



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101786713 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 11

(21) 申请号 201010121543. 0

C02F 1/24 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 05

C02F 101/20 (2006. 01)

(73) 专利权人 泉州师范学院

审查员 李锐

地址 362000 福建省泉州市丰泽区东海滨城

(72) 发明人 陈楷翰 袁建军 吕凤娇 杨清乐

雷少钦 王铃铃

(74) 专利代理机构 泉州市文华专利代理有限公司

司 35205

代理人 张梧邨

(51) Int. Cl.

C02F 1/62 (2006. 01)

C02F 1/52 (2006. 01)

C02F 1/28 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

重金属污染水体、底泥和滩涂的应急修复工艺

(57) 摘要

本发明公开一种重金属污染水体、底泥和滩涂的应急修复工艺。先在水体内投入络合剂,将游离态和吸附态重金属离子大部分转化为溶解态络合离子;再投入短纤维和重金属捕捉剂,将重金属络合离子转化为悬浮物,然后投入絮凝剂将其絮凝;在水体中加入助絮剂,形成纤维增强絮凝体;再预先以磁性物质和镁粉制得 Mg/ 磁性材料复合材料,并投入水体中,使纤维增强絮凝体捕捉气泡上浮到水面;捕捞纤维增强絮凝体,完成应急修复。本发明便于进行大范围有风浪水体原位应急修复,避免现有生物修复法处理缓慢、适用范围受到生物生存环境限制的缺陷,解决现有化学修复法造成沉淀二次污染的问题,也解决现有采用溶气气浮工艺无法全水域布管实施的工艺瓶颈问题。

1. 重金属污染水体、底泥和滩涂的应急修复工艺,其特征在于步骤如下:

第一步,在被重金属污染水体内预先投入络合剂,用量是假设水体中钙、镁离子及重金属离子均被络合剂络合的理论计算量的 1-5 倍,将水体悬浮物和底泥中固定的游离态和吸附态重金属离子大部分转化为溶解态络合离子;

第二步,在进行 1 ~ 72 小时的络合溶出后,先投入水体重量 0.005 ~ 1% 的短纤维,再投入过量的重金属捕捉剂,用量是假设水体中钙、镁离子及重金属络合离子均被捕捉剂沉淀的理论计算量的 1-5 倍,将重金属络合离子转化为悬浮物,然后投入水体重量 0.01% ~ 0.5% 的铝盐或铁盐或镁盐絮凝剂将其絮凝,此时多余的重金属捕捉剂同时也被转化为絮凝体;

第三步,在水体中加入助絮剂,用量为水体重量 0.001 ~ 0.2%,助絮剂预先用水分散后再投入,此时形成水中的纤维增强絮凝体;

第四步,预先以磁铁矿或其他铁磁性物质和镁粉混合,制得 Mg/ 磁性材料复合材料,将其投入水体中与水生成氢气气泡,投入时间选择在步骤三实施的同时或者步骤三实施后,使纤维增强絮凝体捕捉气泡后逐步压缩并上浮到水面,其用量根据实际需要而定,通常选择是折算为镁的量为水体总量的 0.001% -0.05%,风浪越小用量越少;

第五步,捕捞纤维增强絮凝体,即完成应急修复。

2. 如权利要求 1 所述的重金属污染水体、底泥和滩涂的应急修复工艺,其特征在于:上述络合剂选择生物可降解络合剂类的柠檬酸、聚天冬氨酸、甘氨酸、乳酸、苹果酸、NTA-3Na 或 EDDS,在要求不高时使用羧氨类不易生物降解的络合剂 HEDPA 和 EDTA。

3. 如权利要求 1 所述的重金属污染水体、底泥和滩涂的应急修复工艺,其特征在于:上述重金属捕捉剂为 Na3T-15、DTCR 或不溶性淀粉黄原酸镁钠之类的商业化重金属捕捉剂。

4. 如权利要求 1 所述的重金属污染水体、底泥和滩涂的应急修复工艺,其特征在于:上述 Mg/ 磁性材料复合材料采用搅拌磨的方法将金属镁复合到铁粉、磁铁矿上,或采用喷镀、气相沉积方法制取。

5. 如权利要求 1 所述的重金属污染水体、底泥和滩涂的应急修复工艺,其特征在于:上述磁性材料为磁铁矿或铁屑。

重金属污染水体、底泥和滩涂的应急修复工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种重金属污染水体、底泥和滩涂的应急修复工艺。

技术背景

[0002] 重金属,特别是汞、镉、铅、铬等具有显著和生物毒性。它们在水体中不能被微生物降解,而只能发生各种形态相互转化和分散、富集过程(即迁移)。重金属污染的特点是:(1)少部分溶解于水中,大部分除被悬浮物带走的外,会因吸附沉淀水解等作用而富集于排污口附近的底泥中,成为长期的次生污染源。(2)水中各种无机配位体(氯离子、硫酸离子、氢氧离子等)和有机配位体(腐植质等)会与其生成络合物或螯合物,导致已进入底泥的重金属又可能重新释放出来。(3)重金属的价态不同,其活性与毒性不同;其形态又随pH和氧化还原条件而转化。

[0003] 水体重金属污染修复治理采用以下两条基本途径,一是降低重金属在水体中的迁移能力和生物可利用性;二是将重金属从被污染水体中彻底清除。

[0004] 目前的处理方法主要有:

[0005] (1) 混凝沉淀法——用化学药剂使重金属发生沉淀,是我国环保界通用的天然水体重金属污染主要应急处理方法。问题在于重金属沉淀物不能从水中移走,只是减缓了污染的程度,将其转移到底泥中,最近环保界关注的使用纳米铁还原修复水体重金属技术也存在上述问题。

[0006] (2) 离子还原法——例如使用硼氢化钠直接还原水中的重金属离子,利用其分解出的氢气和PAC共同作用浮出水面。底泥重金属离子被直接还原成金属状态失毒。如雷少钦、陈楷翰在《化学污染与防治》期刊2009年发表的方法。缺陷在于上浮絮凝体不耐风浪冲击,且存在潜在的重金属单质如汞挥发的问题,尚不完善。

[0007] (3) 离子吸附和交换法——是利用离子交换或吸附共沉淀的原理,用树脂或天然矿物(如沸石,石膏/菱镁矿)进行捕捉。此类技术对游离于水中的重金属离子处理效果很好,有的技术可兼处理悬浮状态重金属离子(如发明专利CN101274794所述石膏/菱镁矿法),但无法处理底泥。

[0008] (4) 电迁移修复重金属离子法——利用电场迁移富集中重金属离子,适合水和悬浮物中重金属处理,但效率低,电场对水体生物危害严重。

[0009] (5) 生物修复重金属法——利用动物,高等植物,微生物富集重金属,然后移走。该技术成本低廉,但受到生物可生存环境的制约,且处理效果很慢。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种重金属污染水体、底泥和滩涂的应急修复工艺,以便于进行大范围原位应急修复,避免现有生物修复法处理缓慢、适用范围受到生物生存环境限制的缺陷,解决现有化学修复法造成二次污染的问题。

[0011] 为了达成上述目的,本发明的解决方案是:

[0012] 重金属污染水体、底泥和滩涂的应急修复工艺,其步骤如下:

[0013] 第一步,在被重金属污染水体中预先投入络合剂,用量是假设水体中钙、镁离子及重金属离子均被络合剂络合的理论计算量的 1-5 倍,将水体悬浮物和底泥中固定的游离态和吸附态重金属离子大部分转化为溶解态络合离子;

[0014] 第二步,在进行 1 ~ 72 小时的络合溶出后,先投入水体重量 0.005 ~ 1% 的短纤维,再投入过量的重金属捕捉剂,用量是假设水体中钙、镁离子及重金属络合离子均被捕捉剂沉淀的理论计算量的 1-5 倍,将重金属络合离子转化为悬浮物,然后投入水体重量 0.01% ~ 0.5% 的铝盐或铁盐或镁盐絮凝剂将其絮凝,此时多余的重金属捕捉剂同时也被转化为沉淀絮凝;

[0015] 第三步,在水体中加入助絮剂,用量为水体重量 0.001 ~ 0.2%,品种可选择聚丙烯酰胺、微生物絮凝剂或甲壳胺等常规商业助絮剂,助絮剂预先用水分散后再投入,此时形成水中的纤维增强絮凝体;

[0016] 第四步,预先以磁性物质和镁粉混合进行搅拌磨,制得 Mg/ 磁性材料复合材料,将其投入水体中与水生成氢气气泡,投入时间选择在步骤三实施的同时或者步骤三实施后,使纤维增强絮凝体捕捉气泡上浮到水面,其用量根据实际需要而定,通常选择是折算为镁的量为水体总量的 0.001% -0.05% ;

[0017] 第五步,捕捞纤维增强絮凝体,即完成应急修复。水下残存的 Mg/ 磁性材料复合材料可用磁铁捕捉回收,不需要回收也可以;当不需要捕捉时为减少成本也可使用 Mg/ 砂复合材料。

[0018] 上述络合剂优先选择柠檬酸、聚天冬氨酸、甘氨酸、乳酸、苹果酸、NTA-3Na 或 EDDS(乙二胺二琥珀酸)等生物可降解络合剂类,在要求不高时也可使用 HEDPA(羟基亚乙基二膦酸)和 EDTA(乙二胺四乙酸二钠)等羧氨类不易生物降解的络合剂。

[0019] 上述重金属捕捉剂为 Na₃T-15、DTCR 或不溶性淀粉黄原酸镁钠之类的商业化重金属捕捉剂。

[0020] 上述磁性材料为磁铁矿或铁屑。

[0021] 上述 Mg/ 磁性材料复合材料除了可用搅拌磨的方法将金属镁复合到铁粉、磁铁矿上外,也可采用喷镀或气相沉积等方法制取。

[0022] 采用上述方案后,本发明通过络合达到整体水体净化的前提要求,通过 Mg/ 磁性材料复合材料在水体中与水反应产生大量氢气微气泡,同时生产 Mg(OH)₂ 稳定水体 pH 值,该气浮药剂与短纤维、絮凝剂、助絮剂共同作用,将纤维增强絮凝体上浮到水面,捕捞絮凝体即达到应急修复净化功效。

[0023] 本发明中的气浮复合材料无毒,在必要时可磁捕回收和使用。使用 Mg/ 磁性材料复合材料的优点是:不需要安装使用麻烦的气浮设备,可用撒播的方法直接产生气浮功能,大幅度降低了成本,还可在电力不及的偏远地区水体使用,也可商业性生产储备。

[0024] 本发明在 1m³ 体积的中试实验中,处理铜污染水体和底泥,采用涡流振荡器用塑料袋放于水中进行振浪,并用电吹风贴近水面模拟风力,有使用纤维增强 / 气浮工艺的水体,发现大于 95% 絮凝体上浮且 8 小时内基本不被风浪吹散吹沉,可用网筛捕捞,不使用纤维增强 / 气浮工艺的水体,网筛捕捉絮凝体量不足总量的 10%,Mg/ 磁性复合材料可用磁铁捕捞回收。

[0025] 本发明的特点是使用了 Mg/ 磁性复合材料作为 pH 值稳定剂兼发气剂,可大面积撒播,在广大水域上同时净化,首次解决了目前世界各国通用的气浮捕捞,磁种捕捞,细网捕捞等技术无法避免的技术瓶颈——因无法大面积使用导致已捕捞清洁后的水域又被未捕捞的污水流动污染;同时采用了絮凝体纤维增强 / 气浮技术,首次解决了目前困扰水体修复技术的另一技术瓶颈——污染物絮凝体上浮后强度太低,会被风浪冲散或收集时大量破碎而难以有效收集。该两项解决技术目前均尚未在国内外各种文献上查索到,另外,络合 - 沉淀转化法目前一般用于复合材料的合成,组合作为处理重金属污染水体技术也未在国内外文献上查索到。

[0026] 如不需要对发气剂进行磁捕回收,则可用镁粉和常规的固体颗粒(常规沙石矿物、陶瓷、金属)等进行复合,其中与金属复合的材料发气速度由于生成了原电池作用而增高,在要求快速气浮时优势明显,例如用廉价的镁 / 铁复合材料兼备高速发气和可磁捕的功能。

[0027] 该发明的优点在于可对重金属污染水体、底泥和滩涂等进行大范围原位应急修复,避免了现有生物修复法处理缓慢,适用范围受到生物生存环境限制的缺陷;解决了现有化学修复法造成二次污染的问题。

具体实施方式

[0028] 实施例 1

[0029] 以硫酸铜 20g 和取样的混浊带泥河水配置成模拟重金属污染水体 1000L,放置 72 小时备用,水体下部有较厚的泥层以模拟底泥。过滤后测得水中游离铜含量约 2mg/l。悬浮物中铜含量约 61mg/l,底泥铜含 135mg/l。

[0030] 采用涡流振荡器用塑料袋放于水中进行振浪,先在水体中加入柠檬酸 100 克,保存 24h,使吸附在水体悬浮杂质和底泥上的铜离子转化为柠檬酸络合铜离子进入水中。然后加岩棉纤维 0.05-0.1% (水总重量) 的水分散液,按照铜摩尔数 5 倍的量投入 Na₃T-15 (一种重金属捕捉剂,韩国原野化学株式会社生产) 使络合铜离子转化为微小棕色悬浮物,10 分钟后投入水体量 0.05% 的聚合硫酸铁进行絮凝。

[0031] 取 PAM (聚丙烯酰胺) 0.01% 预先与水分散,然后加入水中,此时水中生成大量大型的纤维增强絮凝体。

[0032] 以铁矿和镁粉混合进行搅拌磨,制得 Mg/Fe₃O₄ 复合材料,将其也投入水中。此时复合材料在水中与水反应产生大量氢气微气泡,同时生产 Mg(OH)₂ 稳定水体 pH 值。该气浮药剂将絮凝体上浮到水面。

[0033] 在上述 1m³ 体积的中试,用电吹风贴近水面模拟风力,有使用纤维增强 / 气浮工艺的水体,发现大于 95% 絮凝体上浮且 8 小时内基本不被风浪吹散吹沉,可用网筛捕捞,不使用纤维增强 / 气浮工艺的水体,网筛捕捉絮凝体量不足总量的 10%,Mg/Fe₃O₄ 复合材料可用磁铁捕捞回收。

[0034] 处理后测得水中游离铜含量低于 0.5mg/l,底泥铜含量 59.3mg/l,悬浮物基本消失难以测定,结果显示整个水体已被有效修复。

[0035] 如将柠檬酸换成甘氨酸,辅助以贴近底泥曝气使水体有充足溶解氧,其余条件相同,处理后水中游离铜含量低于 0.5mg/l,底泥铜含量 13.2mg/l。说明底泥中硫离子的存在

会抑制重金属溶出,同时强络合物修复底泥的能力较好。

[0036] 实施例 2

[0037] 以硫酸铅 6g 和混浊海水配置成模拟重金属污染水体 1000L,用鱼缸充气泵保持曝气状态放置 72 小时备用,过滤后测得水中游离铅含量约 2.3mg/l,悬浮物中含铅 35mg/l,底泥含铅约 17g/l。

[0038] 在水体中投入 EDTA100g,搅拌 0.5h 溶解后保存 24 小时,然后先加硅酸铝玻璃纤维 0.2%,再投入过量的铜试剂(重金属捕捉剂)($C_5H_{10}NaS_2 \cdot 3H_2O$)使络合铅转化为白色悬浮物,30 分钟后直接在海水中加入重量 0.5% 的卤水,取阳离子 PAM0.02% 预先和水分散,投入水中。然后用石灰调节 pH 至 11(此实施例也可以用铁盐和铝盐,使用铁盐或铝盐不需要用石灰调节 pH 值)。此时水中产生大量氢氧化镁絮凝体捕捉水中各种悬浮物。

[0039] 以铸铁屑和镁粉进行搅拌磨,制成 Mg/Fe 复合材料投入水中,水体中絮凝体在 1 小时内全部上浮到水面可捕捞,水质十分清澈,上浮絮凝体可抗水体曝气扰动及电吹风贴近吹风 6 小时而不破碎下沉。

[0040] 处理后水体 pH 值缓慢降回 8.5-9,(也可用加酸的方法直接调节回低于 9),测量得水体中铅含量约 0.1mg/l,悬浮物基本消失,底泥铅含量 13mg/l,显示水体被修复。

[0041] 实施例 3

[0042] 在泉州湾蚶江某处滩涂泥样,测得铜含量 331mg/l,铅含 35mg/l,硫离子 217mg/l。对面积为 3*3 米的滩涂用塑料膜和棍子插入滩泥内围住作为修复范围。

[0043] 首先在滩涂泥层上踩洞,洞深约 30cm,洞面积约 200cm²,每平方米约 9 个洞。在围住范围内投入海水使之约没过滩涂 10cm,水中分批加入过氧化氢 2 公斤氧化污泥中的硫离子。浸渍 0.5 小时后气泡基本消失,此时开始投药水。药水用量,品种和工序除了括号内容外与实施例 2 相同。(EDTA 溶液加入后不搅拌,且仅保持 2 小时即开始投入铜试剂)

[0044] 处理后滩涂表面泥样测得铜含量 10.9mg/l,铅含量 11mg/l。硫离子检测不出。滩涂平面下 50cm 深取样测得铜含量 182.9mg/l,铅含量 21mg/l,硫离子 83mg/l。

[0045] 试验证实络合-沉淀转化工艺可进行滩涂修复。如果不采取该直接浸渍的方法,而将滩涂泥层和络合剂药水直接机械搅拌好让其缓慢沉降分离的话,小试中可去 85% 以上的重金属总量。据此实验判断该滩涂修复方法也可移植到一般的矿区重金属污染土壤的修复中,但需在土壤深处打入气体并保持一定气压,再加入药水浸渍后用该工艺除重金属,以免修复药剂因过强的毛细作用进入深层土壤污染地下水。