



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104129841 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201410419922. 6

(22) 申请日 2014. 08. 22

(71) 申请人 中国科学院南京土壤研究所
地址 210008 江苏省南京市北京东路 71 号

(72) 发明人 晏井春 陈梦舫 钱林波 高卫国
韩璐

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207
代理人 蒋海军

(51) Int. Cl.
C02F 1/72 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法

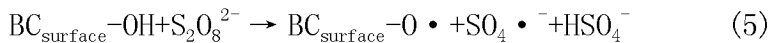
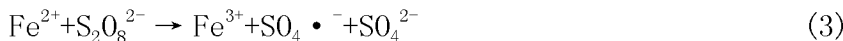
(57) 摘要

本发明公开了一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,属于水污染控制技术领域。该方法中,所述的活化剂复合材料是由纳米零价铁和生物炭组成;所述的活化剂复合材料与所述的过硫酸盐同时存在时与水体中的有机污染物进行反应,降解所述的水体中的有机污染物;其具体步骤为:步骤一、在含有有机污染物的水体中加入过硫酸盐,过硫酸盐与有机污染物的摩尔比为 20:1 ~ 200:1;步骤二、边搅拌边加入所述的活化剂复合材料,活化剂复合材料与过硫酸盐的摩尔比为 1:1。该方法具有产生的自由基氧化能力强、反应体系稳定、适用 pH 范围广、氧化剂利用率高等优点,在修复有机污染水体方面有广泛的应用前景。

1. 一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,其特征在于:所述的活化剂复合材料是由纳米零价铁和生物炭组成;所述的活化剂复合材料与所述的过硫酸盐同时存在时与水体中的有机污染物进行反应,降解所述的水体中的有机污染物;其具体步骤为:

步骤一、在含有有机污染物的水体中加入过硫酸盐,过硫酸盐与有机污染物的摩尔比为 20:1 ~ 200:1;

步骤二、边搅拌边加入所述的活化剂复合材料,活化剂复合材料与过硫酸盐的摩尔比为 1:1;所述的搅拌过程中发生下列 (1) ~ (6) 的化学反应:



通过上述 (1) ~ (6) 的化学反应,水体中的有机污染物在产生的 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 和在 $\text{pH} > 7.0$ 时生成的 $\cdot\text{OH}$ 作用下实现降解。

2. 根据权利要求 1 所述的一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,其特征在于:所述的水体中有机污染物为含有不饱和键的挥发性有机污染物、半挥发性有机污染物或难挥发性有机污染物中的一种或几种。

3. 根据权利要求 1 所述的一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,其特征在于:所述的水体为地下水或地表水。

4. 根据权利要求 2 所述的一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,其特征在于:所述的过硫酸盐为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵。

5. 根据权利要求 3 所述的一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,其特征在于:所述的活化剂复合材料为纳米零价铁均匀分布在生物炭表面;所述的纳米零价铁为球形颗粒,粒径为 20 ~ 100nm。

6. 根据权利要求 3 所述的一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,其特征在于:所述的水体 pH 值应用范围为 3.0 ~ 10.0。

一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法

技术领域

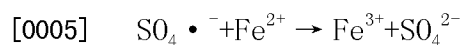
[0001] 本发明涉及水污染控制技术领域,更具体地说,涉及一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法。

背景技术

[0002] 工业的高速发展导致水污染问题日益严峻,水体中有机物污染严重威胁人体健康及生态环境安全。如何快速、有效地实现有机污染水体治理和修复成了环境工作者的重要任务。虽然以双氧水(H_2O_2)为氧化剂的高级氧化技术能够实现水体中大多数有机物的快速降解,但在实际应用中, H_2O_2 自身不稳定和所产生的羟基自由基($\cdot OH$)在水体中寿命短以及对某些有机物,如全氟羧酸等不能有效降解等缺点,因此,需要寻找新型、高效的高级氧化技术实现水体中有机污染物的高效、安全降解。

[0003] 活化过硫酸盐($S_2O_8^{2-}$)产生强氧化性的硫酸根自由基($SO_4\cdot^-$, $E_0 = 2.6V$)用于水体中有机污染物的降解,是最近发展起来的新领域,是目前最具有应用潜力的高级氧化技术之一。活化过硫酸盐高级氧化技术降解有机污染水体具有以下优点:(1)氧化剂稳定性好。过硫酸盐可在水环境中稳定存在达数周之久,其稳定性远大于 O_3 和 H_2O_2 ,有利于降解反应时的传质过程;(2)溶解性好,且水溶液的比重大于水,可以在水体中加入高浓度的过硫酸盐,利用浓度梯度进行扩散,充分与目标有机污染物接触;(3)与 O_3 和 H_2O_2 相比不会以气、热等形式造成能量浪费;(4) $SO_4\cdot^-$ 降解水体中有机污染物时受pH影响小,且中性时降解效果最好,这有利于应用到近中性的天然缓冲体系。(5) $SO_4\cdot^-$ 的寿命(半衰期为4s)比 $\cdot OH$ (寿命小于 $1\mu s$)长,反应时增大了自由基与污染物接触反应的机会,氧化剂利用率高。

[0004] 应用过硫酸盐高级氧化技术的关键是如何高效活化过硫酸盐产生 $SO_4\cdot^-$ 。常规活化过硫酸盐的方法包括紫外光、热、微波等物理手段和过渡金属离子,如 Fe^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{2+} 、 Co^{2+} 等化学方法活化。由于常规的活化方法存在一些不足,如紫外光、热、微波等物理手段活化过硫酸盐时需要外加能量,所需能耗高;过渡金属离子如 Fe^{2+} 等可有效活化过硫酸盐产生 $SO_4\cdot^-$,但为了防止 Fe^{2+} 沉淀,反应需在pH<3条件下进行。此外,液中 Fe^{2+} 易与产生的 $SO_4\cdot^-$ 反应,降低了过硫酸盐的利用率。



[0006] 在 Fe^{2+} 活化过硫酸盐体系中加入柠檬酸(CA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、氮三乙酸(NTA)等络合剂能够有效拓宽 $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ 体系pH应用范围及提高体系的氧化效率。但由于络合剂多为有机物,产生的 $SO_4\cdot^-$ 也会对其发生降解作用,因此,在使用过程中需要不断加入络合剂以维持活化反应的不断进行,增加了水体处理成本及消耗了氧化剂过硫酸盐。此外,络合剂加入会增加溶液中的化学需氧量(COD),引起二次污染。

[0007] 有研究用零价铁(Fe^0)作为逐渐提供 Fe^{2+} 的来源实现过硫酸盐的活化。非均相的活化剂 Fe^0 能够逐步向溶液中释放出 Fe^{2+} ,从而达到控制溶液中 Fe^{2+} 含量的目的,减少了

Fe^{2+} 与活化生成的 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 的反应,降低副反应发生的几率。纳米零价铁由于比表面积大、活性位点多等优点引起广泛关注。但由于纳米零价铁粒子的高表面能及自身的磁性,纳米零价铁粒子容易发生团聚,在应用时降低了其活化过硫酸盐的性能,进而影响水体中有机污染物的降解效率。

[0008] 中国专利公开号 102247891A 公开了一种载锰多相催化剂及利用其催化过硫酸盐产生高活性五价锰的水处理方法。其技术方案为:发明催化剂是二价锰离子与络合剂复合负载至活性炭上;将待处理水通入装有催化剂的反应器中,再加入过硫酸盐氧化处理即可。该发明催化剂二价锰离子固定至活性炭上,利用其进行催化过硫酸盐水处理过程中,产生五价锰氧化剂不会随水体流走,不会产生锰离子二次污染,可重复利用。原位产生的五价锰氧化能力强,与有机物反应速度快,能迅速氧化降解有机污染物,不产生有毒有害副产物。比单独采用过硫酸盐进行氧化的处理效果提高 70%~90%。然而,在实施过程中发现:该发明适用于水体 pH 值 6~9 的范围,适用范围较窄。

发明内容

[0009] 1. 要解决的技术问题

[0010] 针对现有技术中存在的过硫酸盐的活化效率低、现有活化过硫酸盐高级氧化技术能耗高、氧化剂利用率低、适用水体范围较窄等技术问题,本发明提供了一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,该方法活化过硫酸盐速度快,降解有机污染物效率高,适用水体 pH 范围广。

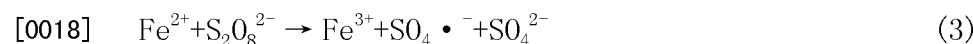
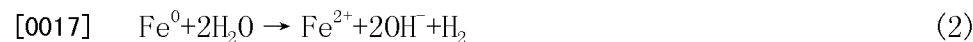
[0011] 2. 技术方案

[0012] 本发明的一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法目的通过以下技术方案实现:

[0013] 一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,所述的活化剂复合材料由是纳米零价铁和生物炭组成;所述的活化剂复合材料与所述的过硫酸盐同时存在时与水体中的有机污染物进行反应,降解所述的水体中的有机污染物;其具体步骤为:

[0014] 步骤一、在含有有机污染物的水体中加入过硫酸盐,过硫酸盐与有机污染物的摩尔比为 20:1~200:1;

[0015] 步骤二、边搅拌边加入所述的活化剂复合材料,活化剂复合材料与过硫酸盐的摩尔比为 1:1,所述的搅拌过程中发生下列 (1)~(6) 的化学反应:



[0022] 通过上述 (1)~(6) 的化学反应,水体中的有机污染物在产生的 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 和在 $\text{pH} > 7.0$ 时生成的 $\cdot\text{OH}$ 作用下实现降解。

[0023] 优选地,所述的水体中有机污染物为含有不饱和键的挥发性有机污染物、半挥发性有机污染物或难挥发性有机污染物中的一种或几种。

[0024] 优选地,所述的水体为地下水或地表水。

[0025] 优选地,所述的过硫酸盐为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵。

[0026] 优选地,所述的活化剂复合材料为纳米零价铁均匀分布在生物炭表面;所述的纳米零价铁为球形颗粒,粒径为 20 ~ 100nm。

[0027] 优选地,所述的水体 pH 值应用范围为 3.0 ~ 10.0。

[0028] 3. 有益效果

[0029] 与现有的技术相比,本发明的有益效果是:

[0030] (1) 本发明一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,利用活化剂复合材料活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 降解水体中有机污染物,有效提高了纳米零价铁的比表面积和活性位点;同时,生物炭自身的羧基和羟基基团也可活化过硫酸盐;该体系活化过硫酸盐速度快,降解有机污染物效率高;

[0031] (2) 本发明一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,针对水体中有机污染物为含有不饱和键的挥发性有机污染物、半挥发性有机污染物或难挥发性有机污染物中的一种或几种,都可以实现降解;

[0032] (3) 本发明一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,所述的水体为地下水或地表水,适用范围广;

[0033] (4) 本发明一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,所述的过硫酸盐为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵,利用活化剂复合材料活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 可有效减少溶液中 Fe^{2+} 消耗 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 的副反应,提高了氧化剂过硫酸盐的利用效率;

[0034] (5) 本发明一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,所述的活化剂复合材料为纳米零价铁均匀分布在生物炭表面;所述的纳米零价铁为球形颗粒,粒径为 20 ~ 100nm,使活化剂复合材料与水体的接触面增大,加快反应速度;

[0035] (6) 本发明一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,利用活化剂复合材料活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 降解水体中有机污染物,适用于广泛的 pH 值范围 (3.0 ~ 10.0),反应条件温和,操作简便,可对水体中含有不饱和键的有机污染物进行降解。

具体实施方式

[0036] 下面具体的实施例,对本发明作详细描述。

[0037] 实施例 1

[0038] 本实施例利用本发明的一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法中的步骤,比较单独使用过硫酸钠以及分别使用纳米零价铁活化过硫酸钠、生物炭活化过硫酸钠和本发明的活化剂复合材料活化过硫酸钠四种降解体系降解地下水中三氯乙烯 (TCE) (一种含有不饱和键的挥发性有机污染物) 的降解效率及总有机碳 (TOC) 去除率:

[0039] A. 单独使用过硫酸钠体系:

[0040] 步骤一,在带螺旋盖的 20mL 硼硅酸盐玻璃瓶中加入 0.15mmolL^{-1} TCE 地下水和 4.5mmolL^{-1} 过硫酸钠, pH 为 7.2;

[0041] 步骤二,直接将硼硅酸盐玻璃瓶置于震荡床中,转速为 150rpm,温度为 25°C,反应

时间 30min,此为体系一。

[0042] B. 纳米零价铁活化过硫酸钠体系：

[0043] 步骤一,在带螺旋盖的 20mL 硼硅酸盐玻璃瓶中加入 0.15mmolL^{-1} TCE 地下水和 4.5mmolL^{-1} 过硫酸钠, pH 为 7.2；

[0044] 步骤二,边搅拌的边加入 4.5mmolL^{-1} 纳米零价铁后将反应瓶置于震荡床中,转速为 150rpm,温度为 25°C ,反应时间 30min,此为体系二。

[0045] C. 生物炭活化过硫酸钠体系：

[0046] 步骤一,在带螺旋盖的 20mL 硼硅酸盐玻璃瓶中加入 0.15mmolL^{-1} TCE 地下水和 4.5mmolL^{-1} 过硫酸钠, pH 为 7.2；

[0047] 步骤二,边搅拌的边加入 4.5mmolL^{-1} 生物炭后将反应瓶置于震荡床中,转速为 150rpm,温度为 25°C ,反应时间 30min,此为体系三。

[0048] D. 本发明的活化剂复合材料活化过硫酸钠体系：

[0049] 步骤一,在带螺旋盖的 20mL 硼硅酸盐玻璃瓶中加入 0.15mmolL^{-1} TCE 地下水和 4.5mmolL^{-1} 过硫酸钠, pH 为 7.2；

[0050] 步骤二,边搅拌的边加入 4.5mmolL^{-1} 本发明的活化剂复合材料,本实例中,活化剂复合材料为纳米零价铁均匀分布在生物炭表面；其中,纳米零价铁为球形颗粒,粒径为 20nm；然后将反应瓶置于震荡床中,转速为 150rpm,温度为 25°C ,反应时间 30min,此为体系四。

[0051] 经检测得到表 1 的数据：

[0052] 表 1 不同降解体系 TCE 的去除率及 TOC 去除率

[0053]

降解体系	TCE 降解率 (%)	TOC 去除率 (%)
过硫酸钠 (体系一)	8.0	2.2
纳米零价铁 + 过硫酸钠 (体系二)	62.3	34.1
生物炭 + 过硫酸钠 (体系三)	25.3	11.4
活化剂复合材料 + 过硫酸钠 (体系四)	99.4	64.9

[0054] 表 1 的结果表明,单独使用过硫酸钠对 TCE 的降解效果不明显；而本发明的活化剂复合材料活化过硫酸钠对可实现地下水中 TCE 的快速、有效降解,反应 30min 后, TCE 降解率及 TOC 的去除率分别为 99.4%和 64.9%,高于单独使用纳米零价铁或生物炭活化过硫酸钠降解 TCE 的效果。

[0055] 实施例 2

[0056] 本实施例的一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法,是对比不同 pH 值条件下染料罗丹明 B(RhB) (一种含有不饱和键的难挥发性有机污染物) 的降解率及 TOC 去除率；

[0057] 步骤一,在锥形瓶中分别量取 50mL 0.02mmolL^{-1} 染料罗丹明 B(RhB) 地表水溶液,加入 0.40mmolL^{-1} 过硫酸铵后,在本实施例中用 HCl 或 NaOH 调节 RhB 溶液的 pH 值分别为 3.0、

5.0、7.0、9.0 和 10.0, 分别标注为体系一、二、三、四、五 ;

[0058] 步骤二, 将五个样品分别边搅拌边加入 0.40mmolL^{-1} 本发明的活化剂复合材料, 本实例中, 活化剂复合材料为纳米零价铁均匀分布在生物炭表面 ; 其中, 纳米零价铁为球形颗粒, 粒径为 60nm ; 然后将锥形瓶置于震荡床中, 转速为 150rpm , 温度为 25°C , 反应时间 30min , 得到体系一、二、三、四、五 ;

[0059] 经检测得到表 2 的数据 :

[0060] 表 2 活化剂复合材料 - 过硫酸铵体系中不同 pH 值条件下 RhB 的降解率及 TOC 去除率

[0061]

pH	RhB 降解率 (%)	TOC 去除率 (%)
3.0 (体系一)	100	86.3
5.0 (体系二)	100	85.6
7.0 (体系三)	100	85.1
9.0 (体系四)	95.5	73.3
10.0 (体系五)	87.2	63.4

[0062] 表 2 的结果表明, 在 pH 值为 $3.0 \sim 10.0$, 本发明的活化剂复合材料活化过硫酸铵可实现 RhB 降解。在 $\text{pH}3.0 \sim 7.0$ 条件下, 本发明的活化剂复合材料活化过硫酸铵体系对 RhB 的降解效果最好, 即使在 pH 为 10.0 的碱性条件下, 反应 30min 后, RhB 降解率及 TOC 的去除率分别达到 87.2% 和 63.4% 。结果表明 : 本发明的活化剂复合材料活化过硫酸铵降解有机污染水体时, 不需预调节 pH, 可在广阔的 pH 范围内使用, 有效地节约水体预处理成本。

[0063] 实施例 3

[0064] 本实施例的一种活化剂复合材料活化过硫酸盐降解水体中有机污染物的方法, 是对比不同过硫酸钾浓度条件下硝基苯 (NB) (一种含有不饱和键的半挥发性有机污染物) 的降解率及 TOC 去除率 :

[0065] 步骤一、在锥形瓶中分别量取 $50\text{mL}0.01\text{mmolL}^{-1}$ 硝基苯 (NB) 水溶液, 分别加入 0.20mmolL^{-1} 、 1.00mmolL^{-1} 、 2.00mmolL^{-1} 过硫酸钾后, pH 为 6.4 ; 分别标注为体系一、二、三 ;

[0066] 步骤二、按本发明的活化剂复合材料与过硫酸钾摩尔比 $1:1$, 边搅拌边加入本发明的活化剂复合材料, 本实例中, 活化剂复合材料为纳米零价铁均匀分布在生物炭表面 ; 其中, 纳米零价铁为球形颗粒, 粒径为 100nm ; 将锥形瓶置于震荡床中, 转速为 150rpm , 温度为 25°C , 反应时间 30min , 得到体系一、二、三。

[0067] 经检测得到表 3 的数据 :

[0068] 表 3 活化剂复合材料 - 过硫酸钾体系中不同过硫酸钾浓度条件下 NB 的降解率及 TOC 去除率

[0069]

过硫酸钾浓度 (mmolL^{-1})	NB 降解率 (%)	TOC 去除率 (%)
0.2 (体系一)	63.9	22.3
1.0 (体系二)	89.7	39.7
2.0 (体系三)	98.5	61.0

[0070] 表3的结果表明,在本发明的活化剂复合材料与过硫酸钾摩尔比1:1条件下,增加过硫酸钾的浓度可提高NB的降解率及TOC去除率。其中,过硫酸钾浓度为 2.00mmolL^{-1} 、反应30min后,NB降解率及TOC的去除率分别达到98.5%和61.0%。

[0071] 以上示意性地对本发明创造及其实施方式进行了描述,该描述没有限制性,所以,如果本领域的普通技术人员受其启示,在不脱离本创造宗旨的情况下,不经创造性的设计出与该技术方案相似的结构方式及实施例,均应属于本专利的保护范围。