



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105110448 B

(45)授权公告日 2017. 11. 07

(21)申请号 201510649994.4

C02F 101/34(2006.01)

(22)申请日 2015.10.09

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 104129841 A, 2014.11.05, 说明书第0002至0070段.

申请公布号 CN 105110448 A

CN 104815982 A, 2015.08.05, 说明书第0002至0036段, 图1至图3.

(43)申请公布日 2015.12.02

(73)专利权人 中国科学院南海海洋研究所

CN 103896388 A, 2014.07.02, 全文.

地址 510301 广东省广州市新港西路164号

CN 104014812 A, 2014.09.03, 全文.

(72)发明人 刁增辉 徐向荣

CN 104129841 A, 2014.11.05, 说明书第0002至0070段.

(74)专利代理机构 广州科粤专利商标代理有限公司 44001

JP 2014100665 A, 2014.06.05, 全文.

代理人 刘明星

审查员 邹聪慧

(51) Int. Cl.

C02F 1/70(2006.01)

C02F 1/72(2006.01)

C02F 101/22(2006.01)

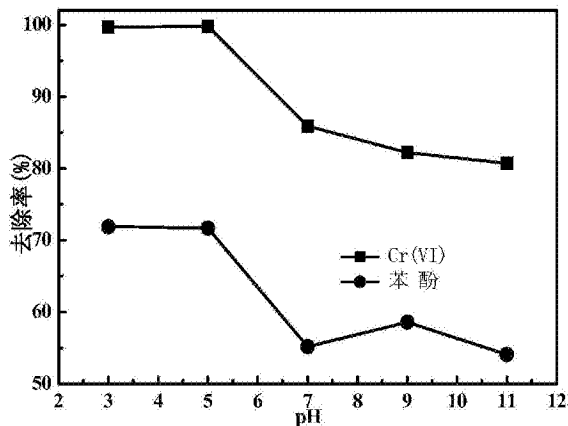
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种利用零价铁-过硫酸盐同时去除重金属-有机物复合污染水体的方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用零价铁-过硫酸盐同时去除重金属-有机物复合污染水体的方法。它是将膨润土负载型纳米零价铁和过硫酸盐投加到含有重金属和有机物的水体中形成多相共存体系,去除重金属和有机物。本发明利用膨润土负载型纳米零价铁-过硫酸钾联合方法同时去除含有Cr(VI)和苯酚水体,不但利用了纳米零价铁的强还原性特性去除重金属Cr(VI),还充分利用了纳米零价铁在反应过程中产生的Fe²⁺来活化过硫酸钾持续地产生SO₄·氧化降解苯酚,实现了协同去除重金属-有机物复合污染水体。



1. 一种同时去除重金属-有机物复合污染水体的方法,其特征在于,包括以下步骤:

将膨润土负载型纳米零价铁和过硫酸盐同时投加到含有重金属和有机物的水体中形成多相共存体系,去除重金属和有机物;

所述的含有重金属和有机物的水体为含有Cr(VI)和苯酚的水体;

所述的膨润土负载型纳米零价铁通过以下方法制备:将氯化铁溶于混合液中,然后再加入膨润土,在氮气保护下均匀混合,然后加入过量的NaBH₄溶液,在氮气保护下,使NaBH₄与氯化铁完全反应,确保三价铁完全还原为零价铁,待反应完全后,回收黑色固体,用乙醇清洗后,真空干燥后,得到膨润土负载型纳米零价铁。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的膨润土负载型纳米零价铁为膨润土和铁按照质量比1:1的比例通过液相还原法在膨润土上负载纳米零价铁,从而得到膨润土负载型纳米零价铁。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的膨润土负载型纳米零价铁,其颗粒粒径40~60nm。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的过硫酸盐为过硫酸钾。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的含有重金属和有机物的水体,其pH为3~5。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,当所述的水体中的Cr(VI)的质量浓度为5~20mg/L,苯酚的质量浓度为10mg/L,所述的膨润土负载型纳米零价铁投加量为0.25~0.50g/L;在待处理水体中的过硫酸根离子的浓度为0.33~1.67mM。

一种利用零价铁-过硫酸盐同时去除重金属-有机物复合污染水体的方法

技术领域

[0001] 本发明属于重金属-有机污染物处理领域,具体涉及一种利用零价铁-过硫酸盐同时去除重金属-有机物复合污染水体的方法。

背景技术

[0002] 近十年来,纳米零价铁(nZVI)的修复技术在环境领域的水体重金属和有机物污染修复方面显示出独特的优势而备受关注。具有化学性质活泼、价格低廉、来源广泛、有较好环境安全性等优点的纳米零价铁,因而被认为是一种最具有应用潜力的环境污染修复控制材料。大量研究表明,纳米零价铁能有效地通过其强还原性去除水体的重金属,已经被广泛地应用在水体中Cd、Ni、Zn、Cr、Pb等重金属污染的环境修复。

[0003] 虽然纳米零价铁可以有效地去除水体或土壤中的多种污染物质,但是其颗粒本身易团聚、氧化形成沉淀而引起活性降低是纳米零价铁的两大缺陷,阻碍了该技术的进一步发展,使之在实际废水处理中的应用性降低。因此,近年来,国内外许多研究者通过采用加入其他物质对其进行改性,提高其分散度,同时阻止纳米零价铁表面高活性位点与周围介质的反应,以此提高纳米零价铁颗粒的活性。最普遍的方法就是加入一些具有来源广泛、价格低廉、具有良好吸附及分散性能的载体改性剂(如沸石、壳聚糖、膨润土等),改性后的纳米零价铁更有利于其大规模实际应用及推广。

[0004] 此外,一种基于过硫酸盐($S_2O_8^{2-}$)及其产物硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)氧化能力的高级氧化新技术(AOPs)在国内外被广泛关注。其原理: $S_2O_8^{2-}$ 在热、光(UV)、过渡金属离子(如 Co^{2+} 、 Ag^+ 、 Ce^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等)等条件的激发下, $S_2O_8^{2-}$ 被活化分解为具有强氧化性的 $SO_4^{\cdot-}$,能高效降解有机污染物。虽然具有强氧化性的 $SO_4^{\cdot-}$ 在难生化有毒废水处理方面显示出巨大的应用前景,但是过硫酸盐的活化方法却不尽人意,比如:热活化法中的加热系统能源消耗量大、程序比较复杂,加大了水处理的费用,难以实现大规模应用;其次紫外活化法也需要很大的能耗,且在色度高的水体中不容易实现;而过渡金属离子活化法在常温常压下进行,操作方式相对简单,易于实现,但加入一些金属离子如 Ag^+ 、 Co^{2+} 等作为活化剂会造成潜在的二次环境污染。具有来源广泛,成本低廉等优势特征的 Fe^{2+} 在常温常压即可活化过硫酸盐,能耗低且不需额外加热源与光源,因而大多实验研究热点均为 Fe^{2+} 活化过硫酸盐产生 $SO_4^{\cdot-}$ 氧化降解有机污染物。然而,纳米零价铁在去除重金属或有机污染物时,其本身会被氧化为 Fe^{2+} ,尤其是在pH较高的体系,存在大量的 Fe^{2+} 会容易引起纳米零价铁表面形成铁羟基沉淀物,阻止污染物与纳米零价铁颗粒表面上的接触,引起催化还原活性的降低。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了克服现有技术中存在的缺陷,而提供一种同时去除重金属-有机物复合污染水体的方法。

[0006] 本发明的同时去除重金属-有机物复合污染水体的方法,其特征在于,包括以下步

骤:

[0007] 将膨润土负载型纳米零价铁和过硫酸盐投加到含有重金属和有机物的水体中形成多相共存体系去除重金属和有机物。

[0008] 所述的含有重金属和有机物的水体优选为含有重金属Cr(VI)和有机物苯酚的水体。

[0009] 所述的膨润土负载型纳米零价铁优选为膨润土和铁按照质量比1:1的比例通过液相还原法在膨润土上负载纳米零价铁,从而得到膨润土负载型纳米零价铁。

[0010] 进一步优选,所述的膨润土负载型纳米零价铁通过以下方法制备:将氯化铁溶于混合液中,然后再加入膨润土,在氮气保护下均匀混合,然后加入过量 NaBH_4 溶液,在氮气保护下,使 NaBH_4 与氯化铁完全反应,确保三价铁完全还原为零价铁,待反应完全后,回收黑色固体,用乙醇清洗后,真空干燥后,得到膨润土负载型纳米零价铁。需将其保存在充满氮气的棕色瓶,以免被氧化。

[0011] 优选,所述的膨润土负载型纳米零价铁,其颗粒粒径40~60nm。

[0012] 优选,所述的含有重金属Cr(VI)和有机物苯酚的水体,其pH为3~5,进一步优选为pH 5。

[0013] 优选,所述的过硫酸盐为过硫酸钾。

[0014] 优选,所述的膨润土负载型纳米零价铁和过硫酸钾,两者的投加量之比为0.50g:1.00mmol。

[0015] 优选,当所述的水体中的Cr(VI)的质量浓度为5~20mg/L,苯酚的质量浓度为10mg/L,所述的膨润土负载型纳米零价铁投加量为0.25~0.50g/L;在待处理水体中的过硫酸根离子的浓度为0.33~1.67mM。

[0016] 与现有技术相比,本发明具有以下优点及有益效果:

[0017] 1、本发明利用膨润土负载型纳米零价铁-过硫酸盐联合方法同时去除含有Cr(VI)和苯酚水体,不但利用了纳米零价铁的强还原性特性去除重金属Cr(VI),还充分利用了纳米零价铁在反应过程中产生的 Fe^{2+} 来活化过硫酸钾持续地产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化降解苯酚,实现了协同去除重金属-有机物复合污染水体。

[0018] 2、适用目标物范围广。本发明除了适用于含有Cr(VI)和苯酚的污染水体,还适用于其他含高价重金属离子和其他难降解的有机污染物水体。

[0019] 3、膨润土负载型纳米零价铁催化剂比表面积大,而且其制备工艺也较为简单且耗能较低。膨润土负载型纳米零价铁催化剂本身具有磁性,容易从体系中回收利用,且具有良好的重复使用性能,具有较大的应用前景。

[0020] 本发明将纳米零价铁负载在载体材料膨润土上,然后与过硫酸根离子一起投放于含有重金属Cr(VI)和有机物苯酚的水体。由于零价铁为非均相活化剂,并且利用非均相活化反应发生在活化剂的表面,也就是发生在载体材料膨润土的表面,这样就会大大减少了活化产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生副反应的几率,能极大地提高过硫酸盐的利用效率。

[0021] 目前,环境中的污染都不是单纯的一种重金属或有机物的污染,绝大多数都属于多种重金属-有机复合污染共存的类型。然而,现行的纳米零价铁技术主要集中应用在水体或土壤单纯的金属或有机污染物的还原去除方面,而过硫酸盐体系则应用在水体或土壤中的有机污染物氧化降解去除方面,并没有将重金属和有机复合污染共存的实际污染情况

考虑在内。基于纳米零价铁和过硫酸盐体系去除环境污染物各自的机理优势和当前复杂的环境污染现状,尝试把过硫酸盐体系的氧化能力和纳米零价铁体系的还原能力结合起来,首次构建纳米零价铁/过硫酸盐耦合体系去除重金属-有机复合污染物,为重金属-有机复合污染物的环境修复提供技术依据和理论基础。

附图说明:

- [0022] 图1为不同pH对Cr(VI)和苯酚去除效果的影响;
- [0023] 图2为不同催化剂投加量对Cr(VI)和苯酚去除效果的影响;
- [0024] 图3为不同过硫酸钾浓度对Cr(VI)和苯酚去除效果的影响;
- [0025] 图4为不同污染物浓度比对Cr(VI)和苯酚去除效果的影响;
- [0026] 图5为膨润土负载型纳米零价铁的重复使用效果。

具体实施方式:

- [0027] 以下实施例是对本发明的进一步说明,而不是对本发明的限制。
- [0028] 在以下实施例中,水样中的Cr(VI)离子的浓度采用二苯碳酰二肼分光光度法测定(GB7467-87):在10mL稀释后的Cr(VI)样品溶液中,分别加入0.5mL 1:1的硫酸溶液和0.5mL 1:1的磷酸溶液,摇匀;再加入2mL 200mg/L二苯碳酰二肼溶液,摇匀,显色5~10min,在540nm波长处,以水做参比,测定吸光度。通过吸光度值来计算Cr(VI)的去除率。而苯酚的浓度分析采用4-氨基安替比林分光光度法(GB7490-87):在10mL稀释后的样品溶液中,加入0.5mL pH=10的NH₃-NH₄Cl缓冲溶液,摇匀;加入0.5mL 2%的4-氨基安替比林溶液,摇匀;加入1mL 8%的铁氰化钾溶液,摇匀,显色10min,在510nm波长处,以水做参比,测定吸光度。通过吸光度值来计算苯酚的浓度,进而计算苯酚的降解率。
- [0029] 实施例1:膨润土负载型纳米零价铁的制备
- [0030] 在200mL的三口烧瓶中,预先加入50mL混合液(V_{乙醇}:V_水=4:1),称取9.66g六水合三氯化铁加入混合液中搅拌至完全溶解。接着,称取2g膨润土加到三口烧瓶里,在氮气保护下,搅拌10min,确保完全均匀混合。随后,配制100mL 0.93M NaBH₄溶液,在氮气保护下,逐滴把NaBH₄溶液加入到三口烧瓶里的混合液中,继续搅拌20min,使NaBH₄与氯化铁完全反应,确保Fe³⁺完全还原为零价铁。反应完成后,采用真空抽滤回收三口烧瓶的黑色固体,再用乙醇清洗后,放置真空干燥箱,在75℃下干燥600min,随后将其保存在充满氮气的棕色瓶。由此得到膨润土负载型纳米零价铁。
- [0031] 实施例2:
- [0032] 采用膨润土负载型纳米零价铁-过硫酸钾联合反应,即同时向含有Cr(VI)和苯酚水体中加入膨润土负载型纳米零价铁和过硫酸钾,进行水体污染物的去除。具体步骤为:采用100mL三角瓶为反应器,处理对象是浓度为20mg/L Cr(VI)和10mg/L苯酚水体30mL,水体pH不调,显示为5.6。往反应器加入过硫酸钾,使其终浓度为1.00mM和实施例1制备的膨润土负载型纳米零价铁,使其终浓度为0.50g/L,并将反应器置于振荡搅拌器上,转速为160rpm,反应时间为30min。具体结果如表1所示。
- [0033] 对比例1:
- [0034] 采用100mL三角瓶为反应器,处理对象是浓度为20mg/L Cr(VI)和10mg/L苯酚水体

30mL, 水体pH不调, 显示为5.6。往反应器加入实施例1制备的膨润土负载型纳米零价铁, 使其终浓度为0.50g/L, 并将反应器置于振荡搅拌器上, 转速为160rpm, 反应时间为30min。具体结果如表1所示。

[0035] 对比例2:

[0036] 采用100mL三角瓶为反应器, 处理对象是浓度为20mg/L Cr(VI) 水体30mL, 水体pH不调, 显示为5.6。往反应器加入实施例1制备的膨润土负载型纳米零价铁, 使其终浓度为0.50g/L, 并将反应器置于振荡搅拌器上, 转速为160rpm, 反应时间为30min。具体结果如表1所示。

[0037] 对比例3:

[0038] 采用100mL三角瓶为反应器, 处理对象是浓度为10mg/L苯酚水体30mL, 水体pH不调, 显示为5.6。往反应器加入过硫酸钾, 使其终浓度为1mM和实施例1制备的膨润土负载型纳米零价铁, 使其终浓度为0.50g/L, 并将反应器置于振荡搅拌器上, 转速为160rpm, 反应时间为30min。具体结果如表1所示。

[0039] 表1: 不同工艺条件下的Cr(VI) 和苯酚去除效果比较

[0040]

	实施例 1	对比例 1	对比例 2	对比例 3
处理工艺	B-nZVI/K ₂ S ₂ O ₈	B-nZVI	B-nZVI	B-nZVI/K ₂ S ₂ O ₈
Cr(VI)的去除率(%)	99.40	99.50	99.90	—
苯酚的去除率(%)	71.20	6.90	—	73.10

[0041] 参见表1, 不同工艺条件下的Cr(VI) 和苯酚去除效果比较可知, 本实施例利用膨润土负载型纳米零价铁-过硫酸钾联合同时去除含有Cr(VI) 和苯酚水体的方法, 该活化催化剂膨润土负载型纳米零价铁是一种具有吸附和还原特性的磁性纳米催化剂。本实施例中涉及的膨润土负载型纳米零价铁应用于Cr(VI) 和苯酚的同时去除, 将膨润土负载型纳米零价铁和过硫酸钾同时投加到污染水体, 反应30min之后, Cr(VI) 和苯酚的去除率分别达到了99.40%和71.20%。高毒性的Cr(VI) 几乎完全转化为低毒性的Cr(III), 同时也有71.20%的苯酚实现了降解。催化剂得到了充分的利用, 反应中涉及到的原料铁盐和膨润土均为廉价易得、膨润土负载型纳米零价铁的制备条件也较为简单, 催化剂本身具有磁性, 容易从体系中回收利用, 且具有良好的重复使用性能, 具有较大的应用前景。

[0042] 由上述的表1不同工艺条件下的Cr(VI) 和苯酚去除效果比较表明, 在对比例1中, Cr(VI) 和苯酚在单独膨润土负载型纳米零价铁体系下的去除率分别为99.50%和6.90%, Cr(VI) 实现了高效的去除, 但是苯酚仅有6.90%因吸附而去除。在对比例2中, 单独含有Cr(VI) 的水体在膨润土负载型纳米零价铁体系下的去除率也达到了99.90%。与实施例2和对比例1可知, 无论是膨润土负载型纳米零价铁-过硫酸钾联合体系还是单独膨润土负载型纳米零价铁体系下, Cr(VI) 的去除率都达到了99.00%以上, 表明过硫酸钾的加入不会导致Cr(VI) 去除效率的降低。在对比例3中, 单独含有苯酚的水体在膨润土负载型纳米零价铁-过硫酸钾联合体系下处理效果可知, 有71.20%的苯酚可以在该联合体系下实现降解, 表明水体中Cr(VI) 的加入并不会降低膨润土负载型纳米零价铁-过硫酸钾联合体系下对苯酚的去

除效果。因此,在实施例2中,水体中的Cr(VI)和苯酚在膨润土负载型纳米零价铁-过硫酸钾联合体系实现了协同高效的去除。

[0043] 实施例3:

[0044] 采用100mL三角瓶为反应器,处理对象是浓度为10mg/L苯酚水体30mL,水体pH分别调节至3、5、7、9、11。分别往含有各种pH值的水体的反应器中加入过硫酸钾,使其终浓度为1.00mM和实施例1制备的膨润土负载型纳米零价铁,使其终浓度为0.50g/L,并将反应器置于振荡搅拌器上,转速为160rpm,反应时间为30min,测定反应前后水体中Cr(VI)和苯酚浓度的变化。结果如图1所示,从图1可以看出,在膨润土负载型纳米零价铁-过硫酸钾联合体系,反应30min后,Cr(VI)和苯酚的去除率在pH 3~5范围内达到了最大值,Cr(VI)和苯酚的去除率分别达到了99.90%和71.70%。随后,在pH=5之后,Cr(VI)和苯酚的去除率随着pH的升高而快速下降。

[0045] 实施例4:

[0046] 采用100mL三角瓶为反应器,处理对象是浓度为20mg/L Cr(VI)和10mg/L苯酚水体30mL,水体pH不调,显示为5.6。往各反应器分别加入过硫酸钾,使其终浓度为1.00mM,再分别添加实施例1制备的膨润土负载型纳米零价铁,使其终浓度分别为0.25、0.50、0.75、1.00和1.25g/L,并将反应器置于振荡搅拌器上,转速为160rpm,反应时间为30min。结果如图2所示,从图2可知,在膨润土负载型纳米零价铁-过硫酸钾联合体系,反应30min后,Cr(VI)和苯酚的去除率随着催化剂膨润土负载型纳米零价铁的投加量的增加而呈现上升高的趋势,当投加量为0.50g/L时,Cr(VI)和苯酚的去除率几乎达到了最大值,当投加量超过1.00g/L时,Cr(VI)的去除率已不再变化,而苯酚的去除率却随着催化剂投加量的增加而降低。

[0047] 实施例5:

[0048] 采用100mL三角瓶为反应器,处理对象是浓度为20mg/L Cr(VI)和10mg/L苯酚水体30mL,水体pH不调,显示为5.6。往各反应器分别加入过硫酸钾,使其终浓度分别为0.33、0.67、1.00、1.33和1.67mM,再在各反应器中还添加实施例1制备的膨润土负载型纳米零价铁,使其终浓度分别为0.50g/L,并将反应器置于振荡搅拌器上,转速为160rpm,反应时间为30min。结果如图3所示,从图3可知,在膨润土负载型纳米零价铁-过硫酸钾联合体系,反应30min后,Cr(VI)去除率随着过硫酸钾浓度的增加而降低,苯酚的去除率却随着过硫酸钾浓度的增加而上升。综合考虑Cr(VI)和苯酚的去除效果,过硫酸钾的浓度为1.00mM更能实现Cr(VI)和苯酚的同时高效去除,Cr(VI)和苯酚的去除率分别达到了99.70%和71.30%。

[0049] 实施例6:

[0050] 采用100mL三角瓶为反应器,处理对象分别是浓度5mg/L Cr(VI)和10mg/L苯酚水体30mL、浓度10mg/L Cr(VI)和10mg/L苯酚水体30mL、浓度20mg/L Cr(VI)和10mg/L苯酚水体30mL、浓度30mg/L Cr(VI)和10mg/L苯酚水体30mL、浓度40mg/L Cr(VI)和10mg/L苯酚水体30mL和浓度50mg/L Cr(VI)和10mg/L苯酚水体30mL,水体pH不调,显示为5.6。分别往反应器分别加入过硫酸钾,使其终浓度分别为1.00mM和实施例1制备的膨润土负载型纳米零价铁,使其终浓度分别为0.50g/L,并将反应器置于振荡搅拌器上,转速为160rpm,反应时间为30min。结果如图4所示,从图4可知,在膨润土负载型纳米零价铁-过硫酸钾联合体系,反应30min后,Cr(VI)去除率随着浓度比的增加而降低,尤其是在浓度比为2:1之后,Cr(VI)去除率随着浓度比的增加而急剧下降。苯酚的去除率却随着浓度比的增加而上升。因此,当Cr

(VI)/苯酚浓度比为2:1时,Cr(VI)和苯酚的去除率分别达到了最大值。

[0051] 实施例7:

[0052] 采用100mL三角瓶为反应器,处理对象是浓度为20mg/L Cr(VI)和10mg/L苯酚水体30mL,调节水体pH为5。往反应器加入过硫酸钾,使其终浓度为1.00mM和实施例1制备的膨润土负载型纳米零价铁,使其终浓度为0.50g/L,并将反应器置于振荡搅拌器上,转速为160rpm,反应时间为30min。

[0053] 然后利用膨润土具有磁性的性质,回收水体中的膨润土负载型纳米零价铁,回收的膨润土负载型纳米零价铁作为下一轮如上述去除水体中Cr(VI)和苯酚的试验中的膨润土负载型纳米零价铁,如此重复利用4次,每次测定反应前后水体中Cr(VI)和苯酚浓度的变化。

[0054] 具体结果如图5所示,从图5可以看出,在膨润土负载型纳米零价铁-过硫酸钾联合体系,催化剂膨润土负载型纳米零价铁重复使用四次后,催化剂本身较高的活性,Cr(VI)和苯酚的去除率分别还能达到39.20%和40.50%。

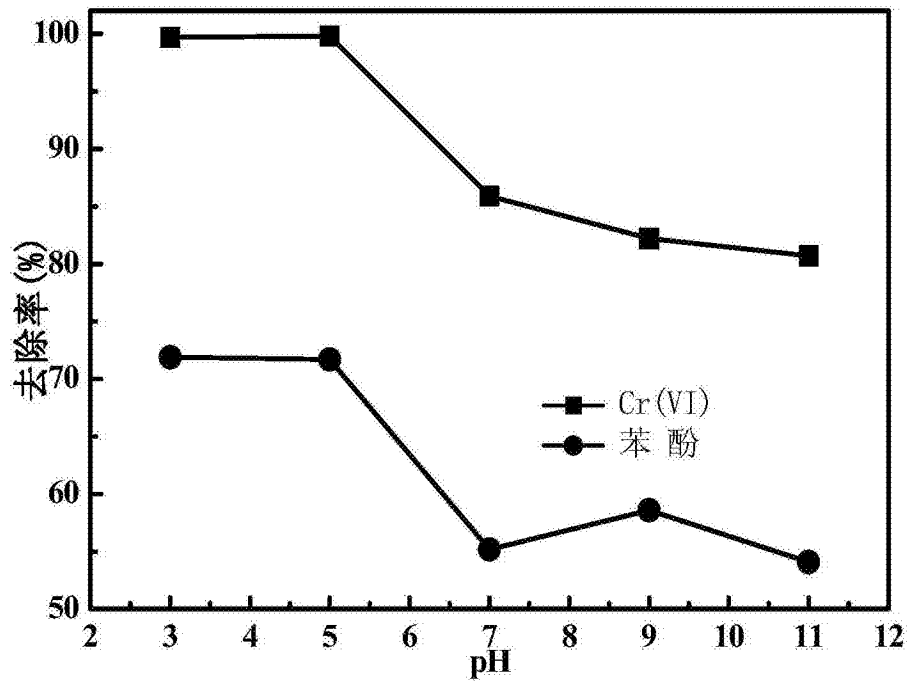


图1

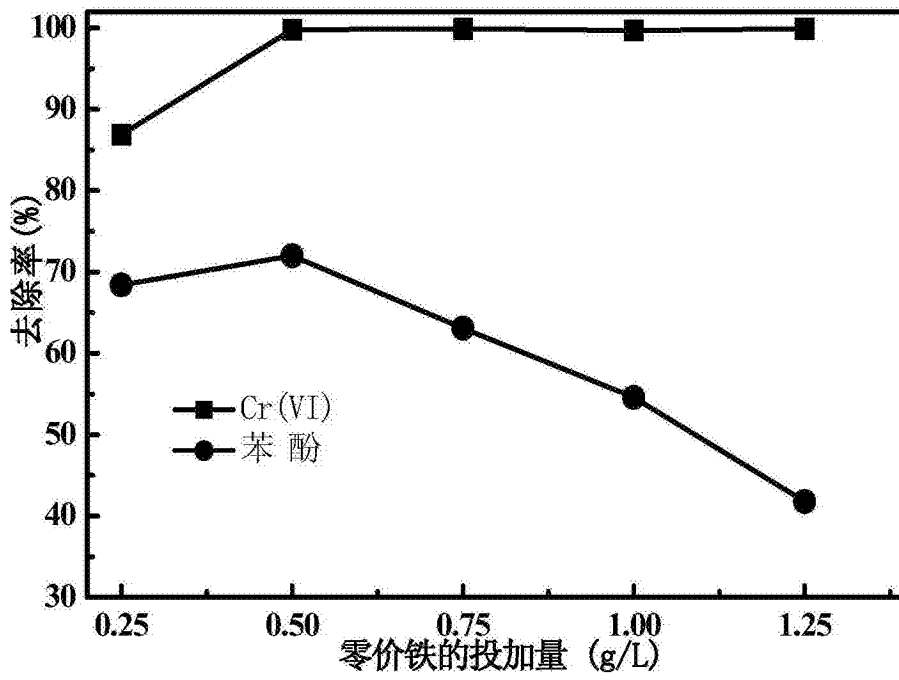


图2

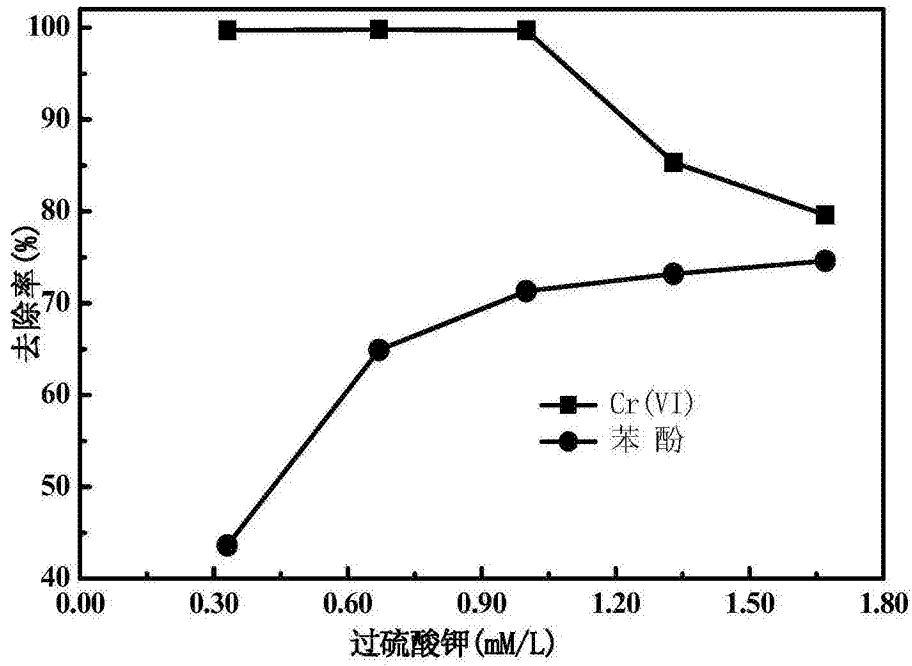


图3

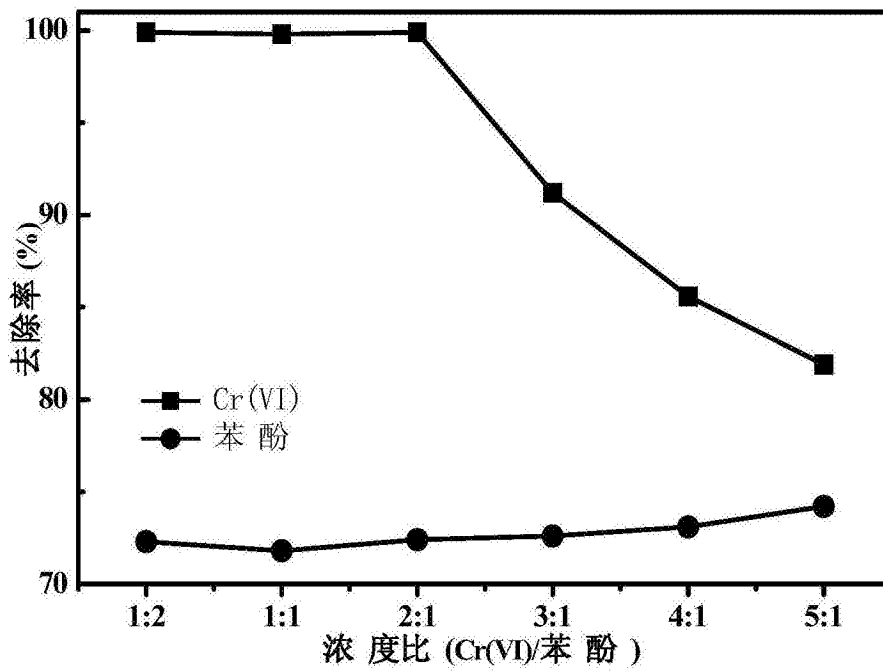


图4

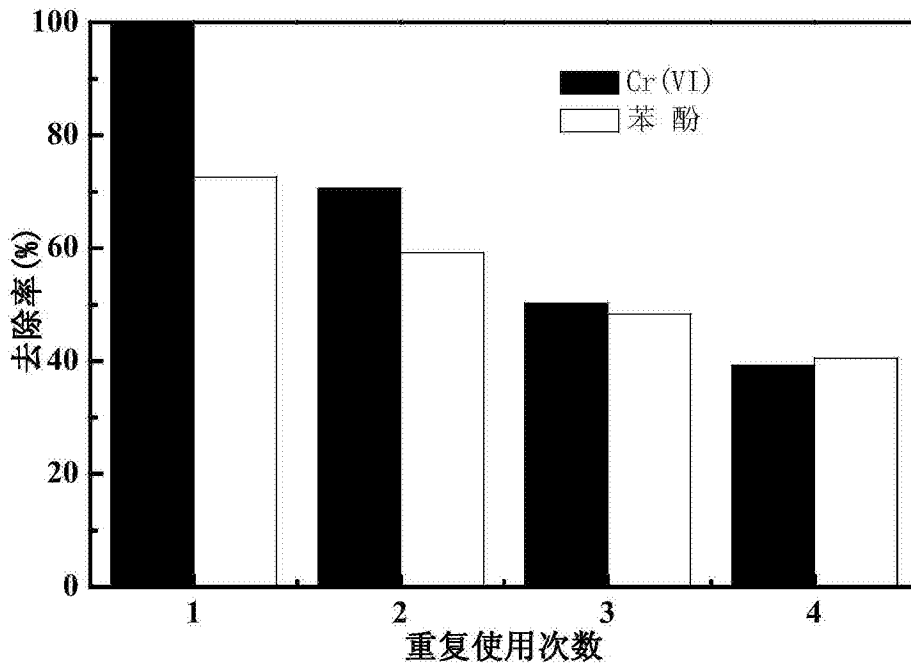


图5