



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114524458 A

(43) 申请公布日 2022.05.24

(21) 申请号 202210183903.2

(22) 申请日 2022.02.28

(71) 申请人 济南市中蓝德新材料技术中心
地址 250000 山东省济南市市中区玉函路
109号盈峰翠邸2-4309

(72) 发明人 奥格博多 李丽娟

(74) 专利代理机构 济南联合竟成知识产权代理
事务所(普通合伙) 37371
专利代理师 田相迪

(51) Int. Cl.

C01G 41/00 (2006.01)

C01G 51/00 (2006.01)

C09K 17/02 (2006.01)

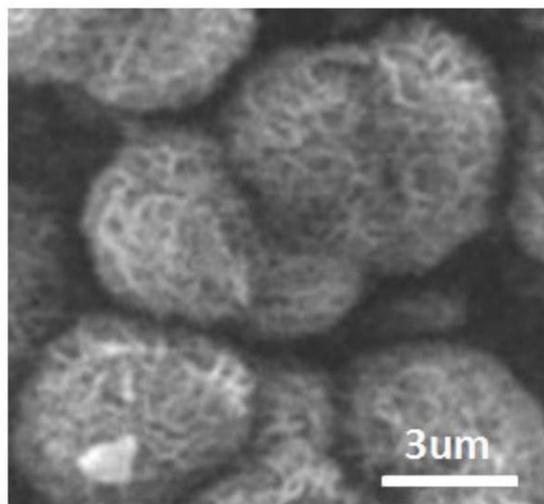
权利要求书1页 说明书2页 附图1页

(54) 发明名称

一种重金属污染的土壤改良剂的制备及其
应用

(57) 摘要

本发明制备得到一种重金属污染的土壤改良剂,由 CuWO_4 - CoFe_2O_4 复合而成,经水热制备得到多孔球状的 CuWO_4 ,较高的比表面积和丰富发达的孔隙结构极大的便利了重金属离子的物理吸附,通过微波水热反应,结合聚乙烯吡咯烷酮作为晶体控制剂,使得纳米的 CoFe_2O_4 均匀结合与 CuWO_4 的孔隙中,二者协同增强土壤中重金属的降解性能。



1. 一种重金属污染的土壤改良剂,其制备方法包括如下步骤:

(1) 将(0.08-0.1) mol的可溶性铜盐、(0.08-0.1) mol的可溶性钨源以及(0.03-0.08) mol的酒石酸钠、(0.16-0.2) mol的尿素溶于去离子水中,搅拌一定时间混合均匀,随后,将其转入水热反应釜中,于180-200摄氏度水热反应12-24h,得到直径在4-7微米的多孔球状的 CuWO_4 ;

(2) 将多孔球状的 CuWO_4 溶于去离子水中,随后加入(0.01-0.02) mol的可溶性钴盐、(0.02-0.04) mol的可溶性铁盐,(15-20) mg聚乙烯吡咯烷酮,将混合液转到高压反应釜中,微波水热反应,得到 $\text{CuWO}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料,其中,纳米的 CoFe_2O_4 生长于多孔球状 CuWO_4 的孔隙中。

2. 根据权利要求1所述的一种重金属污染的土壤改良剂,可溶性铜盐、可溶性钨源为分别为硝酸铜、硫酸铜、钨酸钠、硝酸钨。

3. 根据权利要求1所述的一种重金属污染的土壤改良剂,可溶性的钴盐、铁盐分别为硝酸钴、硫酸钴、硝酸铁、硫酸铁。

4. 根据权利要求1所述的一种重金属污染的土壤改良剂,微波水热反应的温度为150-180摄氏度,反应时间为10-20h,微波功率为100-300w。

一种重金属污染的土壤改良剂的制备及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于环保领域,尤其是涉及一种土壤改良剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着经济的高速发展,土壤污染日趋严重,污染土壤治理也是目前环境治理的重要工作之一。而在众多的土壤污染物中,重金属离子污染为主要的污染源之一,其难以被微生物分解且易于在动植物体内富集积累,严重影响了社会的发展和人体身体健康。

[0003] 目前,已经有众多研究者探索土壤重金属污染的解决方案。CN113101959A公开了公开了土壤修复用类石墨相氮化碳复合材料及其制备方法与应用。该复合材料包括以下原料:二氧化钛材料、石墨烯材料和g-C₃N₄材料;所述g-C₃N₄材料为片层材料;所述二氧化钛材料为二氧化钛纳米颗粒;所述石墨烯材料表面分布有g-C₃N₄材料;所述石墨烯材料表面分布有二氧化钛材料。该复合材料利用石墨烯材料和g-C₃N₄材料较大比表面积实现了对有机大颗粒的吸附;同时石墨烯材料、g-C₃N₄材料和二氧化钛材料形成异质结,实现了对土壤中有有机污染物的降解,光照4h土壤中污染物的降解率达到90%以上。CN108456530A公开了一种磁性羧基化空心微球土壤修复剂及其制备方法,包括以下步骤:采用改进的法制备单分散SiO₂微球,水热法合成Fe₃O₄@C空心微球,透析法合成Fe₃O₄@C-COOH空心微球。CN112480930A公开了一种磁性土壤重金属修复剂的制备方法、制得的重金属修复剂及应用。本发明提供了一种利用含硅尾矿浸渣制备磁性土壤重金属修复剂的方法,以经过正硅酸乙酯修饰的磁性Fe₃O₄作为磁核,含硅尾矿浸渣经水热活化后作为合成修复剂外壳的硅源和碱源,再利用水热法合成具有核壳结构的磁性土壤修复剂。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种土壤改良剂的制备方法,该方法制备工艺简单、成本低廉,环保、便于工业化生产;对重金属污染的土壤具有较好的降解效果。

[0005] 一种重金属污染的土壤改良剂,其制备方法包括如下步骤:

[0006] (1) 将(0.08-0.1) mol的可溶性铜盐、(0.08-0.1) mol的可溶性钨源以及(0.03-0.08) mol的酒石酸钠、(0.16-0.2) mol的尿素溶于去离子水中,搅拌一定时间混合均匀,随后,将其转入水热反应釜中,于180-200摄氏度水热反应12-24h,得到多孔球状的CuWO₄;

[0007] (2) 将多孔球状的CuWO₄溶于去离子水中,随后加入(0.01-0.02) mol的可溶性钴盐、(0.02-0.04) mol的铁盐,(15-20) mg聚乙烯吡咯烷酮,将混合液转到高压反应釜中,微波水热反应,得到CuWO₄-CoFe₂O₄复合材料,其中,纳米的CoFe₂O₄生长于多孔球状CuWO₄的孔隙中。

[0008] 优选的,可溶性铜盐、可溶性钨源为分别为硝酸铜、硫酸铜、钨酸钠、硝酸钨。

[0009] 优选的,可溶性的钴盐、铁盐分别为硝酸钴、硫酸钴、硝酸铁、硫酸铁。

[0010] 优选的,微波水热反应的温度为150-180摄氏度,反应时间为10-20h,微波功率为100-300w。

[0011] 本申请的有益效果：

[0012] 本申请制备得到的粒径在4-7微米的多孔球状的 CuWO_4 ，较高的比表面积和丰富发达的孔隙结构极大的便利了重金属离子的物理吸附，通过微波水热反应，结合聚乙烯吡咯烷酮作为晶体控制剂，使得纳米的 CoFe_2O_4 均匀结合与 CuWO_4 的孔隙中，二者协同增强土壤中重金属的降解性能。

附图说明

[0013] 图1为实施例1的材料的SEM图。

具体实施方式

[0014] 实施例1

[0015] (1) 将0.1mol的硝酸铜、0.1mol的钨酸钠以及0.07mol的酒石酸钠、0.2mol的尿素溶于去离子水中，搅拌一定时间混合均匀，随后，将其转入水热反应釜中，于180摄氏度水热反应12h，得到多孔球状的 CuWO_4 ；

[0016] (2) 将多孔球状的 CuWO_4 溶于100ml去离子水中，随后加入0.01mol的硝酸钴、0.02mol的硝酸铁，18mg聚乙烯吡咯烷酮，将混合液转到高压反应釜中，微波水热反应，反应温度为160摄氏度，反应时间为12h，反应功率为150w，得到 CuWO_4 - CoFe_2O_4 复合材料，其中，纳米的 CoFe_2O_4 生长于多孔球状 CuWO_4 的孔隙中。

[0017] 对比例1

[0018] 将0.1mol的硝酸铜、0.1mol的钨酸钠以及0.07mol的酒石酸钠、0.2mol的尿素溶于去离子水中，搅拌一定时间混合均匀，随后，将其转入水热反应釜中，于180摄氏度水热反应12h，得到多孔球状的 CuWO_4 。

[0019] 对比例2

[0020] 在100ml去离子水中加入0.01mol的硝酸钴、0.02mol的硝酸铁，18mg聚乙烯吡咯烷酮，将混合液转到高压反应釜中，微波水热反应，反应温度为160摄氏度，反应时间为12h，反应功率为150w，得到 CoFe_2O_4 。

[0021] 土壤重金属去除率测试：

[0022] 取5kg洁净土壤样品，将硝酸铅溶液均匀加入上述土壤体系，加入硝酸铬、硝酸铅调节其在土壤中的浓度为500mg/kg，每3天翻土，15天后测试铬离子、铅离子的去除率。

[0023]

	铬离子去除率	铅离子去除率
实施例1	72.1%	65.4%
对比例1	63.8%	56.8%
对比例2	32.4%	48.5%

[0024] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效，而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下，对上述实施例进行修饰或改变。因此，举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变，仍应由本发明的权利要求所涵盖。

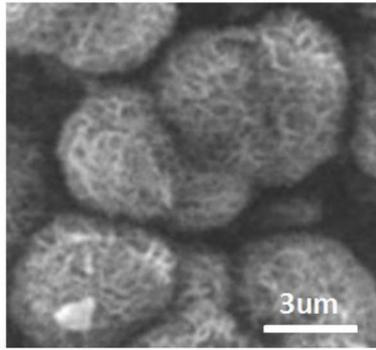


图1