



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115722185 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 03

(21) 申请号 202211405191.0

B09C 1/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.11.10

(71) 申请人 贵州师范大学

地址 550025 贵州省贵阳市贵安新区花溪
大学城栋青路

申请人 中国科学院地球化学研究所

(72) 发明人 秦好丽 宋瑞明 安娅 刘承帅
李治梅 孙荣国

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

专利代理师 张建珍

(51) Int. Cl.

B01J 20/12 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2023.01)

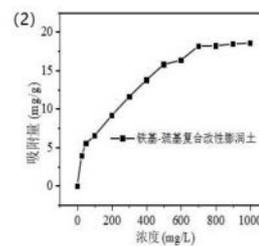
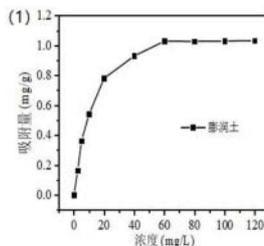
权利要求书1页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

一种用于镉去除的巯基-铁基复合改性膨润土及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于镉去除的巯基-铁基复合改性膨润土及其制备方法,所述巯基-铁基复合改性膨润土的制备原料包括膨润土和铁基改性剂,所述膨润土,经铁基改性剂进行改性,得到所述巯基-铁基复合改性膨润土,其中,所述铁基改性剂包括多羟基铁聚合物,所述铁基改性剂的原料包括三价铁盐或三价铁盐水合物中的至少一种,所述三价铁盐不包括氯化铁。本发明中的铁基-巯基复合改性膨润土具有镉去除效果好、镉吸附稳定性好的特点。



1. 一种巯基-铁基复合改性膨润土,其特征在于,其制备原料包括膨润土和铁基改性剂,所述膨润土,经铁基改性剂进行改性,得到所述巯基-铁基复合改性膨润土,其中,所述铁基改性剂包括多羟基铁聚合物,所述铁基改性剂的原料包括三价铁盐或三价铁盐水合物中的至少一种,所述三价铁盐不包括氯化铁。

2. 根据权利要求1所述的巯基-铁基复合改性膨润土,其特征在于,所述铁基改性剂为多羟基铁聚合物的溶液,所述多羟基铁聚合物的溶液中,羟基与铁离子的摩尔比为(0.2-3):1。

3. 根据权利要求1所述的巯基-铁基复合改性膨润土,其特征在于,所述三价铁盐包括硝酸铁。

4. 根据权利要求1所述的巯基-铁基复合改性膨润土,其特征在于,所述制备原料还包括巯基改性剂;优选地,所述巯基改性剂包括硫醇盐酸盐;优选地,所述硫醇盐酸盐包括半胱胺盐酸盐、3-氨基丙硫醇盐酸盐或2-氨基-1,4-丁二硫醇盐酸盐中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的巯基-铁基复合改性膨润土,其特征在于,所述巯基-铁基复合改性膨润土用于镉去除。

6. 根据权利要求1所述的巯基-铁基复合改性膨润土,其特征在于,所述巯基-铁基复合改性膨润土对镉的饱和吸附量为15mg/g以上。

7. 一种如权利要求1-6任一项所述的巯基-铁基复合改性膨润土的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:取膨润土,采用铁基改性剂进行改性,得到所述巯基-铁基复合改性膨润土。

8. 根据权利要求7所述的巯基-铁基复合改性膨润土的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:取膨润土,经酸化后,采用巯基改性剂进行巯基改性,再采用铁基改性剂进行改性,得到所述巯基-铁基复合改性膨润土。

9. 根据权利要求7所述的巯基-铁基复合改性膨润土的制备方法,其特征在于,所述制备方法还包括制备铁基改性剂,所述铁基改性剂的制备步骤包括如下操作:

S0,将三价铁盐的溶液与碱性物质混合,加热,得到所述铁基改性剂。

10. 如权利要求1-6任一项所述的巯基-铁基复合改性膨润土在水净化或镉污染土壤修复中的应用。

一种用于镉去除的巯基-铁基复合改性膨润土及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于环境污染修复技术领域,具体涉及一种用于镉去除的巯基-铁基复合改性膨润土及其制备方法。

背景技术

[0002] 镉在自然界中常以二价形式存在。环境中镉污染的人为来源主要为工业排放,排放到环境中的镉易被人体吸收且在体内蓄积。另外,由于镉化合物具有较强的迁移能力、富集作用和持续时间长,使得其危害程度和处理难度增加。因此镉污染的治理亟待解决。

[0003] 环境中重金属污染治理方法目前主要包括沉淀法、离子交换法、电化学法、植物修复法、吸附法等。吸附法是治理重金属污染的一种简单而有效的方法。近年来,粘土材料由于具有廉价易得而开始用于重金属离子的吸附研究,用于污染物的去除治理。目前,天然粘土材料对于重金属污染物镉的去除效果不理想。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种巯基-铁基复合改性膨润土,具有镉去除效果好的特点。

[0005] 本发明还提出一种巯基-铁基复合改性膨润土的制备方法。

[0006] 本发明还提出上述巯基-铁基复合改性膨润土的应用。

[0007] 本发明的第一方面,提出了一种巯基-铁基复合改性膨润土,其制备原料包括膨润土和铁基改性剂,所述膨润土,经铁基改性剂进行改性,得到所述巯基-铁基复合改性膨润土,其中,所述铁基改性剂包括多羟基铁聚合物,所述铁基改性剂的原料包括三价铁盐或三价铁盐水合物中的至少一种,所述三价铁盐不包括氯化铁。

[0008] 根据本发明实施例的巯基-铁基复合改性膨润土,至少具有以下有益效果:

[0009] 本发明中的巯基-铁基复合改性膨润土,相比天然膨润土,具有更强的吸水性、离子交换能力和吸附性,以及很强的稳定性等更优良的性能,且无腐蚀性,不易造成二次污染,操作简单,方便快捷,能在较短的时间里对目标污染物进行去除,且可取得较好的效果。

[0010] 本发明中巯基-铁基复合改性膨润土是一种吸附容量大、稳定性强、镉去除效果好、能有效吸附去除环境中污染重金属镉的铁基-巯基改性复合改性粘土。本发明的铁基-巯基复合改性膨润土,能增强对镉的固定、降低镉向环境释放二次污染,以及植物可利用性好,使植物能在镉污染土壤中保持正常的生长势和生长发育状况。

[0011] 在本发明的一些实施方式中,所述铁基改性剂为多羟基铁聚合物的溶液,所述多羟基铁聚合物的溶液中,羟基与铁离子的摩尔比为(0.2-3):1。

[0012] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述多羟基铁聚合物溶液中,羟基与铁离子的摩尔比为0.2:1、0.6:1、1:1、2:1或3:1。

[0013] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述多羟基铁聚合物的溶液中,所述多羟基铁聚合物的浓度为0.2-3.0mol/400mL。

- [0014] 在本发明的一些实施方式中,所述三价铁盐包括硝酸铁。
- [0015] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述三价铁盐水合物包括九水合硝酸铁。
- [0016] 在本发明的一些实施方式中,所述制备原料还包括巯基改性剂。
- [0017] 通过上述实施方式,膨润土,采用巯基改性剂进行巯基改性、采用铁基改性剂进行改性,从而得到所述巯基-铁基复合改性膨润土。
- [0018] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述巯基改性剂包括硫醇盐酸盐。
- [0019] 在本发明的一些更优选的实施方式中,所述硫醇盐酸盐包括半胱胺盐酸盐、3-氨基丙硫醇盐酸盐或2-氨基-1,4-丁二硫醇盐酸盐中的至少一种。
- [0020] 在本发明的一些实施方式中,所述巯基-铁基复合改性膨润土用于镉去除。
- [0021] 在本发明的一些实施方式中,所述巯基-铁基复合改性膨润土用于水体或/和土壤中的镉去除。
- [0022] 在本发明的一些实施方式中,所述巯基-铁基复合改性膨润土对镉的饱和吸附量为15mg/g以上。
- [0023] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述巯基-铁基复合改性膨润土对镉的饱和吸附量为18mg/g以上。
- [0024] 本发明的第二方面,还提出一种如本发明第一方面任一项所述的巯基-铁基复合改性膨润土的制备方法,包括如下步骤:取膨润土,采用铁基改性剂进行改性,得到所述巯基-铁基复合改性膨润土。
- [0025] 在本发明的一些实施方式中,所述制备方法包括如下步骤:取膨润土,经酸化后,采用巯基改性剂进行巯基改性,再采用铁基改性剂进行改性,得到所述巯基-铁基复合改性膨润土。
- [0026] 在本发明的一些实施方式中,所述制备方法包括如下步骤:
- [0027] S1,取膨润土,经酸化,得到酸化膨润土;
- [0028] S2,采用巯基改性剂对所述酸化膨润土进行改性,得到巯基改性膨润土;
- [0029] S3,采用铁基改性剂对所述巯基改性膨润土进行改性,得到所述巯基-铁基复合改性膨润土。
- [0030] 在本发明的一些优选的实施方式中,步骤S1中,采用盐酸对膨润土进行酸化。
- [0031] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S1中,所述盐酸中,氯化氢质量分数为15-22%。
- [0032] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S1中,膨润土与盐酸的体积之比为1:(8-12)。
- [0033] 在本发明的一些优选的实施方式中,步骤S1中,具体包括如下操作:取膨润土和盐酸,混合,加热活化,得到酸化膨润土。
- [0034] 在本发明的一些更优选的实施方式中,所述加热活化为70-90℃水浴中加热3-5h进行活化。
- [0035] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S1中,加热活化后,分离,得酸化膨润土粗品,提纯,得到酸化膨润土。
- [0036] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S1中,所述分离采用离心分离的方式。优选地,所述离心速率为4000-6000rpm,离心时间为5-25min。

[0037] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S1中,所述提纯包括如下操作:酸化膨润土粗品,经洗涤,烘干,研磨,过筛,得到所述酸化膨润土。

[0038] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S1中,所述洗涤为水洗。当采用盐酸对膨润土进行酸化时,用水洗涤酸化膨润土粗品若干次直至不再含有 Cl^- 。优选地,使用 AgNO_3 溶液检测水洗产生的洗涤液中是否含有 Cl^- ,若无沉淀生成,则说明酸化膨润土粗品经洗涤,已不再能洗出 Cl^- 。

[0039] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S1中,所述烘干步骤中,烘干温度为 $100-120^\circ\text{C}$,烘干时间为5-7h。

[0040] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S1中,所述过筛为过150-300目筛。

[0041] 在本发明的一些优选的实施方式中,步骤S2中,所述巯基改性剂包括硫醇盐酸盐,优选为半胱胺盐酸盐、3-氨基丙硫醇盐酸盐或2-氨基-1,4-丁二硫醇盐酸盐中的至少一种。

[0042] 在本发明的一些优选的实施方式中,步骤S2包括如下操作:

[0043] S2-1,取酸化膨润土,制得酸化膨润土的悬浮液;

[0044] S2-2,将巯基改性剂的溶液与所述酸化膨润土的悬浮液混合,得到所述巯基改性膨润土。

[0045] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S2-1中,酸化膨润土的悬浮液中,酸化膨润土的质量分数为0.5-4%。

[0046] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S2-1中,将酸化膨润土与水混合,得到酸化膨润土的悬浮液。优选地,所述酸化膨润土与水的质量之比为(1-4):100。

[0047] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S2-2中,所述酸化膨润土的悬浮液与巯基改性剂的溶液的体积比为(1-15):1。

[0048] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S2-2中,所述酸化膨润土的悬浮液与巯基改性剂的溶液的体积比为1:1、5:1、8:1、10:1或15:1。

[0049] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S2-2中,所述巯基改性剂的溶液为半胱胺盐酸盐的溶液。优选地,所述半胱胺盐酸盐的溶液中,半胱胺盐酸盐的浓度为8-12g/L。

[0050] 在本发明的一些更优选的实施方式中,所述半胱胺盐酸盐的溶液为半胱胺盐酸盐的水溶液。

[0051] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S2-2中,将巯基改性剂的溶液与所述酸化膨润土的悬浮液混合,搅拌,分离,得到所述巯基改性膨润土。

[0052] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S2-2中,所述搅拌的时间为3-5h。

[0053] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S2-2中,所述分离采用离心分离的方式。优选地,所述离心速率为4000-6000rpm,离心时间为5-25min。

[0054] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S2-2中,将巯基改性剂的溶液与所述酸化膨润土的悬浮液混合,搅拌,分离,洗涤,干燥,研磨,过筛,得到所述巯基改性膨润土。

[0055] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S2-2中,所述洗涤为用水洗涤若干次。

[0056] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S2-2中,所述干燥的干燥温度为 $50-70^\circ\text{C}$ 。

[0057] 在本发明的一些更优选的实施方式中,步骤S2-2中,所述过筛为过150-300目筛。

[0058] 在本发明的一些优选的实施方式中,步骤S3包括如下操作:

- [0059] S3-1, 配制巯基改性膨润土悬浮液;
- [0060] S3-2, 向所述巯基改性膨润土悬浮液中, 添加铁基改性剂, 得到所述巯基-铁基复合改性膨润土。
- [0061] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S3-1中, 巯基改性膨润土的悬浮液中, 巯基改性膨润土的质量分数为0.5-4%。
- [0062] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S3-1中, 将巯基改性膨润土与溶剂I混合, 得到巯基改性膨润土的悬浮液。优选地, 所述溶剂I包括水。
- [0063] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S3-2中, 所述铁基改性剂与所述巯基改性膨润土悬浮液的体积之比为(1-5):1。
- [0064] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S3-2中, 向所述巯基改性膨润土悬浮液中, 添加铁基改性剂, 搅拌, 加热, 分离, 得到所述巯基-铁基复合改性膨润土。
- [0065] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S3-2中, 所述搅拌时间为1-3h。
- [0066] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S3-2中, 所述加热温度为50-70℃, 加热时间为20-48h。
- [0067] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S3-2中, 所述添加方式为滴加。
- [0068] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S3-2中, 向所述巯基改性膨润土悬浮液中, 添加铁基改性剂, 搅拌, 加热, 分离, 洗涤, 干燥, 研磨, 过筛, 得到所述巯基-铁基复合改性膨润土。
- [0069] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S3-2中, 所述分离采用离心分离的方式。优选地, 所述离心速率为4000-6000rpm, 离心时间为5-25min。
- [0070] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S3-2中, 所述干燥步骤中, 干燥温度为50-70℃, 烘干时间为3-5h。
- [0071] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S3-2中, 所述过筛为过150-300目筛。
- [0072] 在本发明的一些实施方式中, 所述制备方法还包括制备铁基改性剂, 所述铁基改性剂的制备步骤包括如下操作: S0, 将三价铁盐的溶液与碱性物质混合, 加热, 得到所述铁基改性剂。
- [0073] 在本发明的一些优选的实施方式中, 所述碱性物质包括碳酸钠或氢氧化钠中的至少一种。
- [0074] 在本发明的一些优选的实施方式中, 步骤S0中, 将三价铁盐的溶液与碳酸钠混合, 搅拌, 加热, 得到铁基改性剂。
- [0075] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S0中, 将三价铁盐水合物或/和三价铁盐与水混合, 得到所述三价铁盐的溶液。
- [0076] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S0中, 所述三价铁盐的溶液中, 三价铁盐的浓度为0.01-1mol/L。
- [0077] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S0中, 所述搅拌时间为1-3h。
- [0078] 在本发明的一些更优选的实施方式中, 步骤S0中, 所述加热的加热温度为50-70℃, 加热时间为20-48h。
- [0079] 本发明的第三方面, 提出了上述巯基-铁基复合改性膨润土在水净化或镉污染土壤修复中的应用。

附图说明

[0080] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明,其中:

[0081] 图1为本发明实施例1的原料-膨润土及制得的巯基-铁基复合改性膨润土的XPS测试结果图;

[0082] 图2为本发明实施例1的原料-天然膨润土、制得的巯基-铁基复合改性膨润土以及对比例1制得的巯基改性膨润土(10:1)的XRD测试结果图;

[0083] 图3为本发明实施例1的原料-天然膨润土的微观结果测试结果图;

[0084] 图4为本发明实施例1的巯基-铁基复合改性膨润土的微观结果测试结果图;

[0085] 图5为本发明实施例1的原料-天然膨润土、制得的巯基-铁基复合改性膨润土对水溶液中镉的饱和吸附量测试结果图;

[0086] 图6为本发明实施例1的原料-天然膨润土、制得的巯基-铁基复合改性膨润土对吸附 Cd^{2+} 的解吸率的测试结果图;

[0087] 图7为本发明实施例1制得的巯基-铁基复合改性膨润土处理的重金属镉污染土壤中种植小白菜及对照组小白菜的照片;

[0088] 图8为本发明实施例1制得的巯基-铁基复合改性膨润土处理的重金属镉污染土壤中种植小白菜及对照组小白菜的镉含量测试结果图。

具体实施方式

[0089] 以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明的实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本发明保护的范围。

[0090] 下列实施例及对比例中未注明具体条件的实验方法,通常按照本领域常规条件或按照制造厂商建议的条件;所使用的原料、试剂等,如无特殊说明,均为可从常规市场等商业途径得到的原料和试剂。

[0091] 实施例1

[0092] 本实施例公开了一种用于镉去除的巯基-铁基复合改性膨润土,其制备过程包括:

[0093] 多羟基铁聚合物的制备,具体包括:

[0094] 将一定量无水 Na_2CO_3 缓慢加入到1L 0.1mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中(其中, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与水混合制得 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液),连续搅拌2h,在60℃恒温水浴中老化24h,得到羟基与铁离子的摩尔比等于2的红褐色的(20H/Fe)多羟基铁聚合物溶液。

[0095] 所述巯基-铁基复合改性膨润土的制备过程还包括:

[0096] (I) 酸化膨润土制备,包括:

[0097] 将天然膨润土(产自内蒙古赤峰)与盐酸(盐酸中,氯化氢质量分数为20%)按照体积比1:10进行混合,然后在80℃水浴中搅拌4h活化。然后在5000rpm离心10min后,得到沉淀I,将沉淀I用蒸馏水洗涤数次直至将沉淀I洗涤至不再含有 Cl^- (使用0.01mol/L AgNO_3 溶液检测洗涤液中是否含有 Cl^- ,若无沉淀生成则说明沉淀I中已不再能洗出 Cl^-)。然后将洗涤后的沉淀I于110℃烘干6h,研磨,过200目筛,得到固体,所得固体为酸化膨润土。

[0098] (II) 巯基改性步骤,包括:

[0099] 将10g酸化膨润土粉末分散在500mL蒸馏水中制得质量分数为2%的酸化膨润土的悬浮液,然后所得悬浮液与10g/L半胱胺盐酸盐的水溶液以体积比10:1进行混合连续搅拌4h。在5000rpm离心10min后,所得沉淀用蒸馏水洗涤数次(2次以上),60℃干燥,研磨,过200目筛,得到巯基改性膨润土粉末状样品。

[0100] (III) 铁基改性步骤,包括:

[0101] 将巯基改性膨润土粉末状样品与水混合,制得质量分数为2%的巯基改性膨润土的悬浮液,该悬浮液与所述(20H/Fe)多羟基铁聚合物溶液按照体积比1:2的比例进行混合((20H/Fe)多羟基铁聚合物溶液逐滴加入至悬浮液中),搅拌2h并将所得混合溶液在60℃水浴下老化24h。5000rpm离心5分钟,所得沉淀用蒸馏水洗涤数次(2次以上),在60℃下干燥4h,研磨,过200目筛,得到固体。所得固体为铁基-巯基复合改性膨润土。

[0102] 实施例2

[0103] 本实施例公开了一种用于镉去除的巯基-铁基复合改性膨润土,其与实施例1的区别之处仅在于:酸化膨润土的悬浮液与半胱胺盐酸盐的水溶液的体积比分别为1:1、5:1、8:1、15:1进行混合,得到系列的:巯基-铁基复合改性膨润土(1:1)、巯基-铁基复合改性膨润土(5:1)、巯基-铁基复合改性膨润土(8:1)、巯基-铁基复合改性膨润土(15:1)。

[0104] 实施例3

[0105] 本实施例公开了一种用于镉去除的巯基-铁基复合改性膨润土,其与实施例1的区别之处仅在于:

[0106] 多羟基铁聚合物的制备与实施例1的不同,不同之处仅在于:本实施例制得了一系列多羟基铁聚合物溶液,所述系列多羟基铁聚合物溶液中,羟基与铁离子的摩尔比分别等于0.2:1、0.6:1、1:1、3:1。其余条件和步骤同实施例1。

[0107] 本实施例采用上述系列多羟基铁聚合物,分别制得巯基-铁基改性膨润土(0.20H/Fe)、巯基-铁基改性膨润土(0.60H/Fe)、巯基-铁基改性膨润土(10H/Fe)、巯基-铁基改性膨润土(30H/Fe),实验步骤同实施例1。

[0108] 对比例1

[0109] 本对比例公开了一种巯基改性膨润土,其与实施例1的区别之处仅在于:本对比例中的巯基改性膨润土仅为巯基改性的膨润土,没有进行铁基改性,本对比例的制备步骤不包括实施例1中的步骤(III)铁基改性步骤;

[0110] 同时,本对比例中,步骤(II)巯基改性步骤中,所述酸化膨润土的悬浮液与半胱胺盐酸盐的水溶液的体积比为10:1进行混合,最终得到巯基改性膨润土(10:1)。

[0111] 对比例2

[0112] 本对比例公开了一种铁基改性膨润土,其与实施例1的区别之处在于:本对比例中的铁基改性膨润土仅为铁基改性的膨润土,没有进行巯基改性;本对比例的铁基改性膨润土的制备过程包括:

[0113] 多羟基铁聚合物的制备与实施例1的不同之处仅在于:本对比例制得多羟基铁聚合物溶液,羟基与铁离子的摩尔比等于2:1。其余条件和步骤同实施例1。

[0114] (I) 酸化膨润土制备,同实施例1;

[0115] (II) 铁基改性步骤,包括:

[0116] 将步骤(I)制得的酸化膨润土与水混合成质量分数为2%的酸化膨润土的悬浮液,

该悬浮液以体积比1:2的比例与所述多羟基铁聚合物溶液(20H/Fe)混合。所得混合溶液搅拌2h并在60℃水浴下老化24h。5000rpm离心5分钟,所得沉淀用蒸馏水洗涤数次(2次以上),在60℃下干燥4h,研磨,过200目筛,得到固体。所得固体为铁基改性膨润土(20H/Fe)。

[0117] 对比例3

[0118] 本对比例公开了一种用于镉去除的巯基-铁基复合改性膨润土,其与实施例1的区别之处仅在于:本对比例中采用 FeCl_3 替代实施例1中的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

[0119] 试验例

[0120] 本试验例对实施例及对比例得到的膨润土材料进行了性能测试,具体为:

[0121] 1、对实施例1中的原料-天然膨润土、制得的巯基-铁基复合改性膨润土进行X射线光电子能(XPS)测试,测试结果如图1所示,由图1可知:实施例1中制得的铁基-巯基复合改性膨润土中检测到了S和Fe元素均存在,说明多羟基铁及巯基均成功修饰于复合改性膨润土中。

[0122] 2、对实施例1中的原料-天然膨润土、制得的巯基-铁基复合改性膨润土以及对比例1制得的巯基改性膨润土(10:1),进行X射线衍射(XRD)测试,测试结果如图2所示,由图2可知:天然膨润土、巯基改性膨润土和铁基-巯基复合改性膨润土上层间距离分别为1.545nm、1.317nm和1.577nm,相较于巯基改性膨润土,所述铁基-巯基复合改性膨润土上层间距离增大了0.26nm,说明多羟基铁聚合物成功插入到了巯基改性膨润土的层间。

[0123] 3、针对于实施例1中的原料-天然膨润土、制得的巯基-铁基复合改性膨润土,采用扫描电子电镜-X-射线能量色散谱(SEM-EDX)分析表面形态和表面元素含量,其中,测得膨润土改性前后扫描电子电镜(SEM)图如图3-4所示,表面元素含量结果如表1所示。

[0124] 其中图3为原料-天然膨润土的SEM图,图4为制得的巯基-铁基复合改性膨润土的SEM图,由图3-4可知,铁基-巯基复合改性膨润土的表面形态与原粘土(原料-天然膨润土)相比,层状结构更紧密更有序。但总体而言,复合改性的铁基-巯基复合改性膨润土表面形态均未发生较大的变化。但是,从EDX分析得出的表面元素含量(表1),可以明显看出,通过铁基-巯基改性,铁基-巯基复合改性膨润土的表面铁元素含量提高3.7倍,进一步说明铁元素成功进入复合改性膨润土中。

[0125] 表1天然膨润土及铁基-巯基复合改性膨润土EDX测试结果表

元素	表面原子百分比(%)	
	天然膨润土	铁基-巯基复合改性膨润土
O K	67.30	65.00
Na K	0.68	0.44
Mg K	1.96	0.56
Al K	5.73	3.22
Si K	21.87	27.86
K K	0.77	0.89
Ca K	1.21	0.19
Fe K	0.50	1.84

[0127] 注:表1中K表示原子K层电子

[0128] 4、将实施例1原料-天然膨润土、制得的巯基-铁基复合改性膨润土及对比例1制得的巯基改性膨润土、对比例2制得的铁基改性膨润土、对比例3制得的巯基-铁基复合改性膨润土,应用于在环境污染修复中,具体包括:

[0129] (1) 对水溶液中重金属镉的吸附-解吸应用

[0130] A、吸附实验:

[0131] 1) 天然膨润土和铁基-巯基复合改性膨润土的测试:分别称取0.15g的天然膨润土和实施例1制得的铁基-巯基复合改性膨润土置于50mL离心管中,然后分别加入30mL Cd^{2+} 浓度为0-1000mg/L的 Cd^{2+} 溶液(氯化镉水溶液),由于天然膨润土的吸附效果较差, Cd^{2+} 初始浓度选择为0-120mg/L,pH调节到7。在30℃和200r/min的气浴恒温振荡器中震荡反应2h后(得到吸附 Cd^{2+} 后的悬浮液),取样,采用原子分光光度计-火焰法测定。每个反应重复三次。测定结果如图5所示,图5中横坐标为 Cd^{2+} 的浓度,其中,图5(1)为天然膨润土对镉的饱和吸附量测试结果图,图5(2)为铁基-巯基复合改性膨润土对镉的饱和吸附量测试结果图。经测定,天然膨润土的最大饱和吸附量为1.03mg/g,相应的铁基-巯基复合改性膨润土的最大饱和吸附量为18.57mg/g,最大饱和吸附量提高了18倍。

[0132] 2) 采用1)中的方法(Cd^{2+} 溶液中, Cd^{2+} 浓度为30mg/L),测试天然膨润土、对比例3及实施例1制得的各膨润土对水溶液中重金属镉的吸附能力,测试结果如下表2所示:

[0133] 表2改性膨润土对水溶液中重金属镉的吸附结果表

	膨润土种类	水溶液中镉离子去除率(%)
[0134] 实施例1	巯基-铁基复合改性膨润土	73.56
对比例3	巯基-铁基复合改性膨润土	26.4%
原料	天然膨润土(未改性)	17.17%

[0135] B、解吸实验：

[0136] 按照以下步骤进行解吸实验：将吸附 Cd^{2+} 后的各膨润土悬浮液（分别含水和相应的膨润土，制备方法参考：“A、吸附实验”部分，其中， Cd^{2+} 溶液中 Cd^{2+} 浓度为30mg/L）离心，然后将负载在天然膨润土、巯基改性膨润土、铁基改性膨润土或铁基-巯基复合改性膨润土表面的 Cd^{2+} 用去离子水洗涤，洗涤两到三次，除去未被吸收的 Cd^{2+} ，得到固体样品。然后将固体样品重新悬浮在50mL离心管中，分别加入30mL模拟酸雨溶液（以 H_2SO_4 和 HNO_3 摩尔比为4:1进行混合，然后用去离子水稀释至pH为1.5-5.5均可，得到所述模拟酸雨溶液）。平衡条件与吸附过程一致。通过ICP-OES（Agilent 5110）测定所得样品的上清液中 Cd^{2+} 的浓度。其中，天然膨润土和实施例1制得的铁基-巯基复合改性膨润土的测试结果如图6所示。经测定，吸附在天然膨润土、巯基改性膨润土、铁基改性膨润土及铁基-巯基复合改性膨润土上 Cd^{2+} 的解吸率结果分别如下表3所示（酸雨pH值大于3.5， Cd^{2+} 的脱附行为达到平衡）：

[0137] 表3改性膨润土对水溶液中重金属镉的解吸结果表

[0138]	膨润土种类	解吸率(%)
对比例1	巯基改性膨润土(10:1)	6.81
对比例2	铁基改性膨润土(20H/Fe)	1.82
实施例1	巯基-铁基复合改性膨润土	0.34
原料	天然膨润土(未改性)	52.58

[0139] 以上实验结果表明，铁基-巯基复合改性膨润土对重金属镉具有较好的吸附性能和稳性。其中，通过对氯化铁和硝酸铁进行的铁源材料的效果对比（实施例1和对比例3），镉吸附实验结果显示氯化铁改性效果远低于硝酸铁、略高于未改性膨润土（天然膨润土）。源于氯离子极容易先吸附在膨润土上，占据吸附位点，进而影响其他离子的吸附。

[0140] 针对于对镉的解吸性能，铁基-巯基复合改性膨润土明显优于天然膨润土、巯基改性膨润土及铁基改性膨润土。

[0141] (2) 在重金属镉污染土壤中的钝化应用

[0142] A、测试在重金属镉污染土壤中的镉含量去除率：

[0143] 将实施例1制得的铁基-巯基复合改性膨润土、对比例1制得的巯基改性膨润土(10:1)、对比例2制得的铁基改性膨润土(20H/Fe)，均按20g/kg施加至重金属镉含量为300mg/kg的污染土壤中，测定污染土壤中的镉含量去除率，测试结果如下表4所示：

[0144] 表4改性膨润土对重金属镉污染土壤中的镉含量去除结果表

[0145]	膨润土种类	土壤中镉含量去除率(%)
对比例1	巯基改性膨润土(10:1)	61.71
对比例2	铁基改性膨润土(20H/Fe)	64.49
实施例1	巯基-铁基复合改性膨润土	66.14

[0146] B、重金属镉污染土壤中种植小白菜实验

[0147] 实验组：将实施例1制得的铁基-巯基复合改性膨润土按20g/kg施加至重金属镉含

量为300mg/kg的污染土壤中,老化一个月后盆栽种植小白菜,其拉丁学名:Brassica campestris L.ssp.chinensis Makino(var.communis Tsen et Lee),经生长40天后收获(实验组);同时设置对照组,对照组的污染土壤未经任何处理。收获的小白菜的照片如图7所示,其中图7(1)为对照组小白菜照片及其生长土壤,图7(2)为实验组小白菜及其生长土壤,由图7可知:对照组的小白菜长势明显劣于实验组。对所得小白菜的地上部分和地下部分进行镉含量的测试,测试结果如图8所示,经测定,与未处理污染组(对照组)相比,铁基-巯基复合改性膨润土(实验组)使小白菜地上部分中镉含量降低97.9%,根部含量降低97.2%。

[0148] 以上结果说明,铁基-巯基复合改性膨润土对重金属镉污染土壤具有较好的钝化效果,极大降低了土壤中重金属镉的植物可利用性,抑制植物对重金属的吸收。

[0149] C、吸附稳定性测试实验

[0150] 污染土壤:重金属镉含量为300mg/kg的污染土壤;

[0151] 在模拟酸雨条件下(以 H_2SO_4 和 HNO_3 摩尔比为4:1进行混合,然后用去离子水稀释至pH为3.5的模拟酸雨),经测试,未处理的污染土壤浸出液镉浓度为158.21mg/g,而在污染土壤加入实施例1制得的铁基-巯基复合改性膨润土(添加量20g/kg)后的土壤镉浸出液的浓度明显降低,镉浓度达到1.03mg/g,明显低于前者。土壤浸出液镉浓度的具体测试方法包括:称取0.15g污染土壤/添加铁基-巯基复合改性膨润土后的土壤,按固液比1:200加入30.0mL模拟酸雨溶液,盖好盖子后置于恒温气浴振荡器上,震荡18h后,取下离心管,离心,取样测定其中Cd的含量。

[0152] 由此可知,铁基-巯基复合改性膨润土不仅可以固定镉,还可以降低向环境再次释放的风险。

[0153] 本发明中,在镉污染土壤中施加20g/kg铁基-巯基复合改性膨润土,镉含量降低66%左右,而模拟酸雨中解析率趋近于0,稳定性极好。

[0154] 综上,本发明公开的铁基-巯基复合改性膨润土,对镉的吸附性能好,稳定性强,同时能增强镉的固定、降低镉向环境再释放的二次污染,以及植物可利用性好,使植物能在镉污染土壤中保持正常的生长势和生长发育状况。铁基-巯基复合改性膨润土的制备方法较为简单直观,制备条件较为温和,物料损耗少,经济效益好。

[0155] 上面结合附图对本发明实施例作了详细说明,但是本发明不限于上述实施例,在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。此外,在不冲突的情况下,本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

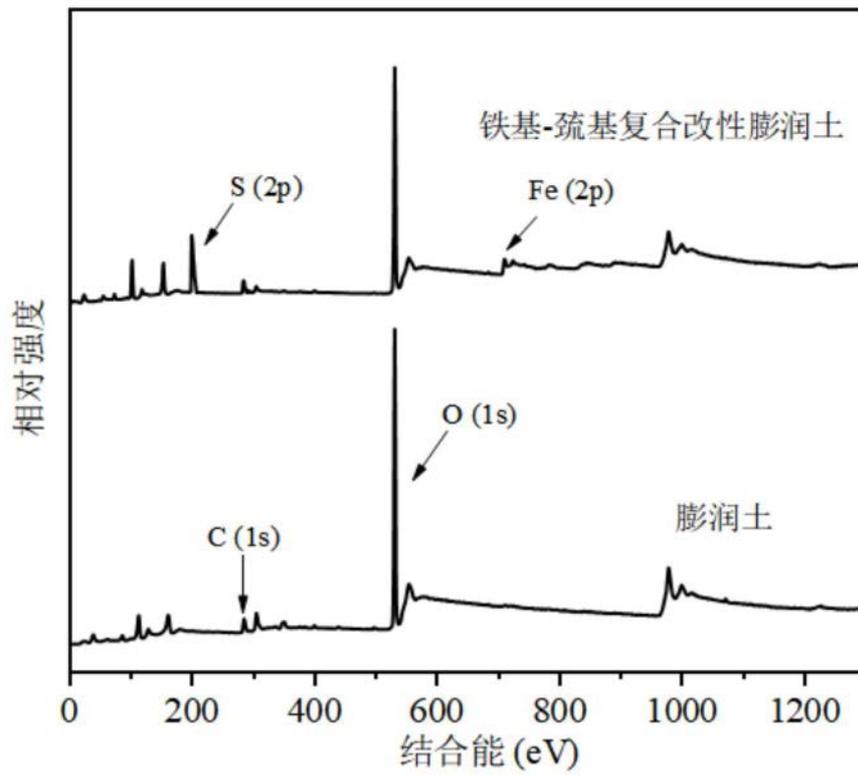


图1

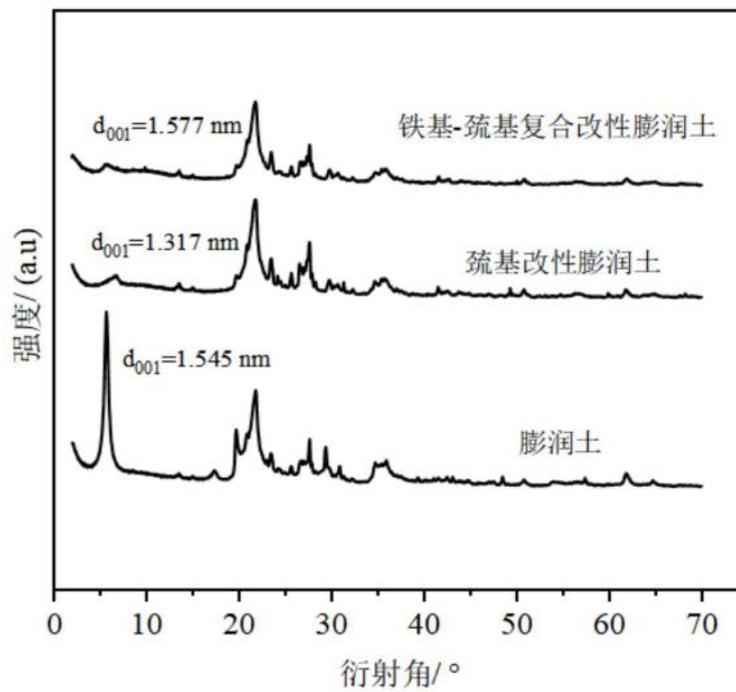


图2

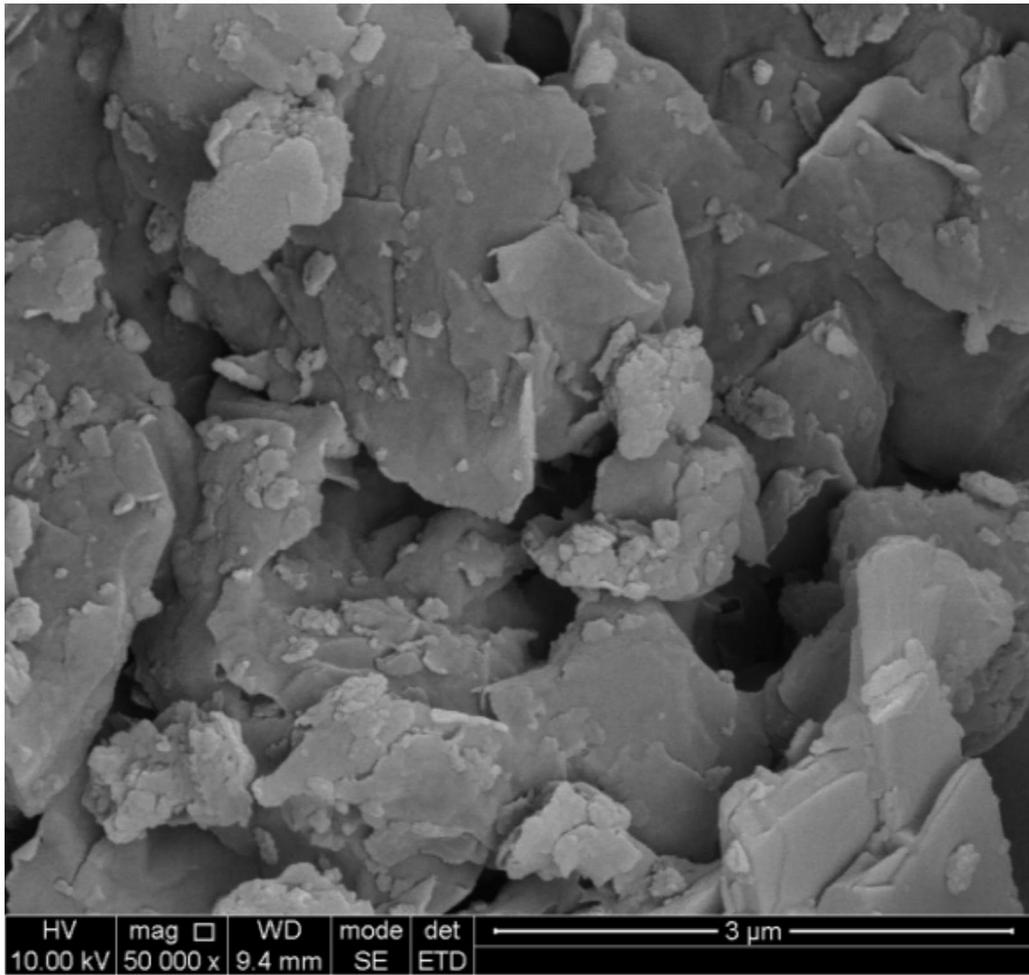


图3

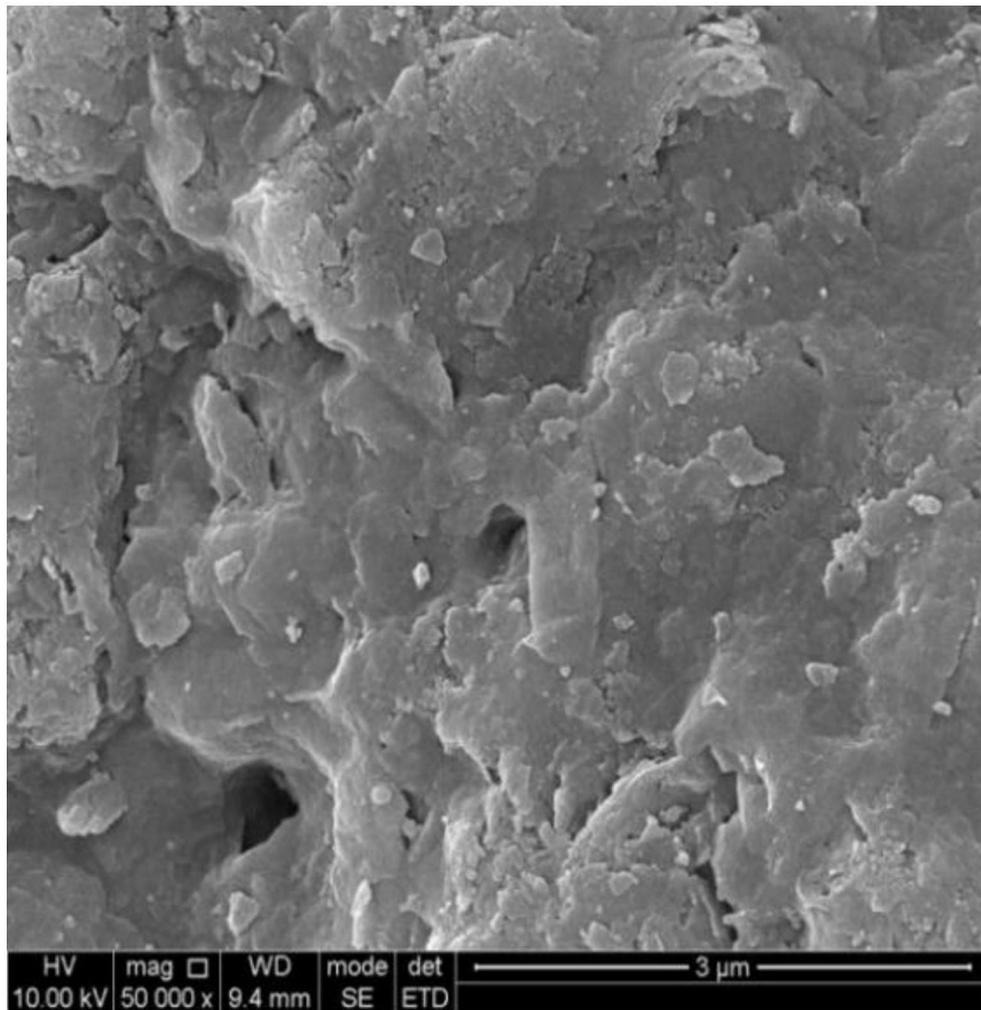


图4

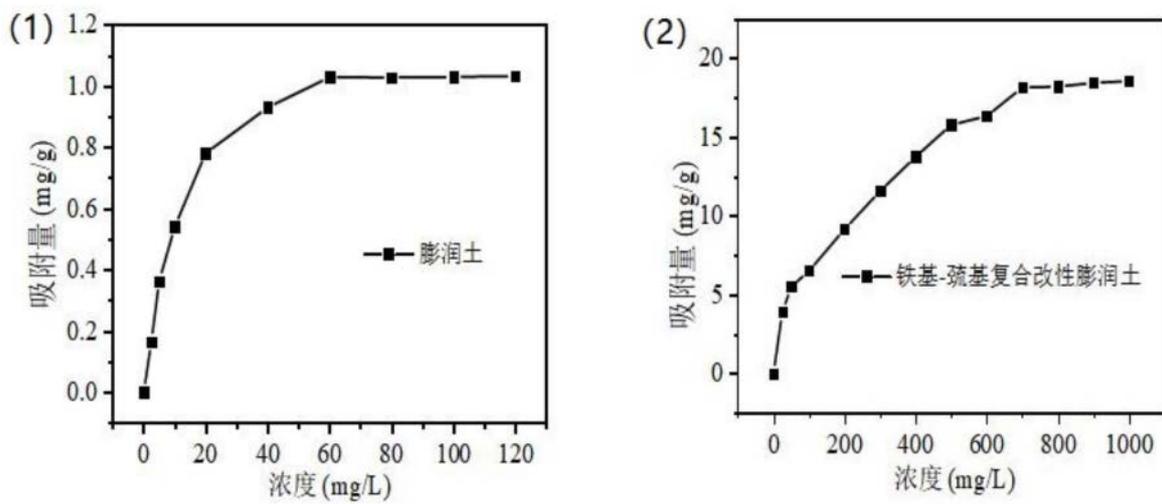


图5

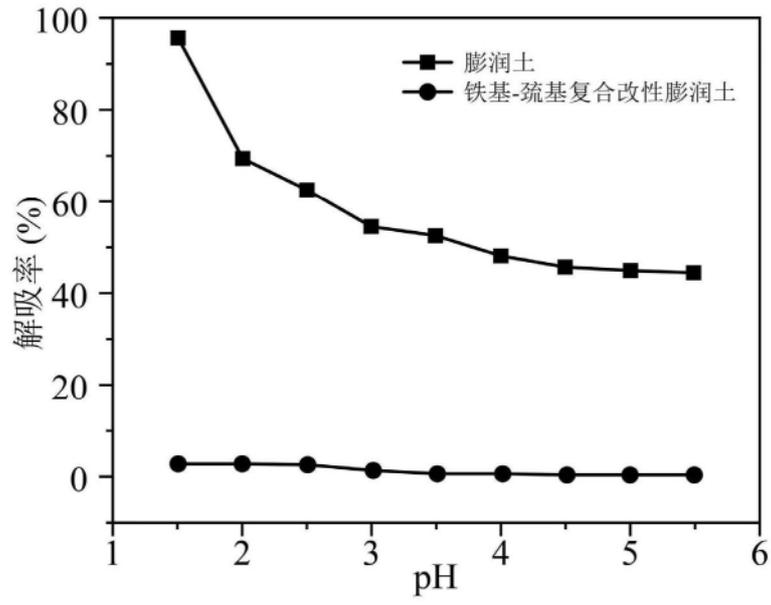


图6

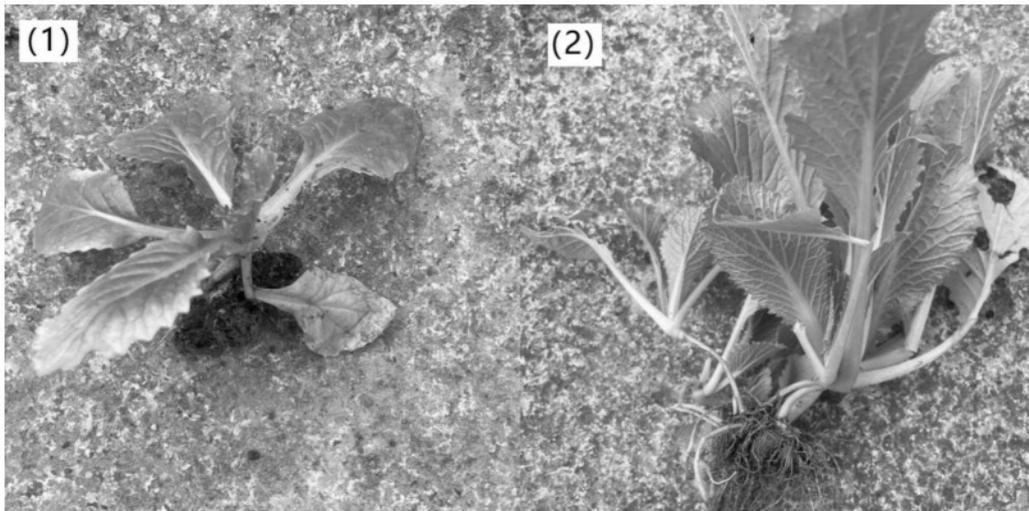


图7

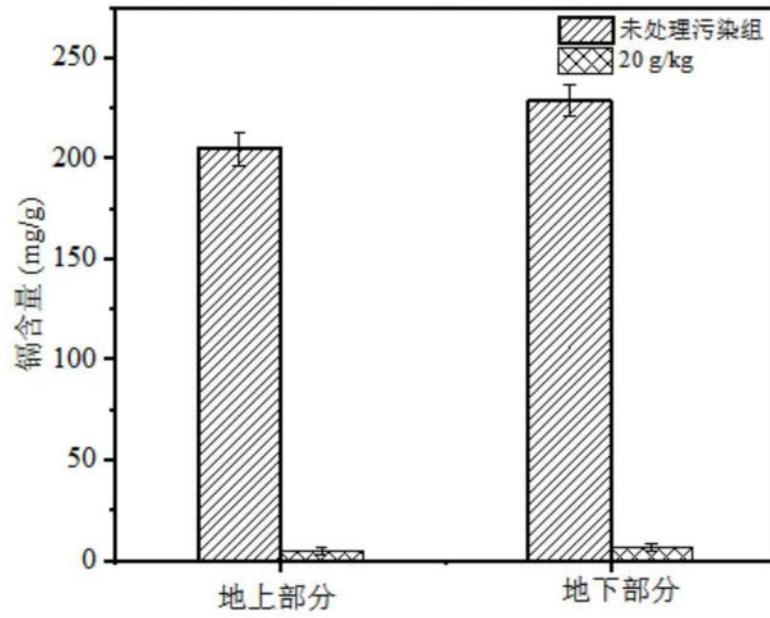


图8