



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108359475 B

(45)授权公告日 2020.06.02

(21)申请号 201810176414.8

(22)申请日 2018.03.03

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108359475 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(73)专利权人 湖南科技大学
地址 411201 湖南省湘潭市雨湖区石马头

(72)发明人 周剑林 冯涛 刘伟银 陈章
陈国梁 李志贤 陈远其

(74)专利代理机构 张家界市慧诚商标专利事务
所 43209

代理人 高红旺

(51)Int.Cl.

C09K 17/40(2006.01)

B09C 1/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 104004524 B,2017.01.25,

CN 107118778 A,2017.09.01,

CN 101797496 A,2010.08.11,说明书第10-17段.

CN 106397001 A,2017.02.15,

陈荣平等.腐殖酸改性及其对镉的吸附特性.《南京林业大学学报》.2014,第38卷(第4期),第102-106页.

审查员 于辉辉

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种腐植酸类土壤重金属修复剂及其制备方法和应用

(57)摘要

一种腐植酸类土壤重金属修复剂及其制备方法和应用,制备过程步骤为(1)混合;(2)成型;(3)干燥;(4)造孔;(5)添加。本发明在兼顾土壤修复后使用价值的前提下,对土壤重金属修复剂进行制备,对典型的土壤重金属污染离子都有明显的脱除效果。

1. 一种腐植酸类土壤重金属修复剂的制备方法,其特征在于,按照如下步骤进行:

(1) 混合:将15-30重量份腐植酸、10-50重量份水、0.2-5重量份聚丙烯醇、1-10重量份羟丙基甲基纤维素、0.1-2重量份碳酸钙混合均匀,获得混合物;

(2) 成型:将(1)中获得混合物在温度40-100℃条件下,充分混合2-4h后挤出成型,获得1-3cm成型颗粒;

(3) 干燥:将(2)中成型后的颗粒在80-120℃条件下,干燥12-36h获得干燥颗粒;

(4) 造孔:将(3)中干燥后颗粒在惰性气氛下,煅烧温度100-300℃条件下,煅烧时间2-24h,获得多孔腐植酸类复合材料;

(5) 添加:将(4)获得的5-15重量份的多孔腐植酸类复合材料与2-10重量份羟基磷灰石、0.5-5重量份 γ - Al_2O_3 、3-20重量份生石灰、2-15重量份粉煤灰、3-20重量份凹凸棒土混合,得腐植酸类土壤重金属修复剂。

2. 根据权利要求1所述的腐植酸类土壤重金属修复剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)混合过程中,所用水为超纯水。

3. 根据权利要求1所述的腐植酸类土壤重金属修复剂的制备方法,其特征在于,步骤(4)造孔过程中,惰性气氛为高纯氮气或高纯氩气,纯度为99.99%。

4. 根据权利要求1所述的腐植酸类土壤重金属修复剂的制备方法,其特征在于,为了提高原材料的吸附性能,步骤(5)添加过程中,凹凸棒土为在350-400℃空气气氛下处理2-4h。

5. 根据权利要求1所述的腐植酸类土壤重金属修复剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)混合过程中,所述的碳酸钙粉末粒径为100目,步骤(5)添加过程中,所述凹凸棒土的粒径为100目。

6. 一种根据权利要求1所述的腐植酸类土壤重金属修复剂的制备方法制备的产品。

7. 如权利要求6所述的腐植酸类土壤重金属修复剂在重金属污染土壤修复方面的应用。

8. 一种重金属污染土壤的修复方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将土壤样品颗粒破碎筛分至100-200目,放置于防渗容器中;

(2) 在防渗容器中,将(1)中的土壤样品100重量份与5-20重量份的权利要求1所述方法制备的腐植酸类土壤重金属修复剂混合均匀,加入水分,控制水分5-30%;

(3) 混合均匀后,在室外条件下,养护温度为25-35℃,养护5-30天,控制水分5-30%,进行采样检测,检测重金属的脱除效果。

9. 根据权利要求8重金属污染土壤的修复方法,其特征在于,所述重金属污染土壤中包含镉、铅、锌、镍、砷离子中的一种或几种。

一种腐植酸类土壤重金属修复剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及重金属污染土壤治理与修复技术领域,具体涉及一种用于重金属污染土壤修复的绿色腐植酸类调理剂。

背景技术

[0002] 现代经济的迅速发展和城市规模的急剧扩大,有害重金属通过各种途径进入土壤,造成土壤严重污染。土壤重金属污染不仅会导致土壤退化,影响农作物产量和品质下降,而且还可以通过径流、淋失作用污染地表水和地下水,危害人体健康。土壤重金属污染已经引起社会各界的高度关注。欧共体标准物质局(European Communities Bureau of Reference)认为,土壤重金属元素形态主要有4种:可交换及碳酸盐结合态(酸溶态)、铁(Fe)/锰(Mn)氧化物结合态(可还原态)、有机物及硫化物结合态(可氧化态)以及残渣态。其中,酸溶态可直接毒害土壤微生物和植物,破坏土壤生态结构,还可通过食物链迁移转化,危害人体健康。寻找合理有效的修复剂已成为实际生产的迫切需要。

[0003] 在重金属污染土壤治理和修复领域有工程物理、生物修复和土壤化学调理三大类技术。一是包括客土法、淋洗沉淀法、热处理法和电动化学法在内的工程物理技术,由于重金属污染土壤治理成本巨大且不可避免二次污染问题,不适合大面积推广应用。二是包括微生物修复法和植物修复法在内的生物修复技术,微生物修复法受环境因素影响大、生命周期短、微生物死亡后重金属全部返释于土壤的制约和植物修复法受广谱性高吸收重金属的植物种类少、生物学产量低、吸收效率低且修复时期长的制约,仍停留在试验阶段。三是包括施用有机肥和生石灰、淹水浸泡、使用吸附剂、钝化剂和拮抗剂等措施在内的土壤化学调理技术,通过增强对重金属的吸附、氧化还原、络合沉淀和离子拮抗作用,以降低土壤重金属的生物有效性,减少农作物对重金属吸收,从而促使农产品中重金属含量符合国家质量安全标准,但存在着增施有机肥和生石灰难到位、长期淹水导致土壤潜育化、次生潜育化和对重金属的“吸附-钝化-拮抗”效率偏低、稳定性偏差以及二次污染等问题。

[0004] 研究与应用对治理重金属污染有力、提升供肥能力有补、调理土壤性状有益、生态环境安全的多功能重金属污染土壤调理剂已成当务之急。

[0005] 重金属污染土壤的修复治理中,固化/稳定化技术与其他修复技术相比,具有处理时间短、适用范围较广等优势,美国环保署将其称为处理有害有毒废物的最佳技术,其中稳定化技术是一种较为成熟且经济有效的技术,该技术利用稳定剂与土壤及其中的重金属发生沉淀、吸附、螯合、氧化还原等物理化学作用,通过改变土壤中重金属的化学形态或降低其迁移性,从而达到修复治理的效果。

[0006] CN201410723417.0公开一种土壤重金属钝化剂,由以重量份组成:腐植酸20-35份、巯基化合物30-35份、磷酸钙10-30份、壳聚糖3-10份。该土壤重金属钝化剂具有对重金属特别是汞的钝化作用和改善土壤性状的功能。

[0007] CN201510358365.6公开一种抑制烟草吸收土壤中镉、铅元素的固化剂及其应用,由98%的组分A和2%的组分B组成;其中组分A是由45%的海泡石、45%的腐殖酸、4%的普

钙和4%的骨粉经粉碎过200目筛后混合配制成的粉剂;组分B是2%的浓度为15%的TMT15水溶液;该抑制烟草吸收土壤中镉、铅元素的固化剂及其应用采用了海泡石、普钙等无机固化剂与腐殖酸、骨粉和TMT15(三巯基三嗪三钠盐)等有机固化剂,组配了一种用于植烟土壤Cd、Pb污染原位修复的无机、有机复合固化剂用于受重金属污染的植烟土壤的修复治理工作。

[0008] 申请号为201210248869.9的中国发明专利公开了一种用于去除重金属污染的重金属稳定剂及其使用方法。该重金属稳定剂含有化合物木质素基二硫代氨基甲酸盐,所述木质素基二硫代氨基甲酸盐为木质素基二硫代氨基甲酸钠、木质素基二硫代氨基甲酸钾或木质素基二硫代氨基甲酸铵中的一种或一种以上的组合,可用于重金属污染的治理。

[0009] 申请号为201510897980.4的中国发明专利公开了一种重金属修复剂及重金属污染土壤的原位修复方法。该重金属修复剂包括含硫化合物溶液和含铁化合物,含铁化合物中铁元素和含硫化合物溶液以1kg:20L~1kg:1L的固液比混合得到重金属修复剂。上述重金属修复剂,含铁化合物和含硫化合物溶液的液固比合适,含硫化合物溶液的质量浓度合理,三巯基三嗪三钠盐可以与土壤中的重金属离子形成稳定的硫化螯合共沉淀物,从而达到将重金属固定的作用。含铁化合物有助于减弱植物根系分泌液与土壤中重金属的结合,稳定重金属的固定效果。上述重金属修复剂,可同时固定土壤中的多种重金属离子,并且固定重金属离子的稳定性好,可在短时间内降低土壤中的重金属含量。

[0010] 在现有的重金属土壤修复技术中存在以下问题:在重金属稳定剂制备过程中,部分矿物质使用较多,会导致修复后土壤硬化、有机质含量也大幅度降低,修复后的土壤不能耕作,增容后使土壤本来的价值消失殆尽,修复后的土壤实际用途局限性大。

发明内容

[0011] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供了一种腐植酸类土壤重金属修复剂及制备和应用,本发明的目的还在于提供一种重金属污染土壤的修复方法。

[0012] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案:一种腐植酸类土壤重金属修复剂的制备方法,包括如下步骤:

[0013] (1)混合:将15-30重量份腐植酸、10-50重量份水、0.2-5重量份聚丙烯醇、1-10重量份羟丙基甲基纤维素、0.1-2重量份碳酸钙混合均匀,获得混合物;

[0014] (2)成型:将(1)中获得混合物在温度40-100℃条件下,充分混合2-4h后挤出成型,获得1-3cm成型颗粒;

[0015] (3)干燥:将(2)中成型后的颗粒在80-120℃条件下,干燥12-36h获得干燥颗粒;

[0016] (4)造孔:将(3)中干燥后颗粒在惰性气氛下,煅烧温度100-300℃条件下,煅烧时间2-24h,获得多孔腐植酸类复合材料;

[0017] (5)添加:将(4)获得的5-15重量份的多孔腐植酸类复合材料与2-10重量份羟基磷灰石、0.5-5重量份 γ -Al₂O₃、3-20重量份生石灰、2-15重量份粉煤灰、3-20重量份凹凸棒土混合,得腐植酸类土壤重金属修复剂。

[0018] 作为优选,步骤(1)混合过程中,所用水为超纯水。

[0019] 作为优选,步骤(4)造孔过程中,惰性气氛为高纯氮气或高纯氩气,纯度为99.99%。

[0020] 作为优选,为了进一步提高原材料的吸附性能,步骤(5)添加过程中,凹凸棒土为

在350-400℃空气气氛下处理2-4h。

[0021] 作为优选,步骤(1)混合过程中,所述的碳酸钙粉末粒径为100目,步骤(5)添加过程中,所述凹凸棒土的粒径为100目。

[0022] 一种根据所述的腐植酸类土壤重金属修复剂的制备方法制备的产品。

[0023] 一种腐植酸类土壤重金属修复剂在重金属污染土壤修复方面的应用。

[0024] 一种重金属污染土壤的修复方法,包括以下步骤:

[0025] (1)将土壤样品颗粒破碎筛分至100-200目,放置于防渗容器中;

[0026] (2)在防渗容器中,将(1)中的土壤样品100重量份与5-20重量份的权利要求1所述方法制备的腐植酸类土壤重金属修复剂混合均匀,加入水分,控制水分5-30%左右;

[0027] (3)混合均匀后,在室外条件下,养护温度为25-35℃,养护5-30天,控制水分5-30%左右,进行采样检测,检测重金属的脱除效果。

[0028] 作为优选,所述重金属污染土壤中包含镉、铅、锌、镍、砷离子中的一种或几种。本发明具有以下有益效果:

[0029] (1)重金属修复剂主要是腐植酸,腐植酸是天然高分子聚合物。其结构单元上含有羟基、羧基、醌基和羰基等活性基团,具有较强的吸附、交换、螯合能力。腐植酸与金属离子生成的螯合物具有较高的稳定性,是天然的金属离子稳定剂,改性后的多孔腐植酸类重金属稳定剂吸附重金属能力进一步加强。腐植酸属于天然高分子聚合物,不仅是环境友好型物质,而且可以增加土壤有机质含量和阳离子交换量,改善土壤质地。

[0030] (2)本发明采用的修复剂中的主要成分均为天然材料,通过本发明的技术手段制备获得的多孔腐植酸类重金属稳定剂,孔隙发达,比表面积大,其可以通过螯合、沉淀、吸附等多种机制快速有效地稳定土壤中的重金属离子。从而降低重金属污染物的毒性和生物有效性,达到降低重金属污染土壤对环境和人体健康风险。

[0031] (3)本发明制备的修复剂的组分中含有改善土壤质地的成分,在修复土壤的同时,可改善土壤可耕性,改变了目前修复重金属污染土壤技术中修复后可耕作性差的局面,为修复后土壤在市政园林建设中的利用提供了有效方法。

[0032] 下面结合实施例对本发明作进一步描述。

具体实施方式

[0033] 实施例1:

[0034] 一种腐植酸类土壤重金属修复剂的制备方法:

[0035] (1)混合。将30g腐植酸、40g水、0.5g聚丙烯醇、5g羟丙基甲基纤维素、0.5g碳酸钙混合均匀,获得混合物。

[0036] (2)成型。将(1)中获得混合物在温度80℃条件下,充分混合2h后挤出成型,获得2cm成型颗粒。

[0037] (3)干燥。将(2)中成型后的颗粒在105℃条件下,干燥12h获得干燥颗粒。

[0038] (4)造孔。将(3)中干燥后颗粒在惰性气氛下,煅烧温度250℃条件下,煅烧时间4h,获得多孔腐植酸类复合材料。

[0039] (5)添加。将(4)获得的15g的多孔腐植酸类复合材料与3g羟基磷灰石、2g γ - Al_2O_3 、4g生石灰、5g粉煤灰、5g凹凸棒土混合,获得本发明所述的腐植酸类土壤重金属修复剂。

[0040] 下面是对上述腐植酸类土壤重金属修复剂制备技术方案的进一步优化或改进:步骤(1)混合过程中,所用水为超纯水。步骤(4)造孔过程中,惰性气氛为高纯氮气或者高纯氩气的一种,纯度为99.99%。步骤(5)添加过程中,凹凸棒土为在350℃空气气氛下处理2h。步骤(1)混合过程中,所述的碳酸钙粉末粒径为100目,步骤(5)添加过程中,所述凹凸棒土的粒径为100目。

[0041] 实施例2:

[0042] 一种腐植酸类土壤重金属修复剂的制备方法:

[0043] (1)混合。将15g腐植酸、30g水、1g聚丙烯醇、10g羟丙基甲基纤维素、0.5g碳酸钙混合均匀,获得混合物。

[0044] (2)成型。将(1)中获得混合物在温度80℃条件下,充分混合2h后挤出成型,获得2cm成型颗粒。

[0045] (3)干燥。将(2)中成型后的颗粒在105℃条件下,干燥12h获得干燥颗粒。

[0046] (4)造孔。将(3)中干燥后颗粒在惰性气氛下,煅烧温度200℃条件下,煅烧时间4h,获得多孔腐植酸类复合材料。

[0047] (5)添加。将(4)获得的15g的多孔腐植酸类复合材料与3g羟基磷灰石、2g γ - Al_2O_3 、4g生石灰、5g粉煤灰、5g凹凸棒土混合,获得本发明所述的腐植酸类土壤重金属修复剂。

[0048] 下面是对上述腐植酸类土壤重金属修复剂制备技术方案的进一步优化:步骤(1)混合过程中,所用水为超纯水。步骤(4)造孔过程中,惰性气氛为高纯氮气或者高纯氩气的一种,纯度为99.99%。步骤(5)添加过程中,凹凸棒土为在350℃空气气氛下处理2h。步骤(1)混合过程中,所述的碳酸钙粉末粒径为100目,步骤(5)添加过程中,所述凹凸棒土的粒径为100目。

[0049] 实施例3:

[0050] 一种腐植酸类土壤重金属修复剂的制备方法:

[0051] (1)混合。将25g腐植酸、40g水、0.5g聚丙烯醇、10g羟丙基甲基纤维素、0.5g碳酸钙混合均匀,获得混合物。

[0052] (2)成型。将(1)中获得混合物在温度80℃条件下,充分混合2h后挤出成型,获得2cm成型颗粒。

[0053] (3)干燥。将(2)中成型后的颗粒在105℃条件下,干燥12h获得干燥颗粒。

[0054] (4)造孔。将(3)中干燥后颗粒在惰性气氛下,煅烧温度250℃条件下,煅烧时间4h,获得多孔腐植酸类复合材料。

[0055] (5)添加。将(4)获得的15g的多孔腐植酸类复合材料与3g羟基磷灰石、2g γ - Al_2O_3 、4g生石灰、5g粉煤灰、5g凹凸棒土混合,获得本发明所述的腐植酸类土壤重金属修复剂。

[0056] 下面是对上述腐植酸类土壤重金属修复剂制备技术方案的进一步优化:步骤(1)混合过程中,所用水为超纯水。步骤(4)造孔过程中,惰性气氛为高纯氮气或者高纯氩气的一种,纯度为99.99%。步骤(5)添加过程中,凹凸棒土为在350℃空气气氛下处理2h。步骤(1)混合过程中,所述的碳酸钙粉末粒径为100目,步骤(5)添加过程中,所述凹凸棒土的粒径为100目。

[0057] 实施例4

[0058] 一种腐植酸类重金属土壤的修复方法,采用以下步骤进行:

[0059] (1)将土壤样品1颗粒破碎筛分至100目,放置于防渗容器中。

[0060] (2)在防渗容器中,将(1)中的土壤样品100g与10g的本发明所述的腐植酸类土壤重金属修复剂混合均匀,加入水分,控制水分10%左右。

[0061] (3)混合均匀后,在室外条件下,养护温度为25℃,养护15天,控制水分10%左右,进行采样检测,检测重金属的脱除效果。

[0062] 对土壤样品1实验,样品1来源于锰矿尾矿坝周边1Km范围内,加入腐植酸类土壤重金属修复剂修复前,土壤中Cr和Pb的有效态浓度分别为12.67mg/kg和50.79mg/kg;加入腐植酸类土壤重金属修复剂修复后,土壤中Cr和Pb的有效态浓度分别为0.84mg/kg和1.85mg/kg,土壤中Cr和Pb的固定率分别为93.37%和96.36%。

[0063] 实施例5、

[0064] 一种腐植酸类重金属土壤的修复方法,采用以下步骤:

[0065] (1)将土壤样品2颗粒破碎筛分至100目,放置于防渗容器中。

[0066] (2)在防渗容器中,将(1)中的土壤样品100g与12g的本发明所述的腐植酸类土壤重金属修复剂混合均匀,加入水分,控制水分10%左右。

[0067] (3)混合均匀后,在室外条件下,养护温度为25℃,养护15天,控制水分10%左右,进行采样检测,检测重金属的脱除效果。

[0068] 对土壤样品2实验,样品2来源于锰矿尾矿坝周边1Km范围内,加入腐植酸类土壤重金属修复剂修复前,土壤中Cd和Mn的有效态浓度分别为9.48mg/kg和267.79mg/kg;加入腐植酸类土壤重金属修复剂修复后,土壤中Cd和Mn的有效态浓度分别为0.21mg/kg和5.70mg/kg,土壤中Cd和Mn的固定率分别为97.78%和97.87%。

[0069] 实施例6

[0070] 一种腐植酸类重金属土壤的修复方法,采用以下步骤:

[0071] (1)将土壤样品2颗粒破碎筛分至100目,放置于防渗容器中。

[0072] (2)在防渗容器中,将(1)中的土壤样品100g与15g的本发明所述的腐植酸类土壤重金属修复剂混合均匀,加入水分,控制水分10%左右。

[0073] (3)混合均匀后,在室外条件下,养护温度为25℃,养护15天,控制水分10%左右,进行采样检测,检测重金属的脱除效果。

[0074] 对土壤样品2实验,样品2来源于锰矿尾矿坝周边1Km范围内,加入腐植酸类土壤重金属修复剂修复前,土壤中Cd和Mn的有效态浓度分别为9.48mg/kg和267.79mg/kg;加入腐植酸类土壤重金属修复剂修复后,土壤中Cd和Mn的有效态浓度分别为0.27mg/kg和4.55mg/kg,土壤中Cd和Mn的固定率分别为97.15%和98.30%。

[0075] 本发明所述的所述重金属污染土壤中包含镉、铅、锌、镍、砷离子中的一种或几种。

[0076] 以上技术特征构成了本发明的实施例,其具有较强的适应性和较佳实施效果,可根据实际需要增减非必要的技术特征,来满足不同情况的需求,都属于本发明申请的保护范围。