



(21) 申请号 202411263725.X

(22) 申请日 2024.09.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 119034708 A

(43) 申请公布日 2024.11.29

(73) 专利权人 中国科学院南京土壤研究所

地址 210000 江苏省南京市北京东路71号

(72) 发明人 王玉荣 李自耀 王兴祥 何丽琴

(74) 专利代理机构 北京鑫瑞森知识产权代理有限公司 11961

专利代理师 赵文斌

(51) Int.Cl.

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/34 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 117244535 A, 2023.12.19

CN 101637709 A, 2010.02.03

审查员 陈沁泽

权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种可吸附重金属的中空微球的再生方法

(57) 摘要

本发明提供了一种可吸附重金属的中空微球的再生方法,属于重金属污染土壤修复技术领域,本发明利用反冲洗溶液中乙二胺四乙酸二钠钙与使用后的中空重金属吸附微球中的镉络合,使镉从所述微球中浸出,同时乙二胺四乙酸二钠钙中的Ca和Na通过与镉进行离子交换,降低微球中的镉含量,并且乙二胺四乙酸二钠钙中的Ca与所述微球材料中的其他阳离子进行离子交换,进行再交联,保持材料的机械强度;反冲洗溶液中月桂酸钙络合金属阳离子,同时吸附于微球材料表面,降低表面张力削弱镉离子与所述微球材料的粘附性,将镉从微球材料中反冲洗下来,得到预处理微球,经交联,提高机械强度,得到再生的中空重金属吸附微球。



1. 一种吸附重金属的中空微球的再生方法,其特征在于,包括以下步骤:

收集土壤中使用后的吸附重金属的中空微球,依次进行清洗和过滤,然后利用反冲洗溶液进行反冲洗,得到预处理微球;

将所述预处理微球和交联剂混合后,依次进行交联和烘干,得到再生的吸附重金属的中空微球;

所述反冲洗溶液为含有乙二胺四乙酸二钠钙和月桂酸钙的水溶液;

所述交联剂为含有硼砂、氯化钙和醋酸的水溶液;

所述反冲洗溶液中乙二胺四乙酸二钠钙的浓度为0.001~1mol/L;

所述反冲洗溶液中月桂酸钙的浓度为0.00004~0.04mol/L。

2. 根据权利要求1所述的再生方法,其特征在于,过滤后的吸附重金属的中空微球和反冲洗溶液的质量比为1:(2~60)。

3. 根据权利要求1所述的再生方法,其特征在于,所述反冲洗的次数为1~5次,每次反冲洗的时间为0.2~6h。

4. 根据权利要求1或3所述的再生方法,其特征在于,所述反冲洗包括:将过滤后的吸附重金属的中空微球和反冲洗溶液混合后进行震荡,得到预处理微球;

过滤后的吸附重金属的中空微球和反冲洗溶液质量比为1:(3~50);所述震荡的速率为50~250r/min。

5. 根据权利要求1所述的再生方法,其特征在于,所述交联剂中氯化钙的浓度为1~20g/L。

6. 根据权利要求1所述的再生方法,其特征在于,所述预处理微球和交联剂的质量比为1:(3~15)。

7. 根据权利要求1所述的再生方法,其特征在于,所述交联在搅拌条件下进行,所述交联的时间为0.5~4h。

8. 根据权利要求1所述的再生方法,其特征在于,所述烘干的温度为40~60℃,所述烘干的时间为4~12h。

一种可吸附重金属的中空微球的再生方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料重金属污染土壤修复技术领域,尤其涉及一种可吸附重金属的中空微球的再生方法。

背景技术

[0002] 重金属的污染主要来源于工业污染,如电镀、矿山开采、钢铁及有色金属冶炼等,而工业污染大多通过废渣、废水、废气排入环境。重金属不能被生物降解为无害物质,且可在植物、动物和人体中富集,从而对环境和人的健康造成很大的危害。

[0003] 目前,土壤镉污染修复途径主要包括物理修复、化学修复和生物修复。物理修复包括客土法、电化学法和热处理法等。客土法是将污染土壤清出来,然后用未污染的土壤进行回填;电化学法是通过向污染土壤中添加化学剂,提高土壤的电导率和酸度,使镉离子溶解出来并提取;热处理法则是通过高温将土壤中的镉挥发出来。化学修复主要采用稳定剂和改良剂,通过改变土壤的理化性质,降低镉的生物有效性,例如,利用石灰、硫酸钙等物质提高土壤的pH值,使镉离子在土中形成难溶性的氢氧化物或碳酸盐。生物修复是利用某些微生物或植物对镉的吸收和转化能力,降低土壤中镉含量,例如,某些微生物可以产生有机酸,溶解土壤中的镉;而某些植物如水稻等对镉具有较强的耐受性和吸收性,可以在一定程度上降低土壤中的镉含量。但是上述方法改善土壤环境质量有限,并存在周期长、破坏土壤结构、材料回收困难等不足。

[0004] 随着科技发展,现有技术中出现了新型的土壤镉减量化材料和应用技术,这些材料具有去除效率高,修复周期短,不影响农事活动和生产季节等优点,例如授权公告号为CN 117244535B的中国发明专利公开了一种可漂浮中空微球的制备及其在土壤镉减量化中的应用,通过将所述重金属吸附功能微球施入潮湿的土壤实现重金属吸附,吸附后向田间灌水使其漂浮并进行回收,达到土壤镉快速高效减量化的目标。但是该重金属吸附功能微球材料在田间大批量应用、回收后,如果不进行再生,不仅造成资源的浪费,会形成易造成二次污染的固体废弃物,为了提高资源的循环利用率,提供一种重金属吸附功能微球的再生方法是现有技术亟需解决的技术问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种可吸附重金属的中空微球的再生方法,本发明提供的方法,满足中空重金属吸附微球应用后回收循环利用的需求,且再生的中空重金属吸附微球力学性能稳定,具有优异的镉去除效果。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 本发明提供了一种可吸附重金属的中空微球的再生方法,包括以下步骤:

[0008] 收集土壤中使用后的中空重金属吸附微球,依次进行清洗和过滤,然后利用反冲洗溶液进行反冲洗,得到预处理微球;

[0009] 将所述预处理微球和交联剂混合后,依次进行交联和烘干,得到再生的中空重金

属吸附微球；

[0010] 所述反冲洗溶液为含有乙二胺四乙酸二钠钙和月桂酸钙的水溶液；

[0011] 所述交联剂为含有硼砂、氯化钙和醋酸的水溶液。

[0012] 优选地,所述反冲洗溶液中乙二胺四乙酸二钠钙的浓度为 $0.001 \sim 1\text{mol/L}$ 。

[0013] 优选地,所述反冲洗溶液中月桂酸钙的浓度为 $0.00004 \sim 0.04\text{mol/L}$ 。

[0014] 优选地,所述过滤后的中空重金属吸附微球和反冲洗溶液的质量比为 $1:(2 \sim 60)$ 。

[0015] 优选地,所述反冲洗的次数为 $1 \sim 5$ 次,每次反冲洗的时间为 $0.2 \sim 6\text{h}$ ；

[0016] 优选地,所述反冲洗包括:将所述过滤后的中空重金属吸附微球和反冲洗溶液混合后进行震荡,得到预处理微球；

[0017] 所述过滤后的中空重金属吸附微球和反冲洗溶液质量比为 $1:(3 \sim 50)$ ；所述震荡的速率为 $50 \sim 250\text{r/min}$ 。

[0018] 优选地,所述交联剂中氯化钙的浓度为 $1 \sim 20\text{g/L}$ 。

[0019] 优选地,所述预处理微球和交联剂的质量比为 $1:(3 \sim 15)$ 。

[0020] 优选地,所述交联在搅拌条件下进行,所述交联的时间为 $0.5 \sim 4\text{h}$ 。

[0021] 优选地,所述烘干的温度为 $40 \sim 60^\circ\text{C}$,所述烘干的时间为 $4 \sim 12\text{min}$ 。

[0022] 本发明提供了一种可吸附重金属的中空微球的再生方法,对收集的使用后的中空重金属吸附微球依次进行清洗和过滤,去除微球材料表面的泥沙,并滤去水分,然后利用反冲洗溶液进行反冲洗,得到预处理微球,其中,利用反冲洗溶液中乙二胺四乙酸二钠钙(简称为EDTA- CaNa_2)可与使用后的中空微球中的镉络合,使镉从所述微球中浸出,并生成稳定的络合物,同时EDTA- CaNa_2 中的Ca和Na可以通过与镉离子交换,进一步降低材料中的镉含量;而且EDTA- CaNa_2 中的Ca可以在反冲洗的过程中也能与所述微球材料中主链片段上的其他阳离子进行离子交换,使所述微球材料在反冲洗的过程中仍然能进行再交联,保持材料的机械强度;反冲洗溶液中月桂酸钙作为阴离子表面活性剂,具有良好的重金属溶出能力,胶束表面带负电,可通过离子键络合金属阳离子,并且月桂酸钙可以吸附于微球材料表面,通过降低表面张力削弱镉离子与所述微球材料的粘附性,在反冲洗过程中,当镉离子与所述微球材料的键能降低至小于镉离子与反冲洗溶液中阳离子的键能时,即可将镉从微球材料中反冲洗下来,同时,月桂酸钙中的钙可以保护材料的机械强度,减少反冲洗过程中微球的破损;再将所述预处理微球和交联剂混合进行交联,以进一步提高机械强度,得到再生的中空重金属吸附微球。本发明提供的方法,操作简单,再生的中空重金属吸附微球力学性能稳定,具有优异的镉去除效果,满足中空重金属吸附微球应用后回收循环利用的需求。

附图说明

[0023] 图1为本发明中实施例1中使用后的中空重金属吸附微球再生前后的实物图,其中,左图为再生前,右图为再生后。

[0024] 图2为本发明中对比例5中使用后的中空重金属吸附微球再生前后的实物图,其中,左图为再生前,右图为再生后。

具体实施方式

[0025] 本发明提供了一种可吸附重金属的中空微球的再生方法,包括以下步骤:

[0026] 收集土壤中使用后的中空重金属吸附微球,依次进行清洗和过滤,然后利用反冲洗溶液进行反冲洗,得到预处理微球;

[0027] 将所述预处理微球和交联剂混合后,依次进行交联和烘干,得到再生的中空重金属吸附微球;

[0028] 所述反冲洗溶液为含有乙二胺四乙酸二钠钙和月桂酸钙的水溶液;

[0029] 所述交联剂为含有硼砂、氯化钙和醋酸的水溶液。

[0030] 在本发明中,若无特殊说明,所采用的原料均为本领域常规市售产品。

[0031] 本发明对所述清洗和过滤的方式没有特殊的限制,实现利用水去除微球材料表面的泥沙,并滤去水分即可。

[0032] 在本发明中,所述反冲洗溶液中乙二胺四乙酸二钠钙的浓度优选为0.001~1mol/L;所述反冲洗溶液中月桂酸钙的浓度优选为0.00004~0.04mol/L.在本发明中,反冲洗溶液中乙二胺四乙酸二钠钙和月桂酸钙的浓度之比优选为25:1。

[0033] 在本发明中,所述过滤后的中空重金属吸附微球和反冲洗溶液的质量比优选为1:(2~60),更优选为1:(3~50)。本发明控制过滤后的中空重金属吸附微球和反冲洗溶液的质量比在上述范围,以充分发挥反冲洗溶液的作用,去除过滤后的中空重金属吸附微球中镉。

[0034] 在本发明中,所述反冲洗的次数优选为1~5次,每次反冲洗的时间优选为0.2~6h,更优选为0.5~4h。在本发明中,所述反冲洗包括:将所述过滤后的中空重金属吸附微球和反冲洗溶液混合后进行震荡,得到预处理微球;所述过滤后的中空重金属吸附微球和反冲洗溶液质量比为1:(3~50),更优选为1:(10~20);所述反冲洗过程中震荡速率优选为50~250r/min,更优选为100~200r/min。本发明控制反冲洗的次数、时间、过滤后的中空重金属吸附微球材料和反冲洗溶液质量比、震荡速率在上述范围,以提供反冲洗的效果,协同反冲洗溶液将镉从微球材料中反冲洗下来,降低再生的中空重金属吸附微球中的镉含量,恢复其对土壤中重金属的吸附能力,提高再生效果。

[0035] 在本发明中,所述交联剂中氯化钙的浓度优选为1~20g/L,更优选为2~10g/L;所述交联剂中硼砂的浓度优选为5~30g/L,更优选为10~20g/L。在本发明中,所述交联剂的配制优选包括:将氯化钙和硼砂分散到水中,再用醋酸调节pH至中性。

[0036] 在本发明中,所述预处理微球和交联剂的质量比优选为1:(3~15),更优选为1:(5~10)。本发明控制预处理微球和交联剂的质量比在上述范围,以促进预处理微球中的分子链充分进行再交联,提高微球的机械强度,减少反冲洗过程中对微球的破损,同时避免制备的再生的中空重金属吸附微球再次投入使用过程中出现破损等问题。

[0037] 在本发明中,所述交联优选在搅拌条件下进行,所述搅拌的转速优选为30~300r/min,更优选为50~250r/min;所述交联的温度优选为室温;所述交联的时间优选为0.5~4h。本发明控制交联的条件、温度和时间在上述范围,促进交联反应的顺利进行,提高制备的再生的中空重金属吸附微球的机械性能。

[0038] 在本发明中,所述烘干的温度优选为40~60℃,所述烘干的时间优选为4~12h。本发明通过烘干除去残留溶剂,利于制备的再生的中空重金属吸附微球稳定贮存。

[0039] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实

施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0040] 本发明中初始微球按照现有技术中国专利CN 117244535A制备得到中空重金属吸附微球,本发明实施例和对比例中收集到的土壤中使用后的中空重金属吸附微球中平均镉含量为14mg/kg,并且采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定微球中的镉含量。

[0041] 实施例1

[0042] 一种中空重金属吸附微球的再生方法,步骤如下:

[0043] 收集土壤中使用后的中空重金属吸附微球5g,加入清水中冲洗一次至无泥沙,过滤除去水分,然后利用反冲洗溶液进行反冲洗,得到预处理微球;

[0044] 所述反冲洗溶液中乙二胺四乙酸二钠钙的浓度为0.001mol/L,所述反冲洗溶液中月桂酸钙的浓度为0.00004mol/L;

[0045] 所述过滤后的中空重金属吸附微球和反冲洗溶液的质量比为1:10;

[0046] 所述反冲洗的次数为1次,每次反冲洗的时间为2h;所述反冲洗过程中震荡速率为200r/min;

[0047] 将所述预处理微球和交联剂混合后,在室温、转速为200r/min进行交联0.5h,然后依次进行过滤和静置8h,之后在50℃下烘干8h,得到再生的中空重金属吸附微球;

[0048] 所述交联剂中氯化钙的浓度为5g/L;所述交联剂中硼砂的浓度为18g/L;所述交联剂的配制包括:将氯化钙和硼砂分散到水中,再用醋酸调节pH至中性;所述预处理微球和交联剂的质量比为1:10。

[0049] 对比例1

[0050] 按照实施例1的方法对使用后的中空重金属吸附微球进行再生,与实施例1的不同是:反冲洗溶液为浓度为0.01mol/L的HCl水溶液。

[0051] 对比例2

[0052] 按照实施例1的方法对使用后的中空重金属吸附微球进行再生,与实施例1的不同是:反冲洗溶液为浓度为0.01mol/L的HNO₃水溶液。

[0053] 对比例3

[0054] 按照实施例1的方法对使用后的中空重金属吸附微球进行再生,与实施例1的不同是:反冲洗溶液为浓度为0.01mol/L的醋酸水溶液

[0055] 对比例4

[0056] 按照实施例1的方法对使用后的中空重金属吸附微球进行再生,与实施例1的不同是:反冲洗溶液为浓度为0.001mol/L的EDTA水溶液。

[0057] 对比例5

[0058] 按照实施例1的方法对使用后的中空重金属吸附微球进行再生,与实施例1的不同是:反冲洗溶液为浓度为0.001mol/L的EDTA-2Na水溶液。

[0059] 对比例6

[0060] 按照实施例1的方法对使用后的中空重金属吸附微球进行再生,与实施例1的不同是:反冲洗溶液为浓度为0.001mol/L的EDTA-CaNa₂水溶液。

[0061] 探究一不同的反冲洗溶液对镉洗脱效果影响

[0062] 采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对实施例1和对比例1~6中反冲洗后得到的

预处理微球的镉含量进行测定,平行重复再生3次,结合使用后的中空重金属吸附微球中平均镉含量为14mg/kg,按照下面的公式,计算得到实施例1和对比例1~6中不同的反冲洗溶液的镉洗脱率,结果如表1所示。

[0063] 镉去除率 = (14mg/kg — 预处理微球的镉含量) ÷ 14mg/kg × 100% ;

[0064] 表1实施例1和对比例1~6中不同的反冲洗溶液的镉洗脱率

处理	反冲洗溶液的溶质	镉洗脱率 (%)			
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	平均
对比例 1	HCl	5.56	5.38	5.45	5.46
对比例 2	HNO ₃	4.13	3.97	3.77	3.96
[0065] 对比例 3	醋酸	5.58	5.77	5.65	5.67
对比例 4	EDTA	12.67	12.68	12.81	12.72
对比例 5	EDTA-2Na	15.20	15.09	14.93	15.07
对比例 6	EDTA-CaNa ₂	16.35	16.46	16.14	16.32
实施例 1	EDTA-CaNa ₂ +月桂酸钙	18.66	18.55	18.81	18.67

[0066] 由表1可知,相较于各对比例中的反冲洗溶液,实施例1中使用的反冲洗溶液即EDTA-CaNa₂+月桂酸钙复合反冲洗溶液对微球中镉的洗脱效果最好,镉洗脱率分别是EDTA-2Na和HNO₃的1.24倍和4.71倍。相较于EDTA-CaNa₂,EDTA-CaNa₂+月桂酸钙复合反冲洗溶液对微球中镉的镉洗脱率提高了14.4%。

[0067] 此外,除了EDTA-CaNa₂和EDTA-CaNa₂+月桂酸钙复合反冲洗溶液,其他所有反冲洗溶液均呈酸性,对微球材料均有一定的腐蚀溶解作用,反冲洗处理后的溶液均呈现浑浊状态,同时交联后,得到再生微球材料表面存在不同程度的破损。而实施例1中使用的反冲洗溶液EDTA-CaNa₂+月桂酸钙复合反冲洗溶液,反冲洗处理后的溶液清澈,并且本发明中实施例1中使用后的中空重金属吸附微球再生前后的实物图如图1所示,其中,左图为再生前,右图为再生后;对比例5中使用后的中空重金属吸附微球再生前后的实物图如图2所示,其中,左图为再生前,右图为再生后。由图1可知,实施例1中交联后得到再生的中空重金属吸附微球大小一致,表面光滑基本无破损;由图1和图2对比可知,与实施例1中再生的中空重金属吸附微球相比,对比例5得到再生的中空重金属吸附微球显著变小,且表面暗淡粗糙有破损。

[0068] 探究二不同反冲洗时间对镉洗脱效果的影响

[0069] 为了探究不同反冲洗时间对镉洗脱效果的影响,按照实施例1相同方法,设置实施例2~4对使用后的中空重金属吸附微球进行再生,平行重复再生3次,并且与实施例1的不同是实施例2~4的反冲洗时间分别为0.5h、1h和4h,并按照上面的方法计算得到实施例2~4中不同反冲洗时间得到的预处理微球的镉洗脱率,结果如表2所示。

[0070] 表2实施例1~4中不同反冲洗时间对预处理微球中镉洗脱效果的影响

实施例	反冲洗时间(h)	镉洗脱率(%)			
		第1次	第2次	第3次	平均
2	0.5	15.38	15.24	15.30	15.31
3	1	17.75	17.65	17.70	17.70
1	2	18.66	18.55	18.81	18.67
4	4	19.67	19.68	19.65	19.67

[0072] 由表2可知,本发明实施例1~4中制备的EDTA- CaNa_2 +月桂酸钙复合反冲洗溶液在反冲洗时间为0.5~4h时,对微球中镉洗脱率为15.31%~19.67%,随着反冲洗时间的增加,镉洗脱率也逐渐提高,反冲洗时可以选取1~4h为反冲洗时间,以保障反冲洗效果。

[0073] 探究三不同过滤后的中空重金属吸附微球和反冲洗溶液质量比(简称为反冲洗固液比)对微球中镉洗脱效果的影响

[0074] 为了探究不同反冲洗固液比对镉洗脱效果的影响,按照实施例1相同方法,设置实施例5~7对使用后的中空重金属吸附微球进行再生,平行重复再生3次,并且与实施例1的不同是实施例5~7的反冲洗固液比分别为1:5、1:8和1:20,并按照上面的方法计算得到实施例5~7中的预处理微球的镉洗脱率,结果如表3所示。

[0075] 表3不同反冲洗固液比对微球中镉洗脱效果的影响

[0076]

实施例	反冲洗固液比	镉洗脱率 (%)			
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	平均
5	1/5	9.56	9.17	9.19	9.31
6	1/8	11.79	11.80	11.21	11.60
1	1/10	18.66	18.55	18.81	18.67
7	1/20	41.05	41.23	39.20	40.49

[0077] 由表3可知,本发明实施例1、5~7中制备的EDTA- CaNa_2 +月桂酸钙复合反冲洗溶液在反冲洗固液比为1/5~1/20时,对微球中镉洗脱率为9.31%~40.49%,随着固液比的增加,镉洗脱率也逐渐提高,提高反冲洗固液比至1/20时,对微球中镉洗脱率是固液比为1/5时的4.35倍,反冲洗时可适当提高固液比,保证微球的反冲洗效果。

[0078] 探究四不同反冲洗溶液中浓度对微球中镉洗脱效果的影响

[0079] 为了探究不同反冲洗溶液中反冲洗溶液的浓度(即乙二胺四乙酸二钠钙的浓度和月桂酸钙的浓度总和)对镉洗脱效果的影响,按照实施例1相同方法,设置实施例8~11对使用后的中空重金属吸附微球进行再生,平行重复再生3次,并且与实施例1的不同是实施例8~10的反冲洗溶液中乙二胺四乙酸二钠钙的浓度分别为0.002、0.003、0.005、0.01mol/L,月桂酸钙的浓度分别为0.00008、0.00012、0.0002、0.0004mol/L,并按照上面的方法计算得到实施例8~10中的预处理微球的镉洗脱率,结果如表4所示。

[0080] 表4不同反冲洗浓度对镉洗脱效果的影响

[0081]

实施例	反冲洗溶液浓度 (mol/L)	镉洗脱率 (%)			
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	平均
1	0.00104	18.66	18.55	18.81	18.67
8	0.00208	26.30	25.40	26.08	25.93
9	0.00312	29.67	29.96	29.84	29.83
10	0.0052	38.84	38.55	38.74	38.71
11	0.0104	59.72	60.76	60.22	60.22

[0082]

[0083] 由表4可知,本发明实施例1、8~10中采用EDTA- CaNa_2 +月桂酸钙复合反冲洗溶液的浓度为0.001~0.01mol/L时,对微球中镉洗脱率为18.67%~60.22%,随着反冲洗溶液中EDTA- CaNa_2 +月桂酸钙浓度的提高,洗脱率也逐渐提高。当反冲洗溶液中的浓度为0.01mol/L时,所述EDTA- CaNa_2 +月桂酸钙复合反冲洗溶液可以一次将微球中吸附的镉冲洗出大部分。

[0084] 探究五不同反冲洗的次数对微球中镉洗脱效果的影响

[0085] 为了探究不同反冲洗的次数对镉洗脱效果的影响,按照实施例1相同方法,设置实施例15~18对使用后的中空重金属吸附微球进行再生,平行重复再生3次,并且与实施例1的不同是实施例15~18的反冲洗的次数分别为1、2、3和4,并按照下面的公式计算得到实施例15~18中的预处理微球的镉洗脱率,结果如表5所示。

[0086] 表5不同反冲的洗次数对微球中镉洗脱效果的影响

实施例	反冲洗次数	镉洗脱量(每次平行重复)(mg/kg)				平均累计镉洗脱率(%)
		第1次	第2次	第3次	平均	
[0087] 12	1	8.449	8.483	8.469	8.467	60.48
13	2	2.001	1.992	1.994	1.996	74.73
[0088] 14	3	1.522	1.520	1.516	1.519	85.58
	15	1.065	1.051	1.054	1.057	93.13

[0089] 由表5可知,增加反冲洗次数时,单次镉洗脱量逐渐减低,连续四次反冲洗后,对微球中镉洗脱率达到93.13%。

[0090] 性能检测

[0091] 采用动态热机械分析技术(DMA)对实施例15中再生前后的中空重金属吸附微球的抗压强度进行测定,结果见表6。

[0092] 表6再生前后的中空重金属吸附微球的抗压强度

[0093]	样品	初始微球	再生的中空重金属吸附微球
	机械强度(MPa)	1.46	1.43

[0094] 由表6可知,初始微球的机械强度为1.46Mpa,实施例15中再生的中空重金属吸附微球的机械强度为1.43Mpa,表面本发明提供的再生方法对微球的机械强度无显著影响。

[0095] 为了研究本发明提供的方法制备的再生的中空重金属吸附微球的镉去除效果,进行如下实验:

[0096] 镉污染土壤的总镉含量为2.77mg/kg,0.01M氯化钙提取态镉含量为0.392mg/kg;

[0097] 称取上述镉污染土壤干土100g,加入50mL去离子水并搅拌均匀,加入0.63g微球,充分搅拌并静置24h时材料吸附重金属,然后加入45mL去离子水搅拌后,滤网回收,其中,初

始微球、实施例15制备的再生的中空重金属吸附微球,以及收集的土壤中使用后的中空重金属吸附微球平行设置三组,并测定应用后土壤中0.01M氯化钙提取态镉含量,计算土壤氯化钙提取态镉去除率,土壤提取液中氯化钙提取态镉含量采用ICP-MS进行测定。

[0098] 表7不同微球对土壤中氯化钙提取态镉去除效果

[0099]	样品	初始微球	使用后的中空重金属吸	实施例 15 制备的再生的中
			附微球	空重金属吸附微球
[0100]	土壤氯化钙提取 态镉去除率 (%)	58.7	9.23	56.4

[0101] 由表7可知,实施例15制备的再生的中空重金属吸附微球对镉污染土壤中氯化钙提取态镉去除率与初始微球相当,而使用后的中空重金属吸附微球对镉的去除效果较差,因此,本发明提供的再生方法对使用后的中空重金属吸附微球进行再生,可以显著提高其对土壤中镉的去除效果,且去除效果与初始微球相当。

[0102] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。



图1



图2