



(21) 申请号 202111367528.9

(22) 申请日 2021.11.18

(71) 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

申请人 中国科学院地球化学研究所

(72) 发明人 冯春华 周睿 陈琼姗 严樟

刘承帅 刘意章

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有

限公司 44245

专利代理师 桂婷

(51) Int. Cl.

B09C 1/08 (2006.01)

B09C 1/10 (2006.01)

C09K 17/40 (2006.01)

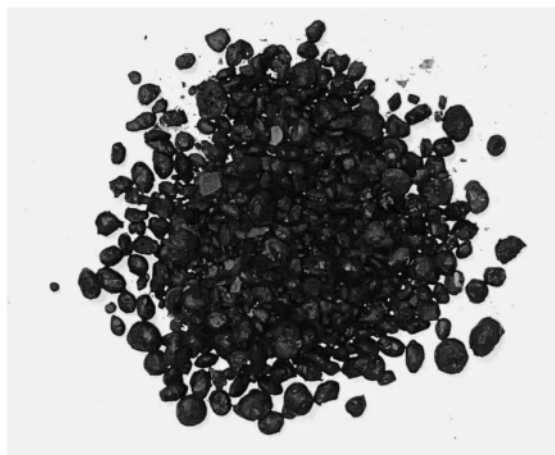
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

生物驯化工业铁泥制备重金属钝化材料及其应用

(57) 摘要

本发明属于重金属污染土壤修复领域,公开了一种生物驯化工业铁泥制备重金属钝化材料及其应用。本发明将厌氧颗粒污泥置于反应器中,加入人工模拟废水和工业铁泥进行相互作用,充分培养驯化成熟后经冷冻干燥处理,即得所述重金属钝化材料。本发明以废弃的工业铁泥为原料,利用生物驯化的方式改善工业铁泥对重金属的专性吸附能力,可提升水相中重金属去除效果;同时工业铁泥在颗粒污泥微生物作用下生成菌-铁复合体,其固载土壤中重金属并形成稳定的次生矿物,降低重金属有效态。该钝化材料应用于重金属污染土壤修复,钝化效果显著。



1. 一种生物驯化工业铁泥制备重金属钝化材料的方法,其特征在于包括以下步骤:将厌氧颗粒污泥置于USAB反应器中,加入人工模拟废水和工业铁泥进行相互作用,培养驯化后经冷冻干燥处理,即得到所述重金属钝化材料。

2. 根据权利要求1所述的一种生物驯化工业铁泥制备重金属钝化材料的方法,其特征在于:

所述工业铁泥为工业废弃铁泥,所述工业铁泥中铁含量为20~60wt%;

所述工业铁泥在加入到USAB反应器中前,还需要进行如下预处理步骤:将工业铁泥风干后破碎研磨过100目筛。

3. 根据权利要求1所述的生物驯化工业铁泥制备重金属钝化材料的方法,其特征在于:

所述厌氧颗粒污泥的含水率为80%~90%,其体积占反应器体积的8%~10%。

4. 根据权利要求1所述的生物驯化工业铁泥制备重金属钝化材料的方法,其特征在于:

所述人工模拟废水的COD:N:P质量比为200~300:5:1,其以葡萄糖和酵母浸膏为碳源, NH_4Cl 和 KH_2PO_4 提供氮源和磷源,并加入微量元素Ca、Mg、Mn、Co、Zn、Cu,另外使用 NaHCO_3 作为缓冲试剂维持pH,使进水pH在7.2~8.2范围内。

5. 根据权利要求4所述的生物驯化工业铁泥制备重金属钝化材料的方法,其特征在于:

所述的人工模拟废水中微量元素的量为: Ca^{2+} :30~50mg/L、 Mg^{2+} :60~100mg/L、 Mn^{2+} :1.0~1.2mg/L、 Co^{2+} :0.5~0.6mg/L、 Zn^{2+} :0.05~0.06mg/L、 Cu^{2+} :0.02~0.03mg/L。

6. 根据权利要求1所述的生物驯化工业铁泥制备重金属钝化材料的方法,其特征在于:

所述厌氧颗粒污泥的体积占反应器体积的8%~10%;所述人工模拟废水的用量为UASB反应器的70~90%;所述工业铁泥的投加量以人工模拟废水体积计为5-20g/L。

7. 根据权利要求1所述的一种生物驯化工业铁泥制备重金属钝化材料的方法,其特征在于:所述培养驯化是指在28~38℃培养7~28天。

8. 一种根据权利要求1-7任一项所述的方法制备得到的重金属钝化材料。

9. 权利要求8所述的重金属钝化材料在重金属污染土壤修复领域的应用。

10. 根据权利要求9所述的重金属钝化材料在重金属污染土壤修复领域的应用,其特征在于包括如下步骤:将所述重金属钝化材料跟所述污染土壤混合搅拌均匀,所述重金属钝化材料的添加量为污染土壤用量的1~10wt%,混合后土壤的含水率为20~80wt%。

生物驯化工业铁泥制备重金属钝化材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于重金属污染土壤修复领域,特别涉及一种生物驯化工业铁泥制备重金属钝化材料及其应用。

背景技术

[0002] 随着工农业的快速发展,土壤重金属污染变得越发严重,受到广泛关注。造成土壤重金属污染的原因主要有自然来源和人为干扰输入两种。相对于有机污染物,重金属在土壤中不易被土壤微生物分解,反而会通过食物链富集,对人体健康产生重要影响。因此,土壤重金属污染修复迫在眉睫。当前土壤重金属污染修复技术主要包括:客土法,固化稳定化,淋洗技术和植物修复等。其中固化稳定化技术由于操作简单和经济高效等优点成为研发和应用的热点。而固化稳定化技术修复效果的关键在于药剂的性能。

[0003] 铁基材料在土壤自然净化过程中具有机械稳定性高、分散悬浮好、空隙率大、离子交换性和吸附性强等优良特点,被广泛应用于重金属污染土壤修复。工业铁泥来源广泛,包括化工铁泥,如铁粉还原芳香硝基化合物制备芳胺工艺过程中产生的废渣;水处理无机污泥,如用于给水/废水处理的铁基混凝、铁碳微电解、芬顿等工艺而产生的含铁污泥。工业铁泥的主要成分包括 $\text{Fe}(\text{OH})_x$ 、有机物,还含有无机离子如硫酸根、磷酸根等。

[0004] 而颗粒污泥由于其良好的生物量保持作用以及对有毒有害良好的抵御作用受到了广泛的关注,但是传统颗粒污泥存放容易腐臭解体,影响其存储和使用,因此亟需寻找一种更为稳定的污泥,使其能满足大规模土壤修复的需求。

发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的缺点与不足,本发明的首要目的在于提供一种生物驯化工业铁泥制备重金属钝化材料的方法。

[0006] 本发明另一目的在于提供上述方法制备的重金属钝化材料。

[0007] 本发明再一目的在于提供上述重金属钝化材料在重金属污染土壤修复领域的应用。

[0008] 本发明的目的通过下述方案实现:

[0009] 一种生物驯化工业铁泥制备重金属钝化材料的方法,包括以下步骤:将厌氧颗粒污泥置于上流式厌氧污泥床(USAB)反应器中,加入人工模拟废水和工业铁泥进行相互作用,充分培养驯化成熟后经冷冻干燥处理,即得所述重金属钝化材料。

[0010] 所述工业铁泥为工业废弃铁泥,包括化工铁泥,如铁粉还原芳香硝基化合物制备芳胺工艺过程中产生的废渣;净水污泥,如用于给水/废水处理的铁基混凝、铁碳微电解、芬顿等工艺而产生的含铁污泥;钢渣铁泥,如炼钢过程中产生的含铁废渣;酸性矿山废水(AMD)处理工段产生的铁泥,如向酸性矿山废水(AMD)中投加石灰处理工段产生的净水铁泥。其主要成分为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、铁氧化物、有机物等,铁含量为20~60wt%;

[0011] 所述工业铁泥在加入到USAB反应器中前,还需要进行如下预处理步骤:将工业铁

泥风干后破碎研磨过100目筛。

[0012] 所述厌氧颗粒污泥的含水率为80%~90%，其体积占反应器体积的8%~10%。

[0013] 所述人工模拟废水的COD:N:P比(质量比)为200~300:5:1，其以葡萄糖和酵母浸膏为主要的碳源， NH_4Cl 和 KH_2PO_4 提供氮源和磷源，并加入微量元素Ca、Mg、Mn、Co、Zn、Cu，另外使用 NaHCO_3 作为缓冲试剂维持pH，使进水pH在7.2~8.2范围内。

[0014] 所述的人工模拟废水中微量元素的量为： Ca^{2+} :30~50mg/L、 Mg^{2+} :60~100mg/L、 Mn^{2+} :1.0~1.2mg/L、 Co^{2+} :0.5~0.6mg/L、 Zn^{2+} :0.05~0.06mg/L、 Cu^{2+} :0.02~0.03mg/L。

[0015] 所述的厌氧颗粒污泥、人工模拟废水以及工业铁泥的用量满足：厌氧颗粒污泥的体积占USAB反应器体积的8-10%；人工模拟废水的体积占USAB反应器体积的70~90%；工业铁泥的量为5~20g/L(以人工模拟废水体积计)。

[0016] 所述培养驯化是指在28~38℃培养7~28天。

[0017] 所述的UASB反应器，所述UASB反应器包括反应器主体部分、保温装置、进水装置及气体排放装置，实验进水为人工模拟废水。

[0018] 一种由上述方法制备得到的重金属钝化材料。所述重金属钝化材料粒径优选2mm以上。所述重金属钝化材料对于重金属铅离子吸附容量为172.3mg/g。

[0019] 一种上述重金属钝化材料在重金属污染土壤修复领域的应用。

[0020] 优选，所述的重金属钝化材料在重金属污染土壤修复领域的应用，具体包括以下步骤：将重金属钝化材料跟污染土壤混合搅拌均匀，使混合后土壤的含水率为20~80wt%。

[0021] 所述重金属钝化材料的添加量为污染土壤用量的1~10wt%。

[0022] 所述的污染土壤可以为含铜、铅或镉的污染土壤。

[0023] 本发明的机理为：

[0024] 厌氧颗粒污泥经过驯化处理，比表面积增加、官能团增多、环境兼容性好，是优良的载体，对铅、镉和铜等重金属具有很强的吸附能力。在厌氧颗粒污泥中微生物的驯化作用下，工业铁泥发生相变转化，形成具有良好传质性能的铁矿物。通过铁矿物和污泥中微生物的协同工作，调节和改变重金属在土壤中的理化性质，使其产生吸附、络合沉淀、离子交换和氧化还原等一系列反应。铁泥中的三价铁促进污泥聚集成团，同时污泥中的微生物也以铁泥为载体产生包覆作用，可以包覆土壤中的重金属并形成稳定的次生铁矿物，从而降低重金属在土壤环境中的生物有效性和可迁移性，进而减少重金属元素对动植物的毒性，实现对污染土壤中重金属的有效钝化。

[0025] 本发明相对于现有技术，具有如下的优点及有益效果：

[0026] 本发明使用工业铁泥与厌氧颗粒污泥进行相互作用，具有取材容易、价格低廉、不含其它重金属、无二次污染、不改变土壤结构、将颗粒污泥变废为宝等优点。

[0027] 本发明对工业铁泥、厌氧颗粒污泥加以充分开发使用，具有原料廉价易得、制备方法简单、易控制，制得的钝化材料对重金属土壤修复效果好，稳定时间长等特点，得到的钝化材料易于大规模工业生产和推广应用，具有广阔的应用前景和实用价值。

附图说明

[0028] 图1是实施例1制备的钝化材料外观图。

[0029] 图2是实施例1制备的钝化材料和对照污泥材料的FTIR图，其中a代表实施例1制备

的钝化材料,b代表实施例1制备的对照污泥材料。

[0030] 图3为实施例1制备的钝化材料以及原料工业铁泥和厌氧颗粒污泥的XRD谱图,其中a代表实施例1制备的钝化材料,b代表厌氧颗粒污泥,c代表工业铁泥。

[0031] 图4是实施例2测定的铅离子吸附平衡曲线图,其中a代表实施例1制备的钝化材料,b代表实施例1制备的对照污泥材料。

[0032] 图5是实施例3测定的受污染土壤中重金属钝化形态分布图,其中(a)是金属铅的形态分布图,(b)是金属铜的形态分布图,(c)是金属镉的形态分布图。

具体实施方式

[0033] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。厌氧颗粒污泥购自于淘宝(<https://m.tb.cn/h.fS60shX?sm=02793c>),其主要成分为产甲烷菌、产乙酸菌和水解发酵菌等,粒径为0.3~3mm,含水率为80~90%,沉降速率为50~150m/h;所述工业铁泥为净水铁泥,即向酸性矿山废水(AMD)中投加石灰处理工段产生的铁泥,其铁含量为20~60wt%。

[0034] 实施例中所用试剂如无特殊说明均可从市场常规购得。

[0035] 实施例1

[0036] 本实施例制备重金属钝化材料。

[0037] (1)取40g工业铁泥(铁含量为28.46wt%),风干后破碎研磨过100目筛,得到待用铁泥;

[0038] (2)取400mL厌氧颗粒污泥于UASB反应器中,反应器为有机玻璃材料,内径12cm,整体高度40cm,工作体积为5L。加入4L人工模拟废水及待用铁泥,与厌氧颗粒污泥进行相互作用,所述人工模拟废水的COD:N:P为200:5:1,废水中微量元素的量为 Ca^{2+} :38mg/L、 Mg^{2+} :80mg/L、 Mn^{2+} :1.1mg/L、 Co^{2+} :0.6mg/L、 Zn^{2+} :0.05mg/L、 Cu^{2+} :0.03mg/L,废水pH值为7.8,在30℃培养14天,充分培养成熟后进行冷冻干燥,形成菌矿复合物,即用于重金属污染土壤修复的钝化材料。制得钝化材料的粒径优选2mm以上。

[0039] (3)设置对照组:该对照组为未加工业铁泥进行培养的厌氧颗粒污泥,其余培养条件与步骤(1)和步骤(2)相同,得到对照污泥材料。

[0040] 图1为本实施例制得的钝化材料外观图,从图中可以看出该材料呈相对规则的黑色椭球形,蓬松多孔。图2为本实施例制得的钝化材料及对照组的FTIR谱图,该图表明本实施例制得的钝化材料含有种类更多、数量更大的有机官能团,有利于其重金属钝化效果。图3为工业铁泥、厌氧颗粒污泥及本实施例制得钝化材料的XRD谱图,该图表明工业铁泥和厌氧颗粒污泥均不具有可以体现矿物晶形的峰,整个体系在生物驯化前无矿物存在;而在生物驯化后,本实施例制得的材料XRD衍射峰非常明显。由此可见,颗粒污泥在厌氧条件下成功驯化了工业铁泥且生成 FeOOH 及其他铁氧化物。

[0041] 实施例2

[0042] 本实施例为将实施例1制备的钝化材料用于重金属溶液的吸附实验,具体步骤如下:

[0043] (1) 制备重金属溶液:分别配制20、40、60、80、100mg/L的硝酸铅溶液。

[0044] (2) 分别取20、40、60、80、100mg/L的硝酸铅溶液100mL溶液,向上述溶液中分别加入50mg实施例1制得的钝化材料,然后置于30℃摇床中振荡,转速为180r/min,2h后进行固液分离,测定反应前后溶液中铅离子的浓度。

[0045] (3) 设置对照组:分别取20、40、60、80、100mg/L的硝酸铅溶液100mL溶液,向上述溶液中分别加入50mg实施例1制得的对照污泥材料,置于30℃摇床中振荡,转速为180r/min,2h后进行固液分离,测定反应前后溶液中铅离子的浓度。

[0046] 本实施例中采用火焰原子吸收法测定Pb的浓度,吸附平衡曲线图如图4所示,该对比结果表明本发明制备的钝化材料可更高效地吸附溶液中的重金属,对于铅离子吸附容量为172.3mg/g左右。

[0047] 实施例3

[0048] 本实施例为将实施例1制备的钝化材料用于受污染土壤中重金属的钝化应用实验,具体步骤如下:

[0049] (1) 制备污染土壤:去除土壤中的砾石、树枝、草根等杂物,对土壤团块破碎并过100目筛,配制硝酸铜、硝酸铅、硝酸镉溶液,将其均匀浇灌于土壤中,置于恒温恒湿实验培养箱中老化,设定温度为恒温60℃,调控加湿率,保持土壤含水率为50wt%左右,每天均匀搅拌,定期测量和观察,直至土壤中未有结晶析出,测量值3天差值误差不超过2%为止,实验时长为30天。该土壤铜污染含量500mg/kg、铅污染含量300mg/kg、镉浓度为20mg/kg。

[0050] (2) 添加钝化材料:称取0.6g实施例1制备的钝化材料和15g自制重金属污染土壤,搅拌均匀,添加去离子水保持土壤含水率为50wt%,置于30℃摇床中振荡15天,转速为180r/min,测定受污染土壤中重金属钝化情况。

[0051] (3) 设置对照组:称取0.6g实施例1制备的对照污泥材料和15g自制重金属污染土壤,搅拌均匀,添加去离子水保持土壤含水率为50wt%,置于30℃摇床中振荡15天,转速为180r/min,测定受污染土壤中重金属钝化情况。

[0052] 测定重金属形态分布采用的是BCR四步提取法。图5为15天后自制受污染土壤与投加钝化材料及对照材料后的重金属形态分布图,其中,配土是指本实施例中制备的受污染土壤,工业铁泥固化是指受污染土壤中添加工业铁泥,对照污泥材料固化是指受污染土壤中添加实施例1制备的对照污泥材料,钝化材料固化是指受污染土壤中添加实施例1制备的钝化材料。其中(a)是金属铅的形态分布图,(b)是金属铜的形态分布图,(c)是金属镉的形态分布图。从图5中可以看出,投加实施例1中制备的钝化材料后,土壤中Cu、Cd、Pb的溶解态含量下降,可氧化态和残渣态含量上升,钝化效果显著高于投加对照铁泥和对照污泥的对照组。表明本发明的钝化材料具有高效修复重金属污染土壤的功能。

[0053] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。



图1

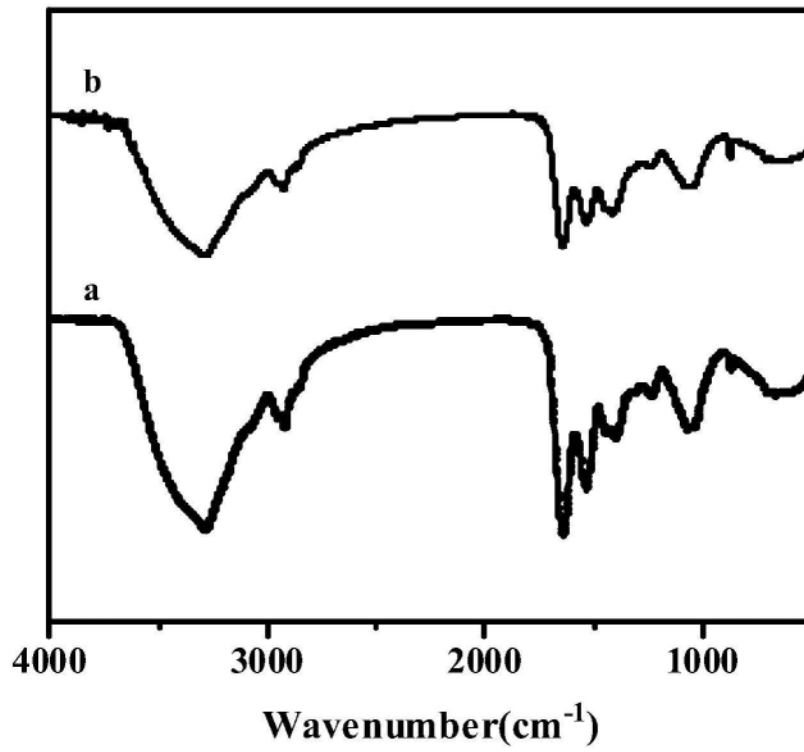


图2

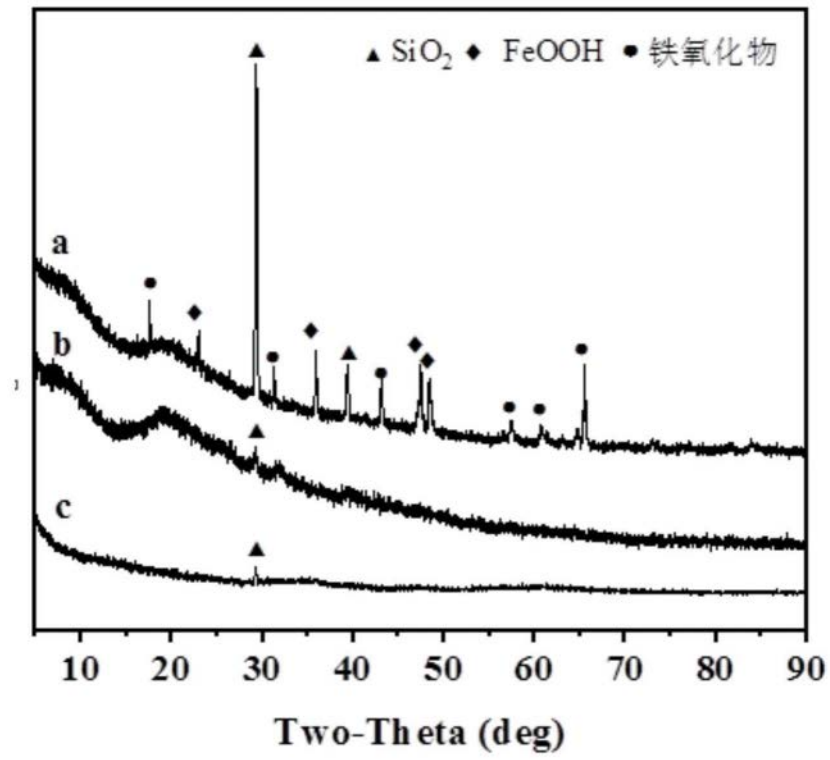


图3

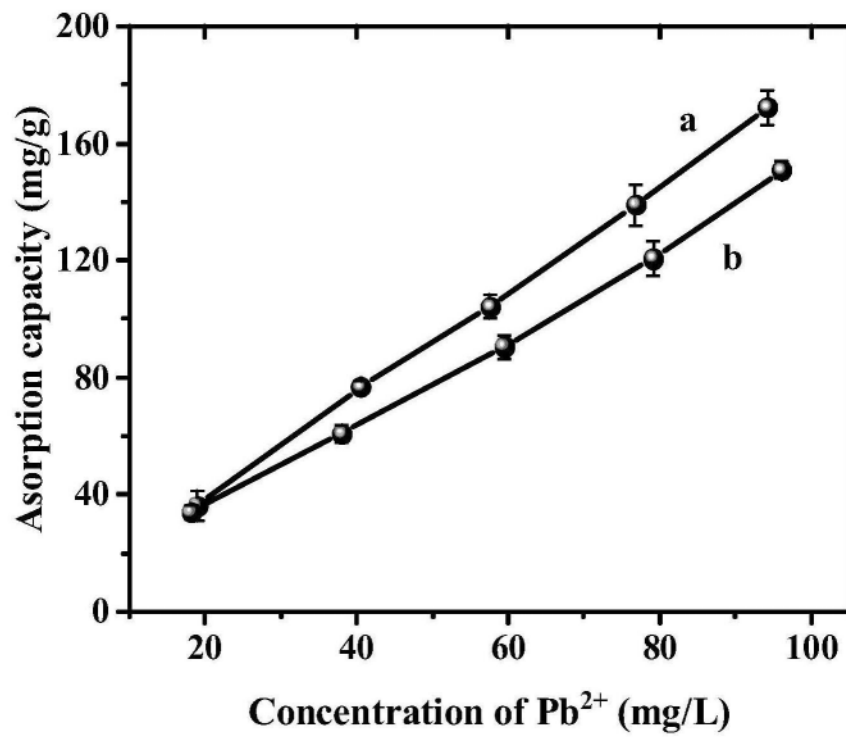
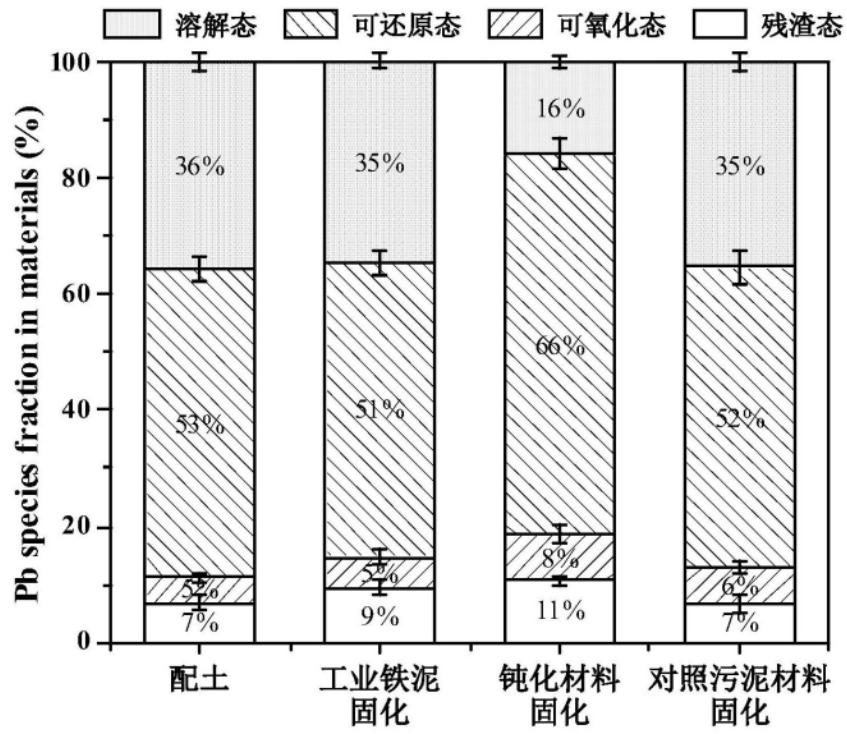
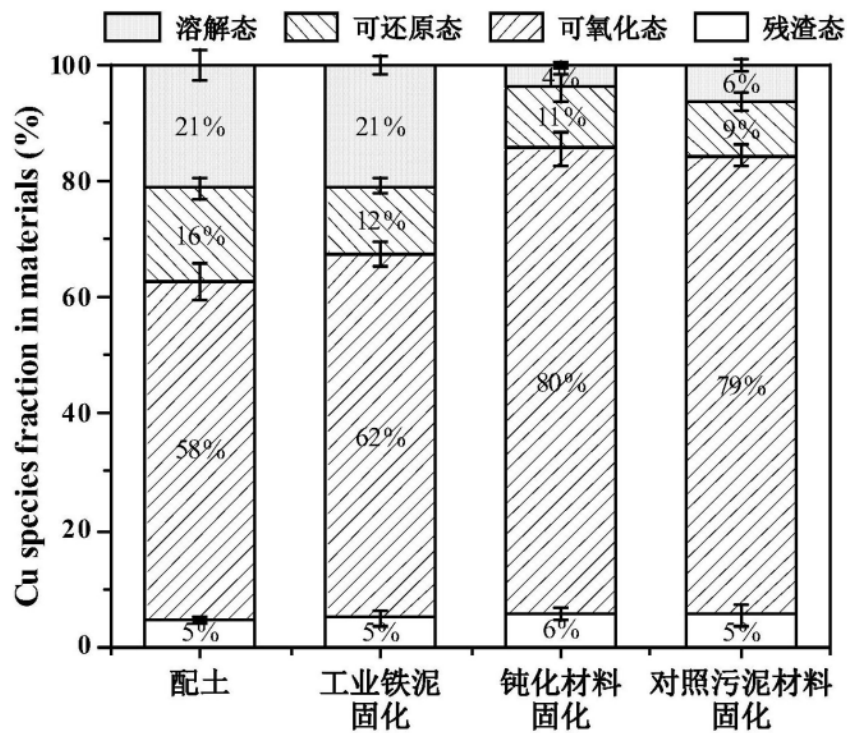


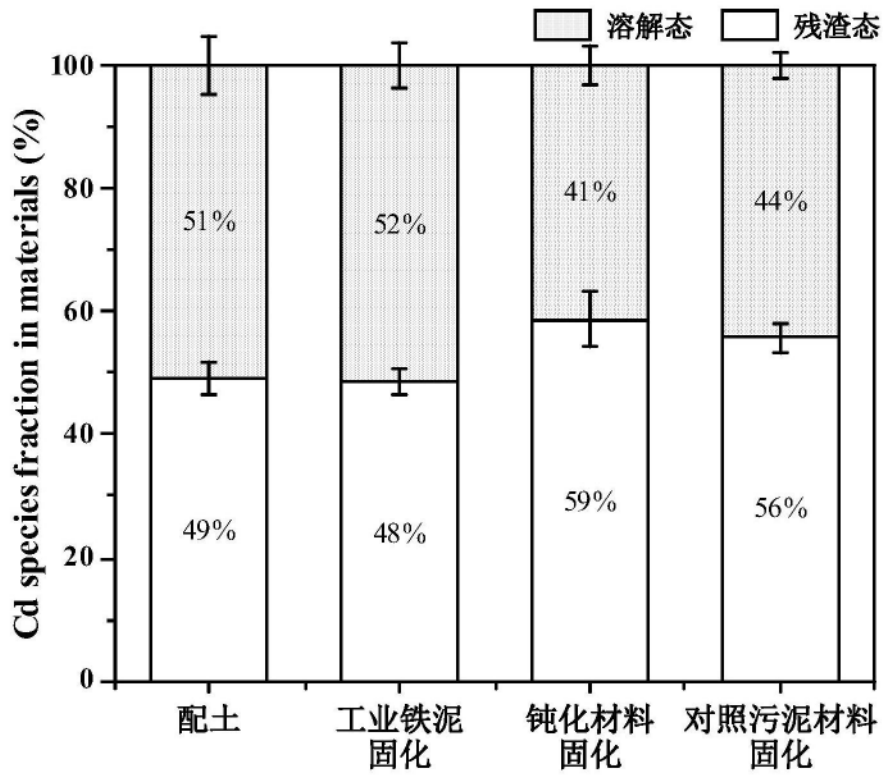
图4



(a)



(b)



(c)

图5