

证书号 第 1207342 号



发明 专利 证书

发明名称：用于废水处理的核壳微球

发明人：李蓓

专利号：ZL 2007 8 0045713.8

专利申请日：2007 年 11 月 26 日

专利权人：香港理工大学

授权公告日：2013 年 06 月 05 日

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书，并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年 11 月 26 日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长

田力普





(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101595062 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 05

(21) 申请号 200780045713. 8

C02F 101/30(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 11. 26

C02F 101/10(2006. 01)

(30) 优先权数据

11/636, 542 2006. 12. 11 US

(56) 对比文件

CN 1169596 C, 2004. 10. 06, 说明书第 2 页
3-4 行和第 3 页 21 行至第 4 页 23 行 .

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 06. 11

JP 昭 59-183887 A, 1984. 10. 19, 权利要求
1.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/IB2007/003668 2007. 11. 26

US 6573313 B2, 2003. 06. 03, 说明书第 2 栏
50 行至第 3 栏 20 行和第 22 栏 22-25 行 .

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/072047 EN 2008. 06. 19

JP 特开 2005-279617 A, 2005. 10. 13, 说明
书 [0002], [0005]-[0006], [0024] 段 .

(73) 专利权人 香港理工大学

CN 1803275 A, 2006. 07. 19, 说明书第 2-3
页 .

地址 中国香港九龙红磡

审查员 强婧

(72) 发明人 李蓓

(74) 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理

有限公司 44217

代理人 郭伟刚

(51) Int. Cl.

C02F 1/28(2006. 01)

B01J 20/26(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

C08F 251/00(2006. 01)

C02F 103/00(2006. 01)

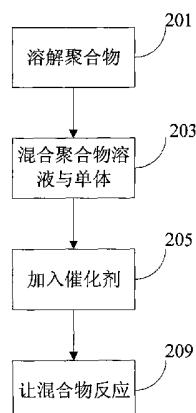
权利要求书2页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

用于废水处理的核壳微球

(57) 摘要

本发明涉及一种处理废水如垃圾渗滤液中无机和有机化合物的方法。所述处理方法涉及使用一种由疏水性内核和含胺聚合物外壳组成的双极性微球。制备所述微球及其结构的方法使得这些微球的直径在 100-500nm 的范围内，且通过再生微球的步骤，这些微球在废水处理中可多次使用。



1. 一种处理废水中无机和有机化合物的方法,其特征在于,包括:
将所述废水与双极性的核壳微球混合(303);
从所述废水中分离所述微球(308);
再生所述微球(316);
将所述再生微球与下一批废水混合(327);随后使用所述再生微球,通过所述方法处理至少10次;
其中所述微球吸附所述废水中的有机和无机污染物,所述微球包括外壳和内核;所述外壳是亲水的含氮聚合物;所述内核主要由疏水性乙烯聚合物和所述疏水乙烯单体的接枝共聚物组成。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将所述废水与双极性的核壳微球混合(303)包括:获得废水(301),将所述双极性核壳微球加入到所述废水中(305),并混合(307)。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将所述微球加入到所述废水中(305)时,微球与废水的比例为0.5至10g/L。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将所述废水与双极性的核壳微球混合(303)时,其搅拌速率为50至500转/分钟。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,从所述废水中分离所述微球(316)包括:在所述微球中加入酸性溶液。
6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,进一步包括:在加入所述酸性溶液之前用水洗涤所述微球(309)。
7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,随后多次在所述微球中加入酸性溶液。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,进一步包括:收集上清液(323),并检测所述上清液。
9. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,获得所述废水(301)包括选择从以下行业中获得废水:纸张和纸制品制造;化学原料及化学品制造;皮革、毛皮和羽毛产品制造;煤炭开采和洗煤;石油和天然气开采;黑色金属采矿和黑色金属矿石加工;非金属矿石采矿;农业食品加工;食品制造;饮料制造;烟草制造业;纺织服装、鞋类和帽子制造;木材加工;木、竹、藤、棕榈和稻草制造;家具制造;媒体印刷和出版;文化、教育和体育活动用品制造;石油加工;炼焦;核燃料加工;医药制造;化学纤维制造;橡胶制造;塑料制造;非金属矿产制造;黑色金属冶炼及压延加工;非黑色金属冶炼及压延加工;金属产品制造;通用机械制造;特殊用途的机械制造;运输设备制造;电力机械和设备制造;通信设备,计算机和电子设备制造;测量仪器制造;艺术品制造;废物处理和再利用;电力和热力生产和配送;天然气生产和配送;以及水的生产和配送。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述双极性核壳的外壳(101)由亲水性的含氮聚合物制成,内核(103)由接枝均聚物和聚甲基丙烯酸甲酯制成。
11. 一种处理渗滤液中无机和有机化合物的方法,其特征在于,包括:
将所述渗滤液与双极性的核壳微球混合(303),所述微球包括含胺水溶性聚合物的外壳和含疏水性聚合物的内核;
从所述渗滤液中分离所述微球(308);

再生所述微球(306)；

将所述再生微球与下一批次的渗滤液混合(327)；

随后使用所述再生微球，通过所述方法处理至少 10 次；

其中所述微球吸附所述废水中的有机和无机污染物，所述内核主要由疏水性乙烯聚合物和所述疏水乙烯单体的接枝共聚物组成。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述疏水性聚合物为聚甲基丙烯酸甲酯。

13. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，将所述渗滤液与所述微球混合(303)包括：获得渗滤液(301)，将所述微球加入到所述渗滤液中(305)，并混合(307)。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，将所述双极性核壳微球加入到所述渗滤液中(305)时，微球与渗滤液的比例为 3 至 5g/L。

15. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，再生所述微球(316)包括：向所述微球加入 pH 值在 1 到 6 之间的酸性溶液。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，进一步包括：在加入所述溶液之前用水洗涤所述微球(309)。

用于废水处理的核壳微球

技术领域

[0001] 本发明涉及用于废水处理的核壳微球。

背景技术

[0002] 随着人口的不断增长,每天在世界的各个城市都产生大量的城市固体废弃物(municipal solid waste, MSW)。为了处理不断产生的 MSW,需要每天将这些由生活、商业、工业废弃物,以及建筑施工和拆除所产生的废弃物组成的 MSW 运往垃圾填埋场。在被填埋后,这些固体废弃物会发生各种物理 - 化学和生物变化。然后废弃物中有机物的降解产物和雨水混在一起。高度污染的废水溶解产生了“渗滤液”。渗滤液通常含有高浓度的氨态氮(NH₃-N)、非生物降解的有机化合物(高 COD 浓度)和重金属。由于垃圾填埋场产生的渗滤液可能顺着某些路径流入地下水,造成地下水的污染,所以从垃圾填埋场渗漏出的垃圾渗滤液会对周围环境造成长期危害。而渗滤液中存在的氨态氮(NH₃-N),已被认为是对水生生物有毒害作用的主要物质之

[0003] 由于方便可靠,填埋处理中经常使用生物处理方法。生物处理能够在一定程度上改善高浓度生化需氧量(BOD)渗滤液中的 BOD 和氨态氮(NH₃-N),而且也符合严格的标准。然而,生物处理更适合去除可生物降解的化合物,而对非生物降解的化合物效果不大。所以生物处理后渗滤液的 COD 水平仍不能满足严格的环境法规排放标准要求。因此,当渗滤液中含有高浓度的非生物降解化合物时,去除有机化合物变得越来越困难。使用生物好氧反应器的另一个主要缺点是需要大的安装空间和高运营成本(处理每立方米污水约合 13 美元)。为了解决这个问题,必然需要新的经济有效的方法去除垃圾渗滤液中非生物可降解化合物的方法。

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术上的缺点和问题。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种处理废水中无机和有机化合物的方法。本发明表明,纳米微球无疑已成为一种最具经济和生态前景的技术,用于从垃圾填埋废水如渗滤液中去除顽固有机化合物,例如 4-氯酚(4-CP)。本发明首次使用环保纳米微球作为一种可供选择的低成本吸附剂,用来去除垃圾填埋废水中的顽固化合物。相对于现有技术,主要使用来源于农业废弃物、天然材料或工业副产品中获得的低成本吸附剂,去除污水中的重金属,本发明采用纳米微球处理有害废水,特别是渗滤液。

[0006] 本发明还提出了处理渗滤液中无机和有机化合物的方法。

[0007] 本发明进一步提出了一种在所述处理废水和渗滤液的方法中所使用的微球的制备方法。

[0008] 这些本发明的特征和优点,可以通过结合以下说明、权利要求和附图,得到更好地理解。

附图说明

- [0009] 图 1 是本发明方法使用的微球的示意图；
- [0010] 图 2 是本发明使用的微球的制备方法示意图；
- [0011] 图 3 是本发明方法的示意图；
- [0012] 图 4 是通过测定化学需氧量(COD)来显示根据本发明使用的微球的效率图；
- [0013] 图 5 是通过测定氨态氮(NH₃-N)的含量来显示根据本发明使用的微球的效率图；
- [0014] 图 6 是通过测定氨态氮(NH₃-N)的含量来显示渗滤液处理中微球的再生效率；
- [0015] 图 7 是通过测定化学需氧量(COD)来显示渗滤液处理中微球的再生效率；
- [0016] 图 8 是进行废水处理之前的新鲜微球和使用到本发明处理方法后的微球的型态对比图。

具体实施方式

[0017] 以下对其中具有代表性的实例的说明，而绝不限制本发明及其应用和使用方法。在这些说明中，术语“COD”，是指化学需氧量，这是一种间接测量水中有机化合物含量的方法。

[0018] 术语“BOD”是指生化需氧量，这是一种间接测量水样中存在的生物可降解有机物浓度的方法。

[0019] 术语“废水”是指水质已受到人为污染的水，包括从住宅楼、商业楼、工业和农业排出的废弃液体。如下所述，渗滤液就是废水的一个示例。

[0020] 术语“原”是指未经过处理、未完成、未提炼的或未按照其生产或开发过程加工好的物体或产品。

[0021] 下面对图 1 至图 8 进行具体说明。

[0022] 图 1 是本发明使用的微球的实例，该微球为双极性核壳微球。所述微球包括外壳 101 和内核 103。

[0023] 外壳 101 是亲水的含氮化合物，如天然或人工合成的高分子聚合物。氮元素可以以氨基的形式出现。伯胺(-NH₂)，仲胺(-NRH) 和叔胺(-NR₂) 是本发明反应中可使用的官能团的例子。在结构上，含氨基聚合物的形式可以是线性或环状的脂肪族或芳香族胺。氨基官能团可以位于聚合物的主链或侧链上。官能团也可以包括酰胺，包括未取代的酰胺(-CONH₂)，单取代酰胺(-CONH-R) 和二取代酰胺(-CONRR')，它们的转化率往往较低。包含氨基和酰胺基团的生物高聚物，以及含有胺基的合成聚合物，具有较高的单体转换率，并形成非常稳定且粒度分布范围窄的核壳微球。包括合成氨基聚合物的含氮化合物的例子有聚乙烯亚胺，N-乙酰氨基糖如壳聚糖，或蛋白质如酪蛋白、明胶、牛血清白蛋白，以及纤维素等。在一实例中，用于形成外壳的含氮化合物是胺类化合物，如乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯三胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、聚乙烯亚胺或这些化合物中的一种或多种组成的混合物。在另一实例中，外壳由壳聚糖制成。

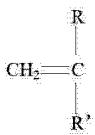
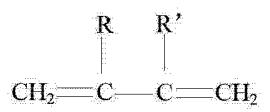
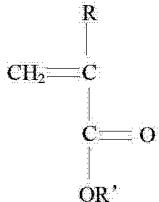
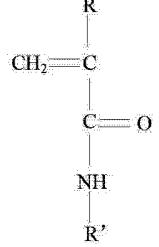
[0024] 外壳的其它例子包括含有季胺基团的水溶性聚合物。

[0025] 内核 103 由疏水性乙烯单体的均聚物、或两种或两种以上的疏水性乙烯单体的混合物形成的共聚物，以及所述疏水性乙烯单体的接枝共聚物组成。乙烯基聚合物是用乙烯单体制备的。单体的种类可以是：乙烯单体、二烯烃、丙烯酸酯单体或丙烯酰胺单体。乙烯

单体的例子包括分子式为 $R^1R^2C=CH$ 的化合物, 其中, R^1 为氢或烷基, 而 R^2 为烷基、芳基、杂芳基、卤素、氨基或其他合适的疏水基团。 R^1 的基团可以包括氢和甲基。 R^2 的基团包括的 C^1-C^6 烷基; 苯基; 4 至 8 个环原子的单环杂芳基, 优选 5 或 6 个环原子, 并含有 1、2 或 3 个环杂原子, 优选 1 或 2 个, 1 个环原子更佳, 该环原子壳从氮、氧或硫, 氯, 和氨基中选择。二烯烃的例子包括分子式为 $CH_2=C(R^1)-C(R^2)=CH_2$ 的化合物, 其中, R^1 为氢、卤素或烷基, 而 R^2 为氢或烷基, 如 C_1-C_6 烷基。 R^1 的基团包括氢、氯和甲基。 R^2 的基团包括氢和甲基。丙烯酸酯单体的例子包括分子式为 $CH_2=CR^3COOR^4$ 的化合物, 其中, R^3 为氢或烷基, R^4 为烷基或取代烯丙基, 或其他合适的疏水基团。 R^3 的基团包括氢和甲基。 R^4 的基团包括 C_1-C_{16} , 例如直链或支链的 C_1-C_{12} 烷基, 以及某些被一个或多个取代基所取代的基团, 这些取代基选自未取代的氨基、单取代氨基、二取代氨基、羟基、羧基或其他常见的丙烯酸酯取代基。丙烯酰胺单体的例子包括分子式为 $CH_2=CR^3COONHR^4$ 的化合物, 其中, R^3 和 R^4 如上定义。

[0026] 乙烯单体的可能类型列于表 1 中。

[0027] 表 1

不同乙烯单体的结构			
乙烯单体类型	R	R'	
乙烯基	—H	烷基	
	—CH ₃	苯基	
	—Cl	毗啶	
	—Cl	—Cl	
	—CN		
	—OAc		
二烯烃	—H	H	
	—Cl	CH ₃	
	—CH ₃		
[0028] 酰基	—H	直链或支链烷基基团	
	—CH ₃	所述烷基基团包含功能团，如胺、羟基和羧酸等。	
丙烯酰胺	—H	直链或支链的烷基基团	
	—CH ₃	烷基基团包含功能团，如胺、羟基和羧酸等。	

[0029] 在一实例中，内核是由聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的均聚物组成的。

[0030] 图2是本发明使用的微球的制备方法示意图，其中，在步骤201中，将含氮化合物溶解在水相介质中。在步骤203中，将所得溶液与乙烯单体混合或是将所述溶液与两种或两种以上单体的混合物相混合。再在步骤205中，加入催化剂。然后在步骤209中进行反应。

[0031] 在步骤201中，含氮化合物被溶解在水相介质中，如水、酸、碱或其它适宜的条件例如pH值和温度的适宜聚合物和蛋白质的合适体系。在一实例中，聚乙烯亚胺被溶解在去离子水中。在另一实例中，壳聚糖被溶解在1%的醋酸中。

[0032] 在步骤205中，将所得溶液与单体或单体混合物混合，其中单体与含氮化合物质量比为1:10至20:1，优选为2:1至6:1。在一实例中，含氮化合物质量百分比为5-90%，乙烯单体质量百分比为10-95%。

[0033] 在步骤205中，加入催化剂可以包括烷基过氧化氢、过氧化氢、偶氮引发剂、过硫

酸盐、氧化还原引发体系和金属自由基引发剂。

[0034] 烷基过氧化氢(ROOH),如叔丁基过氧化氢(TBHP, t-BuOOH)和过氧化氢异丙苯(CHP)很少单独用于引发聚合反应,这是因为其具有较高的分解温度(半衰期时间为:150℃时0.44小时,120℃时12小时)。此外,ROOH中的氢易于与HO或RO自由基夺取,形成过氧自由基,因此其活性弱而无法引发单体有效聚合。因此,烷基氢过氧化物是低效的引发剂,需要通过其它试剂来激活。例如,异丙苯过氧化氢已经广泛与Fe²⁺一起用于低温聚合。除了金属离子,还发现低分子量的多胺也可与烷基氢过氧化物形成氧化还原对,并促进他们的分解。例如,TBHP/四乙烯戊胺(tetraethylene pentamine,TEPA)已被用来制备天然橡胶/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合乳液。虽然有一些报告称活性胺过氧化氢能引发乙烯单体聚合,但是没有人使用过过氧化物诱导乙烯单体直接在水溶性胺聚合物上发生接枝聚合反应。

[0035] 烷基过氧化氢,如叔丁基过氧化氢、过氧化氢异丙苯、对异丙基异丙苯过氧化氢,对薄荷烷过氧化氢和蒎烷过氧化氢,都是合适的引发剂,用来诱导乙烯单体的接枝共聚到水溶性聚合物上。亲水性聚合物主链的接枝率可高达300%。

[0036] 人们仔细地研究了用于接枝共聚反应的自由基引发剂,例如,甲基丙烯酸甲酯(MMA),一种疏水性单体。其结果列于表2中。

[0037] 表2

其它用于 MMA 的接枝共聚的自由基引发剂							
亲水性 聚合物	引发剂	浓度 (mM)	转换率 (%)	接枝率 (%)	效率 (%)	直径 (nm)	粒度分 布 D_n/D_v
[0038]	酪蛋白	TBHP	0.08	82	131	40	83 1.17
		CHP	0.08	81	113	35	71 1.24
		KPS	0.08	67	132	50	70 1.24
		V-50	0.08	77	131	43	70 1.25
		AIBN	0.25	56			
		BPO	0.25	7			
		TBP	0.25	3			
	聚乙烯 亚胺	TBHP	0.08	96	187	47	132 1.12
		KPS	0.25	24	—	—	—
		V-50	0.25	91	59	16	
		TBHP/ TEPA	10/1 0.2/0.2	99 77	0 4	0 1	89 1.17 121 1.09
	聚乙 醇	TBHP	0.12	0			

1、反应条件:100g反应混合物包含95g蒸馏水,2g水溶性聚合物,4g纯化MMA单体和合适浓度的引发剂。反应在80℃、N₂保护下耗时2小时。

2、D_n和D_v分别代表数均粒径和平均体积粒径。D_n/D_v定义为微球尺寸分布的多分散系数。

3、酪蛋白溶解在0.4wt%碳酸钠饱和溶液中。

[0039] 在一实例中,将自由基引发剂 TBHP 添加到支链聚乙烯亚胺。结果表明,TBHP 在与 PEI 一起使用时,相对于其它引发剂,其效果是最佳的。

[0040] 乙烯单体与催化剂的摩尔比可超过 1000:1。在一实例中,该摩尔比为 5000:1。

[0041] 该反应可能在环境温度下进行,但通常在高温下更加有效,典型的温度为 30 至 95°C。在一实例中,反应在合适的气体(如氮气)保护下,在温度 60 至 85°C 进行 1 至 8 小时。

[0042] 用图 2 中所示方法产生的微球是一种水基核壳型乳液纳米吸收微球,其中,内核主要由疏水性乙烯聚合物和该疏水乙烯单体的接枝共聚物而组成,外壳主要是亲水性的含氮聚合物。在某些实例中,其内核可由聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)组成,其外壳为聚乙烯亚胺。所得微球尺寸的直径范围大约为 100 至 300nm。相对于现有技术(如硅微球)来说,这种核壳微球可以有更大的表面积来进行有效地吸附。这些微球的疏水性内核提供了机械强度,并可以与有机物作用,从而促进有机化合物在其内核和外壳上的界面上的吸附。亲水性的外壳可以通过静电排斥和空间排斥来稳定微球,同时通过络合、静电相互作用以及氢键结合来吸收重金属和有机污染物。因而本发明制成的微球的性质核特点,可以有效地吸附废水中的有机和无机污染物。此外,这些微球能够吸附的量比现有技术的产品多 2 至 4 倍。

[0043] 图 3 是本发明处理渗滤液或其它废水的方法的实例,包括以下步骤:步骤 303,将废水与新鲜微球混合;步骤 308,从中分离出已经吸附污染物的微球;步骤 316,再生微球;步骤 327,将再生微球与废水混合以继续处理过程。

[0044] 将废水与新鲜微球混合的步骤 303 是从首次获得废水的步骤 301 开始的,例如沥滤或排出的废水。如果是渗滤液,其一般可以通过污水溶解获得,这可以通过与混有雨水的固态废弃物中的有机和无机物结合而得到。渗滤液通常含有高浓度的各种污染物,包括氨态氮(NH₃-N)、有机化合物如有机卤化物、脂肪酸,腐殖酸和氯化物。原渗滤液的 NH₃-N 浓度范围为 2500–5000mg/L。化学需氧量(COD)的测量范围可以从 5000 到 20000mg/L。生化需氧量 / 化学需氧量(BOD/COD) 的比率可小于 0.1。渗滤液也可以包含高浓度的非生物降解的化合物,如重金属,包括铅(II)、锌(II)、镉(II)、镍(II)、铜(II)、锰(II)、钴(II)、镧(II)、铁(II)、锡(II)和银(II)。渗滤液可以从下水道系统中导流并收集得到,通过在垃圾填埋坑的底部收集并引导到顶部的回流过程收集,将渗滤液收集储存在罐子中,等。

[0045] 其他废水可从各个行业的渗透或排放中获得,这些行业包括:纸和纸制品制造;化学原料及化学品制造;皮革、毛皮和羽毛产品制造;煤炭开采和洗煤;石油和天然气开采;黑色金属采矿和黑色金属矿石加工;非金属矿石采矿;农业食品加工;食品制造;饮料制造;烟草制造;纺织服装、鞋类和帽子制造;木材加工;木、竹、藤、棕榈和稻草制造;家具制造;媒体印刷和出版;文化、教育和体育活动用品制造;石油加工业;炼焦业;核燃料加工;医药制造;化学纤维制造;橡胶制造;塑料制造;非金属矿产制造;黑色金属冶炼及压延加工;非黑色金属冶炼及压延加工;金属产品制造;通用机械制造;特殊用途的机械制造;运输设备制造;电力机械和设备制造;通信设备,计算机和电子设备制造;测量仪器制造;艺术品制造;废物处理和再利用;电力和热力生产和配送;天然气生产和配送;以及水的生产和配送。

[0046] 在本发明的方法中,废水接下来与微球混合,可根据图 2 中详细描述的方法来进行。可以将原微球加入原废水中进行混合。微球与废水的比例可以从 0.5 至 10g/L,优选 1 至 5g/L。在一实例中,该比率为 4g/L。如果是分批式反应器,混合时的搅拌速率大约为 50

到 500 转 / 分钟, 优选为 150 至 300 转 / 分钟。在一实例中, 该转速为 200 转 / 分钟, 持续 15 分钟。混合可以发生在罐中, 如存储罐或处理罐, 或者也可以在流动过程中进行混合, 如在废水流向某特定场所的过程中, 例如回流。混合也可能通过振荡、搅拌和其他众所周知的方法来进行。

[0047] 本领域众所周知的是: 可以调节搅拌速度、温度和时间, 以满足大规模废水处理的需要, 如罐存的大量废水。本领域普通技术人员知道扩大规模是有效应用本发明的有效方式。

[0048] 由于混合了微球, 在步骤 307 中, 废水中的污染物被吸附到微球上。因为核壳微球的双极性和颗粒较大的表面积以及它们的均一尺寸, 吸附作用可以有效地发生微球的疏水性内核允许微球与废水中有机化合物发生疏水性的相互作用, 促使有机化合物吸附到微球内核或界面上; 而其亲水性可以通过络合, 有效地吸附废水中的重金属化合物, 并通过静电作用和氢键键合来吸附有机和无机污染物。因此, 这些微球能够处理废水中的无机和有机化合物。

[0049] 然后在步骤 308 中, 将吸附了污染物的微球从处理过的废水中分离, 例如通过离心。而在实验室环境和批量处理操作中, 如果用离心的分离方法, 离心机可以以 4000 到 10000 转 / 分钟的速率运行 3 至 15 分钟。在一实例中, 离心机速度可以在 8000 转 / 分钟运行 8 分钟。在另一实例中, 离心速度可以为 8000 转 / 分钟, 离心时间为 5 分钟。

[0050] 在一实例中, 上清液可以在离心步骤 308 后进行收集, 上清液从处理过的废水中离心出来。可以对上清液进行化学需氧量(COD) 和 NH₃-N 分析。这一分析是为了研究废水中有机和无机化合物被清除的程度而进行的。

[0051] 在另一实例中, 可在步骤 309 中加水到处理后的微球中来尽量清洗微球。可适用的水的类型可以包括蒸馏水、去离子水和双蒸水。洗涤产生的上清液可以除掉。可分析去除的上清液的化学需氧量(COD) 和 NH₃-N。经过处理的微球可洗一次以上, 优选是 2 至 4 次, 以尽量去除颗粒上未被吸附的污染物。但是, 用水洗涤不是微球再生或处理的必要步骤。

[0052] 然后, 在步骤 316 中, 这些微球可以被再生。首先, 在步骤 317 中可以在清洗后的微球中加入一种溶液。该溶液可以为酸性, pH 值介于 1 至 6 之间。在一实例中, 其 pH 值为 2。适合的溶液包括盐酸、硫酸和硝酸等。在加入微球之后, 可以调节溶液的 pH 值使得它一直低于 7。

[0053] 再生步骤发生在将微球混合到酸性溶液的过程中, 这一过程在 200-1000 转 / 分钟的搅拌速度下持续一段适当的时间。在一实例中, 混合过程为 1 小时。混合的方式有离心、水浴、浸泡、搅拌和振荡等。再生微球可以通过离心和用水多次洗涤来回收, 优选 4 至 7 次。在一实例中, 离心进行了 5 次。在整个再生过程中, 需要监测该溶液的 pH 值并控制其保持在 6 或以下。

[0054] 紧接着再生步骤 316, 在步骤 319 中将水加到再生的微球中, 并在步骤 323 中去除上清液。在一实例中, 可对上清液进行化学需氧量(COD) 和 NH₃-N 测定。

[0055] 在步骤 327 中, 将再生后的微球随后与其它批次废水混合。

[0056] 本发明的方法能够多次使用。这使得对废水, 尤其是渗滤液, 进行处理的实施成本低且效率高。在一实例中, 用来处理废水或渗滤液的微球被再生至少 10 次。在另一件实例中, 微球被再生 10 次。而在另一实例中, 微球可能被再生 7-10 次。

[0057] 实例

[0058] 下面是批量处理的实例,本领域技术人员根据自己所掌握的知识能够利用本实例,且可根据效率和最低生产量要求来扩大其规模。

[0059] 所得的原渗滤液含有多种有机化合物,如石油和脂肪。渗滤液的化学需氧量(COD)测定为7316mg/L, NH₃-N测定为999mg/L,生化需氧量(BOD)测定为530mg/L。

[0060] 在200ml的渗滤液中按4g/L的比率加入原微球,该原微球由PMMA(内核)和PEI(外壳)组成。该混合物在室温下以150转/分钟搅拌15分钟,然后在8000转/分钟离心8分钟来分离微球和处理后的渗滤液。收集处理后的渗滤液进行COD和NH₃-N分析。将与收集到的渗滤液体积相等的大量去离子水与微球混合,并以8000转/分钟离心5分钟。将去离子水倾倒出来。这一过程再反复进行4次,从而除去未被吸附的渗滤液。

[0061] 可在用过的微球中加入pH值等于2的盐酸(HCl)溶液。调节溶液pH值,保持其等于2。以200-1000转/分钟的搅拌速度,搅拌混合物1个小时才能完全释放吸附到微球上的渗滤液。再生颗粒通过反复洗涤和离心5次进行纯化。然后获得再生颗粒,并用于之后的渗滤液处理循环,即将微球中加入200ml新的渗滤液中。

[0062] 上述实验还可采用PMMA(内核)和壳聚糖(外壳)制成的微球进行。

[0063] 该微球可用于处理和再生10次。图4所示为通过化学需氧量(COD)检测的微球的去除效率,其中经过11个周期的微球的效率仍然保持在30-40%之间。图5所示为通过NH₃-N检测的微球的去除效率,其中经过了11个周期,微球的再生效率仍然保持在40-50%之间。图6所示为通过NH₃-N检测的在渗滤液处理后微球的再生效率,经过10次再生后,微球的效率仍然保持在80-90%之间。

[0064] 图7所示为通过化学需氧量(COD)检测的处理后渗滤液微球的再生效率,经过10次再生后,微球的去除效率仍然保持在60-80%之间。图8所示为新微球和经过10个再生循环后的微球的电镜对比图。

[0065] 以上结合附图对本发明的实施方式进行了说明,应该理解为本发明不局限于这些具体的实施方式,本领域技术人员,在不背离本发明权利要求确定的宗旨和涵盖范围的前提下对其进行的多种变换与修改都是有效的。

[0066] 在诠释所附的权利要求时,应该理解的是:

[0067] a)词语“包括”不排除存在所给权利要求中没有列出的其它组分或步骤;

[0068] b)加在元件前的词语“一”,并不排除存在大量这样的元件;

[0069] c)权利要求中任何提及的符号不限制其范围;

[0070] d)除非另有明确的规定,其中公开的任何装置及其部分可以合并在一起或进一步划分;且

[0071] e)除非有明确地指出,这里的进程和步骤都没有特定的顺序。

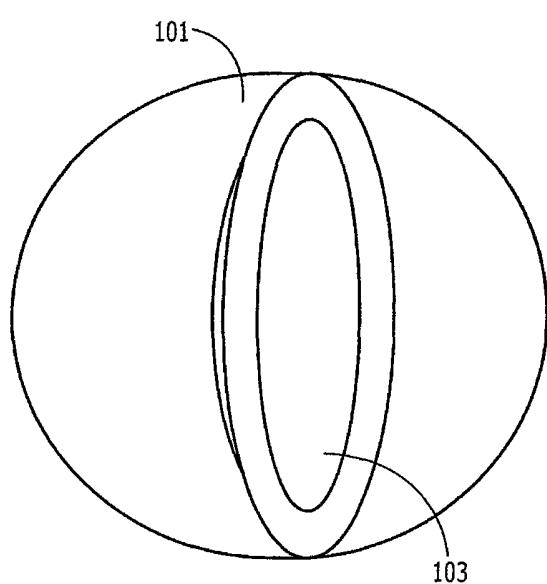


图 1

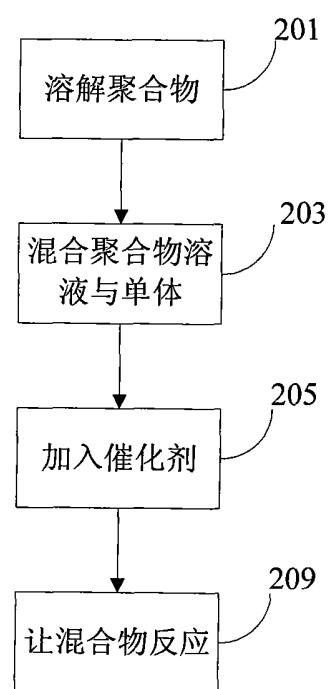


图 2

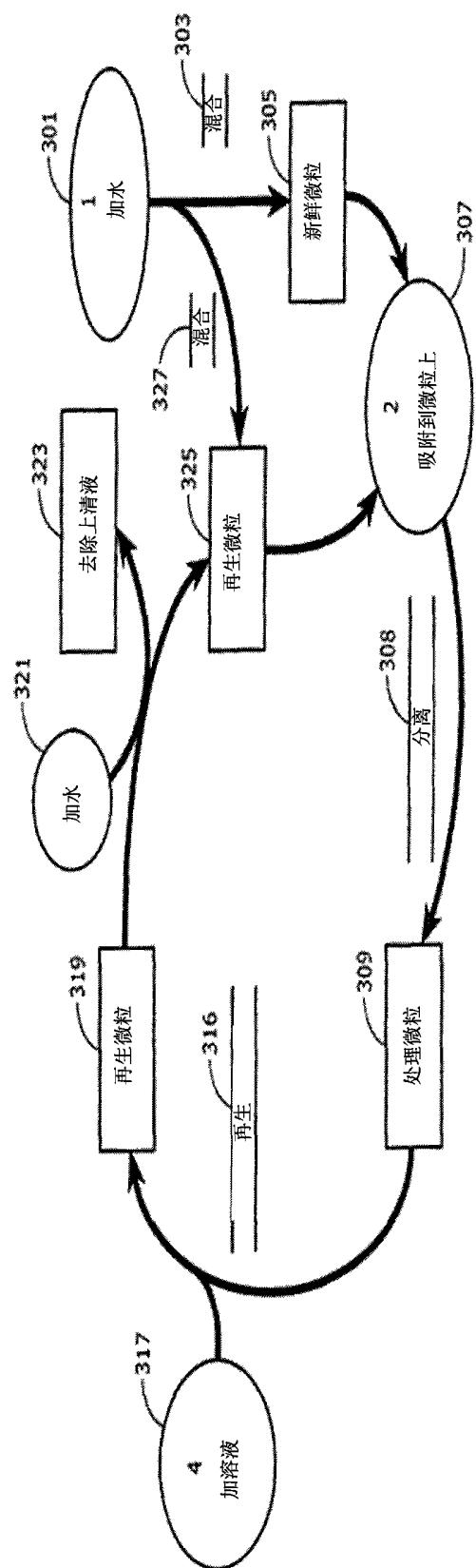


图 3

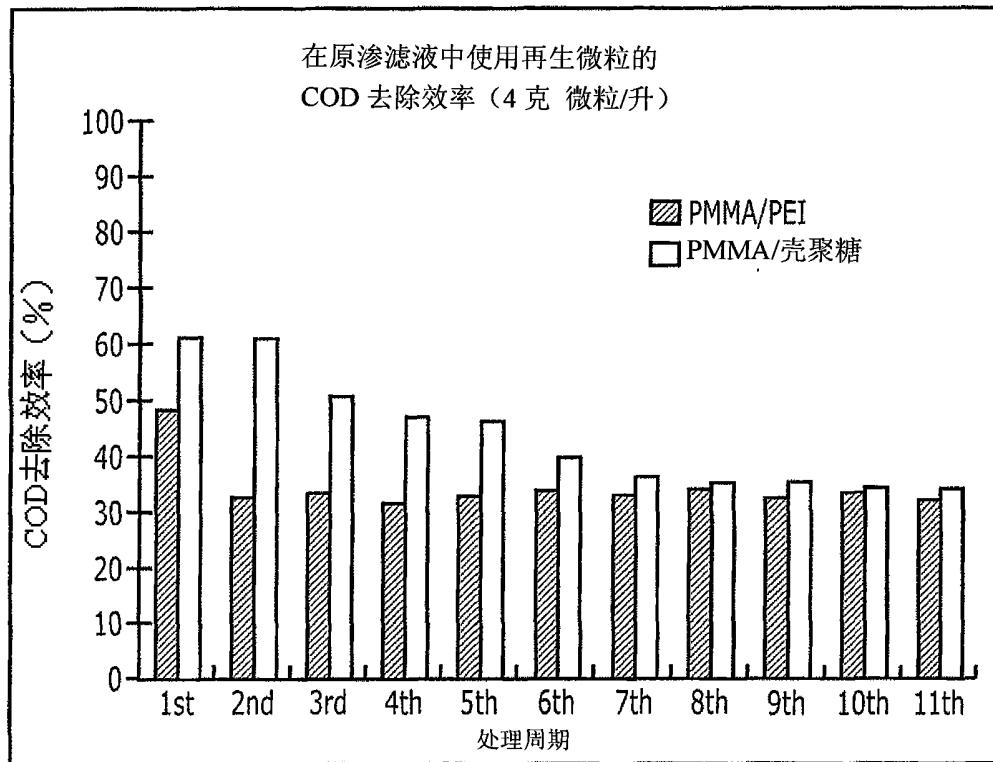


图 4

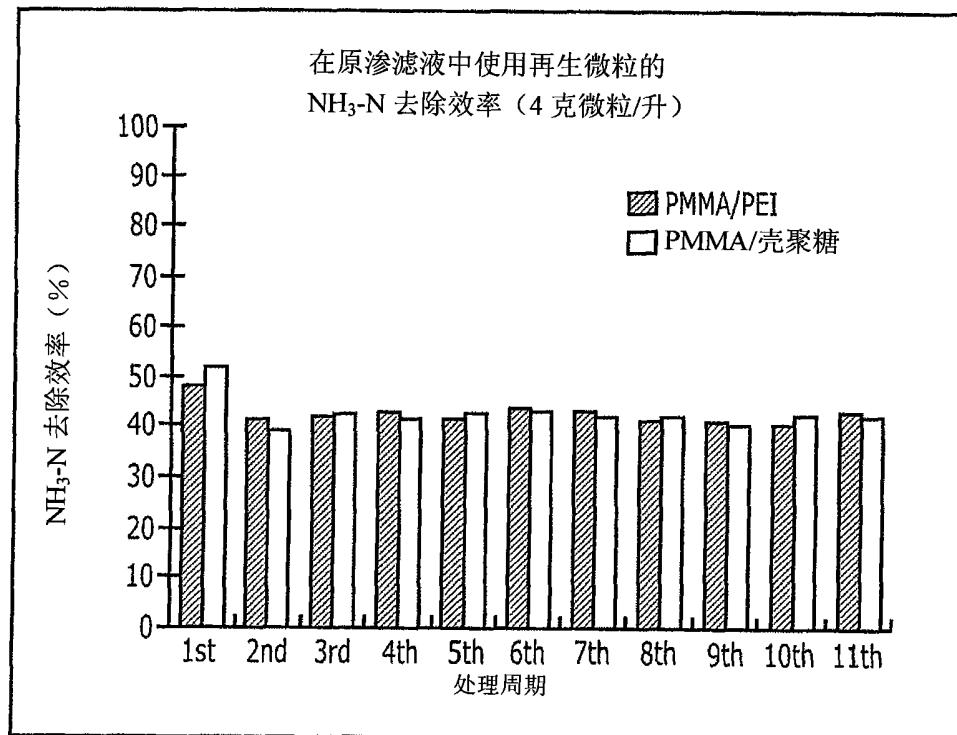


图 5

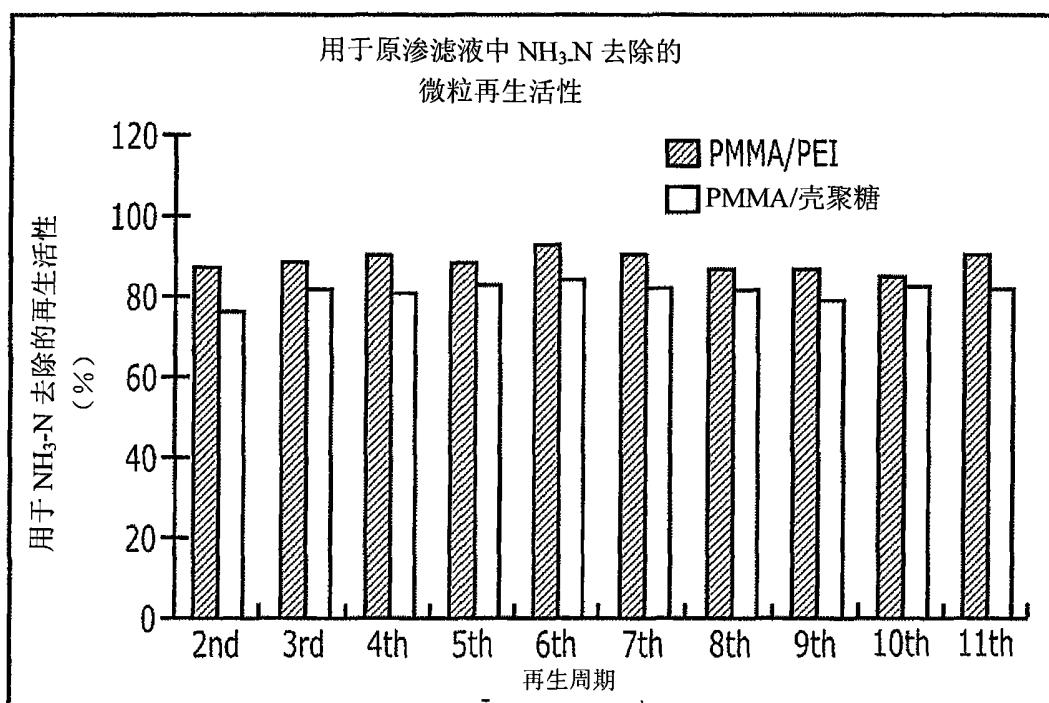


图 6

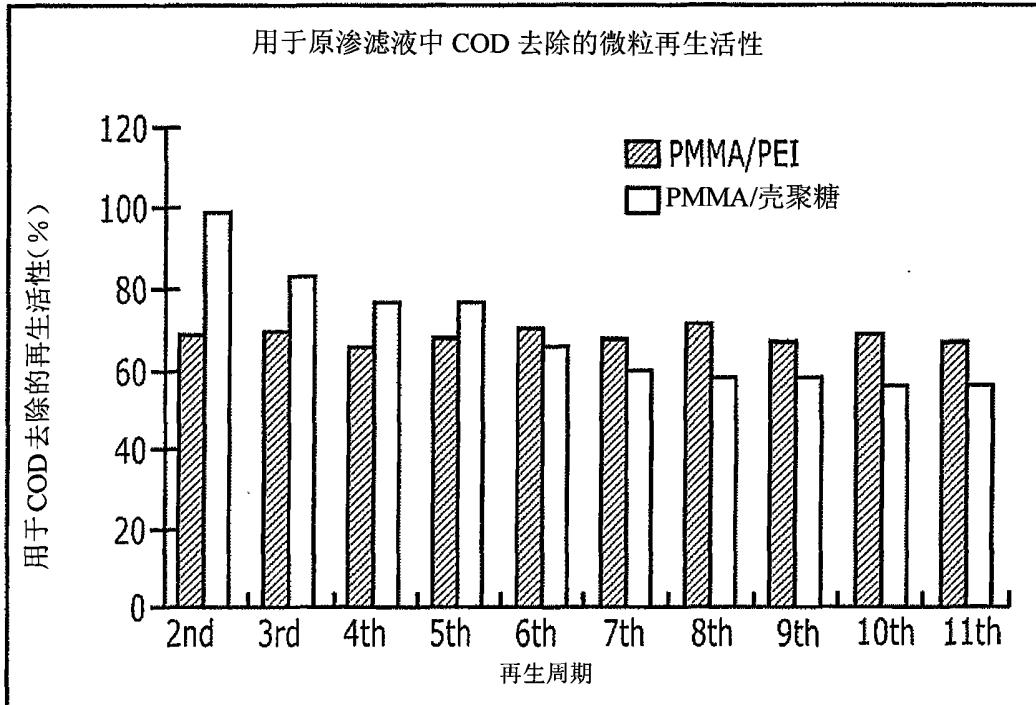


图 7

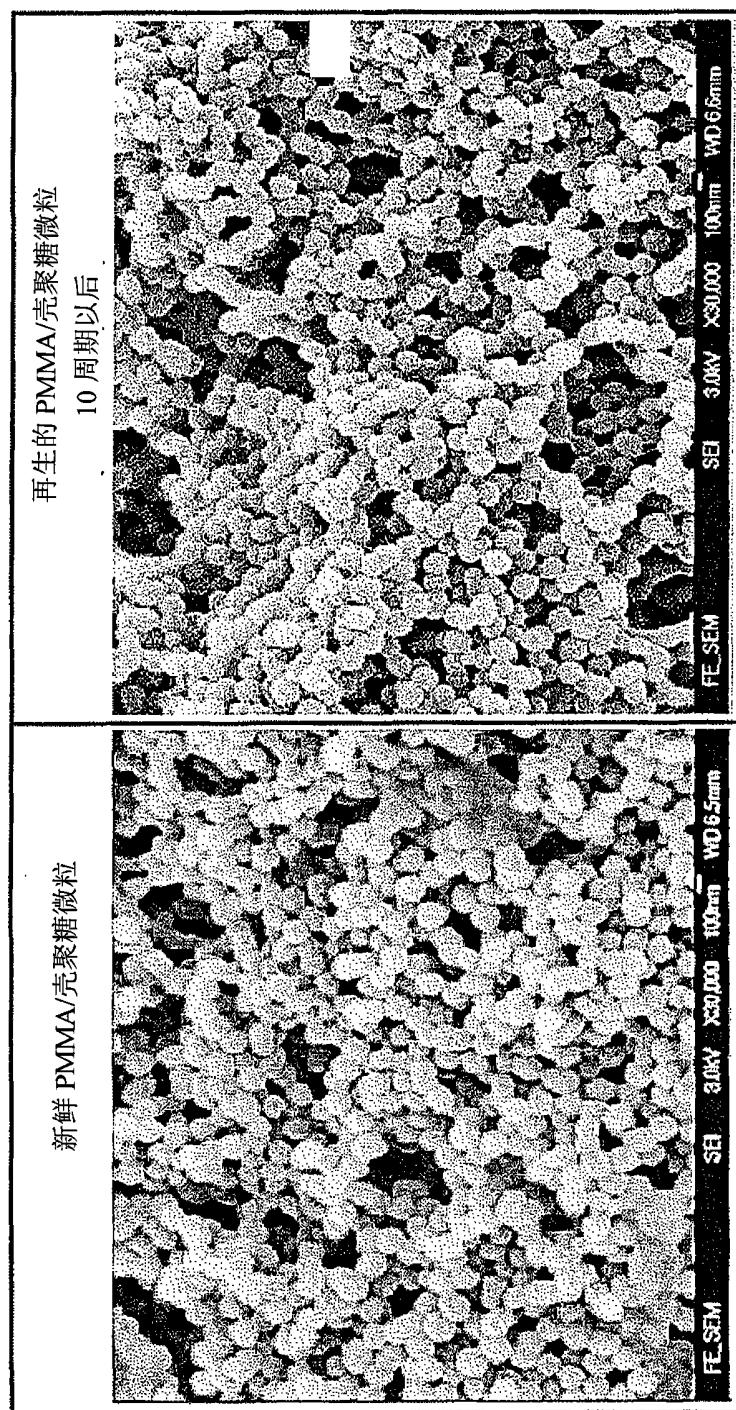


图 8