(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112028131 B
(45)授权公告日 2024.03.12

(21)申请号 202010911917.2
(22)申请日 2020.09.02
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112028131 A
(43)申请公布日 2020.12.04
(66)本国优先权数据
202010545767.8 2020.06.16 CN
(73)专利权人 暨南大学
地址 510632 广东省广州市黄埔大道西601号
专利权人 宝航环境修复有限公司
(72)发明人 刘娜 王金鑫 曲丹
(74)专利代理机构 深圳市韦恩肯知识产权代理有限公司 44375
专利代理师 李华双
(51)Int.Cl.
C01G 49/12(2006.01)
C02F 1/70(2006.01)
C02F 101/36(2006.01)
(56)对比文件
CN 104492461 A,2015.04.08
CN 106077624 A,2016.11.09
CN 107000064 A,2017.08.01
CN 107108259 A,2017.08.29
CN 1097768 A,1995.01.25
CN 110894084 A,2020.03.20
US 2003192832 A1,2003.10.16
US 2015273546 A1,2015.10.01
US 2017297931 A1,2017.10.19
CN 110862137 A,2020.03.06
CN 107081125 A,2017.08.22
CN 107032474 A,2017.08.11
CN 110115972 A,2019.08.13
WO 2012164131 A1,2012.12.06
Mandal S et al..Hierarchical porous structured polysulfide supported nZVI/biochar and efficient immobilization of selenium in the soil.《SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT》.2019,第708卷全文.
高艳娇;刘瑞;赵丽红;肖静;张鑫.零价铁柱还原三氯乙烯及零价铁表面特性研究.科学技术与工程.2016,(第30期),全文.
审查员 郑津

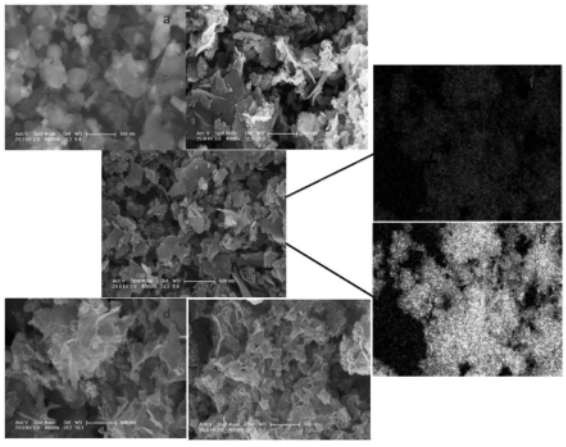
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种硫化纳米零价铁及其制备方法和用途

(57)摘要

本发明提供了一种硫化纳米零价铁的制备方法,所述制备方法是采用多硫化物对纳米零价铁进行改性后得到所述硫化纳米零价铁。该制备方法操作简单方便,成本低,获得的硫化纳米零价铁含有多种铁硫化物,便于在不同的环境条件中使用。本发明还提供了采用上述方法制备的硫化纳米零价铁,该硫化纳米零价铁具有使用简便易管理、对三氯乙烯去除率高、对三氯乙烯的去除效果不受pH环境的影响、可重复使用性好等优点,具有广泛的应用前景。



CN 112028131 B

1.一种硫化纳米零价铁在去除水中三氯乙烯的用途,其中所述硫化纳米零价铁的制备方法是采用多硫化物对纳米零价铁进行改性后得到所述硫化纳米零价铁;

所述制备方法包括以下步骤:

(1)分别配制含有多硫化物和硼氢化盐的混合溶液,以及铁盐溶液;

(2)将步骤(1)配制的含有多硫化物和硼氢化盐的混合溶液逐滴加入至步骤(1)配制的铁盐溶液中进行反应,得到含有硫化纳米零价铁的悬浮液;

(3)从步骤(2)得到的悬浮液中分离出硫化纳米零价铁,得到所述硫化纳米零价铁;

所述步骤(1)中多硫化物为多硫化钠、多硫化钾和多硫化钙中的至少一种;所述步骤(1)中硼氢化盐为硼氢化钠和硼氢化钾中的至少一种;所述步骤(1)中铁盐为氯化铁、硫酸铁和硝酸铁中的至少一种;所述步骤(1)中混合溶液的溶剂为脱氧的水,所述步骤(1)中铁盐溶液的溶剂为脱氧的水;

所述步骤(1)中混合溶液中多硫化物的浓度为0.010-0.017mol/L;所述步骤(1)中混合溶液中硼氢化盐的浓度为0.8mol/L;所述步骤(1)中铁盐溶液的浓度为0.5mol/L;

所述步骤(2)中多硫化物与铁盐的摩尔比为0.060:1-0.102:1;所述步骤(2)中硼氢化盐与铁盐的摩尔比为4.8:1;

所述步骤(2)中混合溶液与铁盐溶液的体积比为3:1;

所述步骤(2)中反应温度为25℃,反应时间为1小时;所述步骤(2)中反应是在氮气和氢气混合的厌氧气氛下进行的;所述步骤(2)中逐滴加入的速度为180滴/分钟。

2.根据权利要求1所述的硫化纳米零价铁在去除水中三氯乙烯的用途,其特征在于,所述硫化纳米零价铁的粒径为100-500nm。

一种硫化纳米零价铁及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明具体涉及一种硫化纳米零价铁及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 三氯乙烯(TCE)自上个世纪开始被广泛应用于工业和医学,我国于上世纪七八十年代才开始大规模生产和使用三氯乙烯,三氯乙烯被大量用作麻醉剂、防腐剂、干洗剂和工业溶剂。三氯乙烯具有密度大于水、在水中溶解度低、粘度小及易挥发等特点,在地下含水层中随地下水迁移形成羽状污染区域,导致污染区域供水井关闭,并在羽流上方的建筑物中产生蒸汽侵入问题,同时三氯乙烯也易受重力影响进行垂向迁移,导致三氯乙烯穿透隔水底板而在更深部的含水层底部富集,因此,三氯乙烯渗漏量即使很小,也可能在地下造成大面积的污染。此外,三氯乙烯具有较大的毒性和一定的生物积累性,对人体和其他生物的健康造成威胁。三氯乙烯的意外泄漏和过去不合理的处置造成了严重的土壤和地下水污染,导致了世界范围的环境问题。

[0003] 目前,生物修复对策和物理化学方法已被广泛应用于修复被三氯乙烯污染的土壤或地下水中,其中物理化学方法因其去除效率高、速率快等特点被大量研究,如吸附法、催化法、高级还原法和高级氧化去除法等。然而,三氯乙烯在水中被含水介质吸附时易受到水分子的竞争而处于劣势,且吸附量随着pH值和三氯乙烯初始浓度的增加而降低。此外,高级氧化还原法工艺复杂,经济耗费高,三氯乙烯去除率存在差异。因此,在实际应用中要综合考虑去除效率、处理过程的简单性、经济可行性、环境适应性和安全性等多种因素。

[0004] 近年来,纳米零价铁粒子因其比表面积大、腐蚀反应速度快、成本效益高、环境友好等优点,被广泛用于去除地下水中的三氯乙烯。但是,纳米零价铁去除三氯乙烯的方法仍面临许多挑战,一般来说,纳米零价铁的单质铁消耗量较高,与水相互作用会导致铁表面被腐蚀形成大量腐蚀产物,从而使纳米零价铁颗粒钝化,导致电子传输被抑制,进而阻碍反应的进行。同时,纳米零价铁颗粒容易团聚,因此研究者通过对纳米零价铁进行改性以提高其对三氯乙烯的去除能力,如合成双金属材料、材料表面涂层、合成共聚物、添加海藻酸钙等。国内外关于硫化纳米零价铁还原降解三氯乙烯的研究主要集中在采用硫化钠、硫代硫酸盐和连二亚硫酸钠对纳米零价铁进行表观改性,少数研究采用在纳米零价铁合成过程中添加硫化物。然而,这些方法制备的硫化纳米零价铁一般仅含有硫化亚铁和单质铁,且对三氯乙烯的反应活性很大程度上取决于硫化纳米零价铁的硫铁摩尔比,在不同pH环境中会有不同的三氯乙烯去除效果。目前,尚未有人选择多硫化物对纳米零价铁进行硫化改性。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种硫化纳米零价铁及其制备方法的用途,本发明在制备方法中添加多硫化物获得硫化纳米零价铁,使得硫化纳米零价铁在较宽的pH范围内均可快速还原降解三氯乙烯,该硫化纳米零价铁具有合成便捷、适用环境范围广、环境友好等特点,本发明为三氯乙烯的去除提供了行之有效的方法。

[0006] 为实现上述目的,所采取的技术方案:一种硫化纳米零价铁的制备方法,所述制备方法是采用多硫化物对纳米零价铁进行改性后得到所述硫化纳米零价铁。

[0007] 优选地,所述制备方法包括以下步骤:

[0008] (1)分别配制含有多硫化物和硼氢化盐的混合溶液,以及铁盐溶液;

[0009] (2)将步骤(1)配制的含有多硫化物和硼氢化盐的混合溶液逐滴加入至步骤(1)配制的铁盐溶液中进行反应,得到含有硫化纳米零价铁的悬浮液;

[0010] (3)从步骤(2)得到的悬浮液中分离出硫化纳米零价铁,得到所述硫化纳米零价铁。

[0011] 优选地,所述步骤(1)中多硫化物为多硫化钠、多硫化钾和多硫化钙中的至少一种;所述步骤(1)中硼氢化盐为硼氢化钠和硼氢化钾中的至少一种;所述步骤(1)中铁盐为氯化铁、硫酸铁和硝酸铁中的至少一种。

[0012] 优选地,所述步骤(1)中混合溶液的溶剂为水,所述步骤(1)中铁盐溶液的溶剂为水。更优选地,所述步骤(1)中混合溶液的溶剂为脱氧的水,所述步骤(1)中铁盐溶液的溶剂为脱氧的水。

[0013] 优选地,所述步骤(1)中混合溶液中多硫化物的浓度为0.010-0.034mol/L;所述步骤(1)中混合溶液中硼氢化盐的浓度为0.5-1mol/L;所述步骤(1)中铁盐溶液的浓度为0.4-0.8mol/L;更优选地,所述步骤(1)中混合溶液中多硫化物的浓度为0.010-0.017mol/L;所述步骤(1)中混合溶液中硼氢化盐的浓度为0.8mol/L;所述步骤(1)中铁盐溶液的浓度为0.5mol/L。

[0014] 优选地,所述步骤(2)中多硫化物与铁盐的摩尔比为0.0125:1-0.2550:1;所述步骤(2)中硼氢化盐与铁盐的摩尔比为0.625:1-7.5:1;更优选地,所述步骤(2)中多硫化物与铁盐的摩尔比为0.060:1-0.204:1;所述步骤(2)中硼氢化盐与铁盐的摩尔比为3:1-6:1;最优选地,所述步骤(2)中多硫化物与铁盐的摩尔比为0.060:1-0.102:1;所述步骤(2)中硼氢化盐与铁盐的摩尔比为4.8:1。

[0015] 优选地,所述步骤(2)中混合溶液与铁盐溶液的体积比为1:1-3:1;更优选地,所述步骤(2)中混合溶液与铁盐溶液的体积比为3:1。

[0016] 优选地,所述步骤(2)中反应温度为25-35℃,反应时间为1-3小时;所述步骤(2)中反应是在搅拌状态下进行的;所述步骤(2)中反应是在厌氧气氛下进行的;所述步骤(2)中逐滴加入的速度为100-180滴/分钟;所述步骤(3)中分离的方式为离心分离;更优选地,所述步骤(2)中反应温度为25℃,反应时间为1小时;所述步骤(2)中反应是在氮气和氢气混合的厌氧气氛下进行的;所述步骤(2)中逐滴加入的速度为180滴/分钟;所述步骤(3)中分离的方式为离心分离。

[0017] 本发明提供了一种采用上述所述的制备方法制备得到的硫化纳米零价铁。

[0018] 优选地,所述硫化纳米零价铁的粒径为100-500nm。

[0019] 本发明提供了上述所述的硫化纳米零价铁在去除水中三氯乙烯的用途。

[0020] 有益效果:

[0021] (1)本发明提供了一种硫化纳米零价铁的制备方法,该制备方法中使用多硫化物对纳米零价铁进行硫化改性,采用一步合成法,在合成纳米零价铁的过程中添加多硫化物。该制备方法操作简单方便,成本低,获得的硫化纳米零价铁含有多种铁硫化物,便于在不同

的环境条件中使用。

[0022] (2)本发明提供了一种硫化纳米零价铁及其用途,采用该硫化纳米零价铁能够在48小时内将水中三氯乙烯去除99.8%,该硫化纳米零价铁具有使用简便易管理、三氯乙烯去除率高、对三氯乙烯的去除效果不受pH环境的影响、可重复使用性好等优点,具有广泛的应用前景,本发明为有效去除环境中的三氯乙烯提供了技术保障。

附图说明

[0023] 图1为本发明制备的硫化纳米零价铁的扫描电镜和Mapping图谱。

[0024] 图2为本发明制备的硫化纳米零价铁的X射线光电子能谱。

[0025] 图3为本发明制备的硫化纳米零价铁对水中三氯乙烯的去除效果图(a)及降解产物分析图(b)。

[0026] 图4为本发明实施例2和对比例2制备的硫化纳米零价铁在不同初始pH条件下对水中三氯乙烯的去除效果图。

[0027] 图5为本发明实施例2和对比例2制备的硫化纳米零价铁在去除水中三氯乙烯的可重复使用性图。

具体实施方式

[0028] 为更好的说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0029] 实施例1

[0030] 本发明所述硫化纳米零价铁的一种实施例,所述硫化纳米零价铁的制备方法包括以下步骤:

[0031] (1)采用氮气曝气法对水进行脱氧,以去除水中的溶解氧,在厌氧手套箱中,使用脱氧的水分别配制含有浓度为0.010mol/L的多硫化钙和浓度为0.8mol/L的硼氢化钠的混合溶液,以及浓度为0.5mol/L的氯化铁溶液;

[0032] (2)在磁力搅拌的辅助下,在厌氧手套箱中,将步骤(1)配制好的含有多硫化钙和硼氢化钠的混合溶液按照混合溶液与氯化铁溶液的体积比为3:1的比例、180滴/分钟的速度逐滴加入至步骤(1)配制好的氯化铁溶液中进行反应,反应温度为25℃,滴加完毕后保持磁力搅拌继续反应1小时,得到含有硫化纳米零价铁的悬浮液;

[0033] (3)采用高速离心机对步骤(2)得到的含有硫化纳米零价铁的悬浮液以10000rpm的转速进行高速离心,得到所述硫化纳米零价铁。

[0034] 实施例2

[0035] 本发明所述硫化纳米零价铁的一种实施例,所述硫化纳米零价铁的制备方法包括以下步骤:

[0036] (1)采用氮气曝气法对水进行脱氧,以去除水中的溶解氧,在厌氧手套箱中,使用脱氧的水分别配制含有浓度为0.017mol/L的多硫化钙和浓度为0.8mol/L的硼氢化钠的混合溶液,以及0.5mol/L的氯化铁溶液;

[0037] (2)在磁力搅拌的辅助下,在厌氧手套箱中,将步骤(1)配制好的含有多硫化钙和硼氢化钠的混合溶液按照混合溶液与氯化铁溶液的体积比为3:1的比例、180滴/分钟的速

度逐滴加入至步骤(1)配制好的氯化铁溶液中进行反应,反应温度为25℃,滴加完毕后保持磁力搅拌继续反应1小时,得到含有硫化纳米零价铁的悬浮液;

[0038] (3)采用高速离心机对步骤(2)得到的含有硫化纳米零价铁的悬浮液以10000rpm的转速进行高速离心,得到所述硫化纳米零价铁。

[0039] 实施例3

[0040] 本发明所述硫化纳米零价铁的一种实施例,所述硫化纳米零价铁的制备方法包括以下步骤:

[0041] (1)采用氮气曝气法对水进行脱氧,以去除水中的溶解氧,在厌氧手套箱中,使用脱氧的水分别配制含有浓度为0.023mol/L的多硫化钙和浓度为0.8mol/L的硼氢化钠的混合溶液,以及0.5mol/L的氯化铁溶液;

[0042] (2)在磁力搅拌的辅助下,在厌氧手套箱中,将步骤(1)配制好的含有多硫化钙和硼氢化钠的混合溶液按照混合溶液与氯化铁溶液的体积比为3:1的比例、180滴/分钟的速度逐滴加入至步骤(1)配制好的氯化铁溶液中进行反应,反应温度为25℃,滴加完毕后保持磁力搅拌继续反应1小时,得到含有硫化纳米零价铁的悬浮液;

[0043] (3)采用高速离心机对步骤(2)得到的含有硫化纳米零价铁的悬浮液以10000rpm的转速进行高速离心,得到所述硫化纳米零价铁。

[0044] 实施例4

[0045] 本发明所述硫化纳米零价铁的一种实施例,所述硫化纳米零价铁的制备方法包括以下步骤:

[0046] (1)采用氮气曝气法对水进行脱氧,以去除水中的溶解氧,在厌氧手套箱中,使用脱氧的水分别配制含有浓度为0.034mol/L的多硫化钙和浓度为0.8mol/L的硼氢化钠的混合溶液,以及0.5mol/L的氯化铁溶液;

[0047] (2)在磁力搅拌的辅助下,在厌氧手套箱中,将步骤(1)配制好的含有多硫化钙和硼氢化钠的混合溶液按照混合溶液与氯化铁溶液的体积比为3:1的比例、180滴/分钟的速度逐滴加入至步骤(1)配制好的氯化铁溶液中进行反应,反应温度为25℃,滴加完毕后保持磁力搅拌继续反应1小时,得到含有硫化纳米零价铁的悬浮液;

[0048] (3)采用高速离心机对步骤(2)得到的含有硫化纳米零价铁的悬浮液以10000rpm的转速进行高速离心,得到所述硫化纳米零价铁。

[0049] 对比例1

[0050] 一种纳米零价铁的制备方法,包括以下步骤:

[0051] (1)采用氮气曝气法对水进行脱氧,以去除水中的溶解氧,在厌氧手套箱中,使用脱氧的水分别配制浓度为0.8mol/L的硼氢化钠溶液,以及0.5mol/L的氯化铁溶液;

[0052] (2)在磁力搅拌的辅助下,在厌氧手套箱中,将步骤(1)配制好的硼氢化钠溶液按照硼氢化钠溶液与氯化铁溶液的体积比为3:1的比例、180滴/分钟的速度逐滴加入至步骤(1)配制好的氯化铁溶液中进行反应,反应温度为25℃,滴加完毕后保持磁力搅拌继续反应1小时,得到含有硫化纳米零价铁的悬浮液;

[0053] (3)采用高速离心机对步骤(2)得到的含有纳米零价铁的悬浮液以10000rpm的转速进行高速离心,得到所述纳米零价铁。

[0054] 对比例2

[0055] 一种硫化纳米零价铁的制备方法,包括以下步骤:

[0056] (1)采用氮气曝气法对水进行脱氧,以去除水中的溶解氧,在厌氧手套箱中,使用脱氧的水分别配制含有浓度为0.017mol/L的硫化钠和浓度为0.8mol/L的硼氢化钠的混合溶液,以及0.5mol/L的氯化铁溶液;

[0057] (2)在磁力搅拌的辅助下,在厌氧手套箱中,将步骤(1)配制好的含有硫化钠和硼氢化钠的混合溶液按照混合溶液与氯化铁溶液的体积比为3:1的比例、180滴/分钟的速度逐滴加入至步骤(1)配制好的氯化铁溶液中进行反应,反应温度为25℃,滴加完毕后保持磁力搅拌继续反应1小时,得到含有硫化纳米零价铁的悬浮液;

[0058] (3)采用高速离心机对步骤(2)得到的含有硫化纳米零价铁的悬浮液以10000rpm的转速进行高速离心,得到所述硫化纳米零价铁。

[0059] 将本发明实施例1-4的硫化纳米零价铁、对比例1未改性的纳米零价铁和对比例2的硫化纳米零价铁储存在厌氧手套箱中,为避免在洗涤和干燥过程中氧气会对硫化纳米零价铁和纳米零价铁产生干扰,未对它们进行洗涤和烘干。

[0060] 实施例5

[0061] 将本发明实施例1-4的硫化纳米零价铁、对比例1未改性的纳米零价铁进行扫描电镜分析,并对实施例2的硫化纳米零价铁进行Mapping图谱分析,如图1所示。图1a为未改性的纳米零价铁的电镜扫描图,图1b、图1c、图1d和图1e分别为实施例1-4的硫化纳米零价铁的电镜扫描图,图1f和图1g分别为实施例2的硫化纳米零价铁的硫元素和铁元素的Mapping图谱。上述材料的粒径均在100-500nm之间,对比例1未改性的纳米零价铁形状主要为规则的球形,而本发明实施例1-4的硫化纳米零价铁形状变得不规则,包含球形和片状两种结构,并且有明显的棱角,片状结构之间有较大的孔隙。硫含量对硫化纳米零价铁外貌形态有重要的影响,随着硫化纳米零价铁中硫铁摩尔比例的增加,硫化纳米零价铁球形结构含量逐渐降低,片状结构逐渐增加。从硫化纳米零价铁Mapping谱图(图1f和图1g)可以看出,硫化纳米零价铁材料表面有明显的硫元素分布,且分布均匀,说明硫元素被很好地添加到纳米零价铁颗粒上。对上述材料进行孔隙结构分析,对比例1未改性的纳米零价铁比表面积为26.1661m^2/g,本发明实施例1-4的硫化纳米零价铁的比表面积为55.7951m^2/g,且孔体积明显增大,由此可见多硫化钙的添加有利于增加硫化纳米零价铁的表面粗糙度,从而更利于污染物的去除。

[0062] 实施例6

[0063] 对本发明实施例1-4的硫化纳米零价铁进行X射线光电子能谱分析,如图2所示。图2a中711.1eV和725eV附近的两个显著峰分配给Fe2p_3和Fe2$p_{1/2}$,是Fe(Ⅲ)的两个特征峰,这是过量氯化铁表面残留;713.6eV和717.4eV附近的衍射峰代表Fe(Ⅱ)化合物。图2b为硫元素的衍射图谱,本发明实施例1-4的硫化纳米零价铁中均含有S_2^{2-}(161.8eV),由此得出本发明硫化纳米零价铁表面主要成分为FeS_2,随着硫化纳米零价铁中硫铁摩尔比的增加,硫化纳米零价铁表面的硫丰度逐渐增加,出现了S^{2-}(160.8eV)、S_n^{2-}(163eV)和单质硫(S^0)(164eV),故本发明改性后的硫化纳米零价铁材料表面含FeS和多硫化亚铁(FeS_n)等多种铁硫化物成分。此结果与前人研究有所不同,单硫化物改性形成的硫化纳米零价铁中含有的主要成分多为FeS和Fe^0。

[0064] 实施例7

[0065] 将实施例1-4制备的硫化纳米零价铁、对比例1未改性的纳米零价铁以净含量为2.5g/L的投加量分别添加到100ml浓度为0.53mmol/L的三氯乙烯水溶液中进行反应，在室温下用150rpm的转速恒温震荡48小时并定时抽取顶空气体进行浓度测定。本发明实施例1-4不同硫铁摩尔比的硫化纳米零价铁对水中三氯乙烯的去除效果如图3所示。图3a显示在48小时内实施例1-4的硫化纳米零价铁对水中三氯乙烯的最终去除率分别为99.9%、99.8%、81.3%和75.6%，而对比例1未改性的纳米零价铁对水中三氯乙烯的去除率仅为69.5%。本发明制备的硫化纳米零价铁可以在较短时间内实现较高的三氯乙烯去除率，并且在相同时间内对三氯乙烯去除率远高于未改性的纳米零价铁。

[0066] 采用拟一级动力学模型对实验数据进行了模拟，并计算反应速率常数Kobs，模型表达式：$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -K_{obs} * t$，反应速率常数如表1所示。结果表明，对比例1未被硫化改性的纳米零价铁的K_{obs}最小，实施例1和实施例2的硫化纳米零价铁具有比实施例3和实施例4的硫化纳米零价铁更高的K_{obs}。同时，虽然实施例1和实施例2的硫化纳米零价铁具有相似的TCE去除效率，但通过比较Kobs发现实施例2的硫化纳米零价铁对三氯乙烯的降解速率高于实施例1的硫化纳米零价铁，故实施例2的硫化纳米零价铁被确定为去除TCE的最优选择。

[0067] 表1三氯乙烯降解速率常数

[0068]

实验材料	投加量（g/L）	TCE 去除率（%）	K_{obs}（h^{-1}）
对比例 1	2.5	69.5	0.0199
实施例 1	2.5	99.9	0.1182
实施例 2	2.5	99.8	0.1200
实施例 3	2.5	81.3	0.0270
实施例 4	2.5	75.6	0.0228

[0069] 选择实施例2的硫化纳米零价铁处理的三氯乙烯水样进行降解产物分析，如图3b所示。在处理三氯乙烯水样过程中，硫化纳米零价铁和纳米零价铁将三氯乙烯还原脱氯为Cl^-，本身被有效地转化为无毒的乙炔。由于制备原料为氯化铁且材料未经清洗，故制备的纳米材料表面存在残留的Cl^-，在Cl^-定量的过程中，样品溶液中的Cl^-背景值被去除。在48小时内实施例2的硫化纳米零价铁处理的三氯乙烯水样中Cl^-的最终量为0.156mmol，即脱氯效率达到98.3%，而对比例1未改性的纳米零价铁的脱氯效率仅为68.7%。实施例2的硫化纳米零价铁和对比例1的纳米零价铁处理三氯乙烯水样后生成的乙炔含量分别0.051mmol和0.037mmol，乙炔转化率分别为98.3%和68.7%，乙炔与Cl^-的比值接近1:3，拟合相关系数R^2为0.999。本发明制备的硫化纳米零价铁具有更高的三氯乙烯去除率，可以更高程度地将三氯乙烯转化为乙炔，实现完全脱氯。本发明实施例2的硫化纳米零价铁具有高效快速的三氯乙烯去除性能，选择其进行后续实验。

[0070] 实施例8

[0071] 将实施例2制备的硫化纳米零价铁、对比例2制备的硫化纳米零价铁以净含量为2.5g/L的投加量分别添加到100ml pH分别为3、5、7和9，浓度为0.53mmol/L的三氯乙烯水溶

液中进行反应,其中三氯乙烯水溶液初始pH值用1.0mol/L盐酸和1.0mol/L氢氧化钠调节,反应过程中不使用缓冲溶液。在室温下用150rpm的转速恒温震荡48小时并定时抽取顶空气体进行浓度测定。对实施例2(多硫化钙改性)和对比例2(硫化钠改性)的硫化纳米零价铁在不同pH环境中对水中三氯乙烯的去除效果进行对比,如图4所示。在本发明设置的pH范围内,随着pH的升高,硫化钠改性的纳米零价铁的三氯乙烯去除率逐渐下降,反应48小时在pH为3、5、7、9的三氯乙烯水溶液中其三氯乙烯去除率分别为96.8%、88.6%、78.9%和53.2%,而反应48小时后在pH为3、5、7、9的三氯乙烯水溶液中多硫化钙改性的纳米零价铁三氯乙烯去除率分别为99.8%、99.8%、97.3%、96.6%,因此,本发明通过多硫化钙改性得到的硫化纳米零价铁对三氯乙烯的去除效果几乎不受pH因素的影响,在酸性、中性和碱性环境中均有优异的三氯乙烯去除效果,为不同pH环境的实际场地修复奠定了理论基础,具有更广泛的实际应用价值。

[0072] 实施例9

[0073] 将实施例2制备的硫化纳米零价铁、对比例2制备的硫化纳米零价铁以净含量为2.5g/L的投加量分别添加到100ml浓度为0.53mmol/L的三氯乙烯水溶液中进行反应,室温下150rpm的转速恒温振荡48小时后检测顶空气体样品剩余浓度。反应结束后,高速离心倒掉上清液,收集底部沉淀的纳米颗粒,在厌氧手套箱中用超纯水进行反复冲洗和离心,最终获得洁净的纳米颗粒,将其置于-80℃冰箱冷冻后用冷冻干燥机进行冷冻干燥8小时,最后将干燥的纳米颗粒重复加入100ml体系三氯乙烯水溶液(0.53mmol/L)中进行反应,重复此过程四次,检测每次反应结束后顶空部分剩余的三氯乙烯浓度。

[0074] 本发明实施例2和对比例2的硫化纳米零价铁降解去除三氯乙烯的可重复使用性如图5所示。硫化钠改性的硫化纳米零价铁重复使用四次后,对三氯乙烯的去除率依次为96.8%、89.3%、71.6%和54.8%;而本发明采用多硫化钙改性的硫化纳米零价铁四次使用过程中对三氯乙烯的去除率分别为99.8%、98.7%、98%和94.2%,与第一次反应相比,后三次反应的三氯乙烯去除率分别仅下降1.1%、1.8%和5.6%。硫化钠改性的硫化纳米零价铁在每次循环使用后降解速率明显下降,而经过四次清洗、重复使用后本发明实施例2的硫化纳米零价铁的三氯乙烯去除率仍然接近95.0%,这说明本发明多硫化钙改性的硫化纳米零价铁材料有更好的可重复使用性,具有持久高效的三氯乙烯去除能力。在实际应用中硫化纳米零价铁也会不可避免的被钝化或流失,但是多硫化钙改性的纳米零价铁可经过多次使用后仍保持较高的三氯乙烯去除效率,故本发明制备的硫化纳米零价铁对于净化三氯乙烯污染持久且具有流动性的实际场地有更好的应用前景。

[0075] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

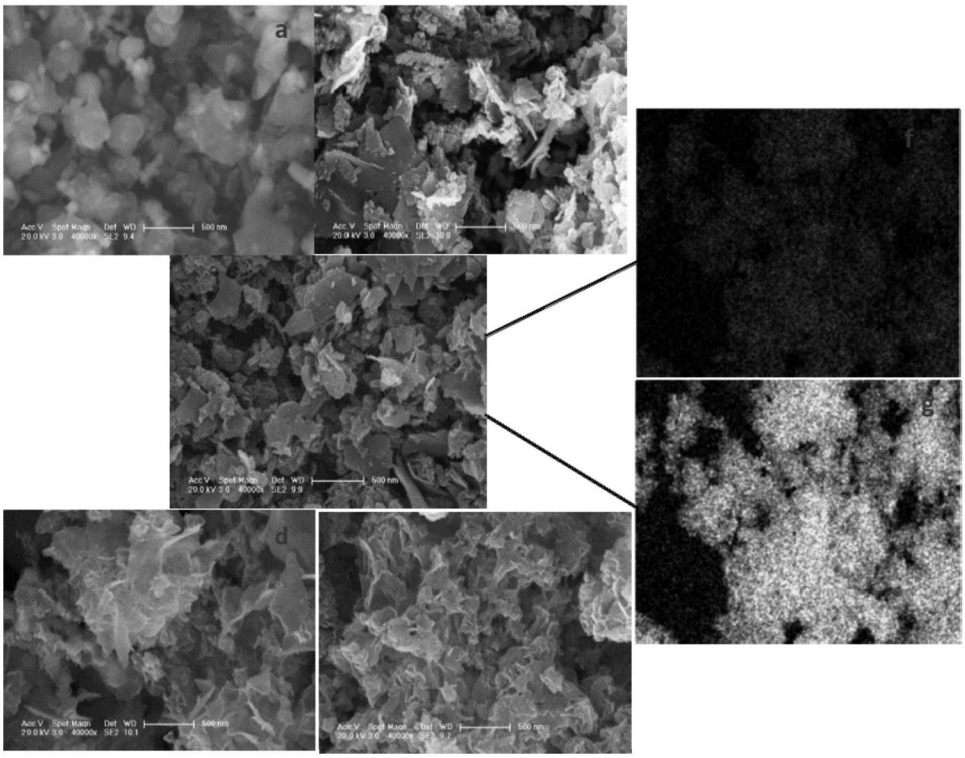

a
f
g
d

图1

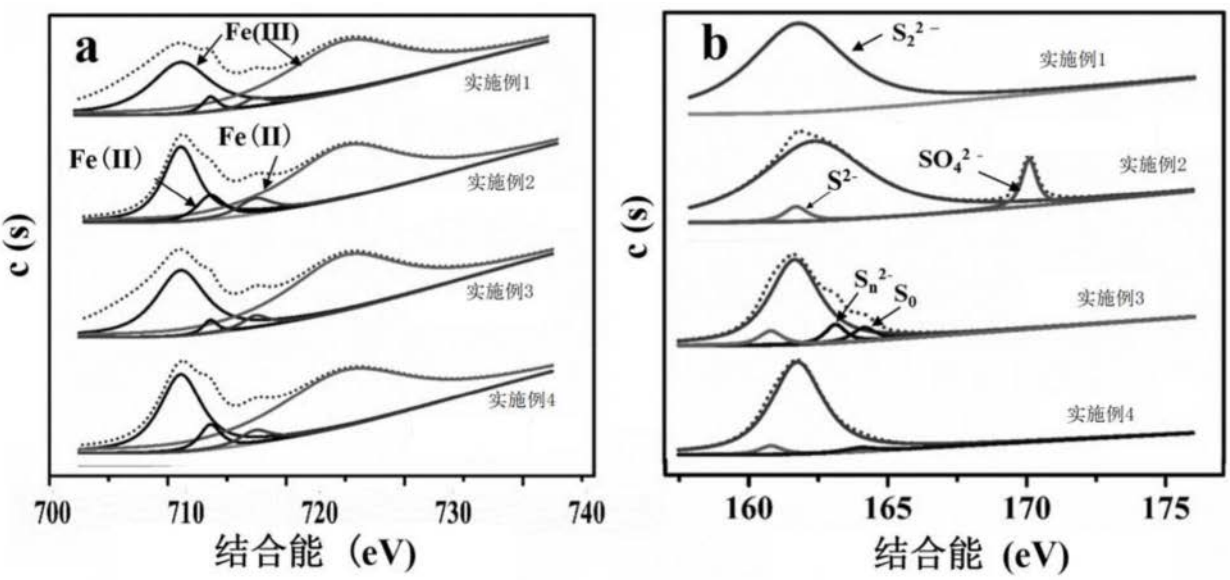

a
Fe(III)
Fe(II)
Fe(II)
实施例1
实施例2
实施例3
实施例4
c (s)
700
710
720
730
740
结合能 (eV)
b
S_2^{2-}
SO_4^{2-}
S^{2-}
S_n^{2-}
S_0
实施例1
实施例2
实施例3
实施例4
c (s)
160
165
170
175
结合能 (eV)

图2

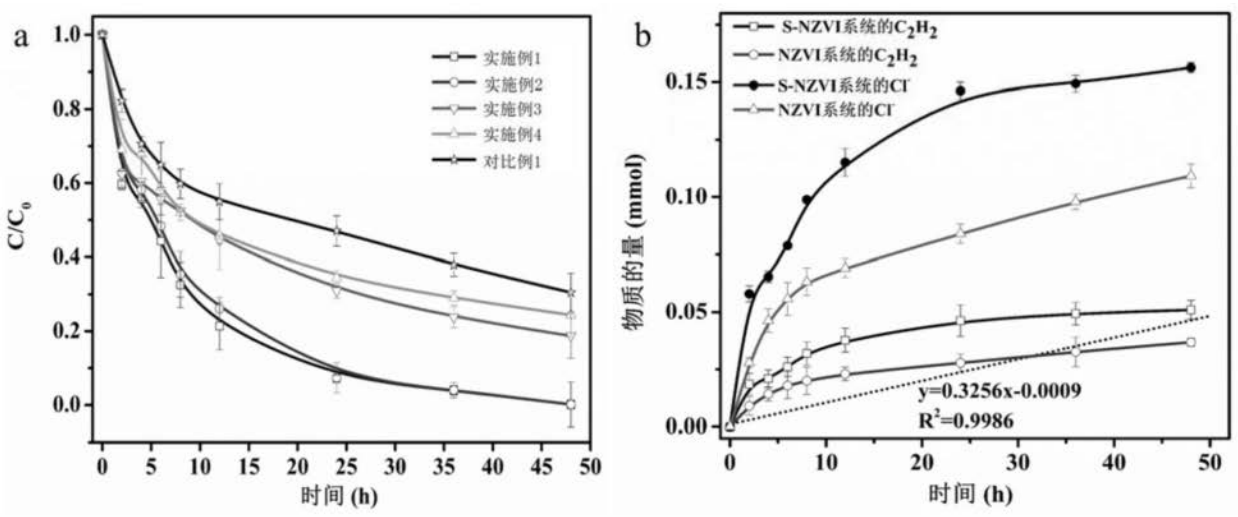

a
实施例1
实施例2
实施例3
实施例4
对比例1
C/C0
时间 (h)
b
S-NZVI系统的C2H2
NZVI系统的C2H2
S-NZVI系统的Cl-
NZVI系统的Cl-
物质的量 (mmol)
y=0.3256x-0.0009
R2=0.9986
时间 (h)

图3

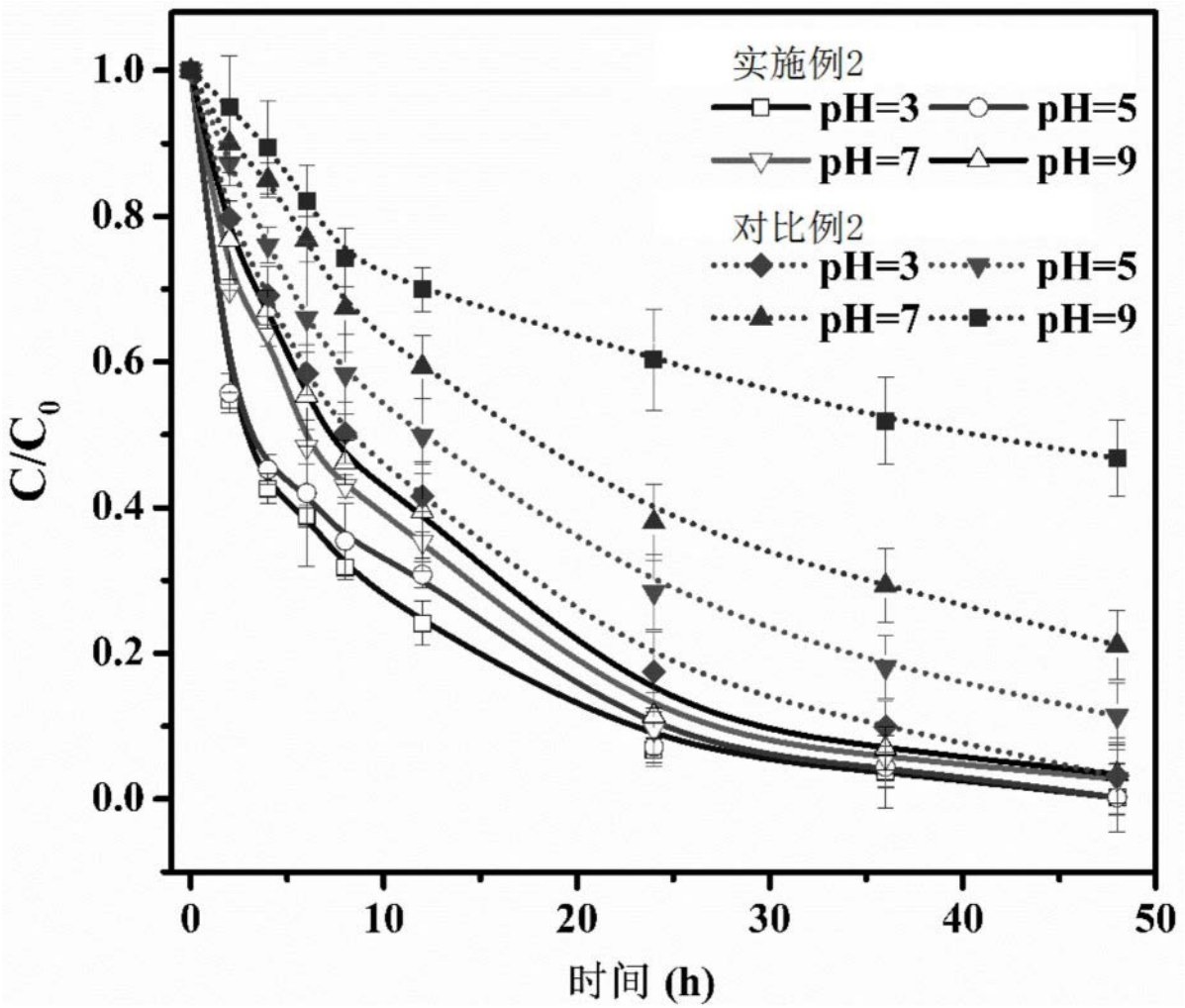

实施例2
pH=3
pH=5
pH=7
pH=9
对比例2
pH=3
pH=5
pH=7
pH=9
C/C0
时间 (h)

图4

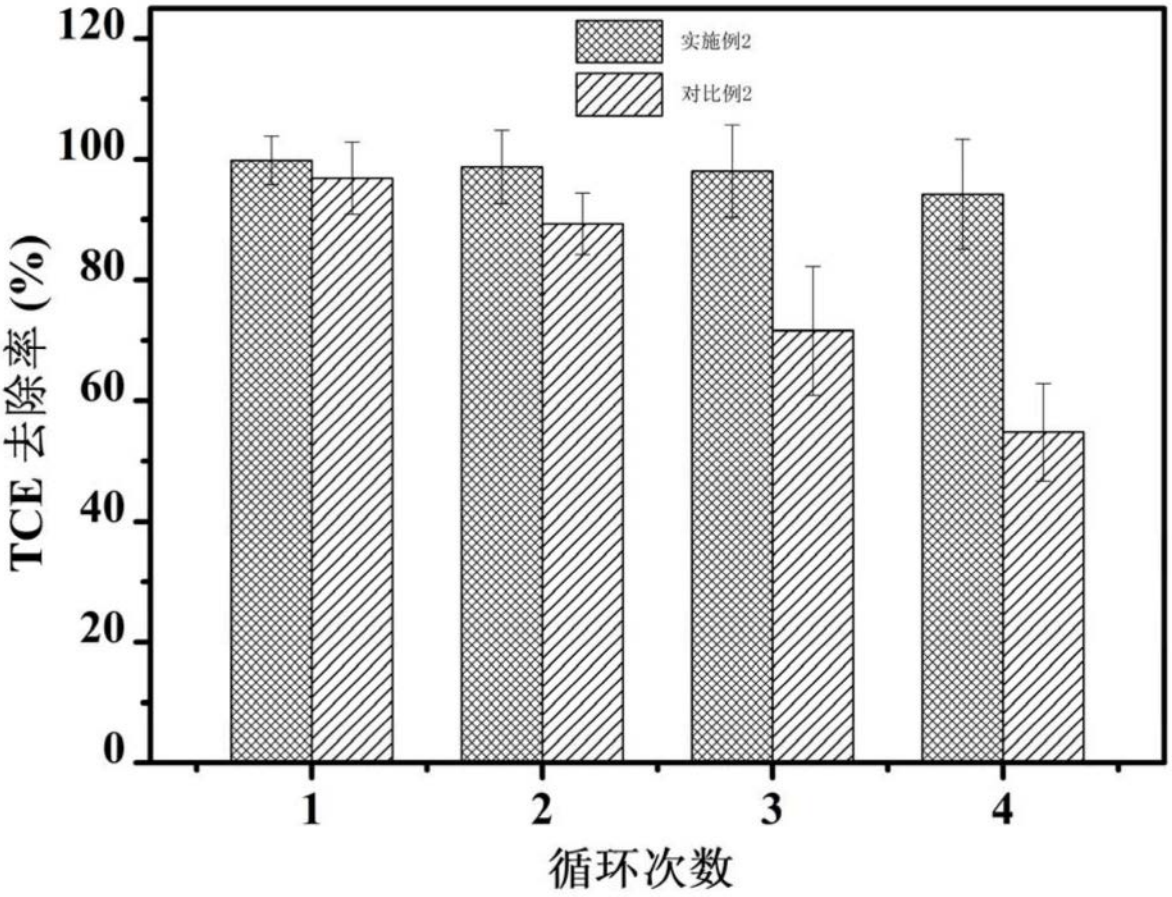


图5