



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112194236 A

(43) 申请公布日 2021.01.08

(21) 申请号 202011092764.X

(22) 申请日 2020.10.13

(71) 申请人 交通运输部天津水运工程科学研究所

地址 300456 天津市滨海新区新港二号路
2618号

(72) 发明人 李振东

(51) Int.Cl.

C02F 1/72 (2006.01)

B01J 23/72 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

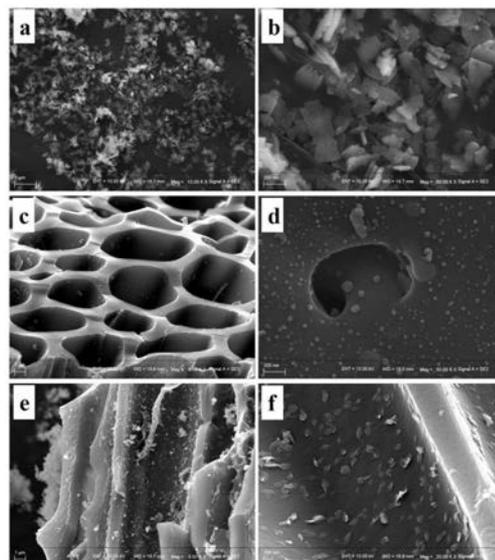
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种利用生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐处理含盐难降解废水的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐处理含盐难降解废水的方法,属于水污染控制技术领域。该复合材料可实现自由基与非自由基两种途径活化过一硫酸盐,非自由基活化产生的单线态氧不易受水中无机盐等背景成分的影响,催化剂活性强,有利于含盐难降解废水的处理,同时自由基途径产生的硫酸盐自由基和羟基自由基实现有机物的深度矿化。本发明建立的方法适用于多种难降解有机废水的处理,能在pH=3-11的范围内高效去除有机污染物,材料廉价、制备简单,氧化工艺易于操作,在去除含盐废水或复杂基质中难降解有机污染物方面具有巨大的应用潜力。



1. 一种利用生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐处理含盐难降解废水的方法,其特征在于:以秸秆为原料,通过500℃空气煅烧制成生物炭,采用化学沉淀法将氧化铜纳米片负载到生物炭上,形成纳米复合催化材料,将生物炭-氧化铜复合材料和过一硫酸盐加入到难降解有机废水中,常温下实现有机物的快速降解。

2. 根据权利要求1所述,其特征在于,生物炭-氧化铜复合材料的制备方法为:

1) 将干净、风干的玉米秸秆粉碎后填装到不锈钢反应釜中,拧紧盖子转入马弗炉中,在空气中加热到500℃,保持2小时,使其碳化,待炉温下降至室温取出。

2) 将1)中所得黑色固体研成粉末,用去离子水和无水乙醇反复清洗后烘干即得生物炭。

3) 向0.1mol/L的醋酸铜溶液中加入适量生物炭,超声分散半小时。

4) 在不断搅拌情况下向3)中的混合溶液中逐滴加入50mL NaOH(4mol/L)溶液。滴加完毕后,持续搅拌1h,再静置30min。

5) 对4)中的溶液进行抽滤,实现固液分离,并用去离子水和无水乙醇对所得固体进行反复洗涤,将所得固体在120℃的烘箱中烘干,将干燥的固体放入瓷舟中,在管式炉中、氮气氛围下550℃煅烧2小时,冷却后取出,用去离子水和无水乙醇多次清洗后,105℃干燥后即可得到生物炭-氧化铜复合材料。

3. 根据权利要求1所述一种利用生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐处理含盐难降解废水的方法,其特点在于:所述复合材料为多孔生物炭上负载氧化铜纳米片的纳米复合物。

4. 根据权利要求1所述一种利用生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐处理含盐难降解废水的方法,其特点在于:所述复合材料具有优异的过一硫酸盐活化能力和良好的稳定性。

5. 根据权利要求1所述一种利用生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐处理含盐难降解废水的方法,其特点在于:所述生物炭-氧化铜催化剂的制备方法为简单的化学沉淀法。

6. 根据权利要求1所述一种利用生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐处理含盐难降解废水的方法,其特点在于:所述复合材料活化过一硫酸盐的途径为产生单线态氧的非自由基途径和产生硫酸盐自由基、羟基自由基的自由基途径。

7. 根据权利要求1所述一种利用生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐处理含盐难降解废水的方法,其特点在于:所述方法对无盐和含盐有机废水均有良好的有机物去除效果。

8. 根据权利要求1所述一种利用生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐处理含盐难降解废水的方法,其特点在于:所述方法中含盐废水为含有0-0.4mol/L的氯化钠、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐和碳酸盐的废水或类似浓度废水。

9. 根据权利要求1所述一种利用生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐处理含盐难降解废水的方法,其特点在于:所述方法适用于处理pH值为3-11有机废水。

一种利用生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐处理含盐难降解废水的方法

技术领域

[0001] 本发明属于水污染控制技术领域，具体涉及一种利用生物炭-氧化铜复合材料(BC-CuO)活化过一硫酸盐(PMS)处理含盐难降解废水的方法。

背景技术

[0002] 含盐难降解废水是化工、石化、冶金、煤化工、制药、染料、制革、造纸、食品加工、养殖等行业产生的有机废水，同时还包括海水淡化和再生水回用过程产生的浓水，废水中除了含有难降解的有机污染物外，还含有大量可溶性无机盐，主要有 Cl^- 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 等，水质复杂，pH变化大，毒性高，危害大。此类含盐难降解废水一般是生化处理的极限，而大部分的污水处理均以生物处理系统为主，因此直接排入污水处理设施会破坏处理系统的运行，使污水厂出水无法满足排放标准，成为目前水环境治理中的难题。由于含盐难降解有机废水对微生物毒害大，采用传统的生物法难以处理，现有的技术也存在诸多不足，急需新型高效技术的开发和应用。

[0003] 近几年，以产生硫酸盐自由基($\text{SO}_4^{\bullet-}$)去除有机物的过硫酸盐高级氧化技术逐渐引起了研究人员的关注。 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 拥有比羟基自由基($\bullet\text{OH}$)相对更高的氧化还原电位，而且半衰期更长，这使得 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 在矿化多种有机污染物方面具有更大的优势。另外， $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 对许多有机化合物的降解也比 $\bullet\text{OH}$ 更高效，这是因为它对电子转移反应的选择性更强。 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$ 拥有较强的氧化能力，但对氯离子等无机盐成分抗性差，极易失活，大量无机盐成分的存在大大降低了氧化效率，继而增加了药剂成本。近期研究表明，过硫酸盐除了通过自由基途径活化产生自由基外，还可以非自由基途径产生单线态氧($^1\text{O}_2$)。 $^1\text{O}_2$ 是一种反应活性较温和(氧化还原电位2.2V)的亲电试剂，它有空轨道，能从其他物质处获得电子，具有强氧化性，因此可以快速氧化带富电子官能团(氰基、胺基、双键、苯环等)的有机污染物(染料、药物、杀虫剂、阻燃剂等)，能够有选择性地去除低浓度的污染物，并且不易被废水中的背景组分灭活。因此，集合 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$ 的强氧化性和 $^1\text{O}_2$ 的耐盐性，利用过硫酸盐活化技术处理含盐难降解废水成为了一种有效途径。

[0004] 过一硫酸盐(PMS)作为一种高效、稳定的氧化剂，在有机化合物合成上已经被广泛地使用，还被用作游泳池的无氯添加剂，用于消毒杀菌。PMS可以通过超声、光解、加热、过度金属离子和氧化物等被活化产生 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$ ，但同时能以非自由基途径产生大量 $^1\text{O}_2$ 的研究报道较少。

[0005] 基于此，本发明提出了一种利用生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐处理含盐难降解废水的方法，通过这种方式可以实现含盐有机废水中的难降解有机物的高效去除。该发明中的催化材料制备简单、原料廉价、易于实现工业化，该方法有机物去除效率高、便于储运和投加，适用于废水的pH范围广，在含盐有机废水处理领域具有巨大的潜力和广泛的应用前景。在本发明之前，未发现有利用生物炭-氧化铜复合材料与过一硫酸盐联用处理含盐有机废水的报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服 OH^\bullet 主导得高级氧化技术在含盐废水处理中的不足,提供一种自由基与非自由基联合处理含盐难降解有机物的方法,用合成的生物炭-氧化铜复合材料与过一硫酸盐联用,实现有机污染物的快速、高效去除,拥有广泛的应用前景。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:

[0008] 一种利用生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐处理含盐难降解废水的方法,以玉米等农作物秸秆为原料制备生物炭(BC),通过化学沉淀法将氧化铜纳米片负载到多孔生物炭上,形成高效稳定的生物炭-氧化铜纳米催化材料,将其与过一硫酸盐共同加入到含盐有机废水中,常温下反应可实现有机物的快速降解。

[0009] 具体包括如下步骤:

[0010] 1) 将干净、风干的玉米秸秆粉碎后填装到不锈钢反应釜中,拧紧盖子转入马弗炉中,在空气中加热到 500°C ,保持2小时,使其碳化,待炉温下降至室温取出。

[0011] 2) 将1)中所得黑色固体研成粉末,用去离子水和无水乙醇反复清洗后烘干即得生物炭。

[0012] 3) 向 0.1mol/L 的醋酸铜溶液中加入适量生物炭,超声分散半小时。

[0013] 4) 在不断搅拌情况下向3)中的混合溶液中逐滴加入 50mL NaOH (4mol/L) 溶液。滴加完毕后,持续搅拌1h,再静置30min。

[0014] 5) 对4)中的溶液进行抽滤,实现固液分离,并用去离子水和无水乙醇对所得固体进行反复洗涤,将所得固体在 120°C 的烘箱中烘干,将干燥的固体放入瓷舟中,在管式炉中、氮气氛围下 550°C 煅烧2小时,冷却后取出,用去离子水和无水乙醇多次清洗后, 105°C 干燥后即可得到生物炭-氧化铜复合材料。

[0015] 6) 使用时将生物炭-氧化铜复合材料与过一硫酸盐加入到待去除污染物的含盐难降解有机废水中,进行充分反应,可以氧化去除有机污染物。

[0016] 上述方法中,所述复合材料为多孔生物炭上负载氧化铜纳米片的纳米复合物。

[0017] 上述方法中,所述复合材料具有优异的过一硫酸盐活化能力和良好的稳定性。

[0018] 上述方法中,所述生物炭-氧化铜催化剂的制备方法为简单的化学沉淀法。

[0019] 上述方法中,所述复合材料活化过一硫酸盐的途径为产生单线态氧的非自由基途径和产生硫酸盐自由基、羟基自由基的自由基途径。

[0020] 上述方法中,所述方法对无盐和含盐有机废水均有良好的有机物去除效果。

[0021] 上述方法中,所述方法中含盐废水为含有 $0-0.4\text{mol/L}$ 的氯化钠、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐和碳酸盐的废水或类似浓度废水。

[0022] 上述方法中,所述方法适用于处理pH值为3-11有机废水。

[0023] 该生物炭-氧化铜复合材料使得氧化铜纳米片与多孔生物炭结合,氧化铜成功地负载到石墨相生物炭的管壁两侧,生物炭提高了氧化铜的稳定性和分散性,铜离子浸出量极低,而且具有良好的可重复再用性。一方面氧化铜纳米片活化过一硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 OH^\bullet 自由基,另一方面生物炭上的含氧官能团和氧化铜的表面羟基化作用加速了 $^1\text{O}_2$ 的生成,从而提高了含盐废水中有机污染物的降解效率。

[0024] 本发明的优点与效果是:

[0025] 1. 合成的生物炭-氧化铜复合材料稳定性强,可再用性好,催化活性高,易于沉淀

分离。

[0026] 2. 材料来源广泛、价格低廉,合成方法简单无毒,可实现规模化生产,工艺过程即投即用,符合生产实际需要。

[0027] 3. 生物炭-氧化铜复合材料能在更宽的pH范围(3-11)高效活化过一硫酸盐。

[0028] 4. 该方法以单线态氧为主导、多种自由基联合作用实现有机污染物的降解,不易受水质特性影响,适用于含盐难降解废水的处理。

附图说明

[0029] 图1为本发明中氧化铜纳米片(a-b)、生物炭(c-d)和生物炭-氧化铜复合材料(e-f)的透射电镜图,显示氧化铜纳米片成功负载到了生物炭管壁两侧。

[0030] 图2为本发明中制备材料的X射线衍射图证明材料组成为氧化铜和生物炭。

[0031] 图3为本发明中制备的生物炭-氧化铜的傅里叶红外光谱图,显示了材料表面功能基团的变化。

[0032] 图4a为利用2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)自旋捕获单线态氧的电子顺磁共振波谱图,证明了本发明中生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐产生单线态氧;图4b为利用5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)自旋捕获 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$ 自由基的电子顺磁共振波谱图,证明了本发明中生物炭-氧化铜复合材料活化过一硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$ 自由基。

[0033] 图5为利用本发明的方法对含有0.2M Na_2SO_4 废水中分别存有的亚甲基蓝(MB)、酸性橙7(AO7)、罗丹明B(RhB)、阿特拉津(ATZ)和环丙沙星(CIP)等5种有机污染物去除情况对比,证明了该方法对有机污染物的高效去除。

[0034] 图6为利用本发明的方法对含有0-0.4M NaCl和0.1mM亚甲基蓝的含盐染料废水的处理效果。

具体实施方式

[0035] 实施例1

[0036] 将干净、风干的玉米秸秆粉碎后填装到不锈钢反应釜中,拧紧盖子转入马弗炉中,在空气中加热到500℃,保持2小时,使其碳化,待炉温下降至室温取出。将所得黑色固体研成粉末,用去离子水和无水乙醇反复清洗后烘干即得生物炭。向250mL 0.1mol/L的醋酸铜溶液中加入0.5g生物炭,超声分散半小时。在不断搅拌情况下向混合溶液中逐滴加入50mL NaOH(4mol/L)溶液。滴加完毕后,持续搅拌1h,再静置30min。然后对溶液进行抽滤,实现固液分离,并用去离子水和无水乙醇对所得固体进行反复洗涤,将所得固体在120℃的烘箱中烘干,将干燥的固体放入瓷舟中,在管式炉中、氮气氛围下550℃煅烧2小时,冷却后取出,用去离子水和无水乙醇多次清洗后,105℃干燥后得到生物炭-氧化铜复合材料。使用时将2mM的过一硫酸盐加入到含有0.1mM亚甲基蓝和不同浓度(0.05,0.1,0.2,0.3,0.4M)NaCl的含盐染料废水中,调节pH至中性,再加入0.2g/L的生物炭-氧化铜复合材料,保持不断搅拌,亚甲基蓝在30min甚至更短时间内得到迅速降解,如图6所示。

[0037] 实施例2

[0038] 将2mM的过一硫酸盐分别加入到0.1mM的亚甲基蓝、0.1mM的酸性橙7、0.1mM的罗丹明B、0.1mM的阿特拉津和0.03mM的环丙沙星的含盐(0.2M Na_2SO_4)废水中,调节pH至中性,再

加入0.2g/L的生物炭-氧化铜复合材料,搅拌反应后,亚甲基蓝、罗丹明B、酸性橙7、阿特拉津和环丙沙星等5种有机污染物在30min后的降解率分别为99.68%、100%、100%、100%和78.27%,如图5所示,本发明中的方法表现出对多种有机污染物的高效去除能力。

[0039] 实施例3

[0040] 对天津某垃圾填埋场的垃圾渗滤液进行处理,垃圾渗滤液的COD和电导率分别为2310mg/L和123mS/cm,在pH=8.8条件下(未调节pH)加入3g/L的生物炭-氧化铜复合材料和50mM的PMS,反应3小时后垃圾渗滤液的COD和氨氮的去除率分别为68.43%和23.54%。

[0041] 实施例4

[0042] 将使用过的生物炭-氧化铜复合材料收集后用去离子水和无水乙醇多次洗涤,在烘箱中干燥后,将2mM的过一硫酸盐加入到含有0.1mM亚甲基蓝和0.2M Na₂SO₄的染料废水中,调节pH至中性,再加入0.2g/L的回收后的催化材料,保持不断搅拌,四次循环利用后,亚甲基蓝的降解率依然高达97.84%,证明该发明中的生物炭-氧化铜材料具有良好的稳定性和循环再用性。

[0043] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式之一,本领域技术人员可通过借鉴本文内容,适当改变工艺路线等环节实现,尽管本发明的方法已通过较佳实施例子进行了描述,相关技术人员明显能在不脱离本发明内容与范围内对本文所述的方法进行改动或重新组合,来实现最终结果。特别需要指出的是,任何熟悉本领域的技术人员在本发明所揭露的技术范围内,未过创造性思想的变动和替换均应包涵在保护范围之内。

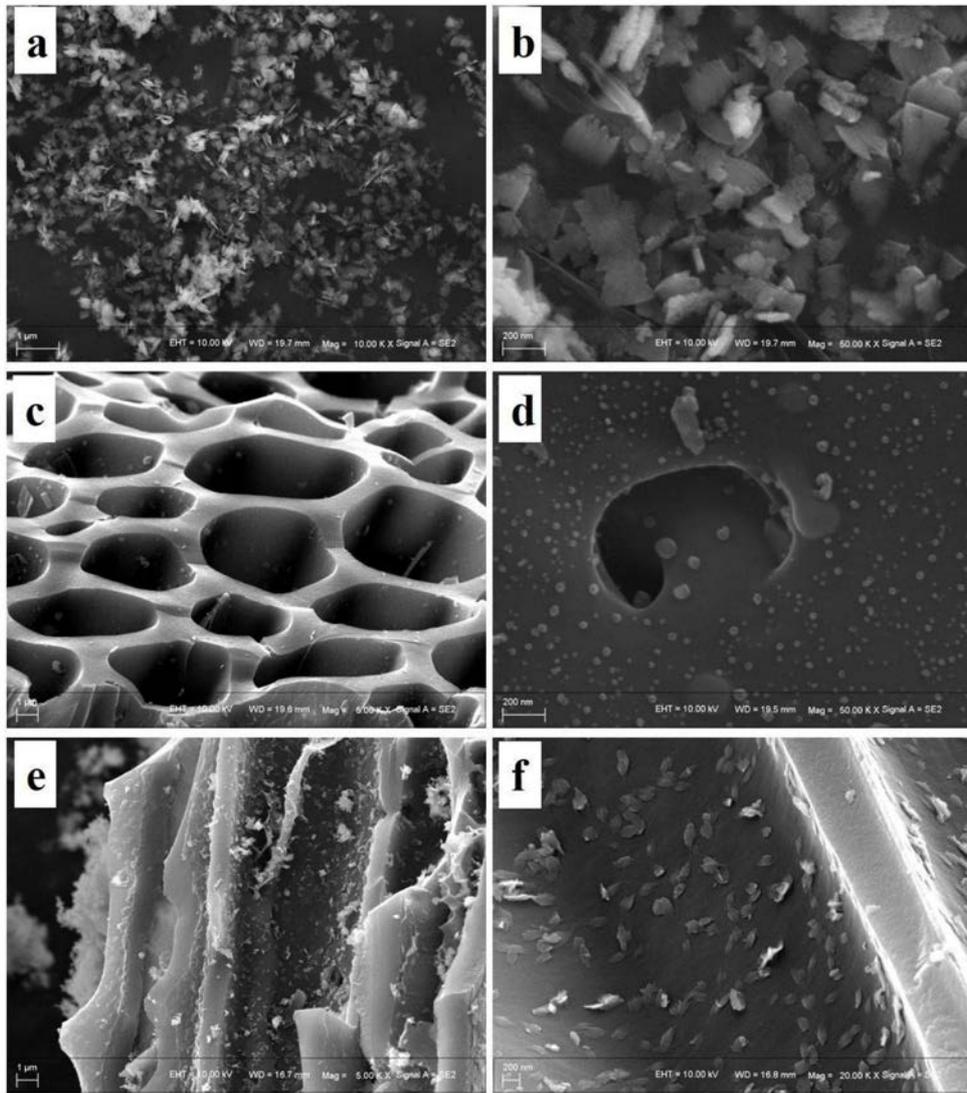


图1

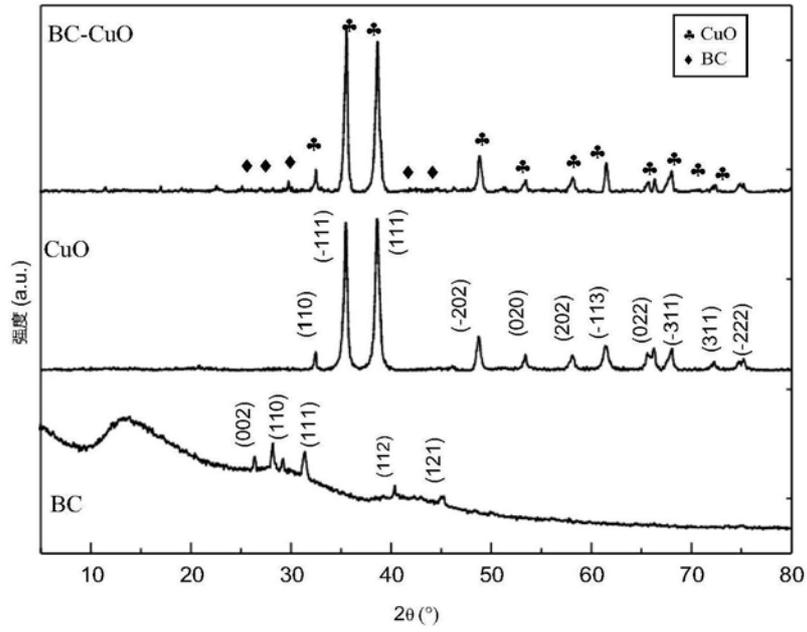


图2

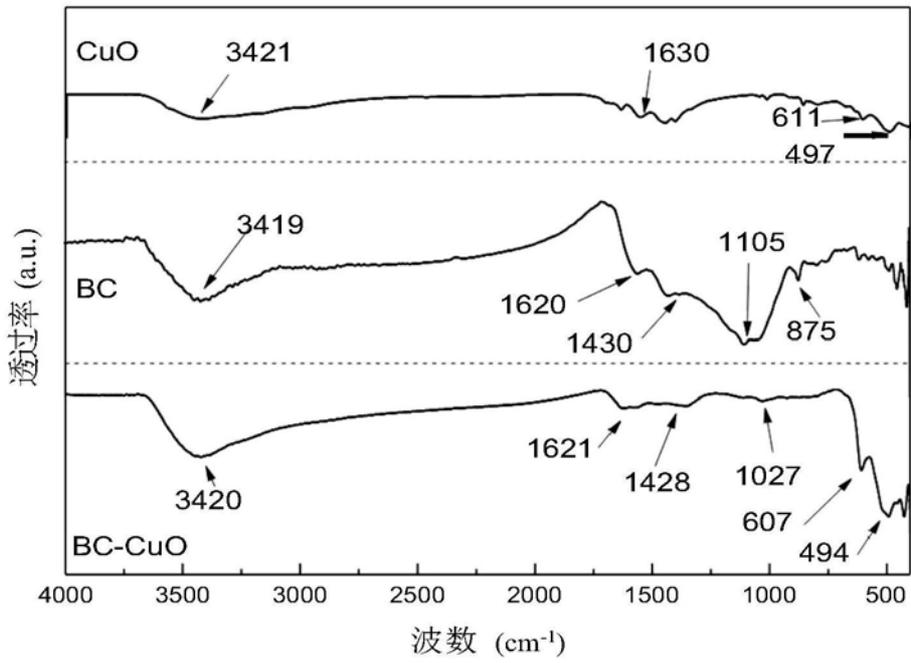


图3

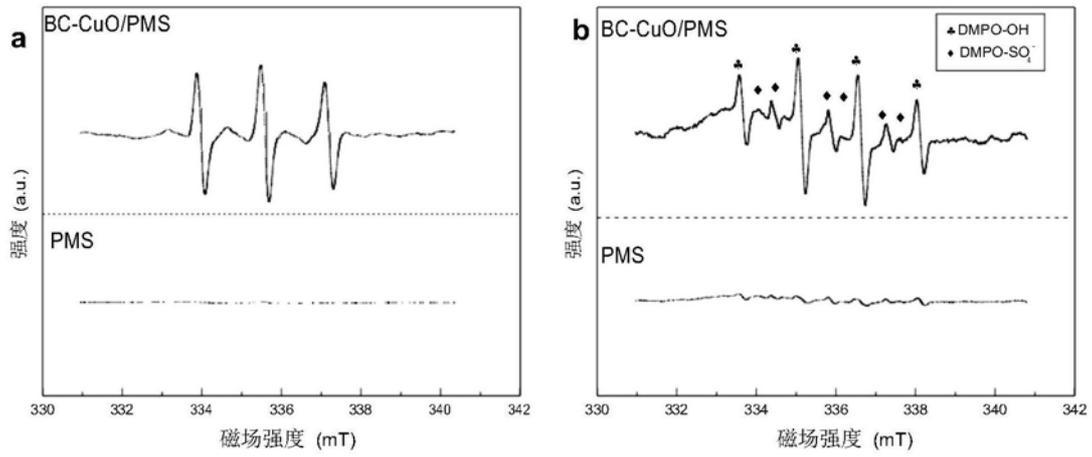


图4

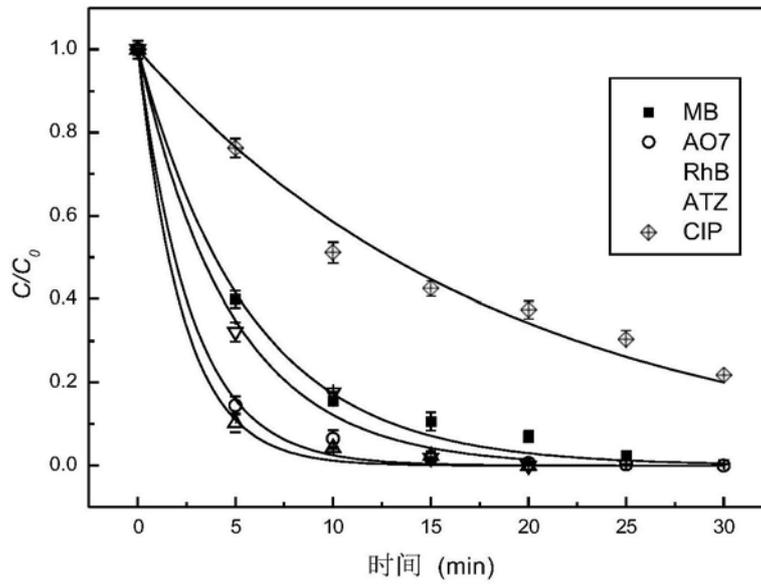


图5

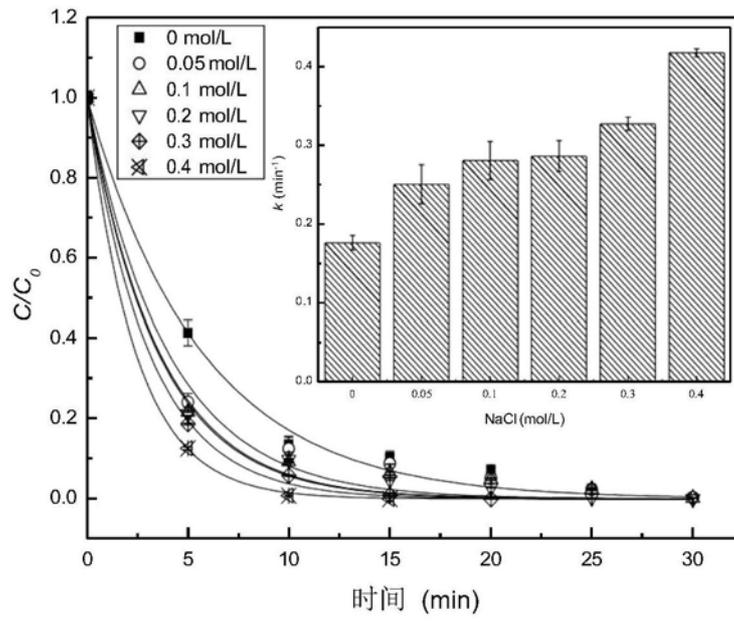


图6