



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107042103 A

(43)申请公布日 2017. 08. 15

(21)申请号 201710003200.6

(22)申请日 2017.01.03

(30)优先权数据

10-2016-0015038 2016.02.05 KR

(71)申请人 高丽大学校产学协力团

地址 韩国首尔

(72)发明人 金之滢 崔明灿 崔鍾馥 李鎔譔

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务
所(普通合伙) 11413

代理人 王庆艳 刘继富

(51)Int.Cl.

B01J 23/22(2006.01)

B09C 1/08(2006.01)

A62D 3/17(2007.01)

A62D 3/38(2007.01)

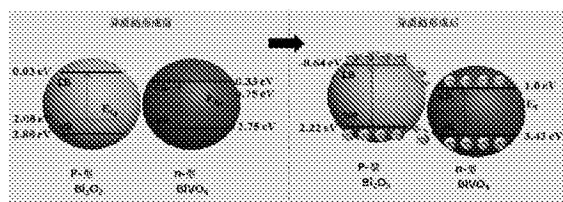
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

去除二噁英的光催化剂,制备光催化剂的方法和用光催化剂处理二噁英污染的土壤的方法

(57)摘要

本发明公开了去除二噁英的光催化剂和制备该光催化剂的方法。该光催化剂包含 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物。由于该光催化剂的有效利用占太阳光波长区域一半以上的可见光的能力,所以其可以用于去除二噁英。本发明还公开了用该光催化剂处理二噁英污染的土壤的方法。根据本发明,通过有效地结合光催化剂的使用和Fenton氧化可以从二噁英污染的土壤非常高效地去除二噁英。



1. 一种去除二噁英的光催化剂,其包含 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物。
2. 根据权利要求1所述的光催化剂,其中基于100重量份的复合物, Bi_2O_3 以5重量份至40重量份的量存在。
3. 根据权利要求1所述的光催化剂,其中基于100重量份的复合物, Bi_2O_3 以10重量份至36重量份的量存在。
4. 根据权利要求1所述的光催化剂,其中基于100重量份的复合物, Bi_2O_3 以20重量份的量存在。
5. 根据权利要求1所述的光催化剂,其中复合物具有2.0eV至2.6eV的带隙能量。
6. 根据权利要求1所述的光催化剂,其中复合物具有中空晶体结构。
7. 一种制备用于去除二噁英的光催化剂的方法,其包括a) 使碳前体溶液进行水热反应以制备碳球,b) 将碳球添加到含铋前体和钒前体的溶液中,使混合物进行溶胶凝胶反应以在碳球表面上合成 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物,c) 焙烧 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物以使复合物具有中空晶体结构。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中碳前体溶液是葡萄糖水溶液。
9. 根据权利要求7所述的方法,其中步骤a) 中的水热反应在150℃至200℃的温度下进行5小时至15小时。
10. 根据权利要求7所述的方法,其中步骤b) 中使用的铋前体和钒前体分别是 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 NH_4VO_3 。
11. 根据权利要求7所述的方法,其中步骤b) 中的溶胶凝胶反应在80℃至100℃的温度下进行15小时至25小时。
12. 根据权利要求7所述的方法,其中步骤c) 中的焙烧在400℃至500℃的温度下进行1.5小时至2.5小时。
13. 一种用根据权利要求1至6中任一项的光催化剂处理二噁英污染的土壤的方法,所述方法包括a) 将光催化剂、有机溶剂和过氧化氢与二噁英污染的土壤混合,b) 用太阳光照射混合物通过光催化剂以引起氧化还原反应,并使用土壤中铁离子和过氧化氢进行二噁英的Fenton氧化。
14. 根据权利要求13所述的方法,其中基于100重量份的土壤,将所述光催化剂以1重量份至15重量份的量混合。
15. 根据权利要求13所述的方法,其中所述有机溶剂是己烷、橄榄油、甲苯、丁醇或其混合物。
16. 根据权利要求13所述的方法,其中将所述光催化剂混合至距土壤表层1cm或更小的深度。
17. 根据权利要求13所述的方法,其中基于100重量份的土壤,将所述有机溶剂以20重量份至30重量份的量混合。
18. 根据权利要求13所述的方法,其中将所述过氧化氢以与土壤中铁离子相同的摩尔数混合。

去除二噁英的光催化剂,制备光催化剂的方法和用光催化剂 处理二噁英污染的土壤的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及去除二噁英的光催化剂,制备该光催化剂的方法和用该光催化剂处理二噁英污染的土壤的方法。

背景技术

[0002] 二噁英是一组多种化合物的通用名称,其中苯的两个碳原子由氧原子替代。通常,二噁英用于指具有与二噁英的化学性质类似的化学性质的多种化合物。具体而言,二噁英包括含有两个氧原子的多氯二苯并对二噁英(PCDD)和含有一个氧原子的多氯二苯并呋喃(PCDF)。二噁英是脂溶性的,不易溶于水。还已知二噁英是微生物不易分解的稳定物质。由于二噁英在自然界中几乎不分解,其毒性是基本上永久性的。二噁英在生物体脂肪组织中积累,对生物体产生不利影响。甚至极微量的二噁英引起人生殖和免疫系统紊乱,和引起各种癌症。出于这些原因,去除二噁英的合适的方法已是研究和开发的主题。

[0003] 通常,通过原位法和异位法处理土壤中的二噁英。原位法与污染土壤中二噁英的直接净化相关,由于其成本低廉,因此是优选的方法。不利地,原位方法用于土壤表层。相比之下,异位法具有以下优势,由于在污染物移至土壤或其他环境介质前二噁英被从污染源转移,污染源可以被阻断。异位法的另一个优势是可以根据污染物类型控制净化条件。

[0004] 由于二噁英的氯化分子结构,其是剧毒的且难以去除。例如,已研究辐射分解、碱催化脱氯、亚临界水萃取、热解吸、原位光解、溶剂/液化气萃取、蒸汽蒸馏、机械化学处理和生物降解以处理二噁英污染的土壤。然而,热处理需要大量能量。溶剂/液化气萃取、蒸汽蒸馏和机械化学处理对二噁英化合物的去除提供了非常有限的信息。生物方法是最经济的,但有净化率低、培养用于处理二噁英污染的土壤的微生物非常困难的缺点。

[0005] 在这些情况下,经济地使用光催化剂光分解二噁英的方法已得到了重视。然而,光催化法高度依赖太阳光的利用有效性且具有低净化率的缺点。使用基于 TiO_2 的光催化剂分解二噁英的方法是目前众所周知的。然而,这种方法的光利用效率极其有限,因为半导体材料 TiO_2 约3.2eV的带隙能量,其仅可以使用紫外线。供参考的是,紫外线仅占总太阳光谱的约4%,可见光占总太阳光谱的约50%。

[0006] 在这一点上,韩国专利第10-0686381号公开了用于去除废气中的氮氧化物和二噁英的包含5重量%至30重量%的天然锰矿石(NMO)的基于钒/二氧化钛(V/ TiO_2)的催化剂。另外,韩国专利公开第10-2000-0039142号公开了基于氧化铬/氧化铝的催化剂,其包含负载于氧化铝载体的作为主要组分的氧化铬,其中基于催化剂总重量,氧化铬以1重量%至50重量%的量存在。

发明内容

[0007] 鉴于常规光催化剂低效率的可见光利用率做出了本发明,旨在提供用于去除二噁英的光催化剂和制备该光催化剂的方法,该光催化剂具有低带隙能量,其可以尽可能多地

利用可见光区域中的光。本发明还旨在提供使用土壤中铁离子结合使用光催化剂基于Fenton氧化高效地处理二噁英污染的土壤的方法。

[0008] 本发明的一个方面提供去除二噁英的光催化剂,其包含 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物。

[0009] 根据本发明的一个实施方案,基于100重量份的复合物, Bi_2O_3 可以以5重量份至40重量份的量存在。

[0010] 根据本发明的另一个实施方案,基于100重量份的复合物, Bi_2O_3 可以以10重量份至36重量份的量存在。

[0011] 根据本发明的另一个实施方案,基于100重量份的复合物, Bi_2O_3 可以以20重量份的量存在。

[0012] 根据本发明的另一个实施方案,复合物可以具有2.0eV至2.6eV的带隙能量。

[0013] 根据本发明的又一个实施方案,复合物可以具有中空晶体结构。

[0014] 本发明还提供制备用于去除二噁英的光催化剂的方法,其包括a)使碳前体溶液进行水热反应以制备碳球,b)将碳球添加到含铋前体和钒前体的溶液中,使混合物进行溶胶凝胶反应以在碳球表面上合成 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物,c)焙烧 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物以使复合物具有中空晶体结构。

[0015] 根据本发明的实施方案,碳前体溶液可以是葡萄糖水溶液。

[0016] 根据本发明的另一个实施方案,步骤a)中的水热反应可以在150℃至200℃的温度下进行5小时至15小时。

[0017] 根据本发明的另一个实施方案,步骤b)中的铋前体和钒前体可以分别是 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 NH_4VO_3 。

[0018] 根据本发明的另一个实施方案,步骤b)中的溶胶凝胶反应可以在80℃至100℃的温度下进行15小时至25小时。

[0019] 根据本发明的又一个实施方案,步骤c)中的焙烧可以在400℃至500℃的温度下进行1.5小时至2.5小时。

[0020] 本发明还提供用光催化剂处理二噁英污染的土壤的方法,其包括a)将光催化剂、有机溶剂和过氧化氢与二噁英污染的土壤混合,b)用太阳光照射混合物通过光催化剂以引起氧化还原反应,和使用土壤中铁离子和过氧化氢进行二噁英的Fenton氧化。

[0021] 根据本发明的一个实施方案,基于100重量份的复合物,光催化剂可以以1重量份至15重量份的量混合。

[0022] 根据本发明的另一个实施方案,有机溶剂可以是己烷、橄榄油、甲苯、丁醇或其混合物。

[0023] 根据本发明的另一个实施方案,可以将光催化剂混合至距土壤表层1cm或更小的深度。

[0024] 根据本发明的另一个实施方案,基于100重量份的土壤,有机溶剂可以以20重量份至30重量份的量混合。

[0025] 根据本发明的又一个实施方案,可以将过氧化氢以与土壤中铁离子相同的摩尔数混合。

[0026] 由于本发明的光催化剂具有有效地利用占太阳光波长区域一半以上的可见光的能力,其可以用于去除二噁英。根据本发明,通过有效地结合光催化剂的使用和Fenton氧化

可以从二噁英污染的土壤非常高效地去除二噁英。

附图说明

[0027] 从实施方案的以下描述连同其附图,本发明的这些和/或其他方面与优势会变得明显和更容易理解:

[0028] 图1是显示根据本发明的 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物形成之前和之后的带隙能量变化的示意图;

[0029] 图2显示实施例1制备的含不同量的 Bi_2O_3 (基于100重量份的复合物) 的 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物的光催化反应速率常数;

[0030] 图3是显示根据本发明的方法基于光催化反应和Fenton氧化的处理多氯二苯并对二噁英(PCDD) 的机制的示意图;

[0031] 图4显示实施例1制备的包含不同量 Bi_2O_3 的 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物的XRD分析的结果;

[0032] 图5显示实施例1制备的包含不同量 Bi_2O_3 的 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物的吸光度随不同波长的变化;

[0033] 图6显示当用实施例1制备的包含含有不同量 Bi_2O_3 的 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物的光催化剂处理二噁英时的去除率;

[0034] 图7显示当用实施例1制备的包含 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物的不同量的光催化剂处理时,二噁英从土壤的去除效率。

具体实施方式

[0035] 现在将更具体地描述本发明。

[0036] 本发明针对去除二噁英的新型光催化剂,其可以为常规光催化剂的低光利用率问题提供解决方案。本发明还针对制备该光催化剂的方法。本发明还针对去除二噁英的新方法,其中使用光催化剂将土壤中的二噁英脱氯和氧化,然后使用土壤中铁离子和过氧化氢使其进行Fenton氧化以生成具有强氧化能力的羟基自由基,其最后氧化被光催化剂脱氯的二噁英副产物。

[0037] 因此,本发明提供去除二噁英的光催化剂,其包含 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiVO}_4$ 复合物。

[0038] 在 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物中,p型 Bi_2O_3 和n型 BiVO_4 有效形成异质结结构。由于该结构,目标二噁英污染物从复合物的导带接收电子,并可以容易被还原。图1是显示 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物形成之前和之后的带隙能量变化的示意图。关于图1,在复合物形成之前和之后 Bi_2O_3 的能级分别为+0.03eV和-0.64eV。在复合物形成之前, BiVO_4 的能级为+0.33eV,但在复合物形成之后被变为+1.0eV。根据通过复合物光催化剂的二噁英还原/氧化的机理,当在厌氧条件下在土壤用光照射复合物时,电子从价带被激发以形成空穴并移至导带。该土壤存在的二噁英接收电子并被还原,结果是氯(Cl) 离子离开,空穴与水反应生成具有强氧化能力的羟基自由基,其氧化剩余的氯化二噁英。也就是说, $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物的带隙能量的变化有利于二噁英和移至导带的电子的还原反应。带隙能量的变化根据 Bi_2O_3 含量和 BiVO_4 含量的比而变化。例如, $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物可以具有2.0eV至2.6eV的带隙能量。

[0039] 也就是说, $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物中 Bi_2O_3 含量和 BiVO_4 含量的比对复合物的带隙能量有影响,还影响二噁英污染物的反应速率常数。在这一点上,图2显示了包含不同量的 Bi_2O_3

(基于100重量份的复合物)的 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物的光催化反应速率常数。关于图2,基于100重量份的复合物,当 Bi_2O_3 以5重量份至40重量份、更优选10重量份至36重量份、最优选20重量份的量存在时,可以获得高反应速率常数。图2的图揭示了当 Bi_2O_3 相对于复合物的总重量以20重量%的量存在时,二噁英的反应速率常数最高,意味着最高的二噁英去除效率。

[0040] 本发明还提供了用于制备去除二噁英的光催化剂的方法,其包括a)使碳前体溶液进行水热反应以制备碳球,b)将碳球添加到含铋前体和钒前体的溶液中,使混合物进行溶胶凝胶反应以在碳球表面上合成 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物,c)焙烧 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物以使复合物具有中空晶体结构。

[0041] 也就是说,本发明的方法主要由以下3个步骤构成:提供作为模板的碳球、在该模板表面上合成 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物、焙烧该复合物。

[0042] 可以通过使碳前体溶液进行水热反应而制备碳球。碳前体溶液可以是例如葡萄糖水溶液。然而,用于合成碳球的任何合适的碳前体可以用于本发明的方法。除了葡萄糖溶液,各种多糖溶液也可以用作碳前体溶液。

[0043] 在步骤a)中,水热反应可以在 150°C 至 200°C 的温度下进行5小时至15小时。如果水热反应温度低于 150°C ,碳球的形状不是完全球形的,结果是在随后的步骤中铋化合物和钒化合物不容易吸附至碳球上,不能获得最终复合物中 BiVO_4 和 Bi_2O_3 所需的比例。同时,如果水热反应温度超过 200°C ,碳球的形状是非所需地不成形的。如果水热反应时间少于5小时,碳球的形状不是完全球形的。同时,如果水热反应时间超过15小时,则造成过度的能量损失。

[0044] 将碳球用作模板,最终的 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物在其上形成。将碳球在随后的焙烧步骤中去除,使最终的复合物中不留有碳组分。焙烧使得最终的 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物具有中空晶体结构。

[0045] 接下来,在步骤b)中,用铋前体和钒前体在碳球表面上合成 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物。该复合物合成可以通过溶胶凝胶反应完成。铋前体和钒前体可以分别是例如 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 NH_4VO_3 。然而,应理解的是各种含铋化合物和含钒化合物可以用作合成复合物的前体。

[0046] 溶胶凝胶反应可以在 80°C 至 100°C 的温度下进行15小时至25小时。如果溶胶凝胶反应温度低于 80°C ,钒前体不容易溶解,不能与铋前体反应。同时,如果溶胶凝胶反应温度超过 100°C ,铋化合物和钒化合物的凝胶状态坍塌。如果溶胶凝胶反应时间少于15小时,在碳球表面不足以形成 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物。同时,如果溶胶凝胶反应时间超过25小时,则造成过度能量损失。

[0047] 步骤a)和b)后得到的产物具有其中 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物被涂覆于碳球表面上的结构。在最后步骤中,将产物焙烧。该焙烧的结果是,中心碳球被去除, $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物被制成结晶以制备本发明的光催化剂。

[0048] 在步骤c)中,焙烧优选在 400°C 至 500°C 的温度下进行1.5至2.5小时。如果焙烧温度低于 400°C ,不能获得 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物中 BiVO_4 含量和 Bi_2O_3 含量的预定比。同时,如果焙烧温度超过 500°C ,只有 BiVO_4 被结晶,此外其粒径增加,导致与 Bi_2O_3 的低反应活性。如果焙烧时间少于1.5小时, $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物成为非结晶形而不是结晶形,失去其催化活性。同时,如果焙烧时间超过2.5小时,则造成过度能量损失。

[0049] 已在前文中描述,本发明提供了用于去除二噁英的新方法,其中使用光催化剂使

土壤中的二噁英脱氯和氧化,然后进行Fenton氧化。使用光催化剂结合Fenton氧化可以显著提高二噁英的去除效率。

[0050] 特别地,本发明提供了用光催化剂处理二噁英污染的土壤的方法,其包括a) 将光催化剂、有机溶剂和过氧化氢与二噁英污染的土壤混合,b) 用太阳光照射混合物通过光催化剂以引起氧化还原反应以及使用土壤中铁离子和过氧化氢进行二噁英的Fenton氧化。

[0051] 在本发明的方法中,考虑到二噁英的去除效率及所使用的光催化剂的经济的量应该确定土壤和光催化剂的混合比。例如,基于100重量份的土壤,光催化剂可以以1重量份至15重量份的量混合。以小于1重量份的量使用光催化剂导致二噁英去除效率不足。同时,以超过15重量份的量使用光催化剂是不经济的。

[0052] 在步骤a) 中,有机溶剂与土壤混合,对解吸土壤结合的二噁英有重要作用。在有机溶剂的选择中应考虑到该作用。优选通过选择性考虑以下要求确定有机溶剂:i) 有机溶剂应基本上是亲水的而不是亲脂的以溶解二噁英;ii) 有机溶剂应没有二次污染待处理土壤的风险;iii) 有机溶剂应适当地有挥发性;iv) 有机溶剂应在预定波长区域吸收太阳光。例如,己烷、橄榄油、甲苯、丁醇或其混合物可以满足上述要求。基于100重量份的土壤,与土壤混合的有机溶剂的量优选为20重量份至30重量份。如果有机溶剂的量小于20重量份,二噁英不易从土壤中解吸。同时,如果有机溶剂量超过30重量份,有机溶剂消耗增加导致处理费用增加。

[0053] 太阳光照射对于促进通过光催化剂的氧化/还原反应是必需的。为此,太阳光特别是紫外线和可见光应能够容易地穿透到土壤中。优选在步骤a) 中将光催化剂与土壤混合至距土壤表层1cm或更小的深度。

[0054] 在本发明的方法中,使用土壤中铁离子和过氧化氢的二噁英的Fenton氧化,以及通过光催化剂的氧化/还原反应在二噁英的去除中起到重要作用。该Fenton氧化是OH自由基诱导的氧化反应,其中过氧化氢在铁催化剂的存在下生成OH自由基,OH自由基氧化靶物质。图3是显示基于光催化反应和Fenton氧化的处理多氯二苯并对二噁英(PCDD)的机理的示意图。

[0055] 关于图3,1摩尔过氧化氢与1摩尔二价铁离子发生Fenton氧化。鉴于此,优选将过氧化氢与土壤中铁离子混合。

[0056] 将参照以下实施例更详细地说明本发明。然而,提供以下实施例以帮助理解本发明,而不旨在限制本发明的范围。

[0057] 实施例1:本发明的光催化剂的合成

[0058] 将7.2g葡萄糖溶解在50ml蒸馏水中以制备碳前体溶液。随后,使碳前体溶液在180℃下进行水热反应10小时以制备碳球。将碳球添加到含1.455g的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和0.026至0.105g的 NH_4VO_3 的60ml水溶液中,然后在90℃下进行溶胶凝胶反应20小时以合成 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物。在450℃焙烧 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物2小时使复合物结晶。

[0059] 以与如上所述的相同方式制备 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物,除了如表1所示改变了 Bi_2O_3 含量。图4显示了 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物的XRD分析结果,图5显示 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合物吸光度的变化。复合物的带隙能量也如表1所示。

[0060] 表1

[0061]

催化剂	带隙能量 (Eg, eV)
Bi ₂ O ₃	2.65
BiVO ₄ @Bi ₂ O ₃ (5%)	2.61
BiVO ₄ @Bi ₂ O ₃ (10%)	2.24
BiVO ₄ @Bi ₂ O ₃ (20%)	2.16
BiVO ₄ @Bi ₂ O ₃ (36%)	2.10
BiVO ₄	1.95

[0062] 实施例2:二噁英污染的土壤的处理

[0063] 使用从中国收集的二噁英污染的土壤样品。每个样品的二噁英浓度为6.5ng TEQ/kg。供参考,中国环境法规中规定的二噁英浓度是耕地4ng TEQ/kg,工业用地10ng TEQ/kg。土壤样品 (5.632g) 中的各种二噁英的浓度、毒性当量因子和毒性当量浓度如表2所示。

[0064] 表2

[0065]

二噁英		浓度 ng/kg	毒性当量 因子 1-TEF	毒性当量 浓度 ng TEQ/kg
PCDD (多氯二苯 并对二噁英)	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.37	1	0.37
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.42	0.5	0.21
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	26	0.1	2.6
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	17	0.1	1.7
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.86	0.1	0.086
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3.3	0.01	0.033
	O ₈ CDD	35	0.001	0.035
PCDF (多氯二苯 并呋喃)	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.63	0.1	0.063
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.36	0.05	0.018
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.6	0.5	0.8
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.7	0.1	0.17
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.6	0.1	0.16
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.7	0.1	0.17
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.53	0.1	0.053
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	3.8	0.01	0.038
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.78	0.01	0.0078
O ₈ CDF		1.0	0.001	0.001
二噁英浓度 (ng TEQ/kg)				6.5

[0066] 按照以下流程处理二噁英污染的土壤。具体地,将3重量份的光催化剂和作为有机溶剂的20重量份的己烷与100重量份的二噁英污染的土壤混合。然后,还将H₂O₂以如下的量混合,土壤中原有的Fe²⁺的量与H₂O₂的量的比为4/1。将具有可见光区发射波长的320W金属卤化物灯用作光源。在处理了二噁英污染的土壤之后,测定表2中描述的二噁英的浓度、毒

性当量因子和毒性当量浓度。结果如表3所示。

[0067] 作为比较,仅用3重量份的光催化剂处理100重量份的二噁英污染的土壤。表4显示处理二噁英污染的土壤后测定表2中所描述的二噁英的浓度、毒性当量因子和毒性当量浓度。

[0068] 表3

[0069]

	二噁英	浓度	毒性当量因子	毒性当量浓度
		ng/kg	1-TEF	ng TEQ/kg
PCDD (多氯二苯并 对二噁英)	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.057	1	0.057
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.073	0.5	0.036
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	6.06	0.1	0.61
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3.97	0.1	0.397
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.087	0.1	0.0087
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.77	0.01	0.0077
	O ₈ CDD	7.83	0.001	0.0078
PCDF (多氯二苯并 呋喃)	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.15	0.1	0.015
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.083	0.05	0.004
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.373	0.5	0.186
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.40	0.1	0.04
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.369	0.1	0.0369
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.393	0.1	0.0393
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.123	0.1	0.0123
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.882	0.01	0.0088
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.180	0.01	0.0018
	O ₈ CDF	0.333	0.001	0.00033
二噁英浓度 (ng TEQ/kg)				1.47

[0070] 表4

[0071]

二噁英		浓度	毒性当量因子	毒性当量浓度
		ng/kg	1-TEF	ng TEQ/kg
PCDD (多氯二苯并 二噁英)	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.17	1	0.17
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.22	0.5	0.11
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	18.2	0.1	1.82
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	11.92	0.1	1.20
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.26	0.1	0.026
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	2.30	0.01	0.023
	O ₈ CDD	23.5	0.001	0.023
PCDF (多氯二苯并 呋喃)	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.44	0.1	0.044
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.25	0.05	0.12
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.12	0.5	0.56
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.20	0.1	0.12
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.11	0.1	0.11
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.18	0.1	0.12
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.37	0.1	0.037
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2.65	0.01	0.026
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.54	0.01	0.0054
O ₈ CDF		1.0	0.001	0.001
二噁英浓度 (ng TEQ/kg)				4.51

[0072] 从表4中的结果可以看到,当用该创造性的光催化剂处理二噁英污染的土壤时,去除率为约31%,其远高于由美国环境保护署(EPA)提出的光催化氧化法的去除率(15%)。

[0073] 从表3中的结果可以看出,当使用该创造性的光催化剂结合Fenton氧化时,土壤二噁英浓度被降至1.47ng TEQ/kg,其对应于67.4%的二噁英去除率。该值远低于中国环境法规中规定的对于耕地的二噁英浓度限值(4ngTEQ/kg)。

[0074] 图6显示了当该创造性的光催化剂包含含有不同量的Bi₂O₃的BiVO₄-Bi₂O₃复合物时的二噁英的去除率。

[0075] 图6中的结果表明,BiVO₄-Bi₂O₃复合物显示出比BiVO₄更高的二噁英去除率。特别地,含20重量%的Bi₂O₃的BiVO₄-Bi₂O₃复合物显示出最高的二噁英去除率。

[0076] 图7和表5显示当用不同量的该创造性的光催化剂处理时,二噁英从土壤的去除效率,该光催化剂包含Bi₂O₃含量为20重量%的BiVO₄-Bi₂O₃复合物。

[0077] 表5

[0078]

光催化剂 3 重量%			光催化剂 5 重量%		
时间 (小时)	TEQ (pq-TEQ/g)	去除率 (%)	时间 (小时)	TEQ (pq-TEQ/g)	去除率 (%)
0	6.5	-	0	6.5	-
20	3.933	39.49	20	3.674	43.48
40	3.899	40.02	40	3.39	47.85
60	2.918	55.11	60	2.243	65.49

[0079] 从这些结果,可以证实当用包含BiVO₄-Bi₂O₃复合物的不同量(3重量份和5重量份)

的该创造性的光催化剂处理100重量份的目标土壤时,获得高的二噁英去除效率。特别地,用5重量份的该创造性的光催化剂处理100重量份的目标土壤给出高达65.49%的去除效率。

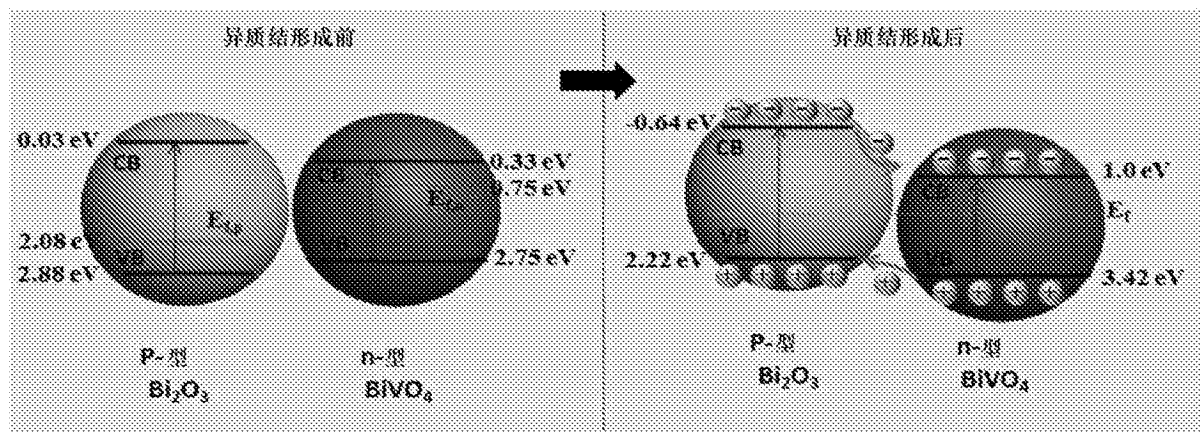


图1

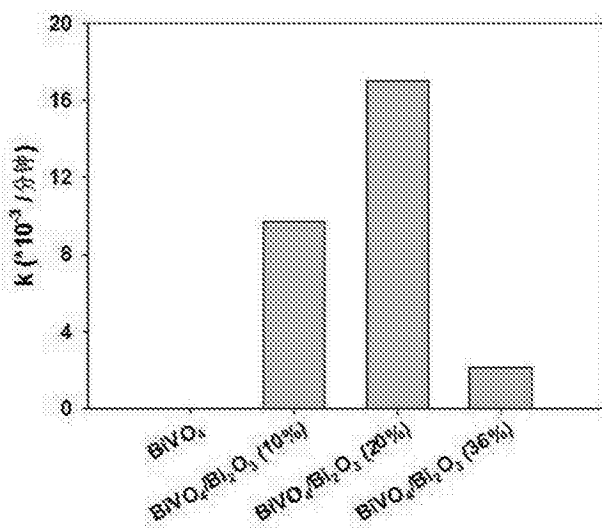


图2

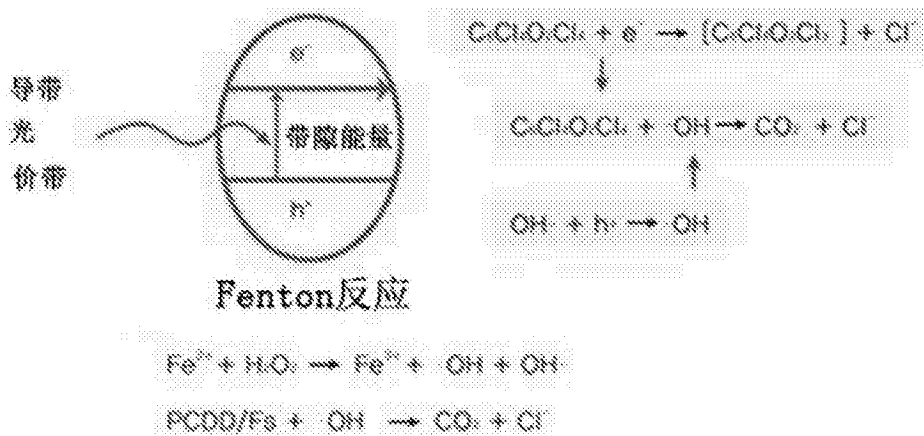


图3

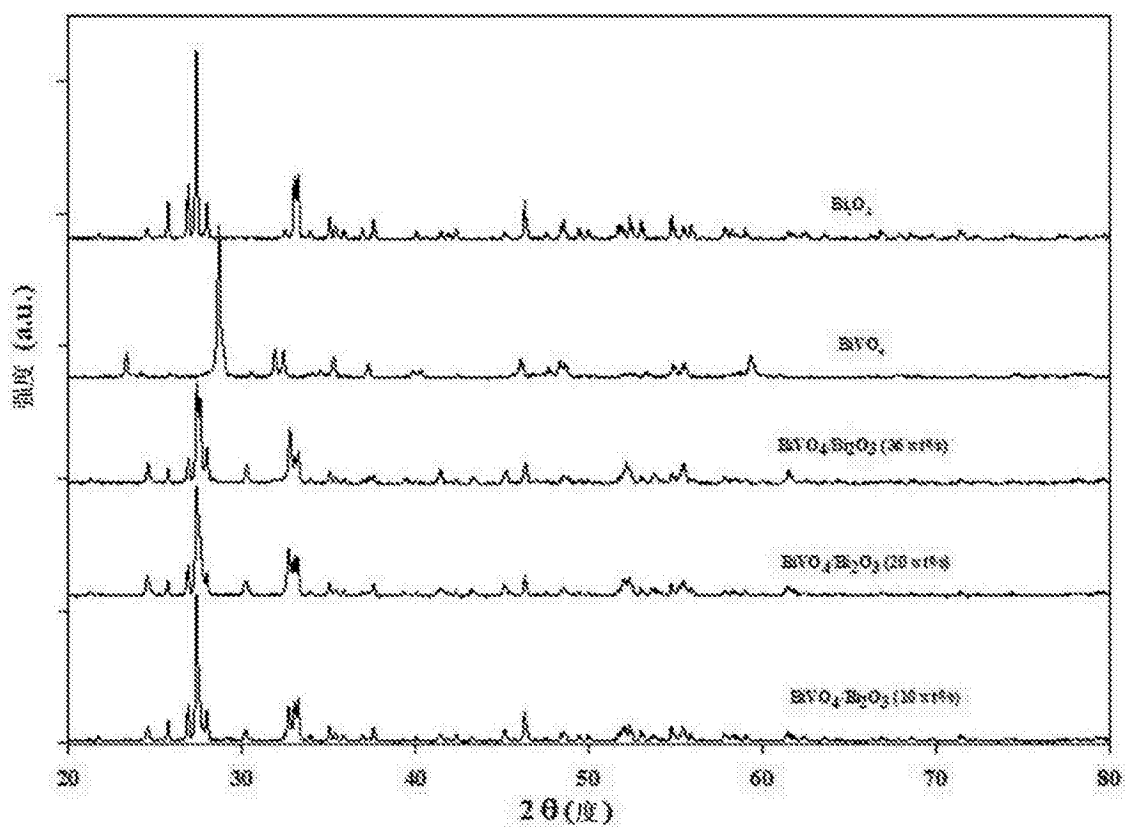


图4

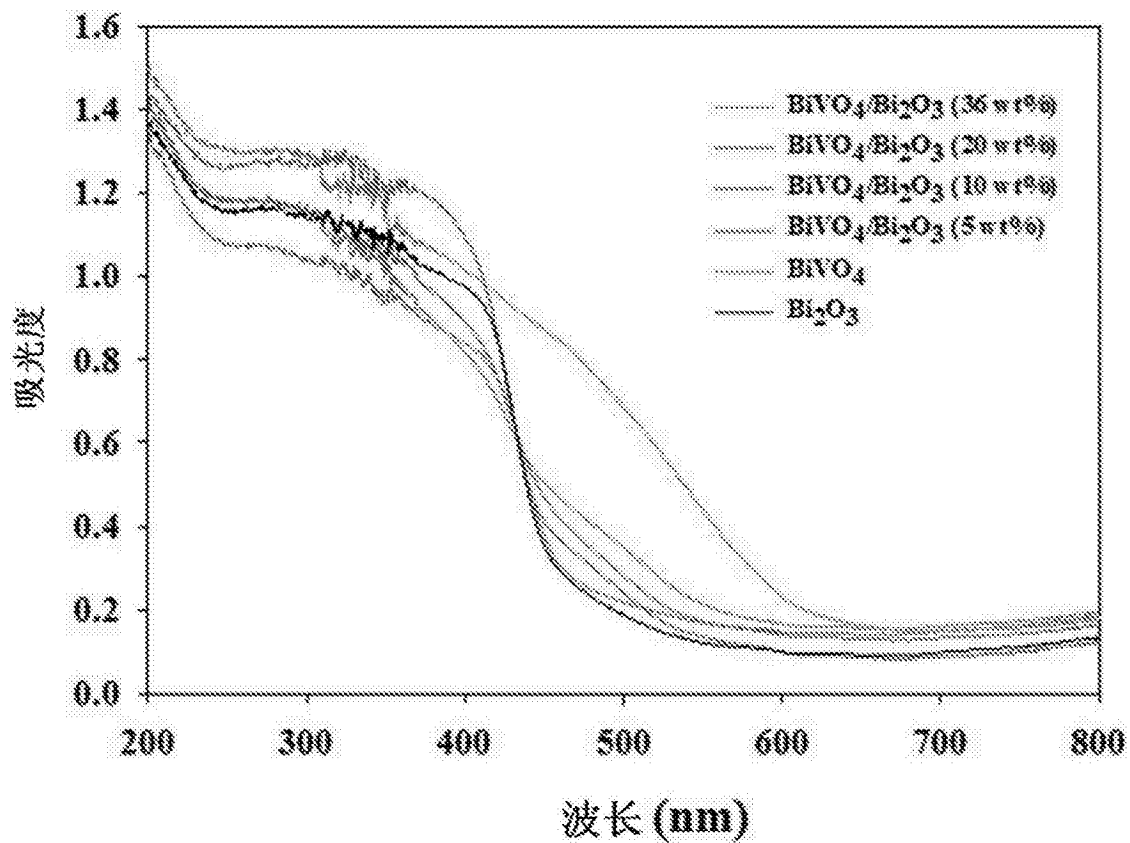


图5

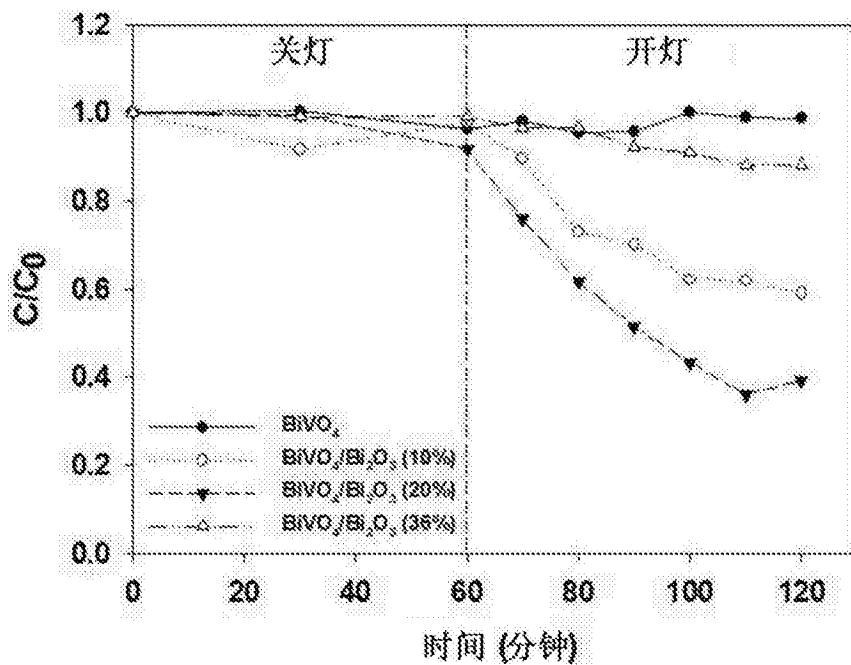


图6

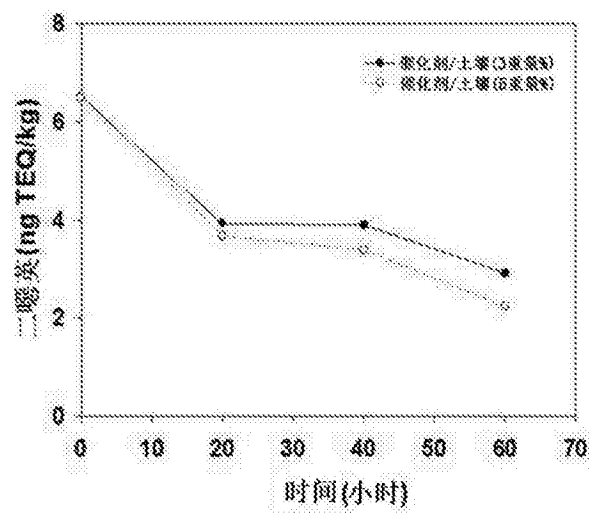


图7