



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114702117 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210549515.1

C02F 103/10 (2006.01)

(22) 申请日 2022.05.20

(71) 申请人 中国地质大学(北京)

地址 100083 北京市海淀区学院路29号

(72) 发明人 姚俊 马博

(74) 专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理

事务所(普通合伙) 11562

专利代理师 刘芳

(51) Int. Cl.

C02F 1/70 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

C02F 101/22 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

C02F 101/38 (2006.01)

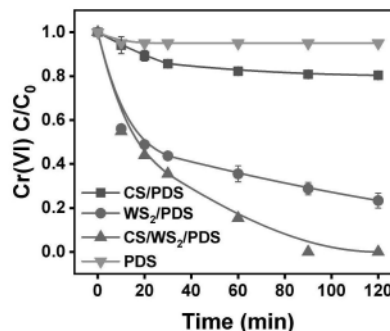
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

## (54) 发明名称

一种利用含铁固废同时去除矿山重金属和有机污染物的方法

## (57) 摘要

本发明公开了一种利用含铁固废同时去除矿山重金属和有机污染物的方法,属于环境科学与工程领域。以铜渣为类芬顿反应催化剂,以金属硫化物为还原剂和助催化剂,通过共催化效应,去除废水中矿山重金属和有机污染物;所述类芬顿反应中的氧化剂为过硫酸钠。本发明通过以废治废的思想,利用铜渣作为类芬顿反应的催化剂和重金属Cr(VI)的还原剂,同步实现有机污染物和Cr(VI)的同步去除。以极低的成本实现有色金属矿山复合污染修复,对周边生态环境修复具有重要意义。



1. 一种利用含铁固废同时去除矿山重金属和有机污染物的方法,其特征在于,以铜渣为类芬顿反应催化剂,以金属硫化物为还原剂和助催化剂,通过共催化效应,去除废水中矿山重金属和有机污染物;

所述类芬顿反应中的氧化剂为过硫酸钠。

2. 根据权利要求1所述的利用含铁固废同时去除矿山重金属和有机污染物的方法,其特征在于,所述铜渣与金属硫化物质量比为5: (1-2)。

3. 根据权利要求2所述的利用含铁固废同时去除矿山重金属和有机污染物的方法,其特征在于,所述铜渣中铁含量为铜渣质量的50.49%。

4. 根据权利要求2所述的利用含铁固废同时去除矿山重金属和有机污染物的方法,其特征在于,所述金属硫化物为二硫化钨或二硫化钼。

5. 根据权利要求1所述的利用含铁固废同时去除矿山重金属和有机污染物的方法,其特征在于,所述废水中矿山重金属为Cr (VI),浓度为20mg/L。

6. 根据权利要求1所述的利用含铁固废同时去除矿山重金属和有机污染物的方法,其特征在于,所述废水中有机污染物为苯骈三氮唑或甲基苯基亚砷。

7. 根据权利要求1所述的利用含铁固废同时去除矿山重金属和有机污染物的方法,其特征在于,所述氧化剂在废水中的浓度为3mM。

## 一种利用含铁固废同时去除矿山重金属和有机污染物的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于环境科学与工程领域，具体涉及一种利用含铁固废同时去除矿山重金属和有机污染物的方法。

### 背景技术

[0002] 铜渣是铜矿冶炼过程中产生的副产物，每生产1吨铜，大约会产生2.2-3吨铜渣，据估计全球铜渣年产量超过6870万吨。铜渣的主要成分为氧化铁和二氧化硅，以及其它微量金属氧化物，主要矿物相组成为铁橄榄石( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )和磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )，而且经过冶炼的铜渣中铁的存在形式非常稳定，铁橄榄石的尖晶石结构使其中的铁很难释放和利用。大量铜渣的肆意堆存，对周边生态环境已造成严重危害，主要体系在三个方面：一是铜冶炼渣的粉尘污染大气、毒害人类和动植物，损害人类健康；二是铜冶炼渣的堆放占用了大量土地，堆放过程中有害物质会渗入土壤及流入江河，对生态系统造成损害；三是铜冶炼渣中含有有价元素，造成严重的资源浪费与资源损害。

[0003] 现阶段铜渣的资源化利用效率极低，主要用于(1)铜渣沥青混合料铺路；(2)铜渣水泥，铜渣中所含 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与硅酸盐水泥熟料所需要的矿物成分基本相同，将铜渣作为主要原料，掺入石膏和水泥熟料等激发剂，充分细磨，均匀混合后可制成矿渣水泥；(3)铜渣混凝土，由于铜渣中含有的活性成分 $\text{SiO}_2$ 能够与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生弱火山灰反应，生成具有一定强度的胶凝性物质—水化硅酸钙，因此铜渣的掺入使混凝土内部结构更加密实，也可以在一定程度上提高混凝土的强度；(4)制造微晶玻璃。上述处置方式无疑会对铜渣中的部分有用金属造成浪费，例如，铜冶炼渣中通常具有较高含量的铁。

### 发明内容

[0004] 针对上述现有技术中存在的缺陷，本发明提供一种利用含铁固废同时去除矿山重金属和有机污染物的方法。通过以废治废的思想，利用铜渣作为Fenton反应的催化剂和重金属Cr(VI)的还原剂，同步实现有机污染物和Cr(VI)的同步去除。以极低的成本实现有色金属矿山复合污染修复，对周边生态环境修复具有重要意义。

[0005] 为实现上述目的，本发明提出如下技术方案：

[0006] 一种利用含铁固废同时去除矿山重金属和有机污染物的方法，以铜渣为类芬顿反应催化剂，以金属硫化物为还原剂和助催化剂，通过共催化效应，去除废水中矿山重金属和有机污染物；

[0007] 所述类芬顿反应中的氧化剂为过硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , PDS)。

[0008] 进一步地，所述铜渣与金属硫化物质量比为5: (1-2)。

[0009] 铜渣经晾干、研磨过200目筛。

[0010] 更进一步地，所述铜渣中铁(指 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )含量为铜渣质量的50.49%。

[0011] 更进一步地，所述金属硫化物为二硫化钨( $\text{WS}_2$ )或二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )。

[0012] 进一步地，所述废水中矿山重金属为Cr(VI)，浓度为20mg/L。

[0013] 进一步地,所述废水中有机污染物为苯骈三氮唑或甲基苯基亚砷,所述苯骈三氮唑浓度为20mg/L,所述甲基苯基亚砷浓度为10mg/L。

[0014] 进一步地,所述氧化剂在废水中的浓度为3mM。

[0015] 芬顿反应(Fenton reaction),是指利用Fe(II)催化双氧水( $H_2O_2$ )产生强氧化性自由基(例如羟基自由基)的反应过程。强氧化性自由基可以快速使有机污染物降解。

[0016] 金属硫化物的作用:(1)通过金属硫化物在水溶液中产生的氢硫酸腐蚀铜渣表面,促使铜渣中铁(主要为二价铁)的释放,用于催化双氧水或过硫酸钠分解;(2)利用金属硫化物还原高级氧化过程中产生的Fe(III),加速体系Fe(III)/Fe(II)循环,实现持久,高效的类芬顿反应过程和有机污染物的降解;(3)金属硫化物自身可以直接还原Cr(VI)为Cr(III),从而减轻Cr的重金属毒性,金属硫化物还原产生的Fe(II)和从铜渣中释放的Fe(II)也可还原Cr(VI),从而缓解Cr的毒性。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0018] 本发明提出以铜渣作为Fe(II)源参与类芬顿反应并作为催化剂,以金属硫化物作为还原剂和助催化剂,金属硫化物增强铜渣中铁的浸出并且调控Fe(III)/Fe(II)循环,从而催化氧化剂分解产生自由基降解有机污染物,同时通过Fe(II)和W(VI)或Mo(VI)还原Cr(VI)为Cr(III),通过铜渣和金属硫化物的共催化效应,实现持久、高效的类芬顿反应和对有机物的降解,实现铜渣的资源化利用和水环境中复合污染物的同步去除。

[0019] 传统类芬顿反应过渡金属铁是最常用的催化剂,但是高昂的成本和循环利用能力差限定了该应用。本发明提出利用含铁橄榄石的铜渣作为类芬顿反应的催化剂,铜渣中的铁通常以尖晶石结构存在于铁橄榄石的硅氧四面体或者八面体中,具有极高的稳定性,不利于铁の利用和溶出,因此本发明以还原性金属硫化物作为辅助,通过金属硫化物表面不饱和S原子捕获水溶液中的质子,产生氢硫酸,溶出铜渣的有效铁。再通过还原性金属硫化物将氧化性的Fe(III)还原为Fe(II),用于催化过硫酸钠等氧化剂的分解,产生强氧化性自由基从而降解有机污染物。

[0020] 铜渣既是大宗的工业固体废弃物,又是一种具有极高利用价值的矿物资源。本发明通过以废治废的思想,清洁、高效地利用铜渣,既取得较好的经济效益,也解决了铜渣堆积对人类、生态及环境的污染问题,而且能够节约工业原料、降低成本,获得性能优良的绿色材料,促进废渣的高附加值再利用,实现炼铜地区经济与社会的可持续发展。同时,以极低的成本实现有色金属矿山复合污染修复,对周边生态环境修复具有重要意义。

[0021] 本发明反应过程中无需调整反应体系(溶液)的pH,金属硫化物中的不饱和S原子会捕获水体中的质子,产生氢硫酸,自动调整体系的pH为酸性,pH为2-3,从而保证铁离子能够从铜渣中浸出,浸出的铁和在反应过程中已经形成的氧化态铁,经 $WS_2$ 还原,形成还原性Fe(II),Fe(II)再和过硫酸钠等氧化剂反应生成高氧化还原电位活性氧(羟基自由基、硫酸根自由基、超氧自由基、单线态氧和Fe(IV)等),从而氧化降解体系中的有机污染物。

## 附图说明

[0022] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获

得其他的附图。

- [0023] 图1为不同体系中Cr(VI) 的去除效率对比图；
- [0024] 图2为不同系统中苯骈三氮唑的降解效率图；
- [0025] 图3不同系统中苯骈三氮唑降解的一级动力学模型；
- [0026] 图4为甲基苯基亚砷的降解过程图；
- [0027] 图5为复合体系中Cr(VI) 去除效率图；
- [0028] 图6为复合体系中苯骈三氮唑的去除效率图。

### 具体实施方式

[0029] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0030] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0031] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0032] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本申请说明书和实施例仅是示例性的。

[0033] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0034] 商用 $WS_2$ , 购买自上海麦克林生化科技有限公司。

[0035] 过硫酸钠, 购买自天津福晨化学试剂有限公司。

[0036] 苯骈三氮唑购自上海麦克林生化科技有限公司

[0037] 甲基苯基亚砷购自上海麦克林生化科技有限公司

[0038] 铜渣, 取自四川鹏程会理有限公司, 经晾干, 研磨, 过200 (综合考虑材料的前处理成本和污染物的去除效率的前提下) 目筛, 备用。

[0039] 铜渣主要成分为: 50.49wt.% $Fe_2O_3$ , 27.62wt.% $SiO_2$ , 3.8wt.% $ZnO$ , 4.09wt.% $Al_2O_3$ , 3.72wt.% $CaO$ , 2.01wt.% $PbO$ , 0.68wt.% $MgO$ , 0.87wt.% $SO_3$ , 0.98wt.% $K_2O$ 。

[0040] XRD测试铜渣主要矿物相为铁橄榄石( $Fe_2SiO_4$ ) 和磁铁矿( $Fe_3O_4$ )。

[0041] 实施例1单系统中重金属Cr(VI) 的还原

[0042] 反应体系中加入Cr(VI) 溶液, 使Cr(VI) 的浓度为20mg/L, 得到待处理的混合废液, 分别按照如下方式进行处理:

[0043] 1) 在混合废液中加入10g/L的铜渣(CS) 和0.5g/L的 $WS_2$ , 最后加入过硫酸钠(PDS)

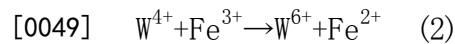
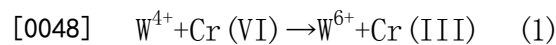
触发反应,过硫酸钠加入量为在反应体系中的浓度为3mM;

[0044] 2) 在混合废液中加入0.5g/L的 $WS_2$ ,最后加入过硫酸钠触发反应,过硫酸钠加入量为在反应体系中的浓度为3mM;

[0045] 3) 在混合废液中加入10g/L的铜渣,最后加入过硫酸钠触发反应,过硫酸钠加入量为在反应体系中的浓度为3mM。

[0046] 反应2h后,分别取出0.5mL上述三种反应溶液加入到0.5mL乙醇中,然后通过聚醚砜膜(0.22 $\mu$ m)过滤,使用紫外分光光度计比色法测定Cr(VI)的含量。

[0047] 图1为不同体系中Cr(VI)的去除效率对比图。从图1中可以看出,单独的铜渣对于Cr(VI)的还原效率极低,2h之内大约只能去除20%。而单独的 $WS_2$ 对于Cr(VI)去除能力略有增强,2h内去除率达到了70%。同时添加铜渣和 $WS_2$ 之后,Cr(VI)的去除显著增强,2h之内Cr(VI)的去除率达到了100%,该效率主要归因于 $WS_2$ 促进Fe(III)向Fe(II)的转化(如下式所示)。



[0050] 实施例2单系统中苯骈三氮唑(BTA)的氧化降解

[0051] 反应体系中加入苯骈三氮唑污染溶液,使苯骈三氮唑的浓度为20mg/L,得到待处理的混合废液,分别按照如下方式进行处理:

[0052] 1) 在混合废液中加入10g/L的铜渣和0.5g/L的 $WS_2$ ,最后加入过硫酸钠触发反应,过硫酸钠加入量为在反应体系中的浓度为3mM;

[0053] 2) 在混合废液中加入0.5g/L的 $WS_2$ ,最后加入过硫酸钠触发反应,过硫酸钠加入量为在反应体系中的浓度为3mM;

[0054] 3) 在混合废液中加入10g/L的铜渣,最后加入过硫酸钠触发反应,过硫酸钠加入量为在反应体系中的浓度为3mM。

[0055] 反应2h后,分别取出0.5mL反应溶液加入到0.5mL乙醇中,然后通过聚醚砜膜(0.22 $\mu$ m)过滤,通过高效液相色谱测定苯骈三氮唑的含量。

[0056] 图2为不同系统中苯骈三氮唑的降解效率图。

[0057] 图3不同系统中苯骈三氮唑降解的一级动力学模型。

[0058] 从图2中可以看出,在 $WS_2$ 和铜渣的共同催化下,100%的苯骈三氮唑(BTA)可以在120min内完全降解。此外,苯骈三氮唑在铜渣+ $WS_2$ +过硫酸钠(PDS)系统(CS+ $WS_2$ +PDS)中的降解速率(k)比单独的铜渣系统(CS)高15倍(图3),表明 $WS_2$ 在促进过硫酸钠分解和产生活性物质方面极其高效。相比之下,单独使用 $WS_2$ 对苯骈三氮唑的催化降解效率只有11.5%,较差的反应性表明 $WS_2$ 不能直接导致PDS的分解。在单独添加铜渣的情况下,观察到持续30min的明显诱导期,这是非均相高级氧化过程中的常见现象,铜渣中溶解铁离子的缓慢释放可能是大诱导期的原因,之后溶解的铁离子进一步催化过硫酸盐的分解并导致约14.8%苯骈三氮唑的降解。众所周知,Fe(III)很难活化过硫酸盐分解产生活性氧化物种,铜渣催化系统中苯骈三氮唑的轻微降解可能归因于从铜渣释放的少量Fe(II)对过硫酸钠的催化分解。

[0059] 实施例3单系统中甲基苯基亚砷(PMSO)的氧化降解

[0060] 反应体系中加入甲基苯基亚砷溶液,使甲基苯基亚砷的浓度为10mg/L,得到待处理的混合废液;

[0061] 在混合废液中加入10g/L的铜渣和2g/L的 $WS_2$ ,最后加入过硫酸钠触发反应,过硫酸钠加入量为在反应体系中的浓度为3mM;

[0062] 反应1h后,取出0.5mL反应溶液加入到0.5mL乙醇中,然后通过聚醚砜膜(0.22 $\mu$ m)过滤,通过高效液相色谱测定残留的甲基苯基亚砷的浓度以及生产的甲基苯基砷( $PMSO_2$ )的浓度。

[0063] 图4为甲基苯基亚砷的降解过程图。从图4中可以看出,甲基苯基亚砷可以在60min内几乎被完全降解,而且检测到其降解产物甲基苯基砷也随降解过程逐渐增加,说明体系中产生了Fe(IV)瞬时中间体,其作为氧化剂导致了甲基苯基亚砷的降解和甲基苯基砷的产生。

[0064] 实施例4复合系统中Cr(VI)的还原和苯骈三氮唑的氧化降解

[0065] 反应体系中加入苯骈三氮唑污染溶液和Cr(VI)溶液,使苯骈三氮唑溶液和Cr(VI)溶液的浓度均为20mg/L,得到待处理的混合废液,分别按照如下方式进行处理:

[0066] 1) 在混合废液中加入10g/L的铜渣和0.5g/L的 $WS_2$ ,最后加入过硫酸钠触发反应,过硫酸钠加入量为在反应体系中的浓度为3mM;

[0067] 2) 在混合废液中加入0.5g/L的 $WS_2$ ,最后加入过硫酸钠触发反应,过硫酸钠加入量为在反应体系中的浓度为3mM;

[0068] 3) 在混合废液中加入10g/L的铜渣,最后加入过硫酸钠触发反应,过硫酸钠加入量为在反应体系中的浓度为3mM;

[0069] 4) 在混合废液中直接加入过硫酸钠触发反应,过硫酸钠加入量为在反应体系中的浓度为3mM。

[0070] 反应2h后,取出0.5mL反应溶液加入到0.5mL乙醇中,然后通过聚醚砜膜(0.22 $\mu$ m)过滤,通过高效液相色谱测定苯骈三氮唑的含量,使用紫外分光光度计比色法测定Cr(VI)的含量。

[0071] 图5为复合体系中Cr(VI)去除效率图。

[0072] 图6为复合体系中苯骈三氮唑的去除效率图。

[0073] 从图5和图6中可以看出,单独使用过硫酸钠不能有效去除苯骈三氮唑或Cr(VI)。添加铜渣对苯骈三氮唑的去除可以忽略不计,对于Cr(VI)的去除率达到了20%,这与在单一系统中去除Cr(VI)类似。原因在于铜渣中释放的少量还原性亚铁离子,它们优先向Cr(VI)提供电子。在( $WS_2$ +CS+PDS)系统中,在120min内观察到苯骈三氮唑去除率为100%,Cr(VI)去除率为100%。 $WS_2$ 引起的促进Fe(III)/Fe(II)循环是导致BTA和Cr(VI)去除率增加的原因。

[0074] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

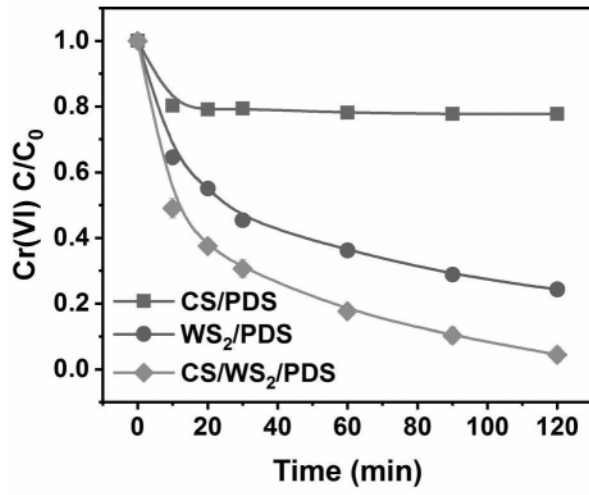


图1

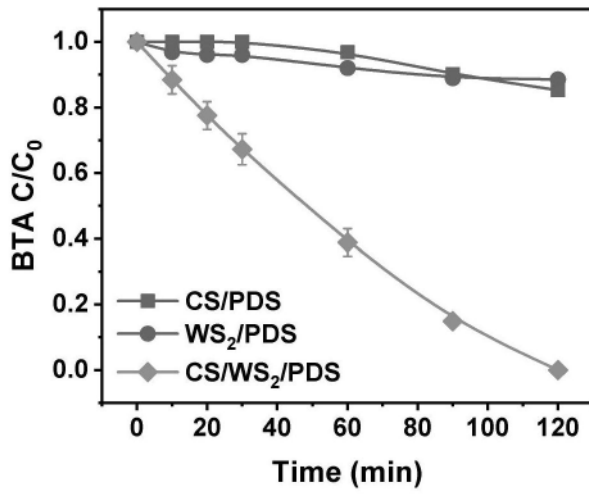


图2



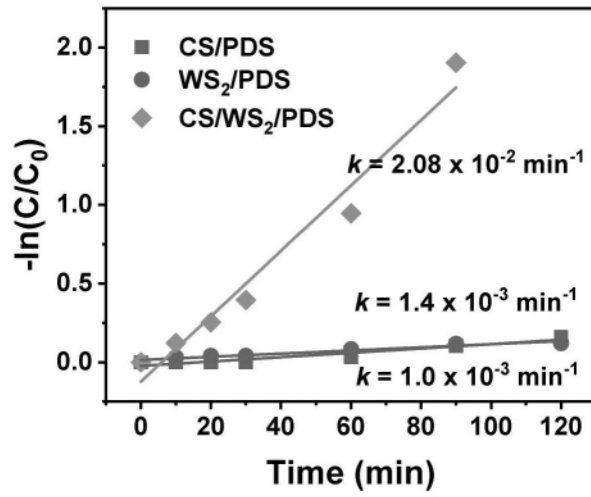


图3

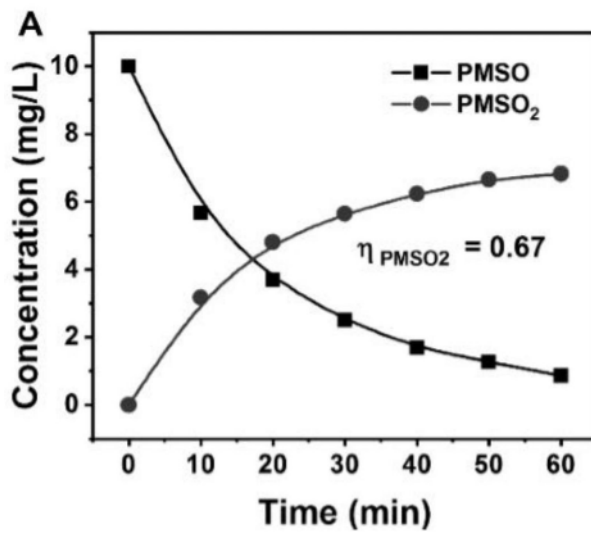


图4

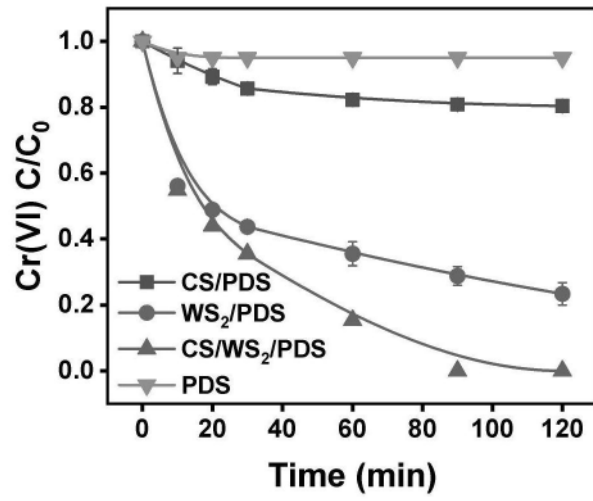


图5

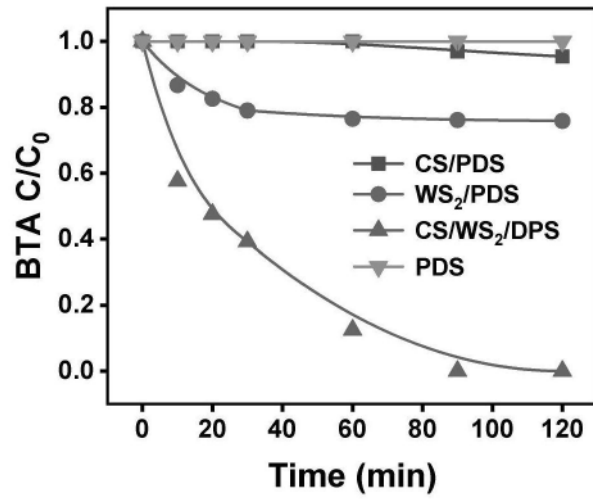


图6