



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102553547 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201210034638. 8

(22) 申请日 2012. 02. 16

(71) 申请人 中国地质大学(北京)

地址 100083 北京市海淀区学院路 29 号

(72) 发明人 李妍 李文娟 黄朝晖 房明浩
刘艳改

(51) Int. Cl.

B01J 20/26 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

C02F 1/28 (2006. 01)

C02F 1/62 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种钾基累托石水处理材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种钾基累托石水处理材料及其制备方法,属于水污染处理材料技术领域。本发明以天然累托石粘土为原料,以硫酸、聚二甲基二烯丙基氯化铵和碳酸钾为改性处理的试剂,通过原矿精选、改性处理和钾离子置换等工艺,得到钾基累托石水处理材料。所述天然累托石粘土取自湖北省钟祥市杨榨累托石粘土矿区,实验设计中通过调整稀硫酸浓度(5%~10%)和碳酸钾溶液浓度(10%~15%),不同pH值条件和吸附时间,对镉离子和镍离子的去除率。实验中当钾基累托石投加量1g/L,镉去除率最大可达到95%,镍去除率最大可达到91%。对本发明采用的累托石粘土在我钟祥有较大的储量,价格低廉,对之进行改性处理的试剂均为成本低廉、不产生二次污染的常规工业原料,制备工艺简单且重金属离子吸附性能优良,能够满足工业化生产的要求,大幅降低废水处理的成本,提升水处理的效率。

1. 一种钾基累托石水处理材料,其特征在于:该钾基累托石以天然累托石粘土为原料,以硫酸、聚二甲基二烯丙基氯化铵和碳酸钾为改性处理的试剂。

2. 根据权利要求1所述的钾基累托石水处理材料,所述天然累托石粘土取自湖北省钟祥市杨榨累托石粘土矿区。

3. 一种制备如权利要求1所述的钾基累托石水处理材料的方法,其特征在于:首先对天然累托石粘土进行精选,然后用硫酸溶液和聚二甲基二烯丙基氯化铵对精选矿进行改性处理,最后碳酸钾溶液对累托石材料进行钾离子置换处理,即可得到吸附性能优良的废水处理材料。

4. 实验中所述的硫酸是质量分数5%~10%的稀硫酸溶液。所述聚二甲基二烯丙基氯化铵固含量 $\geq 40\%$,分子量 ≥ 400000 ,残余单体 $\leq 5\%$ 。所述碳酸钾是质量分数10%~15%碳酸钾溶液。

一种钾基累托石水处理材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过累托石制备低成本高性能水处理材料的方法,属水处理材料技术领域。

背景技术

[0002] 随着国民经济和社会发展,工业化程度不断深入,水体污染事件频发,水处理已经成为环境保护工作中刻不容缓的重点内容之一。水处理是采用一系列设备和材料将被污染的工业废水或河水进行净化处理,通过水进行沉降、过滤、混凝、絮凝,以及缓蚀、阻垢等处理后以达到国家规定的水质标准。由于与社会生产和生活密切相关,因此,水处理领域涉及的应用范围十分广泛,构成了一个庞大的产业应用。常说的水处理包括:污水处理和饮用水处理两种。经常用到的水处理药剂有:聚合氯化铝、聚合氯化铝铁、碱式氯化铝,聚丙烯酰胺,活性炭及各种滤料等。

[0003] 目前,冶炼、电镀、纺织和印染等行业生产过程排放的废水含有大量的重金属离子,如镉、镍等,会通过食物链富集并进入人体,对人民群众的身体健康产生负面影响。比如,镉是一种毒性很大的重金属,具有稳定、积累和不易消除的特点,可对人体产生慢性中毒,主要积累在肝、肾和骨骼之中,使肾脏等器官发生病变。再如,镍离子及其化合物的浓度过高,将对人体产生许多不良影响,如致敏性、致癌性、生物毒性和胚胎毒性、免疫毒性等。对含重金属离子的废水进行处理的常用方法有化学沉淀法、离子交换法、电解法、凝聚法和氧化还原法等。这些方法通常耗资巨大而且可能造成二次污染,因此需要开发一种吸附性能强、价廉易得的水处理材料。

[0004] 累托石是一种具有特殊结构、较为罕见的层状硅酸盐粘土矿物,由类云母单元层和类蒙脱石单元层在特殊自然条件下有规则地交替堆积,但又不是二者的简单组合,尤其是其条带状的微观结构颇为罕见。累托石矿物具有以下独特的物理特性:①高温稳定性,累托石的耐火度高达 1650℃,并能在 500℃ 状态下保持结构稳定;②高分散性和高塑性,累托石遇水极易分散,成膜平整,加入少量碱处理后,分散效果更佳,并能长期保持悬浮,累托石塑性指数可高达 50,易粘结成形,烘干或烧结不产生裂纹;③吸附性和阳离子交换性,累托石结构中蒙脱石层间的水化阳离子,可以被大量其它无机、有机阳离子交换,如钠、铝、硅及季胺盐等单一或复合离子,能吸附各种无机离子、有机分子和气体分子,并且这种吸附和交换是可逆的;④层间孔径和电荷密度可调控,累托石层间孔径在使用不同处理剂进行离子交换后,可形成 5-115nm 之间的大孔径层柱状二维通道结构,在大范围的酸碱、水热、温度条件下保持稳定性,其层间电荷密度可根据需要调整,以获得适当的活性;⑤阻隔紫外线性,累托石天然具备良好的紫外线阻隔能力,对短波长光线或射线的吸收阻隔效果显著;⑥结构层分离性,累托石是为数不多的易分离成纳米级微片的天然矿物材料之一,经适当处理,累托石间层结构可分离成类云母和类蒙脱石的纳米微粒,产生纳米材料的新特性,有望在纳米材料领域凸现特性。到目前为止,世界上已知的较为确实的累托石产地约 40 余处,主要分布在亚洲、欧洲和北美洲。大部分产地的累托石与其他粘土矿伴生,品位较低,只有

少数产地,累托石在粘土中含量较为集中,形成矿化或矿点;能形成工业矿床的很少,国外仅有日本柄木县的矿山、匈牙利托考伊山脉基拉伊海杰什矿山,以及美国犹他州中北部的矿床。我国已在多处发现累托石矿物和累托石粘土岩,其中湖北钟祥二叠系岩石中发现的累托石具有较大规模。

[0005] 目前,国内外研究机构及学者针对累托石在水处理领域的应用开展了相关研究工作,并取得部分成果。牟淑杰、邓书平等采用硫酸和高分子絮凝剂聚二甲基二烯丙基氯化铵对累托石进行改性,并将改性累托石吸附处理模拟含镉废水。当废水 pH 值为 6,改性累托石用量为 1.2g/L,吸附时间为 90min,反应温度为 25℃时,镉的去除率可达 98%以上。杨明平、胡忠于等将天然累托石 (rectorite, REC) 与铝交联剂在适宜条件下进行交联反应而制得的铝交联累托石 (Al-cross-linked rectorite, ACLREC),在静态条件下研究了 ACLREC 对水溶液中 Th(IV) 吸附性能,结果表明:在 25℃,pH = 3.5 ~ 4.0,吸附时间为 4h,ACLREC 用量为 0.8g/L,Th(IV) 浓度为 0 ~ 10mg/L 条件下进行吸附,Th(IV) 去除率可达 99%以上。彭荣华、李晓湘等将天然钙基累托石 (Ca-REC) 经适当处理得到钠基累托石 (Na-REC)。在静态条件下,研究了 Na-REC 对水溶液中 Ni(II) 离子的吸附性能,结果表明:在 25℃、pH = 7.0 ~ 8.0、吸附时间为 3h、Na-REC 用量为 6g/L、Ni(II) 浓度 50mg/L、离子强度为 0.01mol/L NaNO₃ 的条件下,用 Na-REC 吸附水溶液中的 Ni(II) 离子去除率可达 98%以上。另外,也有学者研究了累托石在处理废水中的氟、氰等阴离子。师新业、张水军、白翠萍等研究了改性累托石对含氟离子废水的吸附行为,结果表明最佳吸附 PH 范围为 5.0 ~ 7.0。苗晨和牟淑杰研究了含氰离子废水的吸附行为,结果表明:改性累托石用量为 3.5g/L,废水 pH 值为 4.5,吸附时间 75min,氰的去除率可达 98.9%。

发明内容

[0006] 本发明的目的是针对目前废水处理过程中成本较高且易产生二次污染的问题,提出一种钾基累托石水处理材料的制备方法,通过对天然累托石进行提纯预处理,采用适量的硫酸和聚二甲基二烯丙基氯化铵进行改性处理,再用碳酸钾溶液进行离子置换,制备出具有优良吸附性能的水处理材料,可用于处理富集镉、镍等重金属离子的工业废水。

[0007] 本发明提出的一种钾基累托石水处理材料,其特征在于:该改进钾基累托石以天然累托石粘土为原料,以硫酸、聚二甲基二烯丙基氯化铵和碳酸钾为改性处理的试剂。

[0008] 在上述改进钾基累托石水处理材料中,所述天然累托石粘土取自湖北省钟祥市杨榨累托石粘土矿区,其成分是:SiO₂ 占 45.3%,Al₂O₃ 占 36.5%,Fe₂O₃ 占 1.4%,MgO 占 0.3%,CaO 占 3.4%,其他成分占 13.1%。所述硫酸是质量分数为稀硫酸溶液。所述聚二甲基二烯丙基氯化铵固含量 ≥ 40%,分子量 ≥ 400000,残余单体 ≤ 5%。所述碳酸钾是碳酸钾溶液。

[0009] 本发明提出的一种钾基累托石水处理材料制备方法,其特征在于:首先对天然累托石粘土进行精选,然后用硫酸溶液和聚二甲基二烯丙基氯化铵对精选矿进行改性处理,最后碳酸钾溶液对改性累托石材料进行钾离子置换处理,即可得到吸附性能优良的废水处理材料。

[0010] 由于本发明中所使用的累托石粘土在我钟祥有较大的储量,价格低廉,对之进行改性处理的试剂均为成本低廉、不产生二次污染的常规工业原料,制备工艺简单且重金属离子吸附性能优良,能够满足工业化生产的要求,大幅降低废水处理的成本,提升水处理的

效率。

具体实施方式

[0011] 下面结合实施例对本发明的技术方案做进一步说明：

[0012] 本发明首先对天然累托石粘土进行精选提纯处理，然后用硫酸溶液和聚二甲基二烯丙基氯化铵对精选矿进行改性处理，最后碳酸钾溶液对改性累托石材料进行钾离子置换处理，即可得到吸附性能优良的废水处理材料。

[0013] 精选原矿的工艺流程为：原矿→搅拌擦洗→螺旋溜槽粗选→离心选矿机精选→累托石精矿。

[0014] 改性处理的工艺流程：预处理→添加稀硫酸→添加聚二甲基二烯丙基氯化铵→搅拌→过滤→洗涤→真空抽滤→烘干→研磨。

[0015] 钾离子置换的工艺流程：配制悬浮液→搅拌→加入碳酸钾溶液→搅拌→水浴陈化→洗涤→真空抽滤→烘干→研磨。

[0016] 实施例 1

[0017] 原料：

[0018] 天然累托石粘土取自湖北省钟祥市杨榨累托石粘土矿区，其成分是： SiO_2 占 45.3%， Al_2O_3 占 36.5%， Fe_2O_3 占 1.4%， MgO 占 0.3%， CaO 占 3.4%，其他成分占 13.1%。

[0019] 稀硫酸的质量分数为 5%。

[0020] 聚二甲基二烯丙基氯化铵固含量 $\geq 40\%$ ，分子量 ≥ 400000 ，残余单体 $\leq 5\%$ 。

[0021] 碳酸钾溶液质量分数为 10%。

[0022] 对天然累托石进行提纯处理后，其累托石质量分数约 $\geq 68\%$ ，加入适量的水，在搅拌条件下（转速 200r/min）滴加 5% 的稀硫酸和聚二甲基二烯丙基氯化铵，至悬浮液的 $\text{pH} = 3.0$ ，继续搅拌 2h，过滤，用蒸馏水洗涤 4~5 次除去试样中的酸溶解物。再将滤饼于 80℃ 下干燥，冷却后研磨过 100 目筛。称取 50g 改性处理后的试样，分散到一定体积的蒸馏水中，配制成 1.0% 的悬浮液，在常温下搅拌 12h，使试样尽可能分散。加入质量分数为 10% 的碳酸钾溶液 40g 至悬浮液，先在搅拌条件下反应 6h，再在 30℃ 恒温水浴中陈化 24h，抽滤并用水反复洗涤。再将滤饼于 150℃ 下干燥，冷却后研磨过 100 目筛，即得到改进钾基累托石水处理材料。为了测试所述水处理材料的吸附性能，分别移取 50mL 浓度为 100mg/L 含镉和含镍废水于 250mL 锥形瓶中摇匀，以模拟含重金属离子的工业废水。

[0023] 试样的吸附性能：改性钾基累托石投加量 1g/L，吸附时间 60min， $\text{PH} = 4$ ，温度 25℃ 时，镉去除率 80%，镍去除率 23%；改性钾基累托石投加量 1g/L，吸附时间 80min， $\text{PH} = 4$ ，温度 25℃ 时，镉去除率 83%，镍去除率 41%；改性钾基累托石投加量 1g/L，吸附时间 80min， $\text{PH} = 5$ ，温度 25℃ 时，镉去除率 91%，镍去除率 78%。

[0024] 实施例 2

[0025] 原料：

[0026] 天然累托石粘土取自湖北省钟祥市杨榨累托石粘土矿区，其成分是： SiO_2 占 45.3%， Al_2O_3 占 36.5%， Fe_2O_3 占 1.4%， MgO 占 0.3%， CaO 占 3.4%，其他成分占 13.1%。

[0027] 稀硫酸的质量分数为 10%。

[0028] 聚二甲基二烯丙基氯化铵固含量 $\geq 40\%$ ，分子量 ≥ 400000 ，残余单体 $\leq 5\%$ 。

[0029] 碳酸钾溶液质量分数为 10%。

[0030] 对天然累托石进行提纯处理后,其累托石质量分数约 $\geq 68\%$,加入适量的水,在搅拌条件下(转速 200r/min)滴加 10%的稀硫酸和聚二甲基二烯丙基氯化铵,至悬浮液的 pH = 4.0,继续搅拌 2h,过滤,用蒸馏水洗涤 4~5 次除去试样中的酸溶解物。再将滤饼于 80℃ 下干燥,冷却后研磨过 100 目筛。称取 50g 改性处理后的试样,分散到一定体积的蒸馏水中,配制成 2.0%的悬浮液,在常温下搅拌 12h,使试样尽可能分散。加入质量分数为 10%的碳酸钾溶液 40g 至悬浮液,先在搅拌条件下反应 6h,再在 30℃ 恒温水浴中陈化 24h,抽滤并用水反复洗涤。再将滤饼于 150℃ 下干燥,冷却后研磨过 100 目筛,即得到改进钾基累托石水处理材料。为了测试所述水处理材料的吸附性能,分别移取 50mL 浓度为 100mg/L 含镉和含镍废水于 250mL 锥形瓶中摇匀,以模拟含重金属离子的工业废水。

[0031] 试样的吸附性能:改性钾基累托石投加量 1g/L,吸附时间 60min, PH = 4, 温度 25℃ 时,镉去除率 70%,镍去除率 33%;改性钾基累托石投加量 1g/L,吸附时间 80min, PH = 4, 温度 25℃ 时,镉去除率 79%,镍去除率 59%;改性钾基累托石投加量 1g/L,吸附时间 80min, PH = 5, 温度 25℃ 时,镉去除率 88%,镍去除率 86%。

[0032] 实施例 3

[0033] 原料:

[0034] 天然累托石粘土取自湖北省钟祥市杨榨累托石粘土矿区,其成分是:SiO₂ 占 45.3%, Al₂O₃ 占 36.5%, Fe₂O₃ 占 1.4%, MgO 占 0.3%, CaO 占 3.4%, 其他成分占 13.1%。

[0035] 稀硫酸的质量分数为 10%。

[0036] 聚二甲基二烯丙基氯化铵固含量 $\geq 40\%$,分子量 ≥ 400000 ,残余单体 $\leq 5\%$ 。

[0037] 碳酸钾溶液质量分数为 15%。

[0038] 对天然累托石进行提纯处理后,其累托石质量分数约 $\geq 68\%$,加入适量的水,在搅拌条件下(转速 200r/min)滴加 10%的稀硫酸和聚二甲基二烯丙基氯化铵,至悬浮液的 pH = 3.0,继续搅拌 6h,过滤,用蒸馏水洗涤 4~5 次除去试样中的酸溶解物。再将滤饼于 80℃ 下干燥,冷却后研磨过 100 目筛。称取 50g 改性处理后的试样,分散到一定体积的蒸馏水中,配制成 2.0%的悬浮液,在常温下搅拌 12h,使试样尽可能分散。加入质量分数为 10%的碳酸钾溶液 40g 至悬浮液,先在搅拌条件下反应 12h,再在 30℃ 恒温水浴中陈化 24h,抽滤并用水反复洗涤。再将滤饼于 150℃ 下干燥,冷却后研磨过 100 目筛,即得到改进钾基累托石水处理材料。为了测试所述水处理材料的吸附性能,分别移取 50mL 浓度为 100mg/L 含镉和含镍废水于 250mL 锥形瓶中摇匀,以模拟含重金属离子的工业废水。

[0039] 试样的吸附性能:改性钾基累托石投加量 1g/L,吸附时间 60min, PH = 4, 温度 25℃ 时,镉去除率 81%,镍去除率 67%;改性钾基累托石投加量 1g/L,吸附时间 80min, PH = 4, 温度 25℃ 时,镉去除率 88%,镍去除率 74%;改性钾基累托石投加量 1g/L,吸附时间 80min, PH = 5, 温度 25℃ 时,镉去除率 95%,镍去除率 91%。