



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114797875 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 29

(21) 申请号 202210754155.9

(22) 申请日 2022.06.30

(71) 申请人 深圳市盘古环保科技有限公司  
地址 518000 广东省深圳市前海深港合作区前湾一路1号A栋201室

(72) 发明人 何嶝 钟全发 廖晓婷 赵建树 徐飞

(74) 专利代理机构 北京天盾知识产权代理有限公司 11421  
专利代理师 肖小龙

(51) Int. Cl.  
B01J 23/80 (2006.01)  
C02F 1/30 (2006.01)  
C02F 101/30 (2006.01)

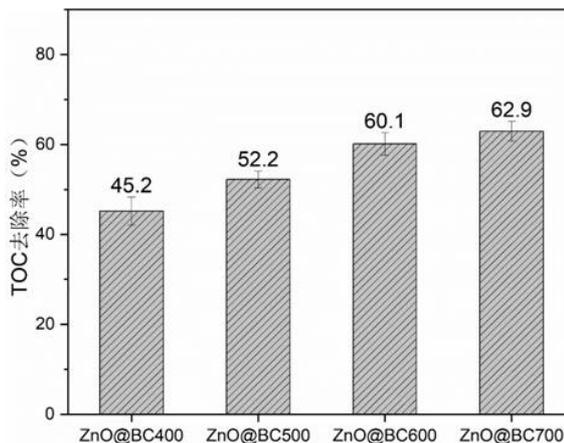
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

磁性纳米氧化锌生物炭材料的制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于水处理技术领域,公开了一种磁性纳米氧化锌生物炭材料的制备方法,包括以下步骤:将生物质置于惰性气体氛围、温度为400~700℃下进行高温热解;将热解所得产物研磨、过筛后置于NaOH溶液中进行浸泡改性,然后清洗、干燥后得生物炭;将所得生物炭与氧化锌粉末和铁或铁氧化物粉末充分混匀,球磨后得磁性纳米氧化锌生物炭材料。本发明的磁性纳米氧化锌生物炭催化剂在多次使用后仍具有良好催化效果,且在外加磁场作用下易于从处理场景中分离,方便回收再次利用。本发明也提供前述磁性纳米氧化锌生物炭材料的应用。



1. 一种磁性纳米氧化锌生物炭材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - (1) 将生物质置于惰性气体氛围、温度为400~700℃下进行高温热解;
  - (2) 将步骤(1)热解所得产物研磨、过筛后置于NaOH溶液中进行浸泡改性,然后清洗、干燥后得生物炭;
  - (3) 将步骤(2)所得生物炭、氧化锌粉末、铁或铁氧化物粉末充分混匀,球磨后得磁性纳米氧化锌生物炭材料。
2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的生物质为花生壳、核桃壳和松子壳的至少一种。
3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,升温速率为5~20℃/min,高温热解时间为1~3h。
4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,研磨后选择50~200目筛进行过筛。
5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,NaOH浓度为2~4 mol/L,浸泡改性时间为1~3h。
6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,置于球磨仪中进行球磨,球磨仪的转速为300~500 rpm,球磨时间为4~8 h。
7. 一种垃圾渗滤液的处理方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - 步骤S1,调节垃圾渗滤液的pH为3~11;
  - 步骤S2,将配备石英保护罩的低压紫外汞灯预热一段时间后置置于有机废水反应水体的中央;
  - 步骤S3,将权利要求1~6任一项所述的制备方法制备得到的磁性纳米氧化锌生物炭和氧化剂加入有机废水中启动反应。
8. 如权利要求7所述的处理方法,其特征在于,步骤S1中,所述的垃圾渗滤液COD为500~800 mg/L,TOC为150~300 mg/L。
9. 如权利要求7所述的处理方法,其特征在于,步骤S1中,用1~3M硫酸溶液和1~3M氢氧化钠溶液调节pH至3~11。
10. 如权利要求7所述的处理方法,其特征在于,步骤S3中,0<每1L垃圾渗滤液中生物炭的加入量≤5g,0<每1L垃圾渗滤液中氧化剂的加入量≤50mmol;氧化剂为过二硫酸盐、过一硫酸盐和过氧化氢中的一种或多种;反应温度为25±2℃;反应时间为2~4h;紫外汞灯功率为8~15W;波长为254nm。

## 磁性纳米氧化锌生物炭材料的制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于水处理技术领域,涉及一种磁性纳米氧化锌生物炭材料的制备方法和应用,更具体的,涉及一种磁性纳米氧化锌生物炭材料的制备及对垃圾渗滤液中有机污染物的有效降解方法。

### 背景技术

[0002] 随着人民生活水平的提高和城市化进程不断推进,城市生活垃圾产量逐年提升。填埋和焚烧是城市生活垃圾的主要处理方式,在垃圾的堆放和填埋过程中不可避免地产生大量垃圾渗滤液。垃圾渗滤液含有高浓度的难降解有机物和无机盐,常规的处理手段无法达到有效的处理效果,且垃圾渗滤液可生化性低,不能满足直接生物处理的要求。因此,传统的生物降解、吸附和化学氧化的方法已无法满足垃圾渗滤液的处理需求。相比之下,基于产生具有强氧化能力活性物种( $\cdot O_2^-$ ,  $HO\cdot$  等)的高级氧化技术被认为是降解难降解有机污染物的最有效方法之一。

[0003] 紫外光活化 $H_2O_2$ 等氧化剂产生强氧化性自由基降解有机污染物是一种简单、绿色的方法,但仅靠紫外光的作用对氧化剂的活化十分有限,应用光催化剂提高污染物的去除效果是一种有效策略。传统的光催化纳米材料如 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 等虽然具备良好的光催化性能,但存在容易团聚、难回收等问题。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术中存在的问题,本发明的目的之一在于提供磁性纳米氧化锌生物炭材料的制备方法,使用该方法制备得到的磁性纳米氧化锌生物炭催化剂在多次使用后仍具有良好催化效果,且在外加磁场作用下易于从处理场景中分离,方便回收再次利用。

[0005] 本发明的目的之二在于提供一种磁性纳米氧化锌生物炭材料的应用。

[0006] 为实现本发明目的,具体技术方案如下:

一种磁性纳米氧化锌生物炭材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将生物质置于惰性气体氛围、温度为 $400\sim 700^\circ C$ 下进行高温热解;

(2) 将步骤(1)热解所得产物研磨、过筛后置于 $NaOH$ 溶液中进行浸泡改性,然后清洗、干燥后得生物炭;

(3) 将步骤(2)所得生物炭、氧化锌粉末、铁或铁氧化物粉末充分混匀,球磨后得磁性纳米氧化锌生物炭材料。

[0007] 优选地,步骤(1)中,所述的生物质为花生壳、核桃壳和松子壳的至少一种。

[0008] 优选地,步骤(1)中,升温速率为 $5\sim 20^\circ C/min$ ,高温热解时间为 $1\sim 3h$ 。

[0009] 优选地,步骤(2)中,研磨后选择 $50\sim 200$ 目筛进行过筛。

[0010] 优选地,步骤(2)中, $NaOH$ 浓度为 $2\sim 4\text{ mol/L}$ ,浸泡改性时间为 $1\sim 3h$ 。

[0011] 优选地,步骤(3)中,置于球磨仪中进行球磨,球磨仪的转速为 $300\sim 500rpm$ ,球磨时间为 $4\sim 8h$ 。

[0012] 本发明还公开了一种垃圾渗滤液的处理方法,包括以下步骤:

步骤S1,调节垃圾渗滤液的pH为3~11;

步骤S2,将配备石英保护罩的低压紫外汞灯预热一段时间后置于有机废水反应水体的中央;

步骤S3,将上述的制备方法制备得到的磁性纳米氧化锌生物炭和氧化剂加入有机废水中启动反应。

[0013] 优选地,步骤S1中,所述的垃圾渗滤液COD为500~800 mg/L,TOC为150~300 mg/L。

[0014] 优选地,步骤S1中,用1~3M硫酸溶液和1~3M氢氧化钠溶液调节pH至3~11。

[0015] 优选地,步骤S2中,紫外汞灯功率为8~15W,预热时间是15~30min。

[0016] 优选地,步骤S3中, $0 < \text{每1L垃圾渗滤液中生物炭的加入量} \leq 5\text{g}$ , $0 < \text{每1L垃圾渗滤液中氧化剂的加入量} \leq 50\text{mmol}$ ;氧化剂为二硫酸盐(PDS)、过一硫酸盐(PMS)和过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )中的一种或多种;反应温度为 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ;反应时间为2~4h;紫外汞灯功率为8~15W;波长为254nm。

[0017] 相对现有技术,本发明的有益效果在于:

(1)本发明中磁性纳米氧化锌生物炭催化剂采用球磨法制备,相比于传统的水热法和共沉淀法等方法,制备过程不产生废液,更加简单、环保;原材料来源广泛、价格低廉;

(2)本发明的磁性纳米氧化锌生物炭催化剂在外加磁场作用下易于从处理场景中分离,方便回收再次利用;在多次使用后仍具有良好催化效果。

## 附图说明

[0018] 附图用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与本发明的实施例一起用于解释本发明,并不构成对本发明的限制。在附图中:

图1是实施例1~4中不同热解温度磁性纳米氧化锌生物炭性能对比图;

图2是实施例6~9不同氧化锌用量制备的磁性纳米氧化锌生物炭性能对比图;

图3是实施例11不同催化剂用量对垃圾渗滤液处理效果对比图;

图4是实施例12不同氧化剂用量对垃圾渗滤液处理效果对比图;

图5是实施例13不同初始pH对垃圾渗滤液处理效果对比图;

图6是实施例14磁性纳米氧化锌生物炭循环利用五次性能对比图。

## 具体实施方式

[0019] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0020] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不旨在限制本发明的保护范围。

[0021] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0022] 实施例1

本实施例提供一种纳米磁性氧化锌生物炭材料的制备方法,包括以下步骤:

(1)将20 g松子壳粉碎、洗净、干燥后置于管式炉中进行高温热解,热解过程中所用气体为氮气,升温速率为10 °C/min,热解温度400°C,热解时间2 h。将热解所得材料研磨、过筛、清洗、干燥后即得松子壳生物炭;

(2)将热解所得生物炭浸入3M的NaOH溶液中充分搅拌2h,取出后洗净、干燥,即得改性松子壳生物炭;

(3)准确称量12 g改性后的生物炭、6 g ZnO粉末和4 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末并充分混匀,然后将混合物置于球磨仪中以400 rpm转速运行6 h,即得磁性纳米氧化锌生物炭。

#### [0023] 实施例2~4

实施例2~4与实施例1基本一致,不同点在于:步骤(2)中热解温度分别为500°C、600°C、700°C。

#### [0024] 实施例5

使用实施例1~4中制备的纳米磁性氧化锌生物炭处理垃圾渗滤液,具体步骤为:

(1)选取深圳某垃圾填埋场垃圾渗滤液作为目标水体,目标水体的COD约为650 mg/L,TOC约为200 mg/L,用浓度为3M的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaOH调节pH为7.0±0.1;

(2)将配备石英保护罩的低压紫外汞灯预热30min后置于反应水体中央,紫外汞灯功率为9W,波长为254nm;

(3)设置四组实验,分别添加实施例1~4中制备的磁性纳米氧化锌生物炭,分别使用编号ZnO@BC400、ZnO@BC500、ZnO@BC600和ZnO@BC700标识,每1L垃圾渗滤液中生物炭的加入量为2g,每1L垃圾渗滤液中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的加入量为20mmol,反应在常温水槽中进行,温度保持25±2°C;

(4)反应4小时后取样过0.22 μm滤膜,用TOC仪测定样品TOC值,计算TOC去除率n。

[0025] 图1是本实施例1~4中不同热解温度对纳米磁性氧化锌生物炭催化性能对比图,由图可知,热解温度对材料催化性能的影响是明显的,在热解温度400~700°C区间,热解温度的升高能有效提高生物炭的石墨化结构,以此提高其催化性能。

#### [0026] 实施例6

本实施例提供一种纳米磁性氧化锌生物炭材料的制备方法,包括以下步骤:

(1)将20 g松子壳粉碎、洗净、干燥后置于管式炉中进行高温热解,热解过程中所用气体为氮气,升温速率为10 °C/min,热解温度600 °C,热解时间2 h。将热解所得材料研磨、过筛、清洗、干燥后即得松子壳生物炭;

(2)将热解所得生物炭浸入3M的NaOH溶液中充分搅拌2h,取出后洗净、干燥,即得改性松子壳生物炭;

(3)准确称量12 g改性后的生物炭、一定量ZnO粉末和4 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末并充分混匀,其中ZnO粉末用量为2 g,然后将混合物置于球磨仪中以400 rpm转速运行6 h,即得纳米磁性氧化锌生物炭。

#### [0027] 实施例7~9

实施例7~9与实施例6基本一致,不同点在于:步骤(3)中ZnO粉末用量分别为4g、6g、8 g。

#### [0028] 实施例10

使用实施例6~9中制备的纳米磁性氧化锌生物炭处理垃圾渗滤液,具体步骤为:

(1) 选取深圳某垃圾填埋场垃圾渗滤液作为目标水体,目标水体的COD约为650 mg/L,TOC约为200 mg/L,用浓度为3M的 $H_2SO_4$ 、NaOH调节pH为 $7.0 \pm 0.1$ ;

(2) 将配备石英保护罩的低压紫外汞灯预热30min后置于反应水体中央,紫外汞灯功率为9W,波长为254nm;

(3) 设置四组实验,分别添加实施例6~9中制备的磁性纳米氧化锌生物炭,分别使用编号2-ZnO@BC600、4-ZnO@BC600、6-ZnO@BC600、8-ZnO@BC600标识,每1L垃圾渗滤液中生物炭的加入量为2g,每1L垃圾渗滤液中 $H_2O_2$ 的加入量为20mmol,反应在常温水槽中进行,温度保持 $25 \pm 2^\circ C$ ;

(4) 反应4小时后取样过0.22  $\mu m$ 滤膜,用TOC仪测定样品TOC值,计算TOC去除率 $n$ 。

[0029] 图2是实施例6~9中不同氧化锌用量催化剂性能对比图,可知,氧化锌的用量直接影响材料的性能。

[0030] 实施例11

使用实施例8中制备的纳米磁性氧化锌生物炭处理垃圾渗滤液,具体步骤为:

(1) 选取深圳某垃圾填埋场垃圾渗滤液作为目标水体,目标水体的COD约为650 mg/L,TOC约为200 mg/L,用浓度为3M的 $H_2SO_4$ 、NaOH调节pH为 $7.0 \pm 0.1$ ;

(2) 将配备石英保护罩的低压紫外汞灯预热30min后置于反应水体中央,紫外汞灯功率为9W,波长为254nm;

(3) 设置四组实验,添加磁性纳米氧化锌生物炭,设置5组,每1L垃圾渗滤液中生物炭的加入量分别为0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 g,每1L垃圾渗滤液中 $H_2O_2$ 的加入量为20mmol,反应在常温水槽中进行,温度保持 $25 \pm 2^\circ C$ ;

(4) 反应4小时后取样过0.22  $\mu m$ 滤膜,用TOC仪测定样品TOC值,计算TOC去除率 $n$ 。

[0031] 图3是本实施例中不同用量磁性纳米氧化锌生物炭对垃圾渗滤液中有机物降解效果影响对比图,由图可知,在一定范围内,催化剂用量的增加能有效提高有机污染物的去除效果。在不添加催化剂仅靠UV活化 $H_2O_2$ 对污染物的去除效果十分有限,仅观察到5.2%的TOC去除率。低用量催化剂时对TOC去除效果也较低,当用量增加至1~2 g/L时,效果提升显著,但继续增加用量至5 g/L,TOC去除率提升较少。

[0032] 实施例12

使用实施例8中制备的纳米磁性氧化锌生物炭处理垃圾渗滤液,具体步骤为:

(1) 选取深圳某垃圾填埋场垃圾渗滤液作为目标水体,目标水体的COD约为650 mg/L,TOC约为200 mg/L,用浓度为3M的 $H_2SO_4$ 、NaOH调节pH为 $7.0 \pm 0.1$ ;

(2) 将配备石英保护罩的低压紫外汞灯预热30min后置于反应水体中央,紫外汞灯功率为9W,波长为254nm;

(3) 设置四组实验,每1L垃圾渗滤液中生物炭的加入量为2g,每1L垃圾渗滤液中 $H_2O_2$ 的加入量分别为5 mmol、10 mmol、20 mmol、30 mmol,反应在常温水槽中进行,温度保持 $25 \pm 2^\circ C$ ;

(4) 反应4小时后取样过0.22  $\mu m$ 滤膜,用TOC仪测定样品TOC值,计算TOC去除率 $n$ 。

[0033] 图4是本实施例中不同浓度氧化剂对垃圾渗滤液有机污染物降解效果对比图,由图可知,在一定范围内,增加 $H_2O_2$ 用量能有效提高污染物的去除效果。

[0034] 实施例13

使用实施例8中制备的纳米磁性氧化锌生物炭处理垃圾渗滤液,具体步骤为:

(1) 选取深圳某垃圾填埋场垃圾渗滤液作为目标水体,目标水体的COD约为650 mg/L,TOC约为200 mg/L,分五组,分别用浓度为3M的 $H_2SO_4$ 、NaOH调节pH为 $3.0 \pm 0.1$ 、 $5.0 \pm 0.1$ 、 $7.0 \pm 0.1$ 、 $9.0 \pm 0.1$ 和 $11.0 \pm 0.1$ ;

(2) 将配备石英保护罩的低压紫外汞灯预热30min置于反应水体中央,紫外汞灯功率为9W,波长为254nm;

(3) 每1L垃圾渗滤液中生物炭的加入量为2g,每1L垃圾渗滤液中 $H_2O_2$ 的加入量为20mmol,反应在常温水槽中进行,温度保持 $25 \pm 2^\circ C$ ;

(4) 反应4小时后取样过0.22  $\mu m$ 滤膜,用TOC仪测定样品TOC值,计算TOC去除率n。

[0035] 图5是本实施例对比不同初始pH条件下垃圾渗滤液中有机污染物的去除效果图,由图可知,在一定范围内,随着pH值的提升,污染物的降解效果逐步降低。主要涉及两方面原因,一是因为催化剂在碱性条件下更加稳定,而酸性条件下会有部分铁离子溶出,促进芬顿反应的进行;二是因为氧化剂 $H_2O_2$ 在碱性条件下容易发生分解,导致污染物的去除效果显著降低。说明本发明中磁性纳米氧化锌生物炭更适用于酸性和中性条件。

[0036] 实施例14

使用实施例8中制备的纳米磁性氧化锌生物炭处理垃圾渗滤液,具体步骤为:

(1) 选取深圳某垃圾填埋场垃圾渗滤液作为目标水体,目标水体的COD约为650 mg/L,TOC约为200 mg/L,用浓度为3M的 $H_2SO_4$ 、NaOH调节pH为 $7.0 \pm 0.1$ ;

(2) 将配备石英保护罩的低压紫外汞灯预热30min后置于反应水体中央,紫外汞灯功率为9W,波长为254nm;

(3) 每1L垃圾渗滤液中生物炭的加入量为2g,每1L垃圾渗滤液中 $H_2O_2$ 的加入量为20mmol,反应在常温水槽中进行,温度保持 $25 \pm 2^\circ C$ ;

(4) 反应4小时后取样过0.22  $\mu m$ 滤膜,用TOC仪测定样品TOC值,计算TOC去除率n。

[0037] (5) 利用磁铁等工具协助回收磁性纳米氧化锌生物炭材料,将回收的材料用去离子水、乙醇、去离子水反复冲洗3~5遍后置于 $60^\circ C$ 真空干燥箱中干燥6h,所得材料重复进行本实施例步骤1~4。

[0038] 图6是本实施例磁性氧化锌生物炭重复利用五次性能对比图,从图中可以看出本发明中制备的催化剂有较好的稳定性,在重复利用第五次时仍能达到53.6%去除率。说明本发明所制备的磁性纳米氧化锌生物炭能有效促进有机污染物的去除,且性能稳定,可重复多次使用。

[0039] 对比例1

本对比例选取市售活性炭材料AC1用于制备纳米磁性氧化锌活性炭,具体方法如下:

(1) 将20 g AC1粉碎、洗净、干燥后浸入3M的NaOH溶液中充分搅拌2h,取出后洗净、干燥,即得改性AC1;

(2) 准确称量12 g 改性AC1、6g ZnO粉末和4 g  $Fe_2O_3$ 粉末并充分混匀,然后将混合物置于球磨机中以400 rpm转速运行6 h,即得AC1-纳米磁性氧化锌活性炭。

[0040] 对比例2

本对比例与对比例1基本一致,不同点在于:本对比例选取市售活性炭材料AC2用

于制备纳米磁性氧化锌活性炭,最后得到AC2-纳米磁性氧化锌活性炭。

[0041] 使用对比例1和对比例2中的纳米磁性氧化锌生物炭处理垃圾渗滤液,具体步骤为:

(1) 选取深圳某垃圾填埋场垃圾渗滤液作为目标水体,目标水体的COD约为650 mg/L,TOC约为200 mg/L,用浓度为3M的 $H_2SO_4$ 、NaOH调节pH为 $7.0 \pm 0.1$ ;

(2) 将配备石英保护罩的低压紫外汞灯预热30min后置于反应水体中央,紫外汞灯功率为9W,波长为254nm;

(3) 分别添加对比例1和对比例2中制备的磁性纳米氧化锌活性炭,每1L垃圾渗滤液中生物炭的加入量为2g,每1L垃圾渗滤液中 $H_2O_2$ 的加入量为20mmol,反应在常温水槽中进行,温度保持 $25 \pm 2^\circ C$ ;

(4) 反应4小时后取样过0.22  $\mu m$ 滤膜,用TOC仪测定样品TOC值,计算TOC去除率 $n$ 。

[0042] 结果显示,AC1-纳米磁性氧化锌活性炭和AC2-纳米磁性氧化锌活性炭催化氧化体系对垃圾渗滤液TOC去除率仅为34.5%和28.7%,说明本发明所制备的磁性纳米氧化锌生物炭在活化 $H_2O_2$ 处理垃圾渗滤液中具有明显优势。

[0043] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的包含范围之内。

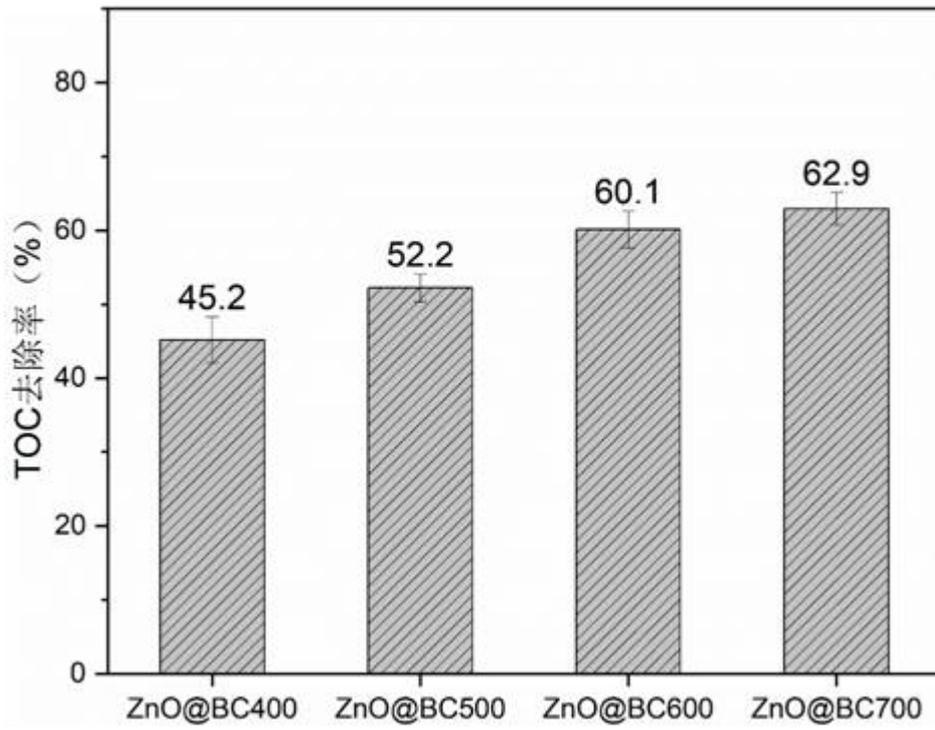


图1

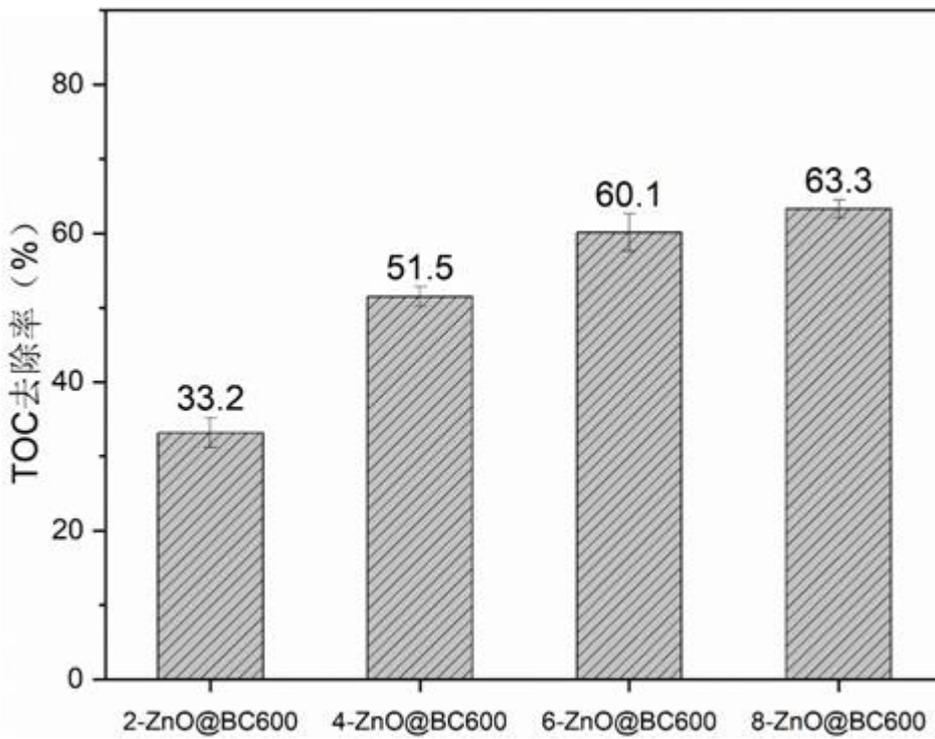


图2

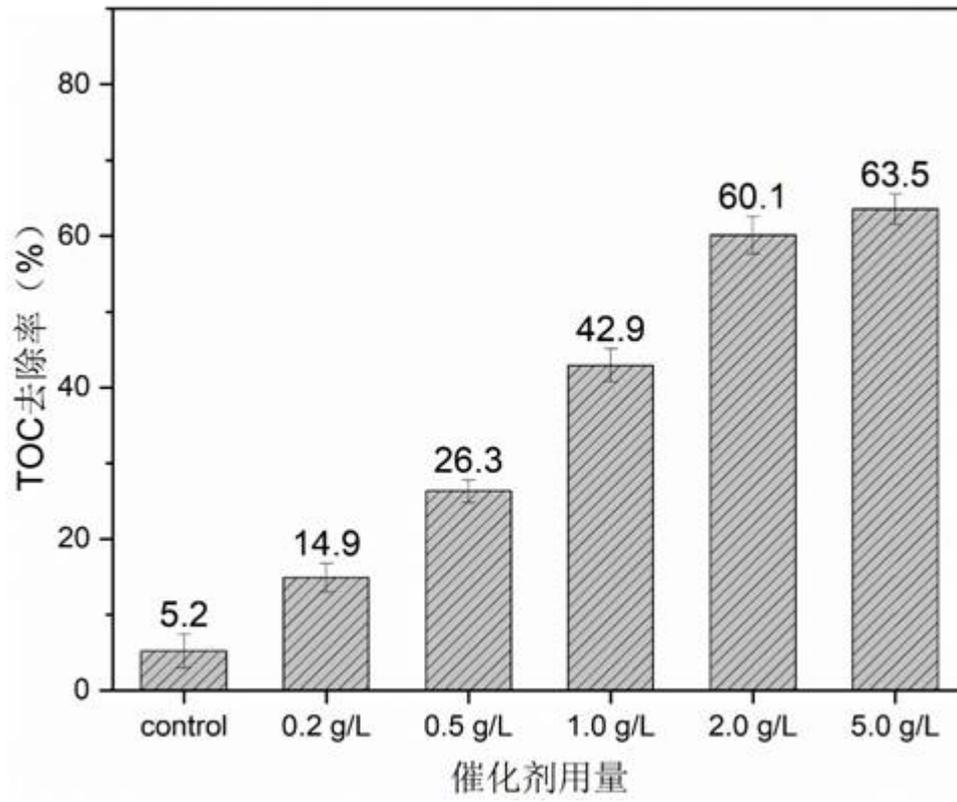


图3

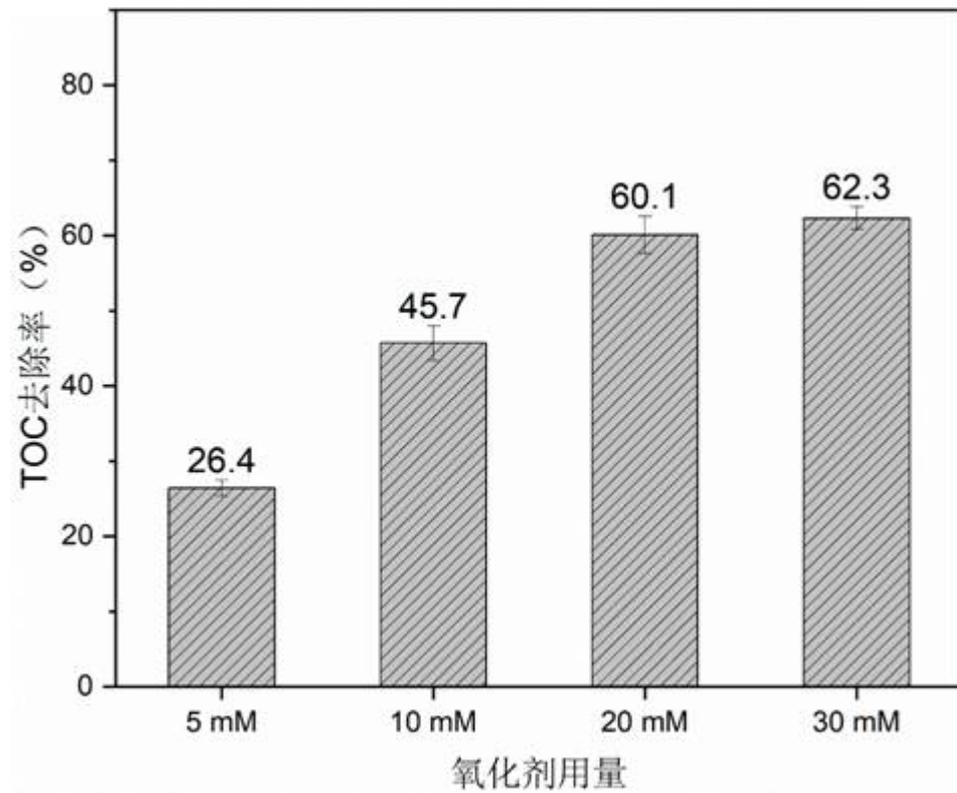


图4

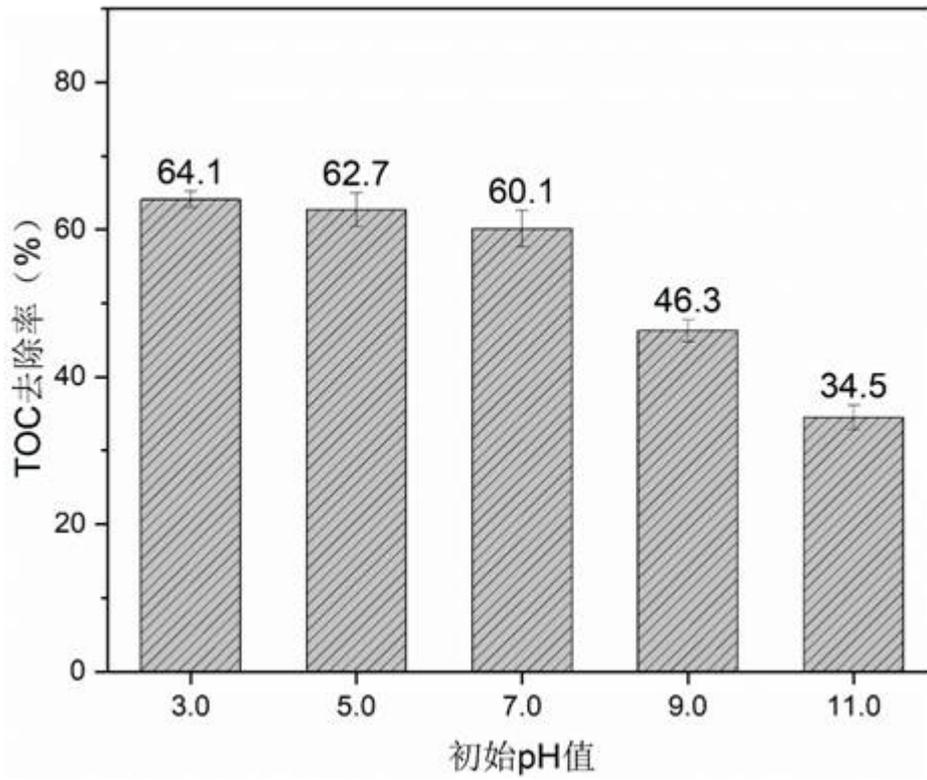


图5

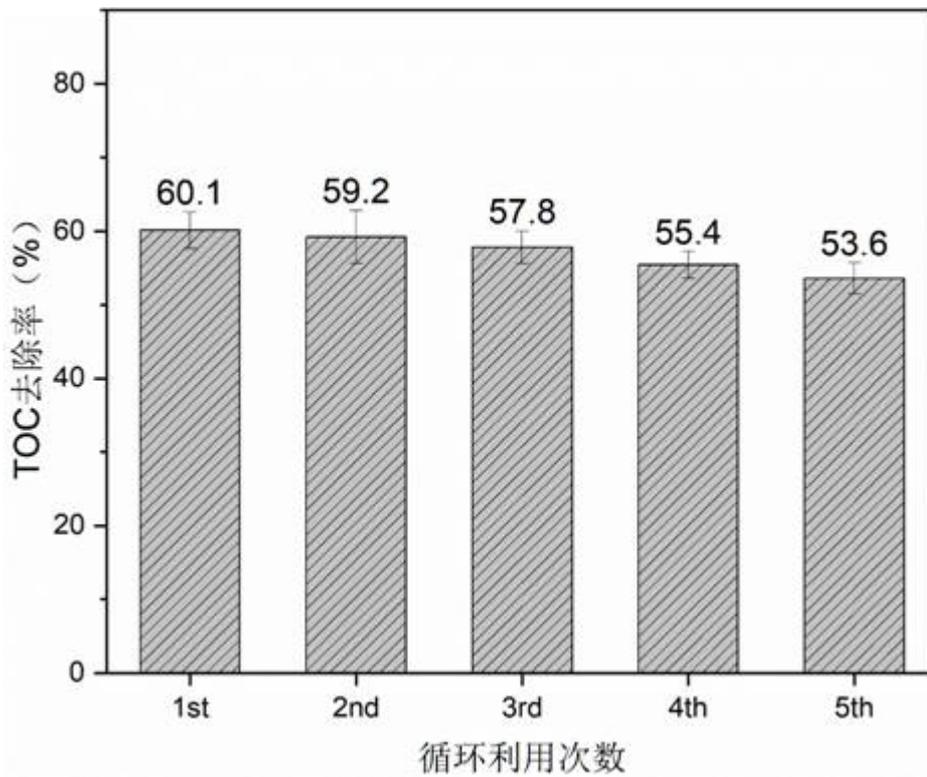


图6