



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110586023 B

(45) 授权公告日 2021.06.04

(21) 申请号 201910891475.7

C02F 1/28 (2006.01)

(22) 申请日 2019.09.20

审查员 李欣悦

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110586023 A

(43) 申请公布日 2019.12.20

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 刘庆友 王帅 冯晓楠 温小英

(74) 专利代理机构 北京盛询知识产权代理有限公司 11901

代理人 张海青

(51) Int. Cl.

B01J 20/02 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种硫修饰黄铜矿吸附材料、制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开一种硫修饰黄铜矿吸附材料、制备方法及其应用,属于能源与环境技术领域,所述制备方法包括将黄铜矿和硫磺粉碎、过筛、备用;将硫磺粉装入盛有环己烷的容器中,加热至70~90℃,保温直至硫完全溶解,加入黄铜矿粉,将容器密封后,置于振荡器上,振荡反应24h,得到硫修饰黄铜矿吸附材料,在氮气气氛下烘干至恒重,即得。本发明所述硫修饰黄铜矿吸附材料对高盐度的工业废水及海水中的汞离子具有很好的清除能力,在盐度1.55~5.55g/l的氯化钠溶液下具有较高的去除率;在20℃~80℃范围内仍然可以有效去除汞离子,可以直接应用于高温高盐度工业废水及海水中汞离子的去除。

1. 一种硫修饰黄铜矿吸附材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 将黄铜矿和硫磺分别粉碎、过筛、备用;
 - (2) 将硫磺粉装入盛有环己烷的容器中,加热至70~90℃,保温直至硫完全溶解;
 - (3) 向步骤(2)的容器中加入黄铜矿粉,将容器密封后,置于振荡器上,振荡反应24h,得到硫修饰黄铜矿吸附材料;
 - (4) 抽滤,取出硫修饰黄铜矿吸附材料;
 - (5) 将硫修饰黄铜矿吸附材料在氮气气氛下烘干至恒重,即得;所述黄铜矿和硫磺的质量比为4:1。
2. 根据权利要求1所述的硫修饰黄铜矿吸附材料的制备方法,其特征在于,步骤(5)的烘干温度为80~120℃。
3. 根据权利要求1所述的硫修饰黄铜矿吸附材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中过60~80目筛。
4. 一种硫修饰黄铜矿吸附材料,其特征在于,由权利要求1~3任一项所述的制备方法制备得到。
5. 权利要求4所述的一种硫修饰黄铜矿吸附材料在去除汞离子中的应用,其特征在于,所述硫修饰黄铜矿吸附材料应用于去除高盐度工业废水及海水中汞离子。
6. 根据权利要求5所述的应用,其特征在于,所述高盐度工业废水为盐的质量分数为3%~5%的工业废水。
7. 根据权利要求5所述的应用,其特征在于,应用方法为将硫修饰黄铜矿吸附材料投入到高盐度工业废水或海水中,在20℃~80℃的温度下吸附10~14h。
8. 根据权利要求5所述的应用,其特征在于,所述硫修饰黄铜矿吸附材料吸附汞,加入硫化钠可使吸附材料进行再生。
9. 根据权利要求5所述的应用,其特征在于,硫修饰黄铜矿吸附材料的添加量为20g/L。

一种硫修饰黄铜矿吸附材料、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及能源与环境技术领域,特别是涉及一种硫修饰黄铜矿吸附材料、制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 汞作为普遍的污染物之一,通过燃煤、冶金、火山喷发和废物丢弃等途径大量排放到环境中。含汞离子的污水是导致水环境污染的因素之一,主要来自采矿、电镀冶金和化工等行业排放的废水和固体垃圾填埋场的滤液。含汞废水污染通过土壤、大气和水体交换,进入动植物甚至人体,并在食物链的生物放大作用下,经过成千百倍地富集,从而对生态系统和人类健康造成巨大危害。

[0003] 高盐度工业汞污染废水及污染的海水日益加剧,有必要对其含汞离子进行处理。对于含汞废水的汞去除常用方法,诸如:沉淀法、离子交换法、混凝沉降法和活性炭法,受限于盐度的影响、二次污染或经济成本考虑,上述方法难以用于高盐度介质下的汞离子去除。

发明内容

[0004] 本发明以黄铜矿和硫磺两种常见矿物为原料,研制开发了用于工业高盐度汞废弃液及汞污染海水污染治理的方法,实现对高盐度汞废弃液及汞污染海水汞去除。所述材料经处理可以反复使用,较传统的吸附材料具有更好的可循环利用性,使用后的吸附剂易分离回收,它节约了水处理成本,减少了引起二次污染的可能性,具有良好的经济和环境效益。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0006] 本发明提供一种硫修饰黄铜矿吸附材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将黄铜矿和硫磺分别粉碎、过筛、备用;

[0008] (2) 将硫磺粉装入盛有环己烷的容器中,加热至70~90℃,保温至硫完全溶解;

[0009] (3) 向步骤(2)的容器中加入黄铜矿粉,将容器密封后,置于振荡器上,振荡反应24h,得到硫修饰黄铜矿吸附材料;

[0010] (4) 抽滤,取出硫修饰黄铜矿吸附材料;

[0011] (5) 将硫修饰黄铜矿吸附材料在氮气气氛下烘干至恒重,即得。

[0012] 作为本发明的进一步改进,步骤(1)中过60~80目筛。

[0013] 作为本发明的进一步改进,所述黄铜矿和硫磺的质量比为4:1。

[0014] 作为本发明的进一步改进,步骤(5)的烘干温度为80~120℃。

[0015] 本发明还提供一种由所述的制备方法制备得到硫修饰黄铜矿吸附材料。

[0016] 本发明还提供所述硫修饰黄铜矿吸附材料在去除汞离子中的应用,将所述硫修饰黄铜矿吸附材料应用于去除高盐度工业废水及海水中汞离子。

[0017] 本发明所述高盐度工业废水为盐的质量分数为3%~5%的工业废水。

[0018] 本发明所述硫修饰黄铜矿吸附材料的应用方法为将硫修饰黄铜矿吸附材料投入

到高盐度工业废水或海水中,在20℃~80℃的温度下吸附10~14h。

[0019] 本发明所述硫修饰黄铜矿吸附材料的添加量为20g/L。

[0020] 本发明所述的硫修饰黄铜矿吸附材料吸附汞后,加入硫化钠可使吸附材料进行再生。加入硫化钠将黄铜矿吸附的汞洗脱,随后将黄铜矿再一次重复前面的硫修饰操作,可使得吸附材料再生。

[0021] 本发明公开了以下技术效果:

[0022] 以黄铜矿和硫磺两种廉价矿物为原料,原料来源广泛,储量大,回收方便,开发所得的硫修饰黄铜矿吸附剂,廉价易得,吸附容量大,处理效果好,无二次污染,在去除工业含汞废水和海洋汞污染方面具有良好的应用前景。

具体实施方式

[0023] 下面将对本发明实施例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。

[0024] 本发明所述汞离子含量的测定方法为本领域的常规技术手段,并非发明要点,在此不做赘述。

[0025] 实施例1

[0026] (1) 将黄铜矿和硫磺分别粉碎、过60目筛,备用;

[0027] (2) 将硫磺粉装入盛有环己烷的容器中,加热至80℃,保温直至硫完全溶解;

[0028] (3) 待硫完全溶解后,向步骤(2)的容器中加入黄铜矿粉,将容器密封后,置于振荡器上,振荡反应24h,使硫最大程度的吸附到黄铜矿上,得到硫修饰黄铜矿吸附材料;

[0029] (4) 抽滤,取出硫修饰黄铜矿吸附材料,将表面的溶剂蒸干;

[0030] (5) 将硫修饰黄铜矿吸附材料在氮气气氛下80℃烘干至恒重,即得;

[0031] (6) 将硫修饰黄铜矿吸附材料2g,投入到含汞离子浓度 8.6ppm,氯化钠浓度为1.55g/L的100mL汞污染水溶液中,混合搅拌均匀,在20℃下吸附12小时,测定剩余汞离子含量,得出汞去除率为96.87%。吸附材料吸附汞后,加入硫化钠将吸附的汞洗脱,随后将黄铜矿再一次重复前面的硫修饰操作,可使得吸附材料再生。

[0032] 实施例2

[0033] (1) 将黄铜矿和硫磺分别粉碎、过80目筛,备用;

[0034] (2) 将硫磺粉装入盛有环己烷的容器中,加热至80℃,保温直至硫完全溶解;

[0035] (3) 待硫完全溶解后,向步骤(2)的容器中加入黄铜矿粉,将容器密封后,置于振荡器上,振荡反应24h,使硫最大程度的吸附到黄铜矿上,得到硫修饰黄铜矿吸附材料;

[0036] (4) 抽滤,取出硫修饰黄铜矿吸附材料,将表面的溶剂蒸干;

[0037] (5) 将硫修饰黄铜矿吸附材料在氮气气氛下90℃烘干至恒重,即得;

[0038] (6) 将硫修饰黄铜矿吸附材料2g,投入到含汞离子浓度8.6ppm 的,氯化钠浓度为3.55g/L的100mL汞污染水溶液中,混合搅拌均匀,在20℃下吸附12小时,测定剩余汞离子含量,得出汞去除率为94.65%,吸附材料吸附汞后,加入硫化钠将吸附的汞洗脱,随后将黄铜矿再一次重复前面的硫修饰操作,可使得吸附材料再生。

[0039] 实施例3

[0040] (1) 将黄铜矿和硫磺粉碎、过90目筛,备用;

[0041] (2) 将硫磺粉装入盛有环己烷的容器中,加热至80℃,保温直至硫完全溶解;

[0042] (3) 待硫完全溶解后,向步骤(2)的容器中加入黄铜矿粉,将容器密封后,置于振荡器上,振荡反应24h,使硫最大程度的吸附到黄铜矿上,得到硫修饰黄铜矿吸附材料;

[0043] (4) 抽滤,取出硫修饰黄铜矿吸附材料,将表面的溶剂蒸干;

[0044] (5) 将硫修饰黄铜矿吸附材料在氮气气氛下100℃烘干至恒重,即得;

[0045] (6) 将硫修饰黄铜矿吸附材料2g,投入到含汞离子浓度8.6ppm 的,氯化钠浓度为5.55g/L的100mL汞污染水溶液中,混合搅拌均匀,在20℃下吸附12小时,测定剩余汞离子含量,得出汞去除率为90.87%,吸附材料吸附汞后,加入硫化钠将吸附的汞洗脱,随后将黄铜矿再一次重复前面的硫修饰操作,可使得吸附材料再生。

[0046] 实施例4

[0047] (1) 将黄铜矿和硫磺粉碎、过60目筛,备用;

[0048] (2) 将硫磺粉装入盛有环己烷的容器中,加热至80℃,保温直至硫完全溶解;

[0049] (3) 待硫完全溶解后,向步骤(2)的容器中加入黄铜矿粉,将容器密封后,置于振荡器上,振荡反应24h,使硫最大程度的吸附到黄铜矿上,得到硫修饰黄铜矿吸附材料;

[0050] (4) 抽滤,取出硫修饰黄铜矿吸附材料,将表面的溶剂蒸干;

[0051] (5) 将硫修饰黄铜矿吸附材料在氮气气氛下80℃烘干至恒重,即得;

[0052] (6) 将硫修饰黄铜矿吸附材料2g,投入到含汞离子浓度8.6ppm 的,氯化钠浓度为1.55g/L的100mL汞污染水溶液中,混合搅拌均匀,在35℃下吸附12小时,测定剩余汞离子含量,得出汞去除率为 94.30%,吸附材料吸附汞后,加入硫化钠将吸附的汞洗脱,随后将黄铜矿再一次重复前面的硫修饰操作,可使得吸附材料再生。

[0053] 实施例5

[0054] (1) 将黄铜矿和硫磺粉碎、过60目筛,备用;

[0055] (2) 将硫磺粉装入盛有环己烷的容器中,加热至80℃,保温直至硫完全溶解;

[0056] (3) 待硫完全溶解后,向步骤(2)的容器中加入黄铜矿粉,将容器密封后,置于振荡器上,振荡反应24h,使硫最大程度的吸附到黄铜矿上,得到硫修饰黄铜矿吸附材料;

[0057] (4) 抽滤,取出硫修饰黄铜矿吸附材料,将表面的溶剂蒸干;

[0058] (5) 将硫修饰黄铜矿吸附材料在氮气气氛下80℃烘干至恒重,即得;

[0059] (6) 将硫修饰黄铜矿吸附材料2g,投入到含汞离子浓度8.6ppm 的,氯化钠浓度为5.55g/L的100mL汞污染水溶液中,混合搅拌均匀,在50℃下吸附12小时,测定剩余汞离子含量,得出汞去除率为 87.68%,吸附材料吸附汞后,加入硫化钠将吸附的汞洗脱,随后将黄铜矿再一次重复前面的硫修饰操作,可使得吸附材料再生。

[0060] 实施例6

[0061] (1) 将黄铜矿和硫磺粉碎、过60目筛,备用;

[0062] (2) 将硫磺粉装入盛有环己烷的容器中,加热至80℃,保温直至硫完全溶解;

[0063] (3) 待硫完全溶解后,向步骤(2)的容器中加入黄铜矿粉,将容器密封后,置于振荡器上,振荡反应24h,使硫最大程度的吸附到黄铜矿上,得到硫修饰黄铜矿吸附材料;

[0064] (4) 抽滤,取出硫修饰黄铜矿吸附材料,将表面的溶剂蒸干;

[0065] (5) 将硫修饰黄铜矿吸附材料在氮气气氛下80℃烘干至恒重,即得;

[0066] (6) 将硫修饰黄铜矿吸附材料2g,投入到含汞离子浓度8.6ppm的,氯化钠浓度为5.55g/L的汞100mL污染水溶液中,混合搅拌均匀,在78℃下吸附12小时,测定剩余汞离子含量,得出汞去除率为94.60%,吸附材料吸附汞后,加入硫化钠将吸附的汞洗脱,随后将黄铜矿再一次重复前面的硫修饰操作,可使得吸附材料再生。

[0067] 对比例1

[0068] 将未经硫修饰的黄铜矿吸附材料2g(预处理方法、粉碎程度同实施例1),投入到含汞离子浓度8.6ppm,氯化钠浓度为1.55g/L的100ml汞污染水溶液中,混合搅拌均匀,在20℃下吸附12小时,测定剩余汞离子含量,得出汞去除率为46.51%。

[0069] 对比例2

[0070] 将未经硫修饰的黄铜矿吸附材料2g(预处理方法、粉碎程度同实施例1),投入到含汞离子浓度8.6ppm,氯化钠浓度为5.55g/L的100mL汞污染水溶液中,混合搅拌均匀,在20℃下吸附12小时,测定剩余汞离子含量,得出汞去除率为35.25%。

[0071] 对比例3

[0072] 将未经硫修饰的黄铜矿吸附材料2g(预处理方法、粉碎程度同实施例1),投入到含汞离子浓度8.6ppm,氯化钠浓度为5.55g/L的100ml汞污染水溶液中,混合搅拌均匀,在50℃下吸附12小时,测定剩余汞离子含量,得出汞去除率为24.37%。

[0073] 对比例4

[0074] 将未经硫修饰的黄铜矿吸附材料2g(预处理方法、粉碎程度同实施例1),投入到含汞离子浓度8.6ppm,氯化钠浓度为5.55g/L的100ml汞污染水溶液中,混合搅拌均匀,在78℃下吸附12小时,测定剩余汞离子含量,得出汞去除率为19.26%。

[0075] 对比例5

[0076] 将某商业活性炭吸附材料2g,投入到含汞离子浓度8.6ppm,氯化钠浓度为1.55g/L的100ml汞污染水溶液中,混合搅拌均匀,在20℃下吸附12小时,测定剩余汞离子含量,得出汞去除率为79.26%。

[0077] 对比例6

[0078] 将某商业活性炭吸附材料2g,投入到含汞离子浓度8.6ppm,氯化钠浓度为5.55g/L的100ml汞污染水溶液中,混合搅拌均匀,在78℃下吸附12小时,测定剩余汞离子含量,得出汞去除率为39.37%。

[0079] 本发明综合利用了黄铜矿的表面性质和硫(离子)与汞离子结合的双重性质。黄铜矿具有一定的吸附作用,只是不做硫修饰处理的话吸附效果很不好(参见实施例和对比例)。本申请的吸附材料是硫修饰的黄铜矿,黄铜矿是本体、硫是修饰物,避免了硫化物吸附汞过程中发生溶解,过量导致的二次污染问题,硫化物用于吸附成分复杂的废液和海水体系中的汞,很难不引起二次污染。本申请的吸附材料来源广泛,成本低廉,而且硫修饰的黄铜矿是固体,吸附汞离子后吸附质和吸附剂很容易分离,并洗脱和再生。同时,上述结果表明,在有机溶剂介质下制备的硫修饰黄铜矿吸附材料,对高盐度的工业废水及海水中的汞离子具有很好的清除能力。随着盐度的增加,黄铜矿去除汞离子效率逐渐降低,在盐度1.55~5.55g/L的氯化钠溶液下具有较高的去除率;在20℃~80℃范围内仍然可以有效去除汞离子,可以直接应用于高温高盐度工业废水及海水中汞离子的去除。最佳去除汞离子的浓

度为盐度1.55g/L、温度20℃。

[0080] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。