



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110153157 B

(45)授权公告日 2020.09.11

(21)申请号 201910327016.6

CN 104495745 A,2015.04.08

(22)申请日 2019.04.23

CN 102838105 A,2012.12.26

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 103920704 A,2014.07.16

申请公布号 CN 110153157 A

CN 102583689 A,2012.07.18

(43)申请公布日 2019.08.23

CN 108380655 A,2018.08.10

(73)专利权人 中南大学

CN 106365244 A,2017.02.01

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

CN 102627360 A,2012.08.08

JP S6214994 A,1987.01.23

JP H0466191 A,1992.03.02

(72)发明人 胡文吉豪 韩海生 胡岳华
都淳杰 孙伟 王丽 杨越 孙磊
曹建 刘润清 卫召 王若林
孙文娟 岳彤 刘若华

艾翠玲.纳米铁氧化物吸附处理重金属废水的研究进展.《化工环保》.2015,第35卷(第6期),
傅平丰等.多孔铁炭微电解填料的制备及其对水中Pb²⁺的吸附特性.《过程工程学报》.2016,第16卷(第4期),

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

冯婧微等.纳米零价铁的改性及其应用研究进展.《材料导报》.2014,第28卷(第8期),

代理人 张伟 魏娟

张婵等.纳米金属氧化物去除水体重金属的研究进展.《化学与生物工程》.2014,第31卷(第3期),

(51)Int.Cl.

B09C 1/00(2006.01)

审查员 张娟

(56)对比文件

CN 104276646 A,2015.01.14

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种多孔铁基吸附材料及其制备方法和在重金属污染土壤修复中的应用

(57)摘要

本发明公开了一种多孔铁基吸附材料及其制备方法和在重金属污染土壤修复中的应用。将铁碳粉置于氧化性溶液中浸泡,得到氧化改性铁碳粉,在氧化改性铁碳粉表面均匀撒上易电离盐类后,置于空气气氛中自然反应,即得多孔铁基吸附材料。多孔铁基吸附材料表面为疏松多孔三氧化二铁,具有大比表面积,大大增加了吸附活性位点,同时具有强磁性,将多孔铁基吸附材料与重金属污染土壤充分混匀接触后,通过磁分离将铁基吸附剂从土壤中分离,从而使重金属污染土壤得以有效修复。多孔铁基吸附材料的制备方法操作简单,生产成本低,过程可控,满足工业大范围生产及推广使用要求。

CN 110153157 B

1. 一种多孔铁基吸附材料的制备方法,其特征在于:将铁碳粉置于氧化性溶液中浸泡3~8分钟,得到氧化改性铁碳粉,在氧化改性铁碳粉表面均匀撒上易电离盐类后,置于空气气氛中自然反应,即得;

所述铁碳粉为流态化焙烧工艺制备的超细铁碳粉,粒径小于0.074mm,碳含量为2~4wt%,金属杂质含量不高于2wt%;

所述氧化性溶液包括双氧水溶液和/或次氯酸溶液;氧化性溶液的质量百分比浓度范围在10~30%之间。

2. 根据权利要求1所述的一种多孔铁基吸附材料的制备方法,其特征在于:所述易电离盐类包括氯化钠和/或硫酸钠。

3. 根据权利要求1所述的一种多孔铁基吸附材料的制备方法,其特征在于:所述易电离盐类的用量为氧化改性铁碳粉质量的10~20%。

4. 一种多孔铁基吸附材料,其特征在于:由权利要求1~3任一项所述方法制备得到。

5. 权利要求4所述多孔铁基吸附材料在重金属污染土壤修复中的应用,其特征在于:应用于土壤中重金属的吸附。

6. 根据权利要求5所述多孔铁基吸附材料在重金属污染土壤修复中的应用,其特征在于:将多孔铁基吸附材料均匀加入土壤中,再加水至土壤含水量饱和,静置,磁选分离回收负载重金属的多孔铁基吸附材料。

7. 根据权利要求6所述多孔铁基吸附材料在重金属污染土壤修复中的应用,其特征在于:静置时间为1小时以上。

一种多孔铁基吸附材料及其制备方法和在重金属污染土壤修复中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种吸附材料,特别涉及一种多孔状铁基吸附材料,还涉及多孔铁基吸附材料在重金属污染土壤修复中的应用,属于污染土壤治理领域。

背景技术

[0002] 土壤是人类生产活动的重要物质基础,由于近些年人类社会的进步,各种高强度的社会活动使土地污染面积增大,土壤污染物超标,危害逐渐加重。土壤中的有害物质尤其是不能被微生物分解氧化的重金属通过食物链在人体内蓄积,对人类的生产活动产生了严重的影响。由于土壤污染具有不可逆性、长期性、滞后性和隐蔽性。因此,对污染的土壤进行有效的修复以实现农业现代化发展是社会经济持续发展的必要前提。

[0003] 我国土壤中的重金属污染主要包括铬(Cr)、汞(Hg)、铅(Pb)、铜(Cu)、镍(Ni)等污染,砷虽不属于重金属,但其行为、危害及来源均与重金属相似,因此通常列入重金属类中进行讨论。我国约有20%的农业耕地受到重金属污染,每年损失粮食1000多万吨。治理土壤重金属污染主要是通过改变重金属在土壤中的存在形态使其固定,降低其在环境中的迁移性和生物可利用性。通过物理、化学生物等方法,大幅去除土壤中的重金属,从而使其在土壤中含量接近背景值。传统的土壤修复技术主要包括换土、深耕、淋洗、钝化和生物修复,而性价比高,环境友好、高效率的新型土壤修复技术急需开发。

发明内容

[0004] 为解决现有技术中重金属及砷污染土壤处理成本高,操作复杂等问题,本发明的第一个目的是在于提供一种多孔状铁基吸附材料,该材料表面具有多孔结构,比表面大,对重金属及砷的吸附能力强,同时具有磁性,可以通过磁选分离回收,是较为理想的重金属污染土壤修复材料。

[0005] 本发明的第二个目的在于提供一种操作简单、低成本、条件温和的制备多孔状铁基吸附材料的方法,该方法有利于工业化生产。

[0006] 本发明的第三个目的是在于提供一种多孔状铁基吸附材料在重金属污染土壤修复中的应用,将其添加在土壤中,对土壤中游离态重金属及砷具有较强的吸附和富集作用,且吸附材料可以磁选分离回收,从而使受污染的土壤中的有害元素通过多次磁选逐渐恢复至土壤背景值,阻止重金属从土壤迁移转化到植物,放置重金属的生物富集和放大,特别是多孔状铁基吸附材料可以通过化学脱附手段清洗后可重复利用,有利于推广应用。

[0007] 为了实现上述技术目的,本发明提供了一种多孔铁基吸附材料的制备方法,该方法是将铁碳粉置于氧化性溶液中浸泡,得到氧化改性铁碳粉,在氧化改性铁碳粉表面均匀撒上易电离盐类后,置于空气气氛中自然反应,即得。

[0008] 优选的方案,所述铁碳粉为流态化焙烧工艺制备的超细铁碳粉,粒径小于0.074mm,碳含量为2~4wt%,金属杂质含量不高于2wt%。金属杂质如少量的铜、锌等。本发

明优选采用流态化焙烧工艺制备的超细铁碳粉,流态化焙烧工艺可直接利用粉矿,不需要造块、炼焦等复杂流程,减少了污染和能耗,生产效率较高,成本低。流态化焙烧已广泛应用于矿冶领域,可通过氢气、煤气、天然气等将铁精矿还原至铁粉。

[0009] 优选的方案,所述氧化性溶液包括双氧水溶液和/或次氯酸溶液。氧化性溶液的质量百分比浓度范围在10~30%之间。理论上可以将铁氧化成三氧化二铁的氧化剂均适合本发明方案,优选常见的双氧水和次氯酸。

[0010] 优选的方案,浸泡时间为3~8分钟。

[0011] 优选的方案,所述易电离盐类包括氯化钠和/或硫酸钠。易电离盐类主要指的是在水中很容易完全电离的强电解质盐,采用易电离盐可以在铁碳粉表面提供大量自由移动的离子以构成原电池,加快多孔铁基吸附材料的制备过程,同时生成的孔状结构更发达,表面更粗糙。优选采用氯化钠或硫酸钠。如果不添加易电离盐类或者添加量降低,铁碳粉表面的反应速率很慢,且表面孔状结构不明显,粗糙度降低。

[0012] 优选的方案,所述易电离盐类的用量为氧化改性铁碳粉质量的10~20%。

[0013] 优选的方案,制备的多孔铁基吸附材料在使用之前经过弱磁磁场初步磁选,磁场强度不应高于1000Gs,以保证铁基土壤修复剂具有足够的磁性。

[0014] 本发明还提供了一种多孔铁基吸附材料,其由上述方法制备得到。

[0015] 本发明的多孔铁基吸附材料表面氧化为疏松多孔的三氧化二铁,极大地提高了吸附剂的比表面积,增加了吸附剂的表面活性位点,且多孔铁基吸附材料具有强磁性,易于被磁选分离。

[0016] 本发明还提供了多孔铁基吸附材料在重金属污染土壤修复中的应用,将其应用于土壤中重金属和/或砷的吸附。

[0017] 优选的方案,将多孔铁基吸附材料均匀加入土壤中,再加水至土壤含水量饱和,静置,磁选分离回收负载重金属和/或砷的多孔铁基吸附材料。通过将多孔铁基吸附材料与重金属污染土壤充分混匀接触后,游离态重金属和砷被多孔铁基吸附材料吸附和富集,而通过磁选分离将负载了重金属和砷的多孔铁基吸附材料从土壤中分离,从而使重金属污染土壤得以有效修复,通过多次重复操作后,可以将重金属污染土壤恢复至背景值。

[0018] 优选的方案,静置时间为1小时以上;较优选为2h以上。以保证多孔铁基吸附材料充分吸附重金属和砷。

[0019] 优选的方案,多孔铁基吸附材料在土壤中的添加量根据重金属污染程度来实际添加。多孔铁基吸附材料适应各种不同程度重金属污染的土壤修复。

[0020] 优选的方案,负载重金属和砷的多孔铁基吸附材料可通过化学解吸方法使重金属脱附,使修复剂可重复使用。解吸过程主要通过调节溶液pH将原本吸附在多孔铁基吸附材料上的重金属和砷解吸下来。如可将吸附有铅的多孔铁基吸附材料置于pH大于10的碱性条件下,使铅离子生成沉淀且而从铁基吸附材料上脱离。

[0021] 优选的方案,多孔铁基吸附材料可用来吸附土壤中的有害元素砷、铬、铅、镍、汞、镉等。

[0022] 本发明的多孔铁基吸附材料的制备方法包括如下具体步骤:

[0023] 1) 选取经流态化焙烧制得的超细铁碳粉为原材料;

[0024] 2) 将铁碳粉置于强氧化剂溶液(如双氧水溶液)中浸泡5分钟后,将氧化剂溶液倒

出,保留氧化改性的铁碳粉;

[0025] 3) 在氧化改性的铁碳粉表面均匀撒上少量易电离盐类(如氯化钠);

[0026] 4) 将撒了盐的氧化改性的铁碳粉置于通风处,充分接触反应,直至完全风干;

[0027] 5) 将制备的多孔铁基吸附材料经弱磁选初步筛选。

[0028] 本发明的多孔铁基吸附材料用于修复重金属污染土壤的方法:

[0029] 1) 将多孔铁基吸附材料通过翻耕方式置于待修复的重金属污染土壤中,并加入清水使土壤润湿直至土壤含水量饱和,混匀后保持1h以上;

[0030] 2) 通过强磁将铁基土壤修复剂选出,从而达到降低土壤中重金属等污染物含量的目的。

[0031] 相对现有技术,本发明技术方案带来的有益技术效果:

[0032] 本发明的多孔状铁基吸附材料具有特殊的结构,其表面具有多孔结构,比表面大,能够暴露更多的吸附活性位点,对重金属及砷的吸附能力强,同时具有强磁性,可以通过磁选分离回收,是一种理想的重金属污染土壤修复材料。

[0033] 本发明的多孔状铁基吸附材料的制备采用现有的铁碳粉作为基础原料,成本低,通过简单氧化改性即可得到多孔状铁基吸附材料,操作简单、低成本、条件温和,有利于工业化生产。

[0034] 本发明的多孔状铁基吸附材料作为重金属和砷的吸附材料用于重金属污染土壤修复,其对不同污染程度的重金属污染土壤适应性强,将其添加在土壤中,对土壤中游离态重金属及砷具有较强的吸附和富集作用,且吸附材料可以磁选分离回收,从而使受污染的土壤中的有害元素通过多次磁选逐渐恢复至土壤背景值,阻止重金属从土壤迁移转化到植物,放置重金属的生物富集和放大。

[0035] 本发明的多孔状铁基吸附材料在吸附了重金属和砷后易于通过化学脱附手段清洗后可重复利用,降低使用成本,有利于推广应用。

附图说明

[0036] 【图1】为多孔铁基土壤修复剂的制备流程图。

具体实施方式

[0037] 以下实施例旨在进一步说明本发明内容,而不是限制本发明权利要求的保护范围。

[0038] 实施例1

[0039] 将10g流态化制备的超细铁碳粉作为原材料置于30%浓度的双氧水中浸泡5分钟,将上层清液倒出并将铁碳粉上均匀撒上1g氯化钠粉末,并将混匀的铁碳粉置于通风处,使空气与铁碳粉充分接触氧化,直至完全风干,将制备的多孔铁基修复剂经1000高斯磁选机初步筛选,将得到的多孔铁基土壤修复剂置于10g土壤中,加入清水使土壤充分润湿直至土壤含水量达到饱和,通过搅拌器搅拌120分钟。通过强磁将多孔铁基土壤修复剂选出,从而测量土壤中的砷含量。

	元素	反应前 (mg/Kg)	反应后 (mg/Kg)
[0040]	砷	20	10

[0041] 实施例2

[0042] 将10g流态化制备的超细铁碳粉作为原材料置于30%浓度的双氧水中浸泡5分钟，将上层清液倒出并将铁碳粉上均匀撒上1g硫酸钠粉末，并将混匀的铁碳粉置于通风处，使空气与铁碳粉充分接触氧化，直至完全风干，将制备的多孔铁基修复剂经1000高斯磁选机初步筛选，将得到的多孔铁基土壤修复剂置于10g土壤中，加入清水使土壤充分润湿直至土壤含水量达到饱和，通过搅拌器搅拌120分钟。通过强磁将多孔铁基土壤修复剂选出，从而测量土壤中的铬含量。

	元素	反应前 (mg/Kg)	反应后 (mg/Kg)
[0043]	铬	73	52

[0044] 实施例3

[0045] 将10g流态化制备的超细铁碳粉作为原材料置于20%浓度的双氧水中浸泡5分钟，将上层清液倒出并将铁碳粉上均匀撒上1g氯化钠粉末，并将混匀的铁碳粉置于通风处，使空气与铁碳粉充分接触氧化，直至完全风干，将制备的多孔铁基修复剂经1000高斯磁选机初步筛选，将得到的多孔铁基土壤修复剂置于10g土壤中，加入清水使土壤充分润湿直至土壤含水量达到饱和，通过搅拌器搅拌120分钟。通过强磁将多孔铁基土壤修复剂选出，从而测量土壤中的汞含量。

	元素	反应前(mg/Kg)	反应后(mg/Kg)
[0046]	汞	7	3

[0047] 实施例4

[0048] 将10g流态化制备的超细铁碳粉作为原材料置于30%浓度的双氧水中浸泡5分钟，将上层清液倒出并将铁碳粉上均匀撒上1g氯化钠粉末，并将混匀的铁碳粉置于通风处，使空气与铁碳粉充分接触氧化，直至完全风干，将制备的多孔铁基修复剂经1000高斯磁选机初步筛选，将得到的多孔铁基土壤修复剂置于10g土壤中，加入清水使土壤充分润湿直至土壤含水量达到饱和，通过搅拌器搅拌120分钟。通过强磁将多孔铁基土壤修复剂选出，从而测量土壤中的铅含量。

	元素	反应前(mg/Kg)	反应后(mg/Kg)
[0049]	铅	87	60

[0050] 实施例5

[0051] 将10g流态化制备的超细铁碳粉作为原材料置于30%浓度的双氧水中浸泡5分钟，将上层清液倒出并将铁碳粉上均匀撒上1g氯化钠粉末，并将混匀的铁碳粉置于通风处，使空气与铁碳粉充分接触氧化，直至完全风干，将制备的多孔铁基修复剂经1000高斯磁选机初步筛选，将得到的多孔铁基土壤修复剂置于10g土壤中，加入清水使土壤充分润湿直至土

壤含水量达到饱和,通过搅拌器搅拌120分钟。通过强磁将多孔铁基土壤修复剂选出,从而测量土壤中的镉含量。

	元素	反应前(mg/Kg)	反应后(mg/Kg)
[0052]	镉	56	20

[0053] 实施例6

[0054] 将10g流态化制备的超细铁碳粉作为原材料置于30%浓度的双氧水中浸泡5分钟,将上层清液倒出并将铁碳粉上均匀撒上0.5g氯化钠粉末,并将混匀的铁碳粉置于通风处,使空气与铁碳粉充分接触氧化,直至完全风干,将制备的多孔铁基修复剂经1000高斯磁选机初步筛选,将得到的多孔铁基土壤修复剂置于10g土壤中,加入清水使土壤充分润湿直至土壤含水量达到饱和,通过搅拌器搅拌120分钟。通过强磁将多孔铁基土壤修复剂选出,从而测量土壤中的镉含量。

	元素	反应前(mg/Kg)	反应后(mg/Kg)
[0055]	镉	56	34

[0056] 实施例7

[0057] 将10g流态化制备的超细铁碳粉作为原材料置于30%浓度的双氧水中浸泡5分钟,将上层清液倒出并将铁碳粉上均匀撒上1g氯化钠粉末,并将混匀的铁碳粉置于通风处,使空气与铁碳粉充分接触氧化,直至完全风干,将制备的多孔铁基修复剂经1000高斯磁选机初步筛选,将得到的多孔铁基土壤修复剂置于10g土壤中,加入清水使土壤充分润湿直至土壤含水量达到饱和,通过搅拌器搅拌120分钟。通过强磁将多孔铁基土壤修复剂选出,从而测量土壤中的铅含量。

[0058] 将强磁选出的多孔铁基土壤修复剂置于pH=10的溶液中,在400转/分的搅拌强度下搅拌10分钟,使铅离子从多孔铁基修复剂上脱附下来,通过磁选将解吸后的多孔铁基土壤修复剂选出,并再次置于10g待修复的土壤中,加入清水使土壤充分润湿直至土壤含水量达到饱和,通过搅拌器搅拌120分钟,通过强磁将多孔铁基土壤修复剂选出,从而测量土壤中的铅含量。

		铅元素	
		反应前(mg/Kg)	反应后(mg/Kg)
[0059]	初次使用	87	60
	解吸后		
	再次使用	87	62

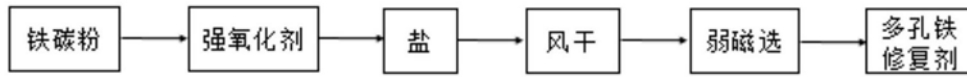


图1