重复步骤S12的操作,直到粒状体半径达到设定值,经过固化后,得到粒状结构的包裹有除铊剂复合层(3)的工业废水除铊剂。

2. 根据权利要求1所述的一种工业废水除铊剂复合制备方法,其特征在于,所述重金属铺捉剂为新型三维超支化巯基有机物重金属螯合剂。

3. 根据权利要求1所述的一种工业废水除铊剂复合制备方法,其特征在于,所述可溶性亚铁盐为硫酸亚铁、氯化亚铁、碳酸亚铁中的任意一种或两种以上的混合物。

4. 根据权利要求1所述的一种工业废水除铊剂复合制备方法,其特征在于,所述可溶性氯化盐为氯化钾、氯化钠、氯化铁、氯化镁、氯化钙中的任意一种或两种以上的混合物。

5. 根据权利要求1所述的一种工业废水除铊剂复合制备方法,其特征在于,所述可溶性亚铁盐、可溶性氯化盐中的亚铁离子与氯离子摩尔比大于1:2。

6. 根据权利要求1所述的一种工业废水除铊剂复合制备方法,其特征在于,所述可溶性亚铁盐和可溶性氯化盐总重量、重金属铺捉剂、聚合氯化铝的质量比为1:0.5:1~50。

7. 一种工业废水除铊剂在工业废水除铊的应用,用到权利要求1-6任一项所述工业废水除铊剂,其特征在于,该应用包括低位废水池和高位废水池,高位废水池与低位废水池相互连通,中间设有截流阀,具体步骤如下:

S21、将高位废水池内的废水以自流的方式流入低位废水池内,并调节PH为6-8,关闭截流阀,高位废水池继续收集废水;

S22、将工业废水除铊剂以抛洒的方式置入低位废水池内,并对其进行搅拌,使工业废水除铊剂与废水进行充分接触;

S23、静置0.5-1小时后,工业废水除铊剂颗粒周围在聚合氯化铝的作用下,形成网状结构的胶网,可溶性亚铁盐、可溶性氯化盐和重金属铺捉剂分布在胶网上,形成高浓度区域;

S24、重金属铺捉剂吸附废水中铊离子到胶网上,使正三价铊离子与胶网上的亚铁离子发生氧化还原,生成正一价铊离子,生成的一价铊离子和废水中原有的正一价铊离子与胶网上的游离的氯离子结合生成难溶的氯化铊,并滞留在胶网上;

S25、在搅拌及颗粒物吸附的作用下,吸附掉废水不同深度中的铊离子,完成工业废水中铊的深度去除;

S26、过滤,并排出低位废水池内的废水进入下一废水处理环节,重复步骤S21至S25,实现连续深度除铊。

一种工业废水除铊剂复合制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于工业废水处理技术领域,具体涉及一种工业废水除铊剂复合制备方法及应用。

背景技术

[0002] 铊作为稀有金属材料,被广泛应用在医药、航空、电子等领域,由于铊的广泛应用,同时也伴随着含有铊的工业废水,由于铊作为重金属元素,废水中的铊如果不能被除去,会对环境会造成严重污染,污染环境的同时,也严重威胁着人类的健康。目前消除工业废水中的铊主要通过化学沉淀法进行,例如中国专利CN201310609199.3一种同时去除原水中镉和铊的方法,在原水加入氢氧化钠,调节pH值至弱碱性,然后加入高锰酸钾;加入次氯酸钠或液氯,在氧化反应充分后的原水中加入石灰水,加入絮凝剂使原水中的镉、铊与氢氧化锰及氢氧化铁胶体共沉淀去除,沉淀后的原水经过石英砂过滤。这种工艺虽然可以高效去除污水中的铊,但这些技术存在加药量大,处理成本高,处理工艺复杂,不利于工业废水的大规模处理,为此,需要一种方便快捷有效的工业废水除铊剂。

发明内容

[0003] 本发明的目的是为了解决现有技术中存在加药量大,处理成本高,处理工艺复杂,不利于工业废水的大规模处理的缺点,而提出的一种工业废水除铊剂复合制备方法及应用。该工业废水除铊剂对工业废水中铊的处理工艺简单、处理效果好、对环节不会造成二次污染,可适合大规模处理工业废水。

[0004] 为了实现上述目的,本发明采用了如下技术方案:

设计一种工业废水除铊剂复合制备方法,将可溶性亚铁盐、可溶性氯化盐、重金属铺捉剂、聚合氯化铝粘合到带有绒毛结构的空心载体上,复合成颗粒状的工业废水除铊剂;包括如下步骤:

S11、取可溶性亚铁盐、可溶性氯化盐、重金属铺捉剂、聚合氯化铝粉末混合均匀得到复合物料A备用;

S12、向带有绒毛的空心载体上喷淋粘合剂,将附着有粘合剂的载体置入复合物料A中搅拌,并通过分选筛经过振动分筛出裹有一层复合物料A的粒状体,对粒状体进行干燥固化,得到粒状体复合剂A;

S13、重复步骤S12的操作,直到粒状体半径达到设定值,经过固化后,得到粒状结构的包裹有除铊剂复合层的工业废水除铊剂。

[0005] 进一步的,所述重金属铺捉剂为新型三维超支化巯基有机物重金属螯合剂。

[0006] 进一步的,所述可溶性亚铁盐为硫酸亚铁、氯化亚铁、碳酸亚铁中的任意一种或两种以上的混合物。

[0007] 进一步的,所述可溶性氯化盐为氯化钾、氯化钠、氯化铁、氯化镁、氯化钙中的任意一种或两种以上的混合物。

[0008] 进一步的,所述可溶性亚铁盐、可溶性氯化盐中的亚铁离子与氯离子摩尔比大于1:2。

[0009] 进一步的,所述可溶性亚铁盐和可溶性氯化盐总重量、重金属铺捉剂、聚合氯化铝的质量比为1:0.5:1~50。

[0010] 进一步的,在步骤S13工业废水除铊剂的粒状体半径的设定值应满足,粒状体在水中的浮力略大于粒状体的重力。

[0011] 本发明还提供了一种工业废水除铊剂在工业废水除铊的应用,用到所述工业废水除铊剂,该应用包括低位废水池和高位废水池,高位废水池与低位废水池相互连通,中间设有截流阀,具体步骤如下:

步骤1),将高位废水池内的废水以自流的方式流入低位废水池内,并调节PH为6-8,关闭截流阀,高位废水池继续收集废水;

步骤2),将工业废水除铊剂以抛洒的方式置入低位废水池内,并对其进行搅拌,使工业废水除铊剂与废水进行充分接触;

步骤3),静置0.5-1小时后,工业废水除铊剂颗粒周围在聚合氯化铝的作用下,形成网状结构的胶网,可溶性亚铁盐、可溶性氯化盐和重金属铺捉剂分布在胶网上,形成高浓度区域;

步骤4),重金属铺捉剂吸附废水中铊离子到胶网上,使正三价铊离子与胶网上的亚铁离子发生氧化还原,生成正一价铊离子,生成的一价铊离子和废水中原有的正一价铊离子与胶网上的游离的氯离子结合生成难溶的氯化铊,并滞留在胶网上;

步骤5),在搅拌及颗粒物吸附的作用下,吸附掉废水不同深度中的铊离子,完成工业废水中铊的深度去除;

步骤6),过滤,并排出低位废水池内的废水进入下一废水处理环节,重复步骤1)至步骤5),实现连续深度除铊。

[0012] 工业废水除铊剂中空载体的设置主要目的用于使成型后的除铊剂具有一定的浮力,可以保持除铊剂浮在水面上,绒毛的设置主要是起到连接作用,在除铊剂制备过程中,起到黏连除铊剂复合层,在进行废水除铊时,主要起到黏连胶网与空心载体,粘合剂的主要目的用于将多种原料复合在一起,形成颗粒,便于工业废水除铊的操作;添加溶性亚铁盐的主要目的是可溶性亚铁盐在溶解状态释放出亚铁离子,而亚铁离子可与工业废水中的三价铊离子发生氧化还原反应,使三价铊离子还原成一价铊离子,其原理为: $2\text{Fe}^{2+} + \text{Tl}^{3+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Tl}^{1+}$;添加重金属铺捉剂的主要目的是为了地更好地吸附工业废水除铊离子;添加可溶性氯化盐的主要目的是可溶性氯化盐在溶解状态释放出氯离子,氯离子可与生成的一价铊离子以及废水中的一价铊离子反应生成不溶于水的氯化铊,从而实现从工业废水中分离去除铊,其原理为: $\text{Tl}^{1+} + \text{Cl}^{-} \rightarrow \text{TlCl} \downarrow$ 。

[0013] 与现有技术相比,采用本发明提出的一种工业废水除铊剂复合制备方法,有益效果在于:

1)、本发明对工业废水中的铊处理工艺简单,只需要采用投放的方式,便可完成工业废水中铊的去除,操作简单,工业废水除铊剂颗粒可形成胶网,并在胶网上形成高浓度的重金属铺捉剂区和反应区,使重金属铺捉剂对水中铊进行吸附,并与载体上携带的亚铁离子和氯离子发生反应,实现对废水中铊的吸附和处理,使正三价的铊被还原成正一价的铊,

此过程在胶网上进行,生成的正一价的铊以及废水中正一价的铊与胶网上的氯离子结合生成难溶的氯化铊,生成后立马被吸附在胶网上,避免氯化铊的逃离,有效提高铊的吸附能力以及处理能力。

[0014] 2)、本发明可在工业废水除铊剂颗粒生成的胶网上形成高浓度的反应区,可减少药量的投放,降低处理成本。

[0015] 3)、本发明采用空心结构的载体,使工业废水除铊剂颗粒可以先浮于水面上,便于搅拌形成胶网。

[0016] 4)、选用的可溶性亚铁盐、可溶性氯化盐、聚合氯化铝价格低廉,可降低生产成本,沉渣稳定,对环节不会造成二次污染,便于后期处理,适合大规模处理工业废水。

附图说明

[0017] 附图用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与本发明的实施例一起用于解释本发明,并不构成对本发明的限制。在附图中:

图1是本发明中关于工业废水除铊剂颗粒的结构示意图;

图2是本发明中关于工业废水除铊剂颗粒吸附的结构示意图;

图中标记为:1、空心载体;2、绒毛;3、除铊剂复合层;4、胶网。

具体实施方式

[0018] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述;显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0019] 现结合说明书附图,详细说明本发明的结构特点。

[0020] 参见图1-2,一种工业废水除铊剂复合制备方法,通过粘合剂沾合将可溶性亚铁盐、可溶性氯化盐、重金属铺捉剂、聚合氯化铝粘合到带有绒毛2结构的空心载体1上,复合成颗粒状的工业废水除铊剂。粘合剂采用有机粘合剂,由凹凸棒石粘土及表面活性剂制成。重金属铺捉剂为新型三维超支化巯基有机物重金属螯合剂。可溶性亚铁盐为硫酸亚铁、氯化亚铁、碳酸亚铁中的任意一种或两种以上的混合物。可溶性氯化盐为氯化钾、氯化钠、氯化铁、氯化镁、氯化钙中的任意一种或两种以上的混合物。可溶性亚铁盐、可溶性氯化盐中的亚铁离子与氯离子摩尔比为1:2。

[0021] 该工业废水除铊剂复合制备方法,具体包括如下步骤:

S11、取可溶性亚铁盐、可溶性氯化盐、重金属铺捉剂、聚合氯化铝粉末混合均匀得到复合物料A备用;

S12、向带有绒毛2的空心载体1上喷淋粘合剂,将附着有粘合剂的载体置入复合物料A中搅拌,并通过分选筛经过振动分筛出裹有一层复合物料A的粒状体,对粒状体进行干燥固化,得到粒状体复合剂A;

S13,重复步骤S12的操作,直到粒状体半径达到设定值,经过固化后,得到粒状结构的包裹有除铊剂复合层3的工业废水除铊剂。其中,工业废水除铊剂的粒状体半径的设定值应满足,粒状体在水中的浮力略大于粒状体的重力。

[0022] 实施例1

一种工业废水除铊剂在工业废水除铊的应用,用到可溶性亚铁盐和可溶性氯化盐总重量、重金属铺捉剂、聚合氯化铝的质量比为1:0.5:1的工业废水除铊剂,其中,可溶性亚铁盐具体采用氯化亚铁、可溶性氯化盐具体采用氯化钠,包括如下步骤:

步骤1),将10L铊含量为1.5mg/L的工业废水中投入工业废水除铊剂,并对其进行搅拌,使工业废水除铊剂与废水进行充分接触;

步骤2),静置0.5小时后,工业废水除铊剂颗粒周围在聚合氯化铝的作用下,形成网状结构的胶网,氯化亚铁、重金属铺捉剂、氯化钠分布在胶网上,形成高浓度区域;

步骤3),重金属铺捉剂吸附废水中铊离子到胶网上,使废水中反应生成的一价铊离子和废水中原有的正一价铊离子与胶网上的游离的氯离子结合生成难溶的氯化铊,并滞留在胶网上;

步骤4),在搅拌及颗粒物吸附的作用下,吸附掉废水不同深度中的铊离子,完成工业废水中铊的深度去除工业废水除铊剂的总投放量为572mg,取工业废水上清液,采用电感耦合等离子质谱仪测定出水中铊的含量为0.0014mg/L。

[0023] 实施例2

一种工业废水除铊剂在工业废水除铊的应用,用到可溶性亚铁盐和可溶性氯化盐总重量、重金属铺捉剂、聚合氯化铝的质量比为1:0.5:10的工业废水除铊剂,其中,可溶性亚铁盐具体采用氯化亚铁、可溶性氯化盐具体采用氯化钠,包括如下步骤:

步骤1),将10L铊含量为1.5mg/L的工业废水中投入工业废水除铊剂,并对其进行搅拌,使工业废水除铊剂与废水进行充分接触;

步骤2),静置0.5小时后,工业废水除铊剂颗粒周围在聚合氯化铝的作用下,形成网状结构的胶网,氯化亚铁、重金属铺捉剂、氯化钠分布在胶网上,形成高浓度区域;

步骤3),重金属铺捉剂吸附废水中铊离子到胶网上,废水中反应生成的一价铊离子和废水中原有的正一价铊离子与胶网上的游离的氯离子结合生成难溶的氯化铊,并滞留在胶网上;

步骤4),在搅拌及颗粒物吸附的作用下,吸附掉废水不同深度中的铊离子,完成工业废水中铊的深度去除,工业废水除铊剂的总投放量为457mg,取工业废水上清液,采用电感耦合等离子质谱仪测定出水中铊的含量为0.0012mg/L。

[0024] 实施例3

一种工业废水除铊剂在工业废水除铊的应用,用到可溶性亚铁盐和可溶性氯化盐总重量、重金属铺捉剂、聚合氯化铝的质量比为1:0.5:20的工业废水除铊剂,其中,可溶性亚铁盐具体采用氯化亚铁、可溶性氯化盐具体采用氯化钠,包括如下步骤:

步骤1),将10L铊含量为1.5mg/L的工业废水中投入工业废水除铊剂,并对其进行搅拌,使工业废水除铊剂与废水进行充分接触;

步骤2),静置0.5小时后,工业废水除铊剂颗粒周围在聚合氯化铝的作用下,形成网状结构的胶网,氯化亚铁、氯化钠分布在胶网上,形成高浓度区域;

步骤3),重金属铺捉剂吸附废水中铊离子到胶网上,废水中反应生成的一价铊离子和废水中原有的正一价铊离子与胶网上的游离的氯离子结合生成难溶的氯化铊,并滞留在胶网上;

步骤4),在搅拌及颗粒物吸附的作用下,吸附掉废水不同深度中的铊离子,完成工业废水中铊的深度去除,工业废水除铊剂的总投放量为391mg,取工业废水上清液,采用电感耦合等离子质谱仪测定出水中铊的含量为0.0013mg/L。

[0025] 实施例4

一种工业废水除铊剂在工业废水除铊的应用,用到可溶性亚铁盐和可溶性氯化盐总重量、重金属捕捉剂、聚合氯化铝的质量比为1:0.5:40的工业废水除铊剂,其中,可溶性亚铁盐具体采用氯化亚铁、可溶性氯化盐具体采用氯化钠,包括如下步骤:

步骤1),将10L铊含量为1.5mg/L的工业废水中投入工业废水除铊剂,并对其进行搅拌,使工业废水除铊剂与废水进行充分接触;

步骤2),静置0.5小时后,工业废水除铊剂颗粒周围在聚合氯化铝的作用下,形成网状结构的胶网,氯化亚铁、氯化钠分布在胶网上,形成高浓度区域;

步骤3),重金属捕捉剂吸附废水中铊离子到胶网上,废水中反应生成的一价铊离子和废水中原有的正一价铊离子与胶网上的游离的氯离子结合生成难溶的氯化铊,并滞留在胶网上;

步骤4),在搅拌及颗粒物吸附的作用下,吸附掉废水不同深度中的铊离子,完成工业废水中铊的深度去除,工业废水除铊剂的总投放量为605mg,取工业废水上清液,采用电感耦合等离子质谱仪测定出水中铊的含量为0.0015mg/L。

[0026] 实施例5

一种工业废水除铊剂在工业废水除铊的应用,用到可溶性亚铁盐和可溶性氯化盐总重量、重金属捕捉剂、聚合氯化铝的质量比为1:0.5:50的工业废水除铊剂,其中,可溶性亚铁盐具体采用氯化亚铁、可溶性氯化盐具体采用氯化钠,包括如下步骤:

步骤1),将10L铊含量为1.5mg/L的工业废水中投入工业废水除铊剂,并对其进行搅拌,使工业废水除铊剂与废水进行充分接触;

步骤2),静置0.5小时后,工业废水除铊剂颗粒周围在聚合氯化铝的作用下,形成网状结构的胶网,氯化亚铁、氯化钠分布在胶网上,形成高浓度区域;

步骤3),重金属捕捉剂吸附废水中铊离子到胶网上,废水中反应生成的一价铊离子和废水中原有的正一价铊离子与胶网上的游离的氯离子结合生成难溶的氯化铊,并滞留在胶网上;

步骤4),在搅拌及颗粒物吸附的作用下,吸附掉废水不同深度中的铊离子,完成工业废水中铊的深度去除,工业废水除铊剂的总投放量为1087mg,取工业废水上清液,采用电感耦合等离子质谱仪测定出水中铊的含量为0.0013mg/L。

[0027] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

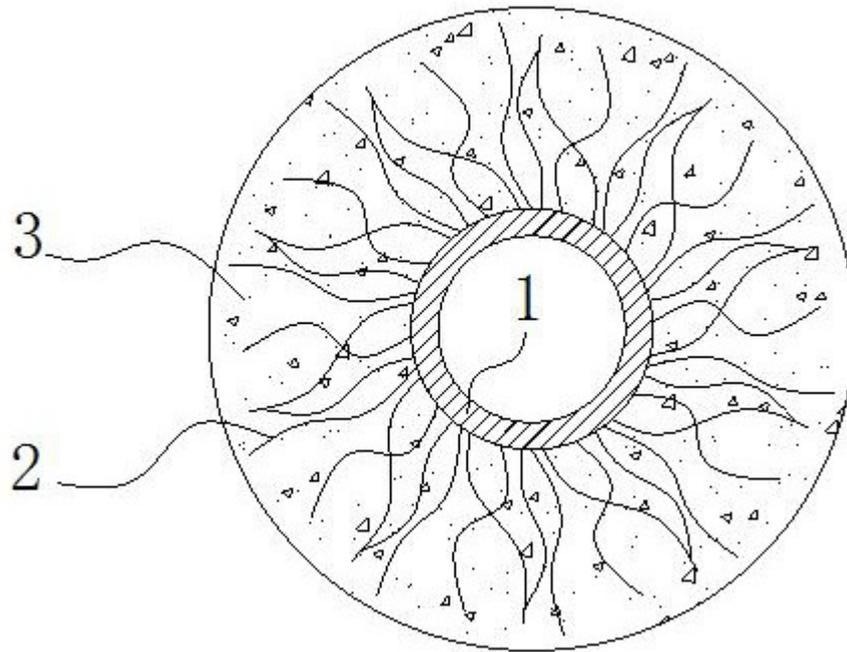


图1

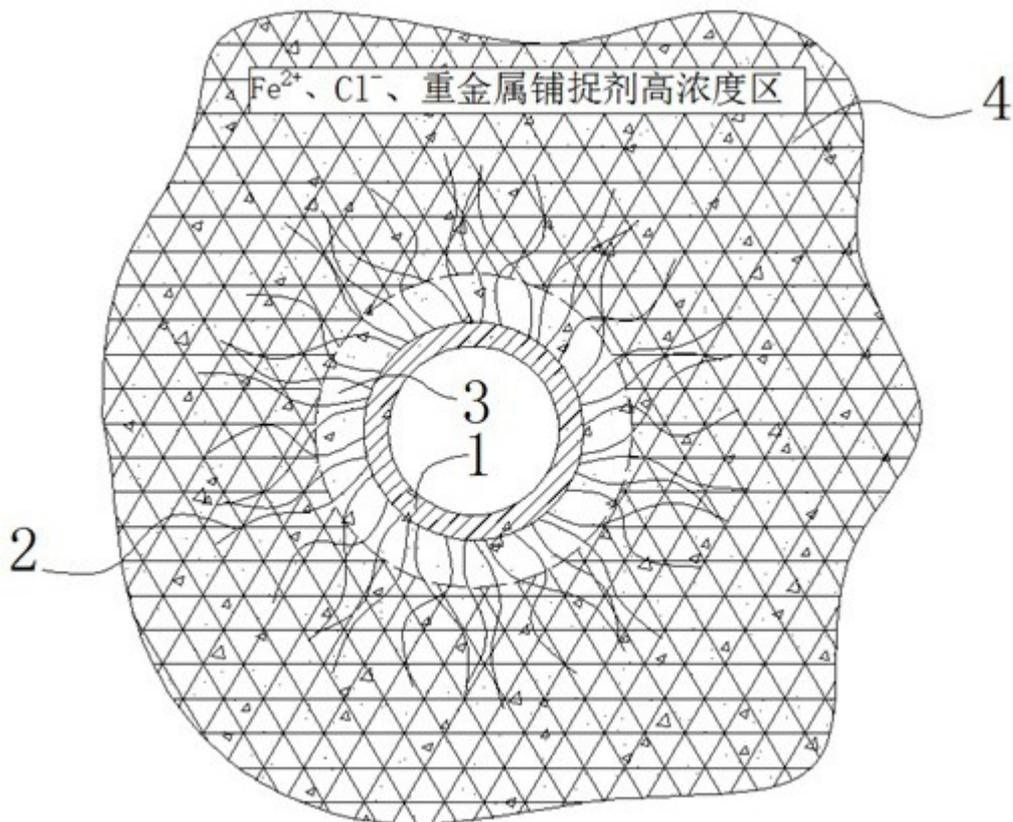


图2